

Fig. 29. Difracción de rayos X de la formulación 1: B=badeleyita, C=corindón, Cr=cristobalita, M=mullita, Q=cuarzo, ZS=zircón.

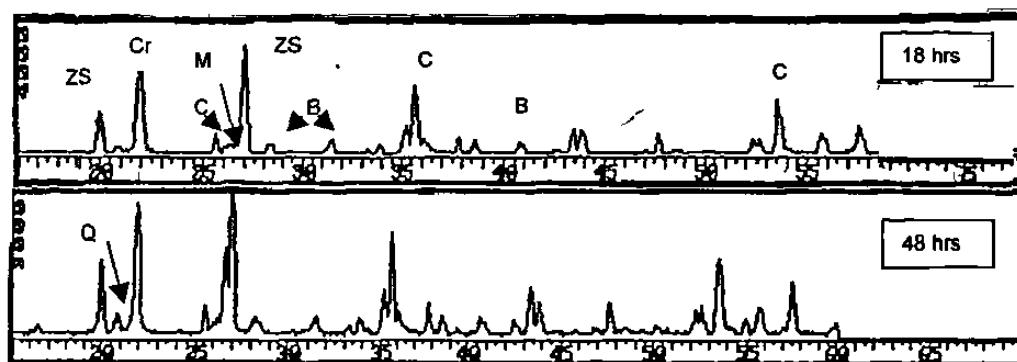


Fig. 30. Difracción de rayos X de la formulación 2: B=badeleyita, C=corindón, Cr=cristobalita, M=mullita, Q=cuarzo, ZS=zircón

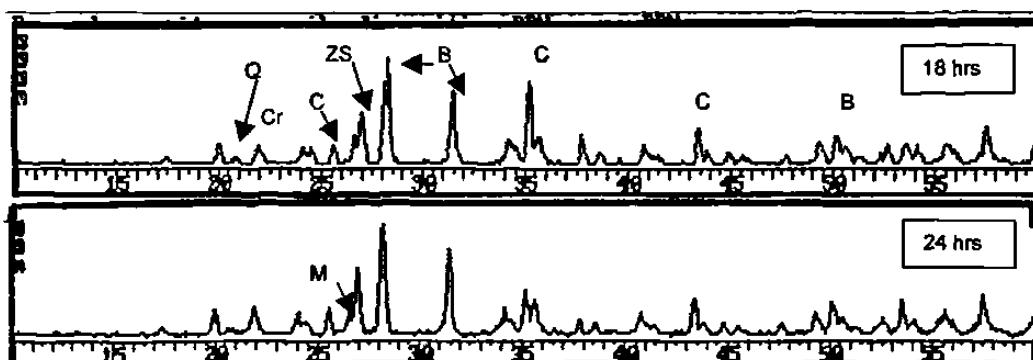


Fig. 31. Difracción de rayos X de la formulación 3: B=badeleyita, C=corindón, Cr=cristobalita, M=mullita, Q=cuarzo, ZS=zircón

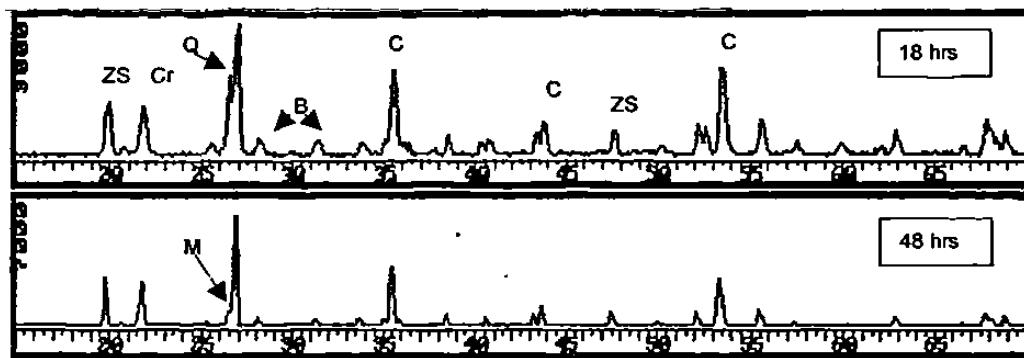


Fig. 32. Difracción de rayos X de la formulación 4: B=badeleyita, C=corindón, Cr=cristobalita, M=mullita, Q=cuarzo, ZS=zircón

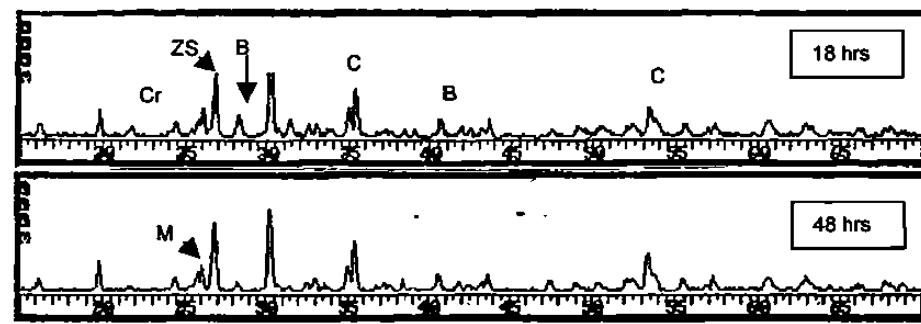


Fig. 33. Difracción de rayos X de la formulación 5: B=badeleyita, C=corindón, Cr=cristobalita, M=mullita, Q=cuarzo, ZS=zircón

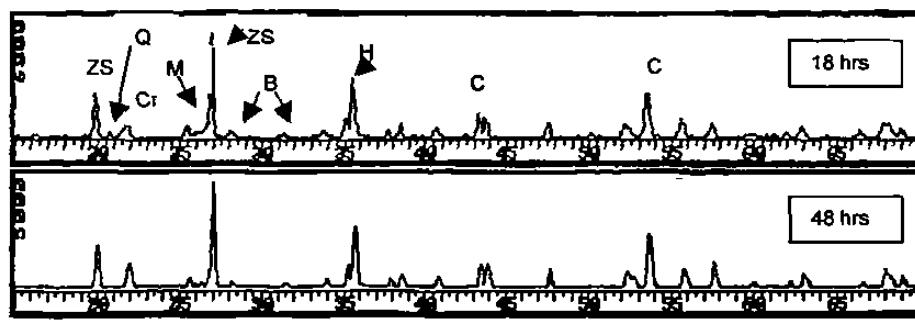


Fig. 34. Difracción de rayos X de la formulación 6: B=badeleyita, C=corindón, Cr=cristobalita, M=mullita, Q=cuarzo, ZS=zircón, H=honguito.

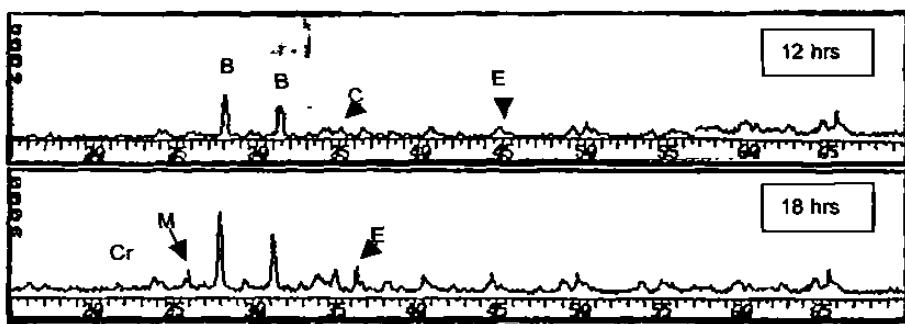


Fig. 35. Difracción de rayos X de la formulación 7: B=badeleyita, C=corindón, Cr=cristobalita, M=mullita, E=espinel Mg-Al o Mg-Al-Si.

4.1.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido.

Muestra 1:43-37-20 (AZS)

El análisis por microscopía electrónica de barrido se realizó en muestras sinterizadas durante 12, 18, 24 y 48 horas. La observación de la microestructura señala la presencia de porosidad en todos los tiempos de sinterización, corroborando que el tamaño y distribución de partículas es muy importante, a tiempos cortos (12 horas) se detecta la presencia de algunas grietas debido a la expansión volumétrica que sufre la sílice libre al transformarse de α a β -cuarzo a esta temperatura elevada (1450°C), por lo que debe ser importante que el cuarzo se transforme en su totalidad a cristobalita consiguiendo estabilidad en el sistema.

Se pueden observar granos oscuros distribuidos en algunas regiones de la muestra y cuya composición corresponde a Al_2O_3 de acuerdo a lo que registra la Fig. 36, así mismo también el análisis mediante EDS señala la presencia de fases de diferente composición $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (Fig. 37) y $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Fig. 38), se detecta también la presencia de SiO_2 (Fig. 41) lo que indica que aún queda materia prima sin reaccionar. La microestructura característica para mayor tiempo de sinterizado se presenta en las figuras 39 y 40. Como se comentó en la sección anterior, durante la evaluación por DRX, por EDS y por SEM se corroboran las fases refractarias zircón y mullita, la formación de la fase

zircón puede encontrarse observada en la figura 36 en la que se revelan algunas fases claras de composición $ZrO_2\text{-SiO}_2$ que corresponden a esta fase en diferente proporción (Fig. 42 y 43). Aunque por DRX (Fig. 29) se sabe que existe la fase mullita, ésta no puede ser observada por SEM, tal vez porque está en pequeña proporción y distribuida heterogéneamente en la muestra.

En general, la formulación 1 (43-37-20) sinterizada a 1450°C durante 48 horas, cuya composición corresponde a la de un refractario comercial, presenta la formación de fases refractarias como mullita y zircón. El zircón es utilizado en la industria como material refractario para cerámica y a su vez como materia prima para la obtención de óxido de zirconio⁽¹¹⁷⁾.

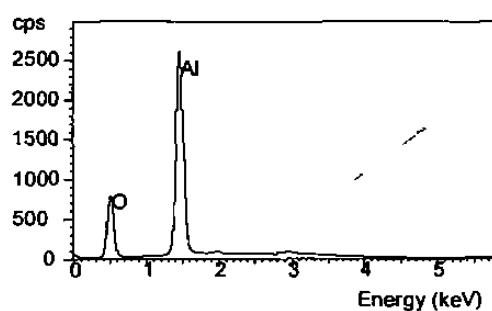


Fig. 36. Espectro de rayos X de las partículas oscuras correspondientes a Al_2O_3 .

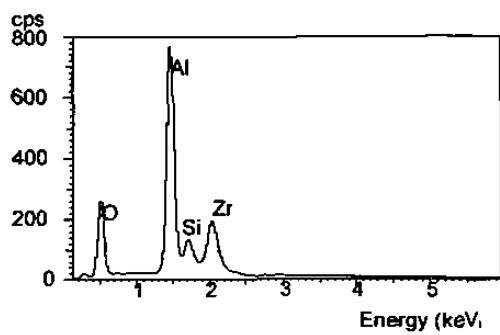


Fig. 37. Análisis químico de la fase oscura detectada, Al-Zr-Si.

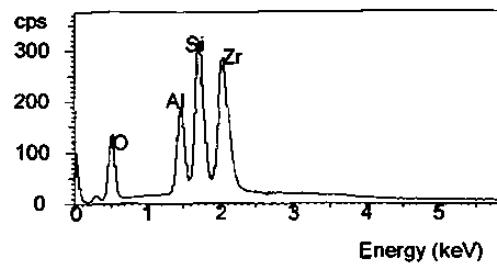


Fig. 38. Análisis químico de la fase clara, Si-Zr-Al.

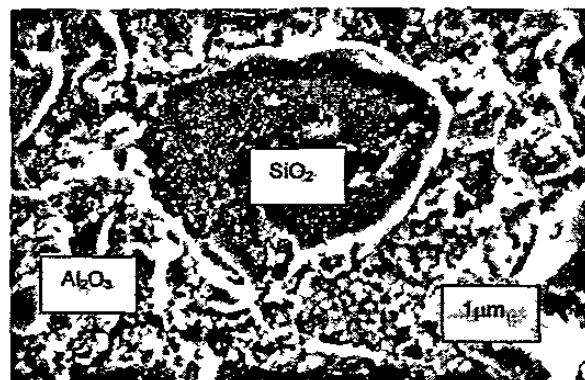


Fig. 39. Composición 1: 43-37-20 sinterizada a 1450°C durante 48 horas, los granos oscuros grandes son de SiO_2 mientras que, los pequeños corresponden a Al_2O_3 .

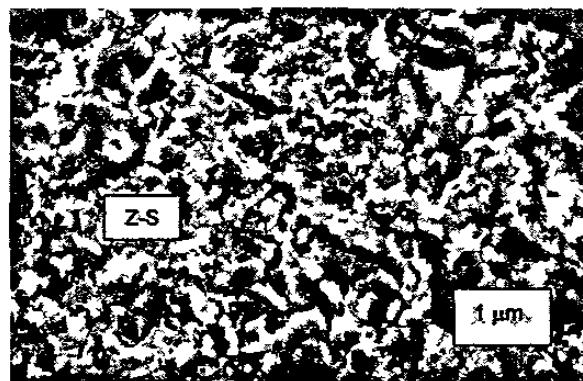


Fig. 40. Composición 1: 43-37-20 sinterizada a 1450°C durante 48 horas, en este caso la fase oscura es de Al-Zr-Si y la fase clara de Zr-Si ambas en diferentes proporciones.

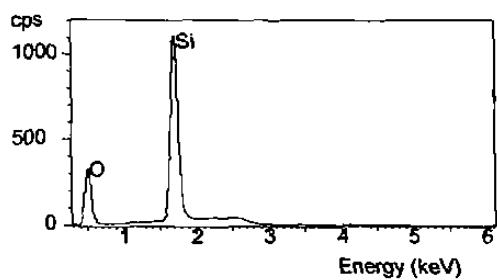


Fig. 41. Análisis químico obtenido para las partículas obscuras de SiO_2 .

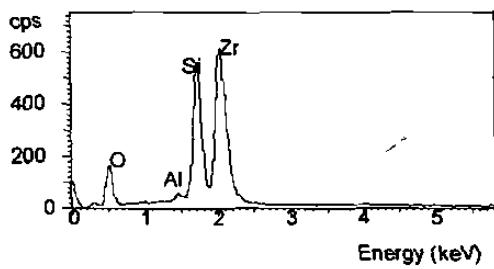


Fig. 42. Análisis de la fase zircón.

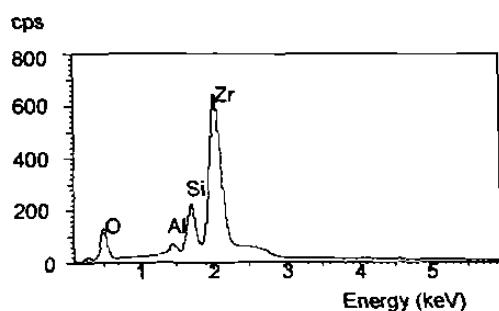


Fig. 43. Análisis químico del zircón.

Muestra 2: 37-20-43 (AZS)

Por medio del análisis por EDS se encuentran, en general, algunas partículas de composición Al_2O_3 (Fig. 44) y SiO_2 (Fig. 45), alrededor de los cuales se tiene una fase de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Fig. 46), también se presentan algunos granos de composición $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ (Fig. 47), con lo cual se verifica que, a pesar de que se observan granos aislados de algunas materias primas, en la matriz se tienen las fases resultantes de su reacción en estado sólido (Fig. 48-49), aunque ésta no se lleva a cabo completamente debido a otros factores como son la compactación o la distribución granulométrica.

Es importante mencionar que, en este caso, también se observan características semejantes en todos los tiempos de sinterización, en lo que se refiere a porosidad y falta de liga entre las partículas (Fig. 48).

A pesar de que por DRX se detecta la presencia de las fases refractarias mullita y zircón (Tabla 10) por SEM no se logran observar, tal vez porque estas fases se encuentran en muy poca proporción (Fig. 30), debido a que la concentración de sílice en la formulación es muy alta y su tamaño de partícula es superior a los de la zirconia y la alúmina, con lo que no se logra una buena interacción entre partículas para favorecer la difusión de material y generar la reacción. Por todo lo anterior, esta formulación 2 (37-20-43) no presentaría propiedades altamente refractarias, de acuerdo a la heterogeneidad en los tamaños de partícula utilizada en esta composición.

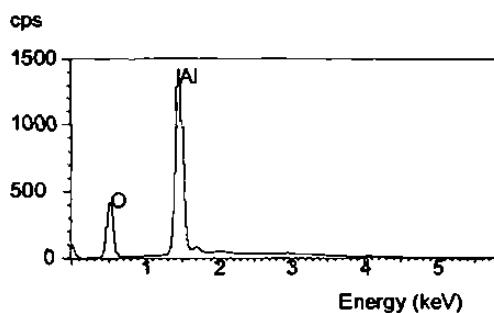


Fig. 44. Análisis químico de los granos oscuros de Al_2O_3 .

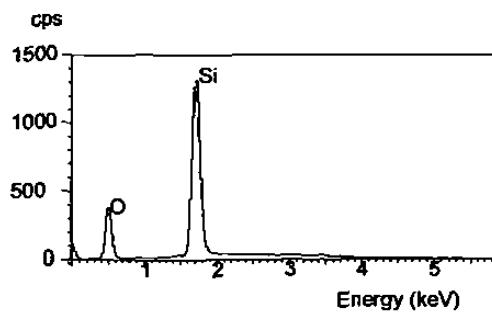


Fig. 45. Análisis químico de granos de SiO_2 .

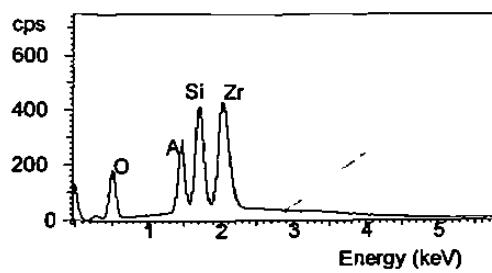


Fig. 46. Análisis de granos grises de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

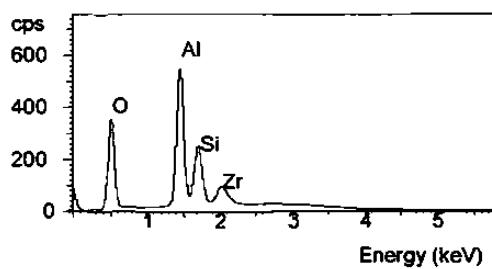


Fig. 47. Análisis químico de la fase clara correspondiente a $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$.

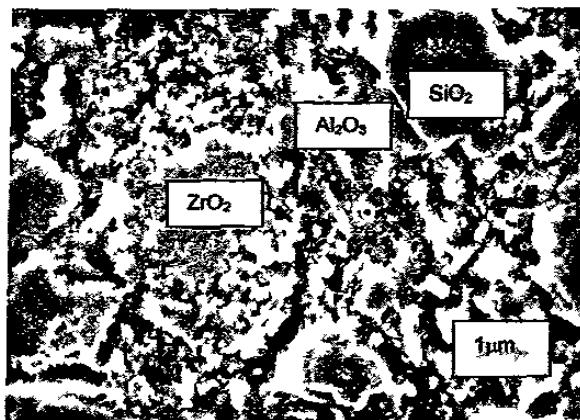


Fig. 48. Composición 2: 37-20-43 sinterizada a 1450°C durante 18 horas, en la matriz se observan granos con zonas claras de Al-Si-Zr.

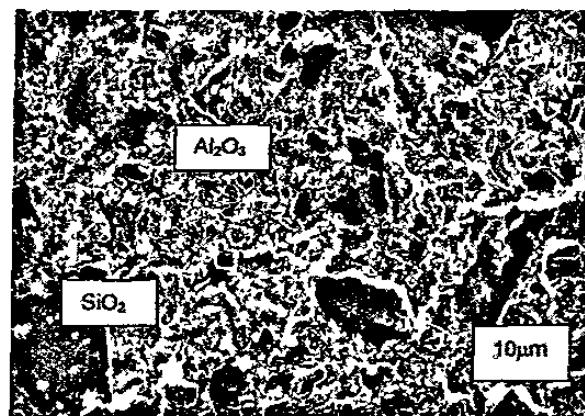


Fig. 49. Composición 2: 37-20-43 sinterizada a 1450°C durante 48 horas, se presenta la microestructura general.

Muestra 3: 43-20-37 (AZS)

En este caso, sólo se presentan los resultados a 18 y 24 horas de sinterizado. En general, las muestras se observan porosas debido a una mala compactación originada por una distribución granulométrica inadecuada, se localizan algunos granos oscuros de SiO_2 , de Al_2O_3 o de ZrO_2 (Fig. 50), entre los que puede encontrarse una falta de liga, sin embargo, alrededor de éstos se detecta la formación de una fase clara de composición $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

(Fig. 52) en diferentes proporciones dependiendo de la región de la matriz donde se encuentren; en la interfase de los granos de SiO_2 se tiene la presencia de zircón (Fig. 51), corroborando lo encontrado por DRX (Fig. 31), en donde se menciona que este compuesto se forma desde las 18 horas de sinterización independientemente del bajo contenido de zirconia.

Con respecto a la mullita, por SEM no se logra detectar la presencia de ésta, pero la técnica de DRX señaló la formación de la misma (Tabla 10); este acontecimiento revela que la cinética de reacción entre la alúmina y la sílice (a pesar del alto contenido de estos óxidos) es mucho más lenta que la formación de zircón en donde la cantidad de ZrO_2 es menor, este análisis puede justificar el utilizar contenidos diferentes de zirconia para formular materiales refractarios puesto que es un material más reactivo, con lo que se pueden alcanzar propiedades refractarias al utilizar bajo contenido de ZrO_2 .

Por lo anterior, se puede adelantar qué utilizar zircón como materia prima favorecerá la formación de la fase mullita, ya que la reactividad de la alúmina es mucho menor que la de la zirconia.

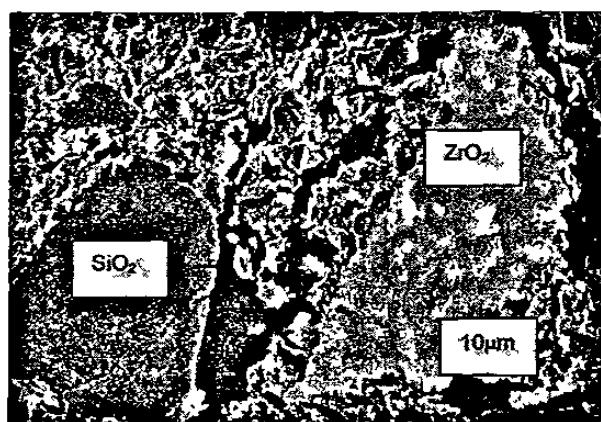


Fig. 50. Composición 3: 43-20-37 sinterizada a 1450°C durante 18 horas, se observan granos oscuros de SiO_2 y algunos claros de ZrO_2 .

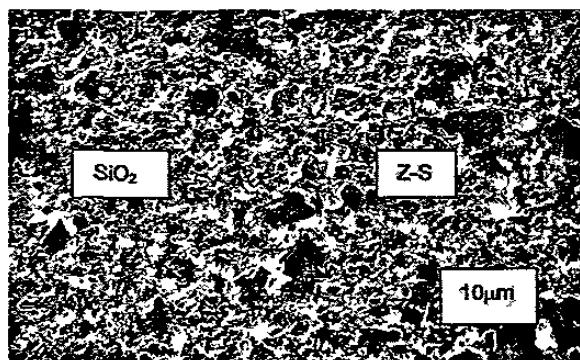


Fig. 51. Imagen general de la composición 3 (43-20-37) sinterizada a 1450°C durante 48 horas.

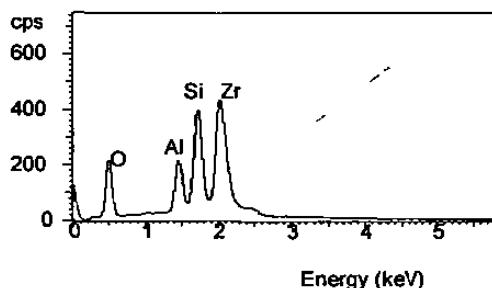


Fig. 52. Análisis por EDS de la fase clara observada en las muestras.

Muestra 4: 20-37-43 (AZS)

La microestructura encontrada en esta composición es semejante en todos los tiempos (12, 18, 24 y 48 horas) observándose que también existen granos aislados de materia prima (SiO_2 o Al_2O_3) sin reaccionar detectándose la muestra porosa (Fig. 53 y 54), así como la formación de la fase clara de $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Fig. 55) y de $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (Fig. 56) verificando lo encontrado por DRX (Fig. 32).

En este caso, la formación de la fase mullita inicia hasta las 48 horas de sinterización corroborando una vez más que la alúmina presenta poca reactividad frente a la zirconia dado que se obtiene, desde las 12 horas, la fase

zircón. Por lo tanto, esta formulación no es adecuada para la obtención de un buen producto refractario.

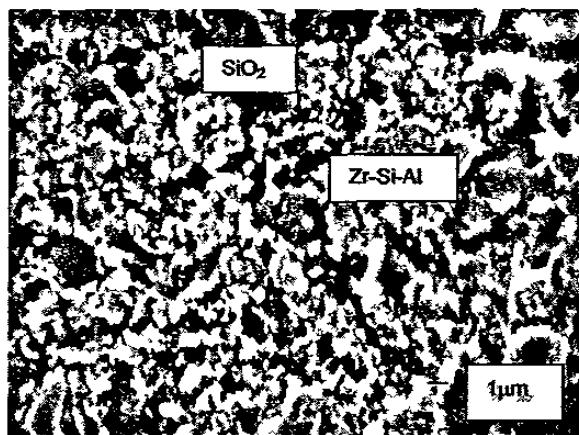


Fig. 53. Composición 4: 20-37-43 sinterizada a 1450°C durante 18 horas, en donde los granos oscuros corresponden a SiO_2 y la fase clara tiene una composición de Zr-Si-Al .



Fig. 54. Composición 4: 20-37-43 sinterizada a 1450°C durante 48 horas.

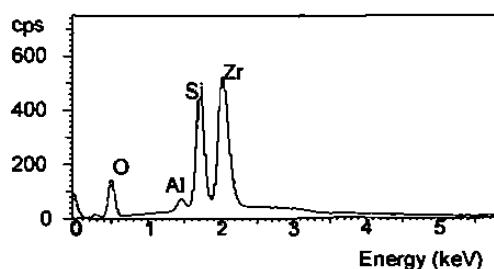


Fig. 55. Análisis de las fases claras de $\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$.

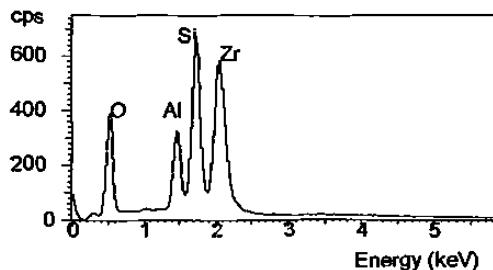


Fig. 56. Análisis de los granos claros ($\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Muestra 5: 39-33-18-10 (AZS-SiC)

Con esta composición en donde existe SiC en la formulación AZS, se observan las características microestructurales que son semejantes en todos los tiempos de sinterización, se presenta el mayor tiempo de reacción (48 horas) y se encontró que se genera un gran número de poros distribuidos uniformemente (Fig. 57); también una matriz de granos oscuros de SiO_2 y granos más pequeños de Al_2O_3 unidos por una fase de $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Fig. 59), a mayor amplificación se tiene una fase clara de ZrO_2 (Fig. 58); aunque por DRX se detecta la formación de fases refractarias mullita y zircón a partir de 18 horas de sinterización a temperaturas de 1450°C, por SEM la morfología de la composición AZS-SiC no presenta las características observadas en una muestra de composición similar sin adición de SiC (Fig. 37 y 38), este fenómeno determina que la adición de SiC a formulaciones AZS podría no ser la adecuada para desarrollar materiales refractarios con buenas propiedades.

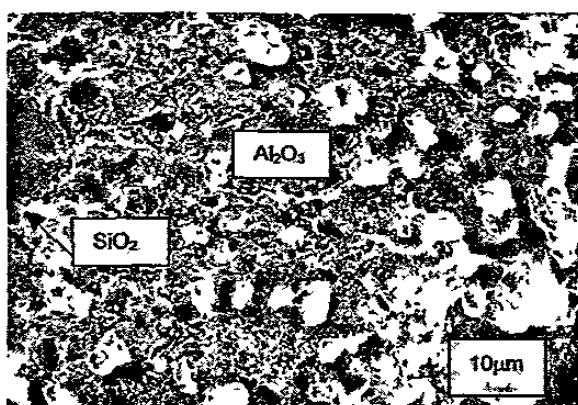


Fig. 57. Formulación 5: 39-33-18-10 sinterizada a 1450°C durante 48 horas.

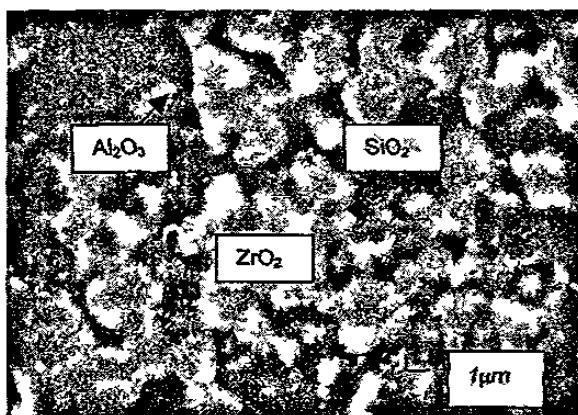


Fig. 58. Formulación 5: 39-33-18-10 sinterizada a 1450°C durante 48 horas.

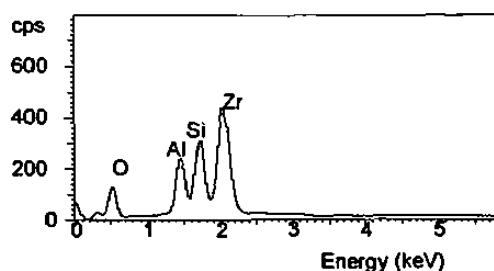


Fig. 59. Análisis de la fase rica en $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Muestra 6: 39-33-18-10 (AZS-TiC)

En general, se observa alta porosidad, así como la presencia de granos de SiO_2 y de Al_2O_3 (Fig. 60). En algunas regiones se encuentran dos fases oscuras de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ o $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ (Fig. 62), así como una fase clara compuesta por $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ (Fig. 63).

Al igual que en el caso anterior, la adición de TiC en la formulación AZS no es recomendable para la obtención de materiales con propiedades refractarias debido a que estas fases con titanio o titanatos de aluminio son fases de bajo punto de fusión cuya presencia provoca un decremento en las propiedades del material⁽¹¹⁸⁾.

En otras regiones de la muestra, los granos de Al_2O_3 se encuentran ligados por una fase clara de $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (Fig. 61) teniendo la formación de zircón, sin embargo la fase mullita no es posible detectarla por SEM.

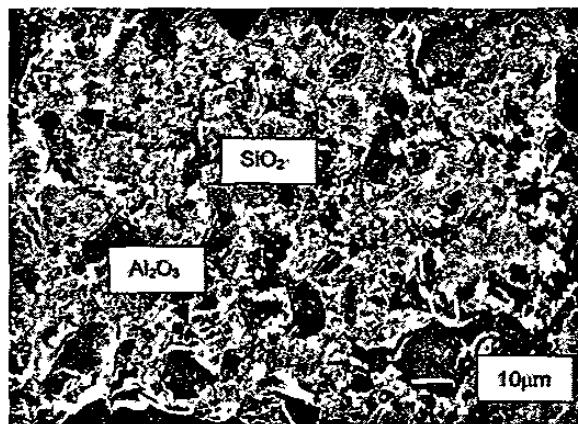


Fig. 60. Formulación 6: 39-33-18-10 sinterizada a 1450°C durante 18 horas.

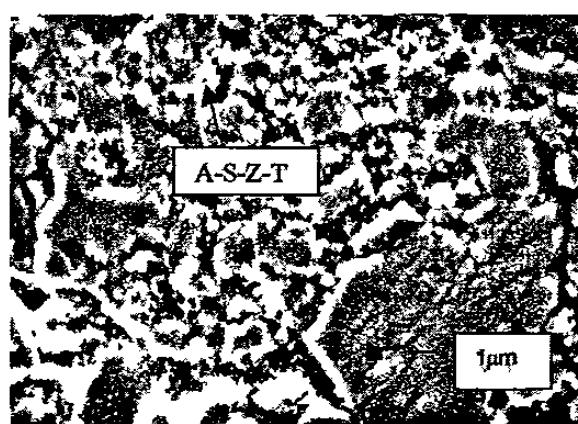


Fig. 61. Formulación 6: 39-33-18-10 sinterizada a 1450°C durante 48 horas.

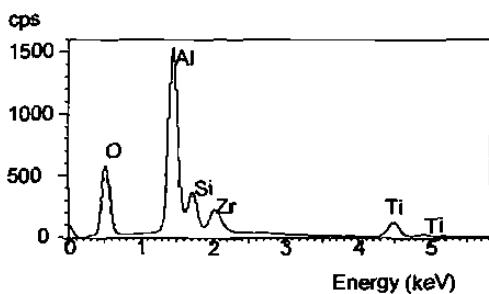


Fig. 62. Análisis de la fase con bajo contenidos de titanio.

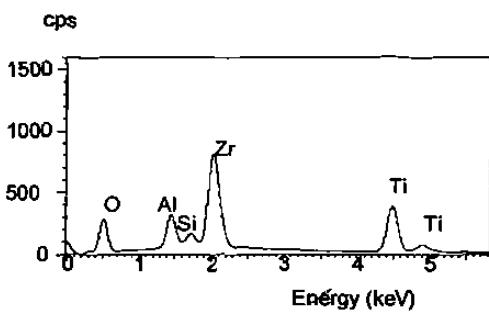


Fig. 63. Análisis de las fases claras detectadas en la muestra.

Muestra 7: 39-33-18-10 (AZS-MgO)

La observación de las muestras sinterizadas desde 12 hasta 24 horas con esta composición, señala la presencia de porosidad, así como una matriz de Al_2O_3 - MgO - SiO_2 (Fig. 64 y 66), en la muestra de 24 horas de sinterización a 1450°C (Fig. 65) la fracción fina está constituida por Al_2O_3 - SiO_2 - MgO - ZrO_2 (Fig. 67).

Con la presencia de MgO en la formulación AZS se esperaría que se genere la formación del espinel MgO - Al_2O_3 que proporciona a la matriz propiedades refractarias, sin embargo, por medio de la DRX se detectaron reflexiones hkl que indican (Fig. 35) la formación de cordierita ⁽¹¹⁹⁾, una fase de bajo punto de fusión que provoca la disminución en las propiedades refractarias del producto.

Finalmente esta formulación AZS con adición de MgO no cumple con las exigencias de un material refractario independientemente de que se formen las fases refractarias.



Fig. 64. Formulación 7: 39-33-18-10 sinterizada a 1450°C durante 18 horas.

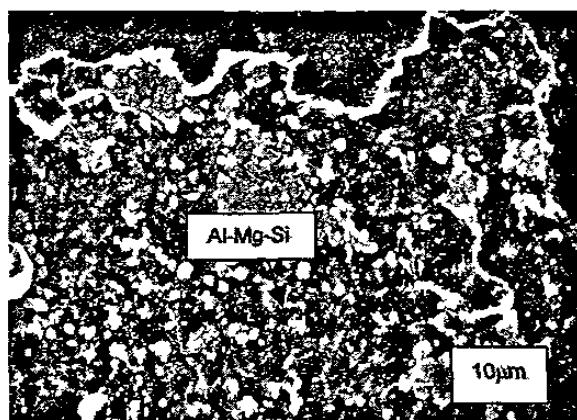


Fig. 65. Formulación 7: 39-33-18-10 sinterizada a 1450°C durante 24 horas.

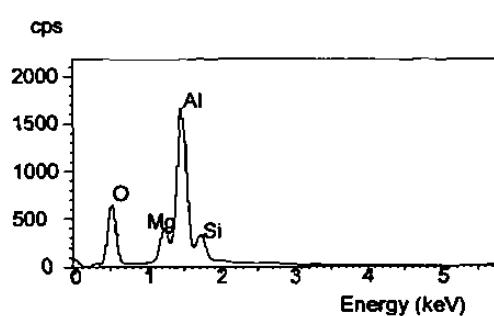


Fig. 66. Análisis de la fase oscura de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$.

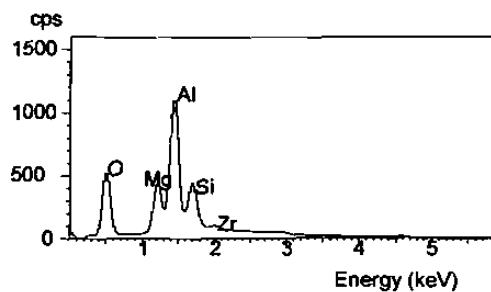


Fig. 67. Análisis de la fracción fina constituida por $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$.

A partir de los resultados obtenidos durante esta primera etapa se conoce que la distribución granulométrica es fundamental para lograr una buena compactación de los materiales consiguiendo por lo tanto una buena sinterización. Para obtener una buena compactación en ladrillos refractarios se requiere tener una diversidad en tamaños de partículas de los constituyentes, en este caso se trabajó con partículas finas por las dimensiones de las pastillas por lo que para lograr una buena interacción entre ellas cuando se someten a altas temperaturas se requiere más homogeneidad en el tamaño de partícula.

4.2 Resultados de la Etapa II.

Un factor importante para alcanzar una buena compactación y, por tanto una buena sinterización, es el uso de materiales que funcionen como ligantes cuya función es favorecer la unión entre partículas.

Se prepararon las formulaciones que se indican en la Tabla 5 (sección 3.3.2) que ahora son formulaciones modificadas, en las cuales se adicionaron methocel o arcilla para favorecer la liga entre las partículas de las materias primas; a su vez, se incrementó la carga de prensado con el objetivo de determinar las condiciones óptimas para obtener una mejor compactación y una

mejor interacción entre las partículas y, con esto, asegurar una mejor sinterización. Cuando se tiene una mezcla con una distribución granulométrica homogénea, en este caso, se obtiene más fácilmente la formación de fases refractarias como la mullita⁽¹²⁰⁾, ya que existe una interacción más dinámica entre la superficie de las partículas, creándose sitios activos de nucleación que permiten la factibilidad de reacción.

Es importante mencionar que, para realizar las modificaciones señaladas se eligió la formulación 1 (43-37-20) tomada como patrón o como formulación comercial de acuerdo a lo indicado en la sección 4.1, así se asegura que las características obtenidas son representativas de lo que se observe cuando las modificaciones se realicen en las formulaciones restantes.

4.2.1 Difracción de Rayos X.

La DRX de las formulaciones preparadas con arcilla o methocel con 13350 N de presión y con arena sílica como fuente de sílice, señalan la presencia de badeleyita, corindón, zircón, mullita en pequeña proporción cristobalita y cuarzo (Fig. 68). Así mismo, las formulaciones compactadas con 44500 N y sin adición de arcilla o methocel, presentan características semejantes a las de las formulaciones preparadas con la carga anterior (Fig. 69), esto se debe a que el incremento en la carga de prensado para mejorar la compactación no es suficiente para provocar la sinterización, presumiblemente debido a una elevada heterogeneidad en tamaños de partícula de cada materia prima, por lo que es importante tener una adecuada distribución granulométrica que permita una apropiada interacción entre las partículas; tal y como lo señala German⁽¹²¹⁾ en su descripción del proceso de sinterización, en donde indica las etapas del proceso.

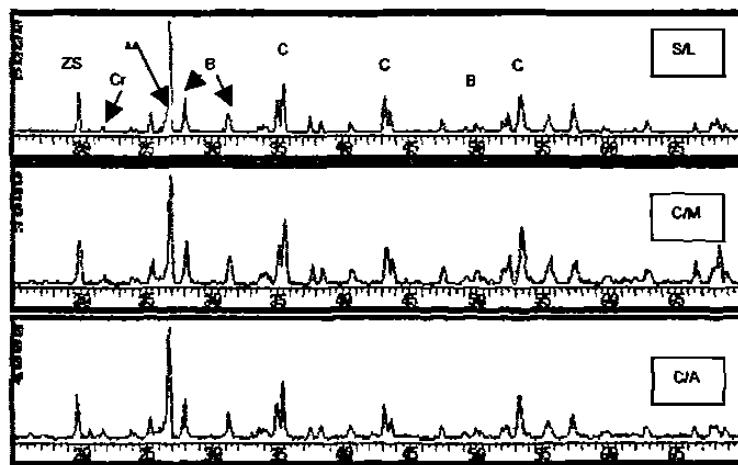


Fig. 68. Formulación 1 (43-37-20) sinterizada a 1450°C durante 18 horas ($P=13350\text{ N}$): DRX con y sin adición (S/L) de methocel (C/M) o arcilla (C/A). B=badeleyita, C=corindón, Cr=cristobalita, ZS=zircón, M=mullita)

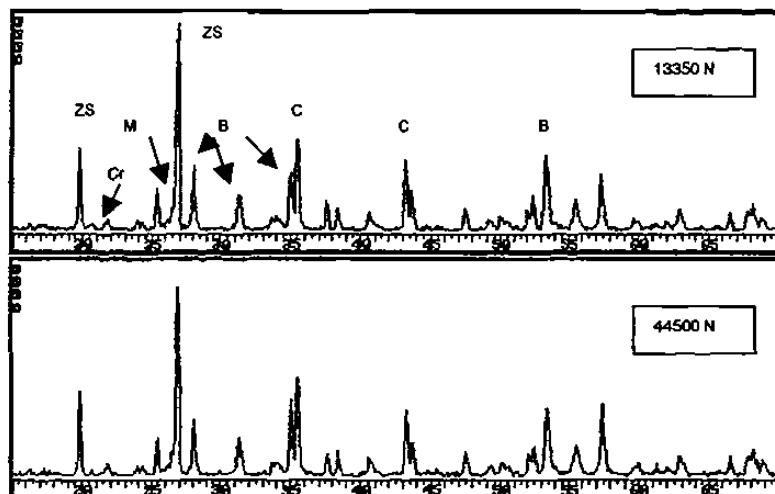


Fig. 69. Formulación 1 (43-37-20) sinterizada a 1450°C durante 18 horas: DRX sin adición de ligantes (methocel o arcilla), variando la carga de prensado de 13350 a 44500 N, respectivamente. (B=badeleyita, C=corindón, Cr=cristobalita, ZS=zircón, M=mullita)

Debido a que los patrones de DRX para las muestras obtenidas con y sin adición de ligantes, así como los obtenidos para muestras compactadas con menor y mayor carga de prensado son muy similares, es decir que señalan la presencia de fases semejantes como ya se mencionó anteriormente, se realizó la substitución de arena sílica por sílica fume de menor tamaño de partícula y semejante a los tamaños de alúmina y zirconia.

Los difractogramas obtenidos con esta modificación señalan la presencia de badeleyita, corindón, zircón y mullita, sin sílice libre (ya sea como cuarzo o como cristobalita), independientemente de la adición de arcilla o methocel o de la carga de prensado (Fig. 70 - 71); la formación de fases refractarias se da en estas muestras al igual que en las muestras anteriores sólo que, con el uso de sílica fume no se tiene sílice libre, lo cual es importante porque al quedar ésta como cuarzo se pueden presentar problemas por cambios volumétricos cuando el material esté en servicio⁽¹²¹⁾.

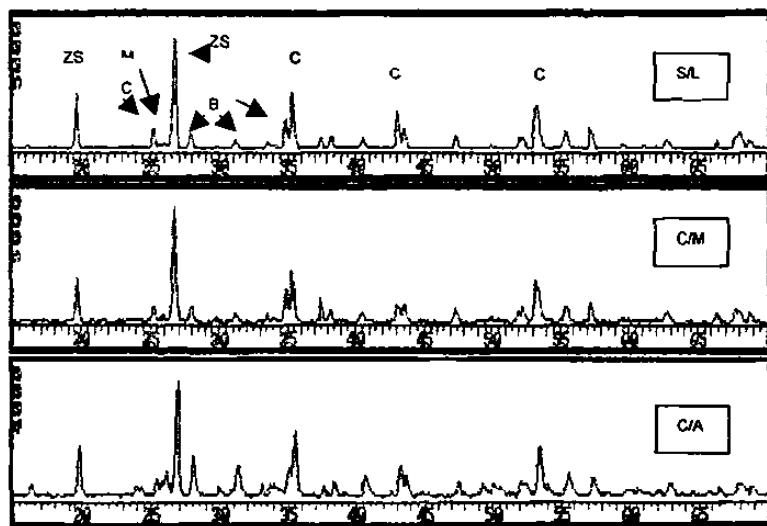


Fig. 70. Formulación 1 (43-37-20) sinterizada a 1450°C durante 24 horas ($P=13350\text{ N}$): DRX con y sin adición de methocel o arcilla (S/L, C/M, C/A respectivamente), utilizando sílica fume.
(B=badeleyita, C=corindón, Cr=cristobalita, ZS=zircón, M=mullita)

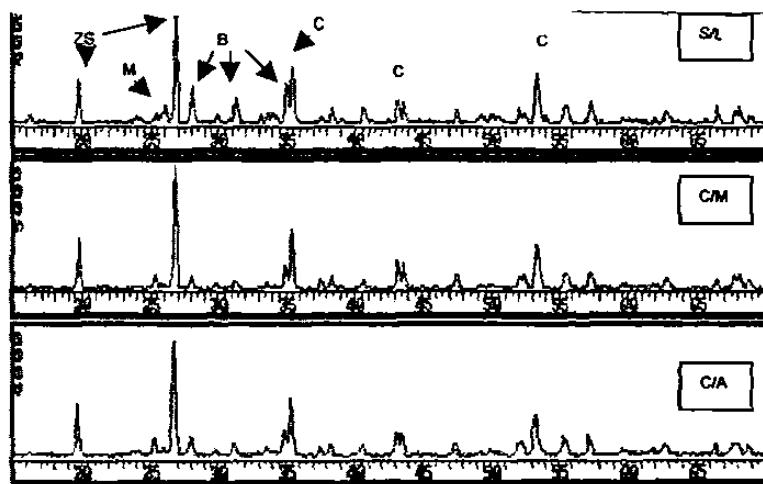


Fig. 71. Formulación 1 (43-37-20) sinterizada a 1450°C durante 24 horas ($P=44500\text{ N}$): DRX con y sin adición de methocel o arcilla (S/L, C/M, C/A respectivamente), utilizando sílica fume.
(B=badeleyita, C=corindón, Cr=cristobalita, ZS=zircón, M=mullita)

Las intensidades relativas de las fases obtenidas son muy semejantes, en este caso, el factor primordial para lograr obtener las fases refractarias (zircón y mullita) es la distribución del tamaño de partícula, pues con esto cada materia prima tiene tamaño de partícula semejante ($<45\text{ }\mu\text{m}$) logrando una buena sinterización, lo cual se puede dar por el siguiente mecanismo⁽¹²⁰⁾:

El proceso de sinterizado en fase sólida presenta tres etapas principales y una etapa de transición (Fig. 72). En la primera etapa ocurren cambios en el tamaño de grano y forma, en la segunda etapa se presentan cambios en la forma de los poros, en la etapa de transición se disminuye el poro y alcanza hasta un 90% de densificación y, en la tercera etapa, se tiene una reducción de los poros llegando a la densificación total.

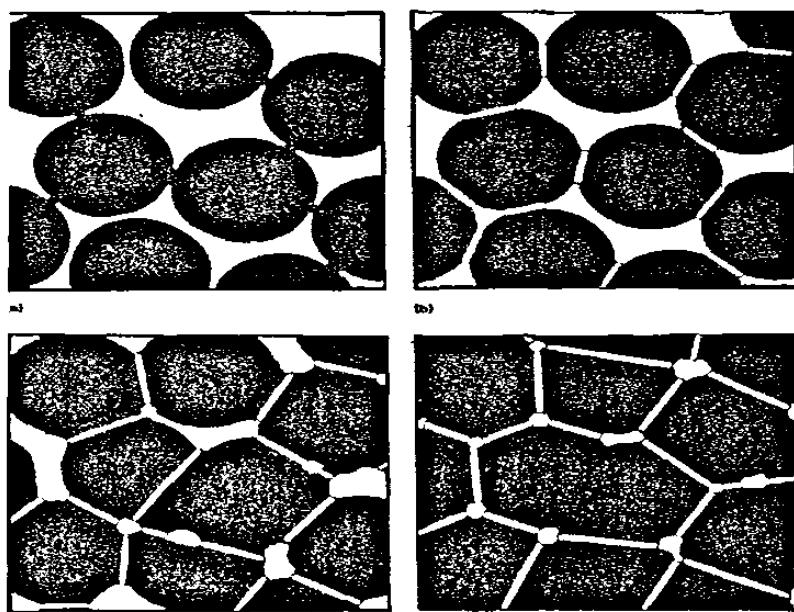


Fig. 72. Etapas que se llevan a cabo durante el proceso de sinterización.

Con los resultados obtenidos a partir de esta etapa, se decide utilizar la sílica fume como fuente de SiO_2 para el resto de la experimentación, ya que se logra una mejor compactación al tener mayor homogeneidad en los tamaños de partícula, y en consecuencia una buena sinterización, dado que una buena compactación está favoreciendo las reacciones en estado sólido⁽¹²¹⁾ y en este caso una mayor formación de fases refractarias (mullita y zircón); además el hecho de no tener materia prima evita que éstas queden sin reaccionar en el producto final evitando problemas de estabilidad volumétrica cuando éste se encuentre en servicio, comportamiento que se requiere en productos comerciales.

4.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido.

A continuación se presentan las microestructuras obtenidas para la formulación 1: 43-37-20 sinterizada a 1450°C durante 18 horas y se comparan con las obtenidas al utilizar ligantes (arcilla o methocel), la obtención de las muestras se logró utilizando una carga de 13350 N para lograr la compactación.

En general, las muestras se observan porosas, con la presencia de granos grandes oscuros cuya composición corresponde a SiO_2 , algunos granos oscuros más pequeños de Al_2O_3 , cerca de los cuales se detectan fases de composición $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ (Fig. 74); en algunas zonas claras se detecta la formación de zircón (Fig. 73).

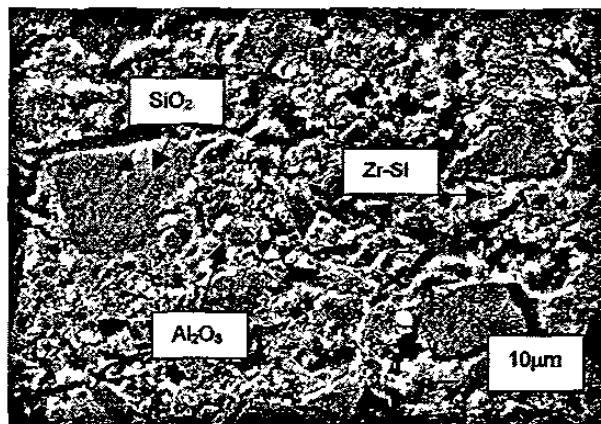


Fig. 73. Microestructura observada con el uso de methocel como ligante en la formulación 1 (43-37-20) sinterizada durante 18 horas.

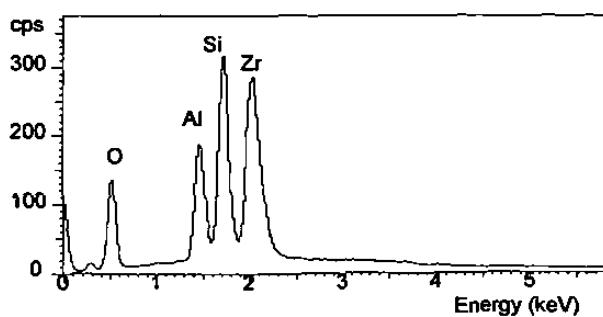


Fig. 74. Análisis de la fase detectada entre los granos de Al_2O_3 y SiO_2 .

Si se comparan las microestructuras de la formulación 1:43-37-20 sinterizada a 1450°C durante 18 horas aplicando diferentes cargas para lograr la compactación y sin ligantes, no se observan diferencias apreciables porque la heterogeneidad en los tamaños de partícula continúa. En ambos casos se detecta la presencia de granos oscuros de mayor tamaño correspondientes a SiO_2 , algunos granos más pequeños de Al_2O_3 , entre los cuales se detectan fases claras de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (Fig. 75 – 76).

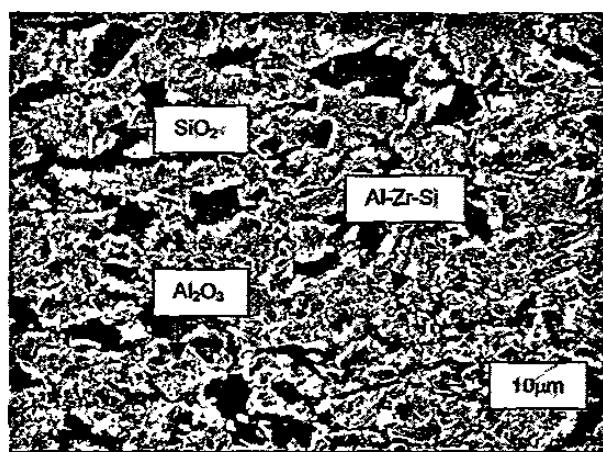


Fig. 75. Microestructura de la formulación 1 (43-37-20) sinterizada durante 18 horas a 1450°C y prensada aplicando una carga de 13350 N.

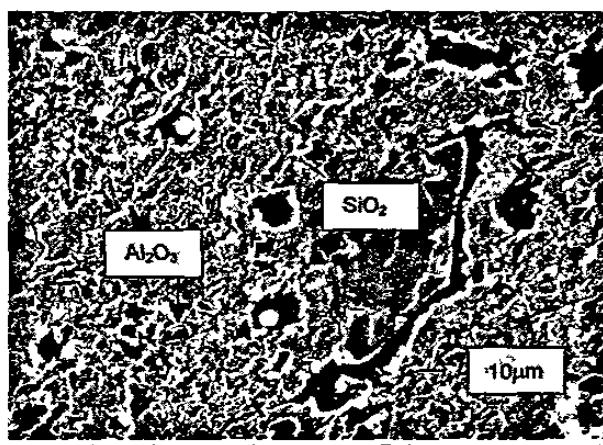


Fig. 76. Microestructura de la formulación 1 (43-37-20) prensada aplicando una carga de 44500 N y sinterizada durante 18 horas a 1450°C.

Con la substitución de arena sílica por sílica fume se pueden detectar algunas diferencias significativas, en primer lugar ya no se tiene microestructuras tan heterogéneas en cuanto a la distribución granulométrica obtenida, lo cual influye directamente en el proceso de sinterización; la muestra se sigue observando porosa aún con el incremento en la carga aplicada para el prensado, esto se debe a la porosidad normal generada durante el proceso lo cual indica que es necesario prolongar el tiempo de reacción para lograr disminuir dicha porosidad (Fig. 72d); sin embargo, ya no se detectan granos tan grandes de SiO_2 debido a que éste se ha unido a la alúmina y a la zirconia para formar las fases refractarias mullita y zircón (Fig. 77 y 78).

En el caso de la adición de arcilla o methocel utilizando sílica fume como materia prima no se observan modificaciones en las características mencionadas anteriormente, por lo que se puede concluir que los factores primordiales para lograr una mejor liga y, por tanto, una mejor sinterización son una distribución adecuada en tamaños de partícula y una mejor compactación para obtener una alta densidad en verde⁽¹²³⁾, con esta propiedad se logra alcanzar en el producto final una menor porosidad como lo demuestran las Fig. 85 y 86, que si se comparan con el producto obtenido de la etapa I se observan muestras altamente porosas (Fig. 39 y 40).

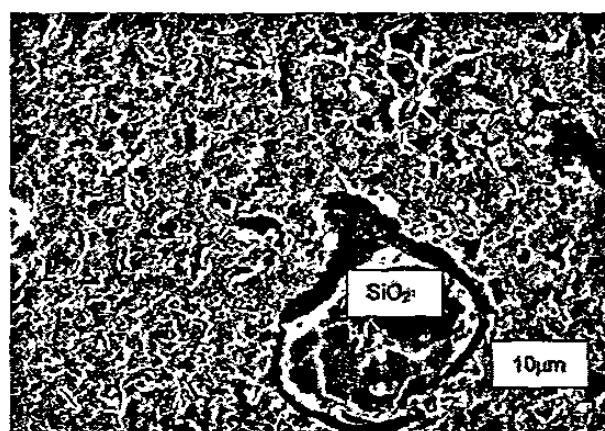


Fig. 77. Microestructura de la formulación 1 (43-37-20).fabricada con sílica fume y sinterizada durante 18 horas a 1450°C.

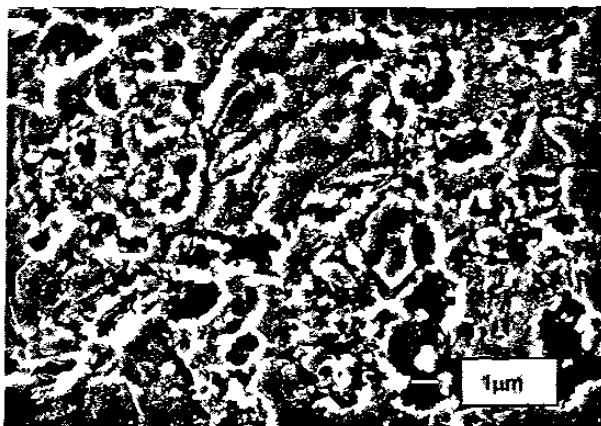


Fig. 78. Microestructura de la formulación 1 (43-37-20) fabricada con sílica fume y sinterizada durante 18 horas a 1450°C.

4.3 Resultados de la Etapa III.

En base a los resultados obtenidos durante la etapa II de la experimentación se llega a la conclusión de que el uso de sílica fume, así como la aplicación de una mayor carga durante el prensado, favorecen el proceso de sinterización y, en este caso, la formación de fases refractarias.

De acuerdo a lo señalado en los objetivos de este trabajo, se requiere encontrar un producto refractario con propiedades semejantes o mejores a las del producto comercial, por lo que, analizando los resultados obtenidos a partir de la caracterización de las formulaciones con bajo contenido de ZrO_2 , se eligen las formulaciones 1 (43-37-20), 4 (43-20-37) y AZS con adiciones de SiC para prepararlas en base a lo planteado en la Tabla 6 del Capítulo 3 que se refiere a la etapa III de experimentación.

Se fabricaron muestras de las 4 formulaciones, las cuales fueron sinterizadas a 1450°C durante 18 horas, se eligió este tiempo porque éste es suficiente para la obtención de las fases refractarias (sección 4.2).

La caracterización de estas formulaciones se realizó por medio de las técnicas de difracción de rayos X y análisis térmico diferencial con el objetivo de verificar las fases refractarias formadas, así como la estabilidad térmica de los productos refractarios obtenidos y con esto poder elegir las formulaciones apropiadas para la determinación de propiedades físicas y la realización de pruebas de ataque con vidrio fundido.

4.3.1 Difracción de Rayos X.

A continuación se presentan los difractogramas obtenidos para las 8 formulaciones sinterizadas, en las figuras 79 a 82 se puede detectar la presencia de badeleyita y corindón que quedaron sin reaccionar, óxido de silicio (que no reaccionó) en la fase cristobalita, así como la formación de zircón (silicato de zirconio) y mullita. Es importante mencionar que con el uso de sílica fume de tamaño de partícula menor que el de la arena sílica ya no queda cuarzo libre sino que se obtiene cristobalita cuya transformación es irreversible, esto se debe a que al tener tamaños de partícula semejantes se obtienen mezclas más homogéneas y, por lo tanto, una mejor sinterización, lo cual favorece a la formación de fases refractarias.

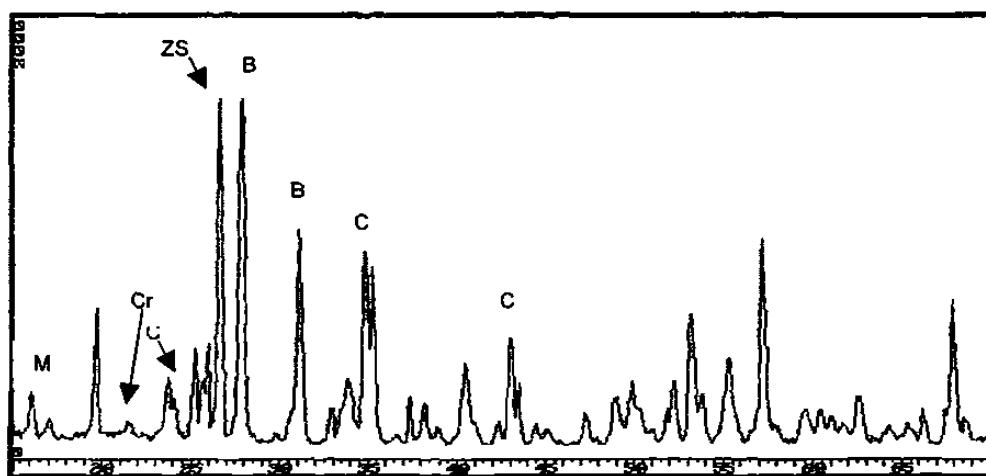


Fig. 79. Diffractograma de formulación 1 (AZS: 43-37-20) sinterizada a 1450°C durante 18 horas, B= badeleyita, C= corindón, Cr= cristobalita, M= mullita y ZS= zircón.

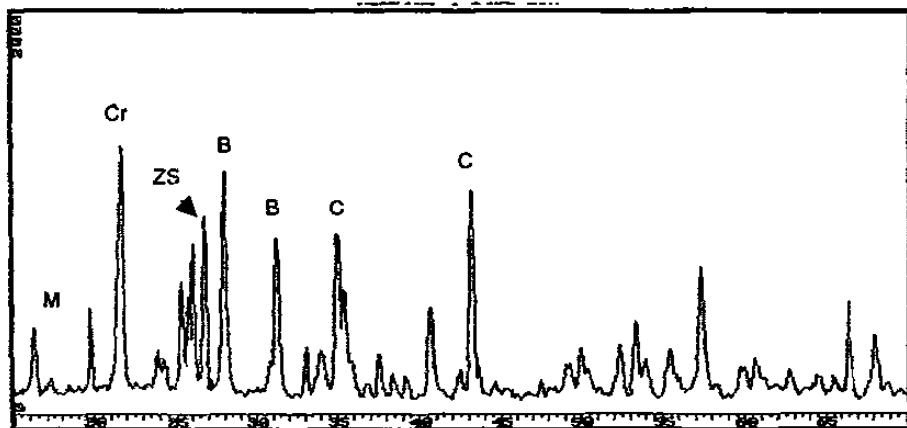


Fig. 80. Diffractograma de formulación 2 (AZS: 43-20-37) sinterizada a 1450°C durante 18 horas,
B= badeleyita, C= corindon, Cr= cristobalita, M= mullita y ZS= zircón.

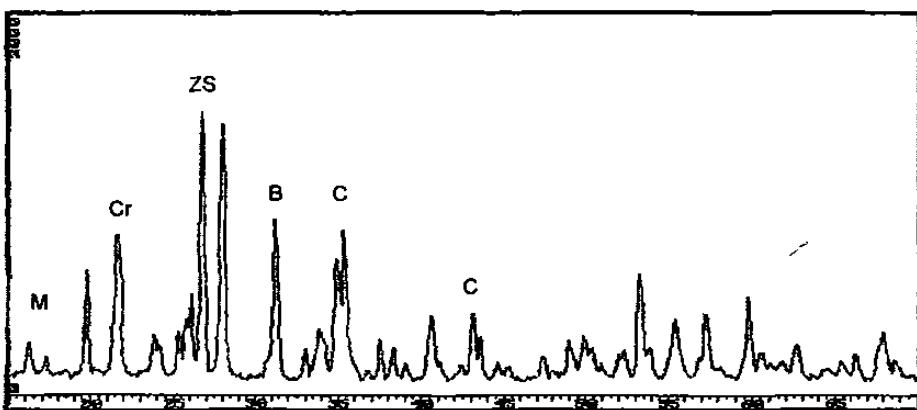


Fig. 81. Diffractograma de formulación 3 (AZS-SiC: 39-33-18-10) sinterizada a 1450°C durante
18 horas, B= badeleyita, C= corindon, Cr= cristobalita, M= mullita y ZS= zircón.

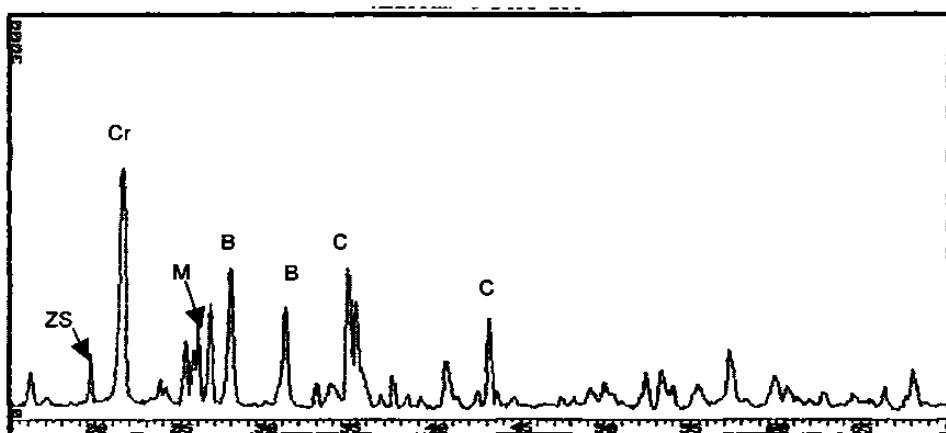


Fig. 82. Diffractograma de formulación 6 (AZS-SiC: 39-18-33-10) sinterizada a 1450°C durante
18 horas, B= badeleyita, C= corindon, Cr= cristobalita, M= mullita y ZS= zircón.

4.3.2 Análisis Térmico Diferencial.

Como se mencionó en secciones anteriores, esta técnica proporciona información de la estabilidad térmica de la muestra, en este caso de las formulaciones AZS para cada contenido de alúmina, zirconia y sílice, dando una idea de su comportamiento en servicio, es decir, informa sobre las transformaciones cristalinas, descomposición o fusión que puede presentar el material cuando está sometido a un programa de calentamiento y enfriamiento. En las figuras 83 a 86 se presentan los termogramas obtenidos por DTA durante la evaluación de las formulaciones, en donde se puede observar que las muestras 1 (37% ZrO₂), 2 (20% ZrO₂), 3 (33%ZrO₂ y 10% SiC) y 4 (18% ZrO₂ y 10% SiC) son térmicamente estables, es decir que no sufren ninguna transformación en estructura cristalina o descomposición en el intervalo de temperatura analizado desde temperatura ambiente hasta 1450°C, durante el enfriamiento se puede corroborar que no existen transformaciones cristalinas reversibles ya que la línea base se mantiene constante, este hecho se considera que ocurre, ya que el ZrO₂ presenta inestabilidad estructural (Fig. 20) y debido al enlace entre el ZrO₂, la Al₂O₃ y la SiO₂ se evita la transformación de fase.

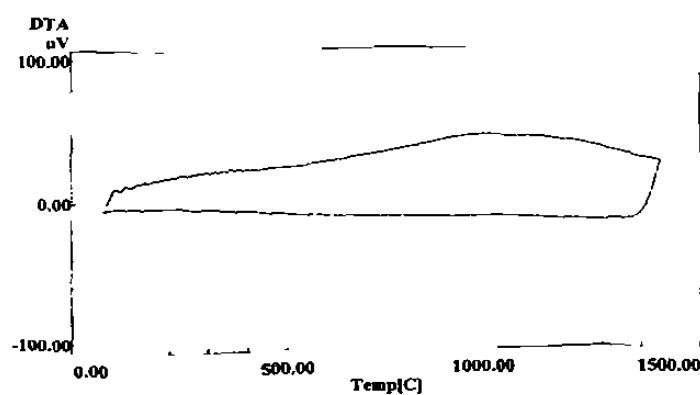


Fig. 83. DTA formulación 1 (AZS: 43-37-20) sinterizada a 1450°C durante 18 horas.

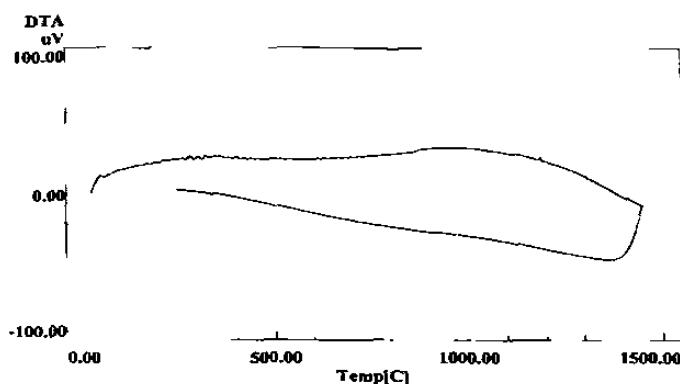


Fig. 84. DTA formulación 2 (AZS: 43-20-37) sinterizada a 1450°C durante 18 horas.

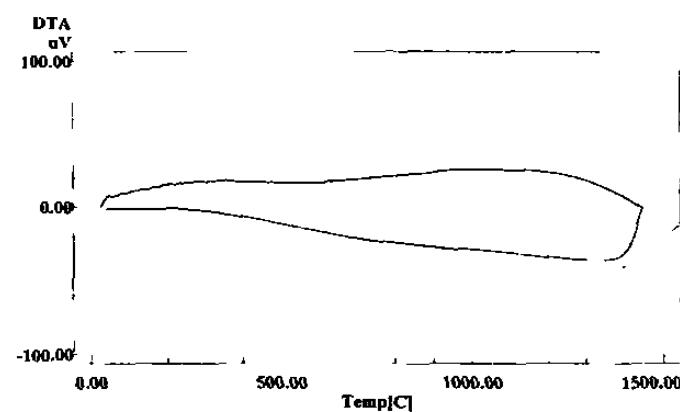


Fig. 85. DTA formulación 3 (AZS-SiC: 39-33-18-10) sinterizada a 1450°C durante 18 horas.

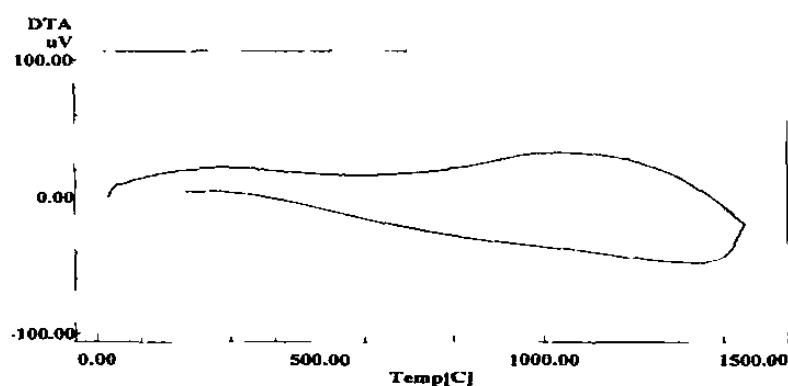


Fig. 86. DTA formulación 4 (AZS-SiC: 39-18-33-10) sinterizada a 1450°C durante 18 horas.

Como se indica en la Sección 3.3.1 del Capítulo 3 de esta Tesis, a partir de los resultados obtenidos de la caracterización de estas 4 formulaciones por medio de DRX y DTA, se eligen 3 de ellas (Tabla 7) que presentan formación de fases refractarias, así como buena estabilidad térmica en el intervalo de temperaturas analizado, con las cuales se fabricaron cilindros con dimensiones de 5 cm de altura x 5 cm de diámetro utilizando la distribución de tamaño de partícula indicada en la Tabla 8, la finalidad es determinar propiedades físicas como densidad, porosidad y resistencia a la compresión; así como una prueba de ataque con vidrio fundido para reproducir su comportamiento en servicio.

Es importante mencionar que, la distribución granulométrica propuesta para la fabricación de los cilindros se eligió para poder compactar las partículas de las materias primas y obtener una buena sinterización, ya que el uso del 100% de finos dificulta la compactación del material; por otro lado, el hecho de tener un producto muy fino incrementa la posibilidad de que éste sea penetrado y atacado por materiales fundidos ⁽¹²⁴⁾.

En la Tabla 11 se presentan los resultados obtenidos de las propiedades físicas evaluadas para las formulaciones sinterizadas, como puede observarse, en general, los valores de porosidad obtenidos son muy altos, ya que la especificación en porosidad para los ladrillos utilizados en la zona de fusión de hornos de vidrio señala valores inferiores al 20% ⁽¹²⁵⁾ cuando se utilizan productos sinterizados. La alta porosidad obtenida con las 3 formulaciones sinterizadas se debe a que, la distribución granulométrica utilizada no fue la más adecuada, ya que se incluye una gran cantidad de materiales finos (>50%), lo cual dificultó la compactación y, por tanto, la sinterización apropiada del producto. Por otro lado, también se modificó la carga de prensado para poder obtener los cilindros, sin embargo, dicha carga no se incrementó lo suficiente debido al contenido de finos del material (>50%), entendiéndose por finos las materias primas que se utilizaron con tamaños de partícula menor a 45 μm .

Tabla 11. Propiedades físicas de los cilindros fabricados.

Formulación	1	2	3
Densidad en verde (g/cm ³)	2.98	2.19	2.11
Densidad seco (g/cm ³)	2.85	2.02	2.01
Densidad quemado (g/cm ³)	2.61	2.08	2.06
Porosidad (%)	28.8	34.1	32.6
Resistencia a la compresión (kg/cm ²)	34	13	16

Los cilindros sinterizados fueron evaluados mediante una prueba estática ⁽¹⁰⁶⁾ con vidrio fundido para determinar su penetración y ataque durante 4 horas a 1450°C. De acuerdo a lo referido en la Sección 3.4.2 del Capítulo 3, después de efectuada la prueba estática se determinó manualmente la adherencia de la pastilla de vidrio fundido al cilindro, observándose que en las tres formulaciones (1, 2 y 3) la adherencia es fuerte, ya que el vidrio está prácticamente fusionado al refractario. Este hecho indica que el vidrio puede llegar a atacar al refractario cuando reacciona con alguno de sus constituyentes o que la penetración del vidrio origine una reacción ácido – base entre los álcalis del vidrio (Na o K) y las fases del refractario, o que, como consecuencia de la interacción del vidrio y el refractario que se encuentra a temperaturas superiores a 1000°C, se formen fases de bajo punto de fusión llegando a provocar la destrucción de dicho refractario.

Una vez que se realizó la prueba estática y se verificó manualmente la adherencia del vidrio fundido al refractario, el análisis de estos cilindros se llevó a cabo por medio de microscopía electrónica de barrido, para lo cual se utilizaron muestras extraídas a partir de un corte transversal del cilindro y,

posteriormente se obtuvieron cortes de cara caliente (región en contacto con el vidrio fundido), el corte de cara fría no pudo obtenerse en todas las muestras debido a que el material se desgrana al realizar los cortes; los resultados obtenidos se presentan a continuación.

Es importante mencionar que, para la evaluación por microscopio electrónico de barrido durante las etapas I y II se utilizó el detector de electrones secundarios, el cual proporciona mejor calidad en las imágenes; sin embargo, en este caso se utilizó el detector de electrones retrodispersados, que da mejor información sobre los detalles de una muestra cerámica por el contraste de fases que puede obtenerse.

Muestra 1: 43-37-20 (AZS) cara caliente.

Es importante señalar que, el análisis por microscopio electrónico de barrido se realizó desde la interfase entre el vidrio y el refractario (Fig. 87) hasta el final del corte de la cara caliente. En general, la microestructura en la región analizada se observa porosa con tamaños aproximados a 380 μm con la presencia de algunas grietas originadas por la penetración del vidrio fundido, se detecta la presencia de granos oscuros de Al_2O_3 desde 80 hasta 240 μm , la diferencia en los tamaños de los granos de alúmina se debe a que, para fabricar los cilindros se utilizaron diferentes fracciones para hacer la distribución granulométrica. En la figura 88 se pueden observar fases claras de composición $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (Fig. 89) y fases grises con alto SiO_2 y Al_2O_3 con la presencia de Na y Ca provenientes del vidrio (Fig. 90), el análisis por medio de EDS hacia cara fría señala que estos álcalis pertenecientes a la composición del vidrio ya no están presentes al finalizar la cara caliente, la región analizada corresponde a 1.5 cm de profundidad, en consecuencia se puede considerar que este producto no sufrirá un ataque severo en presencia de vidrio fundido.

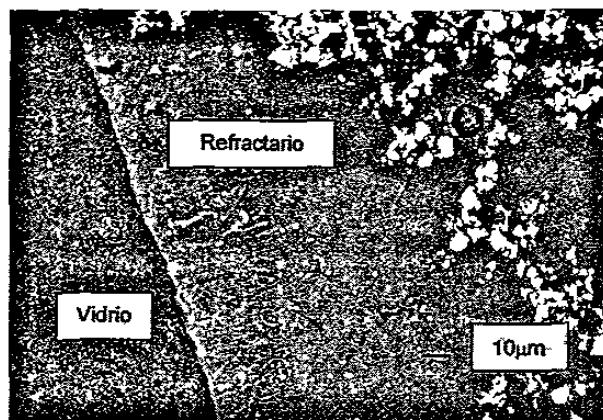


Fig. 87. Interfase vidrio – refractario.

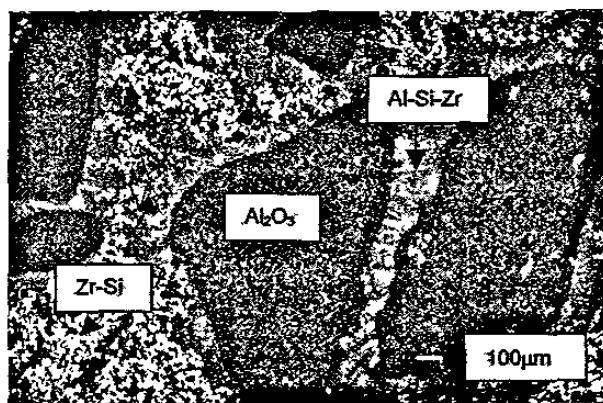


Fig. 88. Se observan granos oscuros de Al₂O₃, regiones claras de ZrO₂-SiO₂ y fases grises de Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂ con Na y Ca.

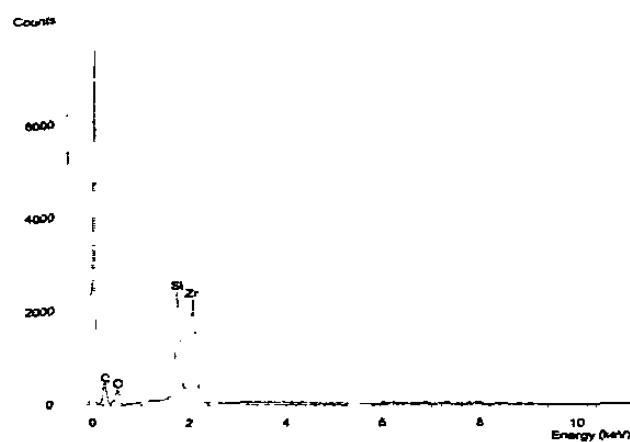


Fig. 89. Análisis de la fase clara de zircón.

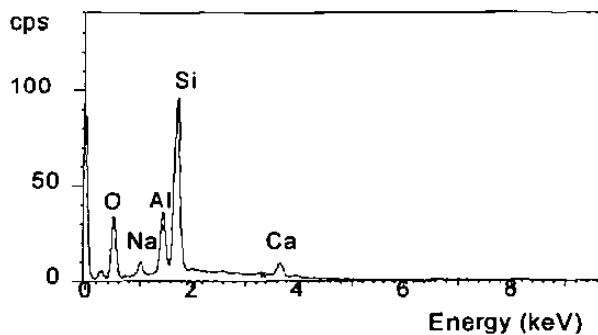


Fig. 90. Análisis de las fases atacadas con los álcalis del vidrio.

Del análisis por SEM podemos concluir que, esta formulación con mayor contenido de zirconia (43-37-20) presenta buena resistencia a la penetración y ataque por el vidrio fundido, ya que éste sólo penetra unos cuantos milímetros combinándose con los componentes de la matriz (Al_2O_3 , ZrO_2 y SiO_2) y los constituyentes del vidrio no se observan al finalizar la cara caliente, sin embargo, se requiere mejorar las propiedades físicas, como densidad y porosidad del producto con el objetivo de aumentar su resistencia al ataque por vidrio fundido (corrosión).

Muestra 2: 43-20-37 (AZS) cara caliente.

Al inicio de la cara caliente se pueden observar algunos granos oscuros de SiO_2 de alrededor de $280 \mu\text{m}$ (Fig. 91), debido a que esta formulación lleva en su composición arena sílica para obtener una mejor distribución granulométrica para la obtención de un mejor prensado, puesto que todas las materias primas utilizadas en la experimentación anterior son muy finas ($<45 \mu\text{m}$). Se detectan fases claras de $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (Fig. 92), así como fases oscuras $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con Na y Ca (Fig. 93) hasta la región central de la muestra aunque la proporción de álcalis va disminuyendo (Fig. 94), sin embargo estos álcalis provenientes de

la composición del vidrio ya no se detectan al finalizar la cara caliente, la región analizada fue de 1.5 cm de profundidad, este hecho es importante porque cuando este material se encuentre en contacto con vidrio fundido presentará cierta resistencia a ser completamente penetrado.

En este caso, a partir del análisis por SEM se puede concluir que, este producto con menor contenido de zirconia sufre mayor penetración y ataque por vidrio fundido que la composición patrón (formulación 1), por lo que se requiere mejorar sus propiedades físicas como densidad y porosidad para incrementar su resistencia a la corrosión por vidrio fundido, lo que da lugar al desarrollo de la etapa IV.

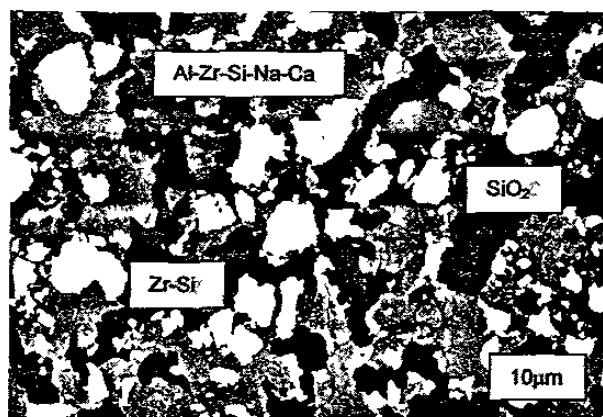


Fig. 91. Se observan tres tipos de fases: obscura de SiO₂, gris de zircón y clara de composición Al-Zr-Si con Na y Ca.

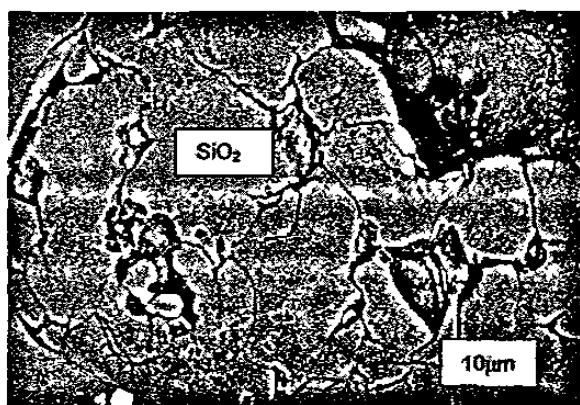


Fig. 92. Se observa la microestructura de algunos granos de sílice.

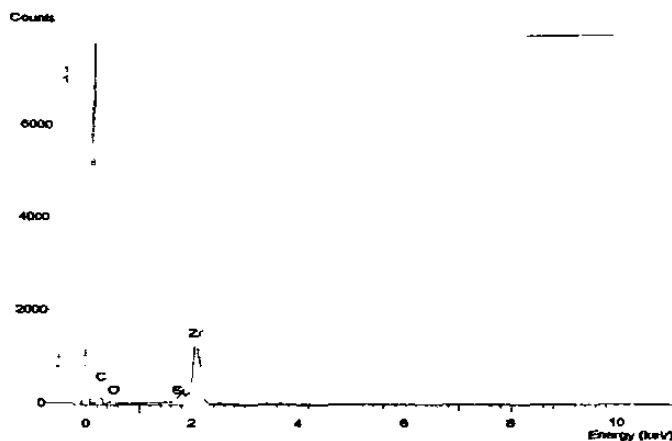


Fig. 93. Análisis de la fase clara de zircón.

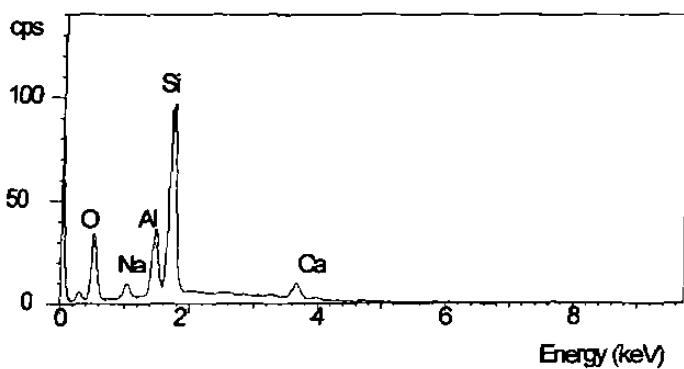


Fig. 94. Análisis de las fases atacadas por los álcalis del vidrio.

Muestra 3: 39-33-18-10 (AZS-SiC) cara caliente

A lo largo de toda la región analizada se observan granos oscuros de SiO_2 y de Al_2O_3 , granos claros de ZrO_2 rodeados por una matriz de composición $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ y CaO (Fig. 97), al ir avanzando hacia cara fría se presenta $\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ y una matriz de ZrO_2 con Ca , en el extremo final de la muestra (1.3 cm) se detectan las fases Si-Al y Si-Al-Zr-Na , los álcalis están presentes hasta el final de la muestra analizada por microscopio electrónico de barrido (Fig. 95-96).

A partir de los resultados obtenidos de la evaluación por SEM, se puede concluir que, en este producto, la adición de SiC no compensa las propiedades obtenidas con un mayor contenido de zirconia (37%), su microestructura se detecta severamente dañada por la penetración de álcalis provenientes del vidrio fundido.

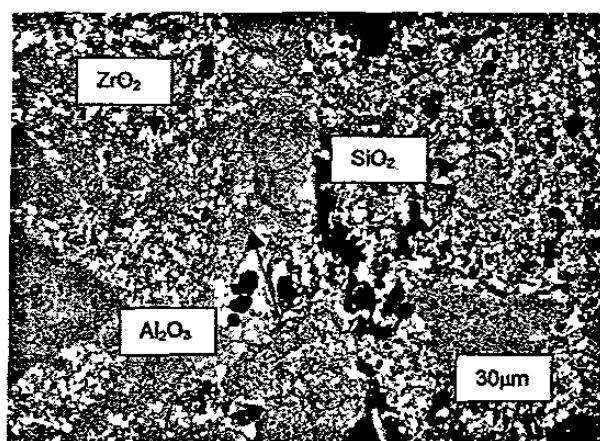


Fig. 95. Microestructura general en donde se observan las fases presentes en la muestra.

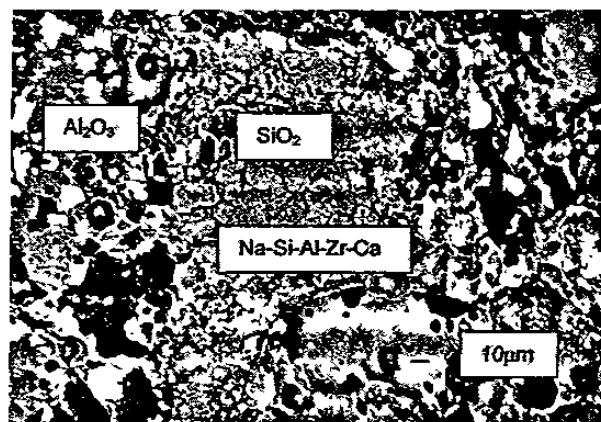


Fig. 96. Se observa el daño microestructural ocasionado por la penetración de los álcalis del vidrio.

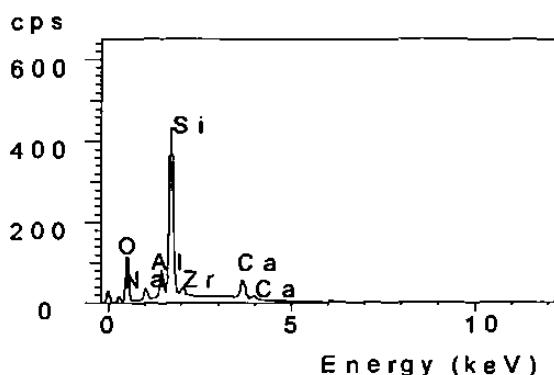


Fig. 97. Composición química de la matriz.

4.4 Caracterización del Producto Comercial.

De acuerdo a lo señalado en la Sección 3.5 del Capítulo 3, con el objetivo de poder comparar los resultados obtenidos con los productos sinterizados en el laboratorio y los fabricados comercialmente, se realizó la caracterización de un producto comercial obtenido mediante sinterización. Dicha caracterización se realizó por medio de las técnicas de DRX, SEM y DTA, determinación de propiedades físicas como densidad, porosidad y resistencias a la compresión, así como con una prueba estática para determinar penetración y ataque de vidrio fundido.

4.4.1 Difracción de Rayos X.

La difracción de rayos X de una muestra molida del producto comercial sinterizado señala la presencia de badeleyita, corindón, óxido de silicio como cristobalita, mullita y zircón (Fig. 98), componentes comúnmente detectados después de la sinterización de alúmina, zirconia y sílice.

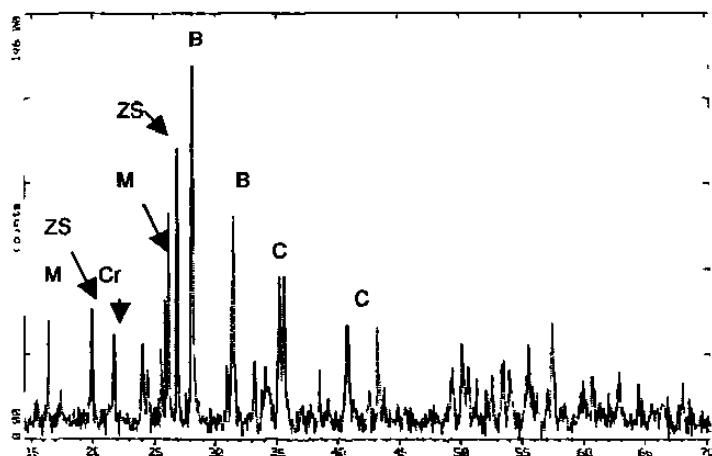


Fig. 98. DRX del producto comercial (B=badeleyita, C=corindón, Cr=cristobalita, ZS=zircón, M=mullita)

4.4.2 Microscopia Electrónica de Barrido.

El análisis microestructural del producto comercial indica la presencia de algunos granos oscuros de Al_2O_3 , en general, no se observan granos muy gruesos, y los más grandes corresponden a Al_2O_3 (Fig. 99) con tamaños de partícula de 0.5 mm a 1 mm. Se puede observar baja porosidad (Fig. 100), así como la presencia de algunos granos claros, aproximadamente de 10 μm , cuya composición corresponde a $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ con pequeñas proporciones de Ca, P y Cl y otros de $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con bajo Na y Ca. En algunas regiones se detecta la presencia de las agujas características de la mullita (Fig. 101) y en otras regiones la composición corresponde a la mullita pero con fósforo, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}$.

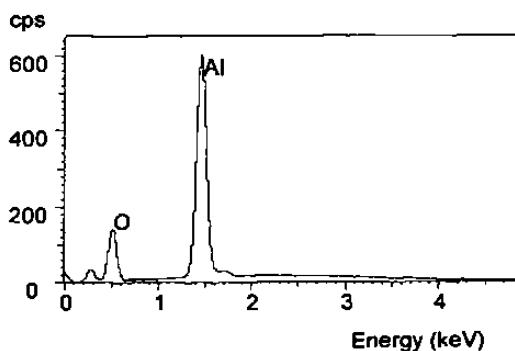


Fig. 99. Análisis químico de los granos de alúmina.

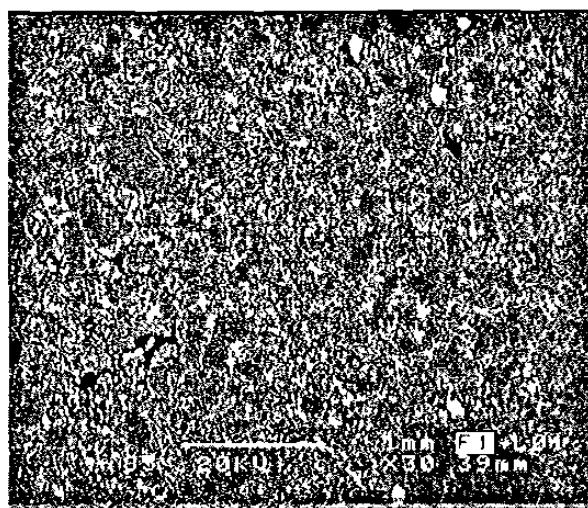


Fig. 100. Se observa la microestructura de la muestra general, en donde los granos más grandes son de Al_2O_3 .

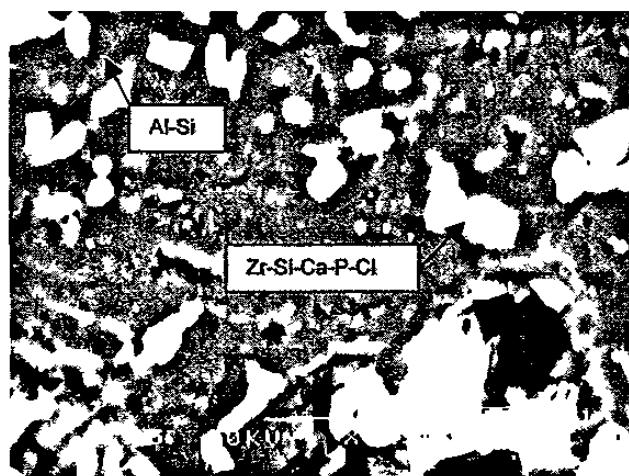


Fig. 101. Se observan algunas agujas de mullita entre la fase oscura.

4.4.3 Análisis Térmico Diferencial.

El termograma obtenido (Fig. 102) indica que el producto comercial es térmicamente estable, ya que no se aprecia ninguna transformación de fase, fusión o descomposición del producto en el intervalo de temperaturas analizado, de temperatura ambiente a 1450°C.

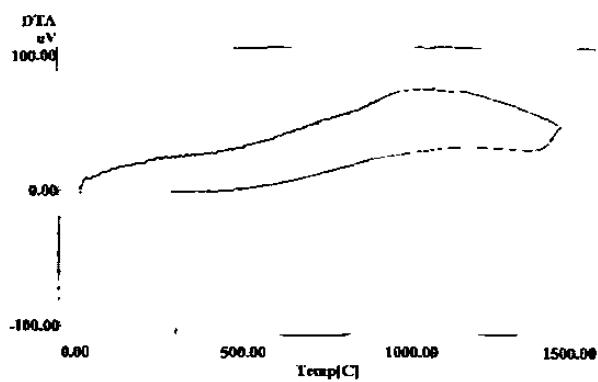


Fig. 102. DTA del producto comercial.

4.4.4 Prueba Estática.

La caracterización microestructural del refractario comercial mediante la prueba estática señala que, en la interfase (Fig. 103), el vidrio presenta la composición normal (Fig. 105), mientras que en el ladrillo se detecta la presencia de Na en baja proporción proveniente del vidrio (Fig. 104), se observan algunos granos oscuros de Al_2O_3 (con tamaño de partícula aproximado a 90 μm), regiones claras de composición $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ y la matriz presenta una composición de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Fig. 106) con bajo contenido de ZrO_2 . Por otro lado, la muestra del producto comercial se observa altamente porosa, sin embargo, al finalizar la cara caliente ya no se detecta por EDS la presencia de álcalis del vidrio.

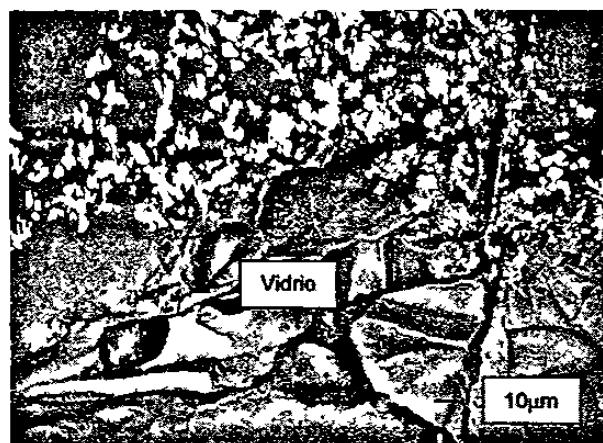


Fig. 103. Interfase vidrio – refractario.

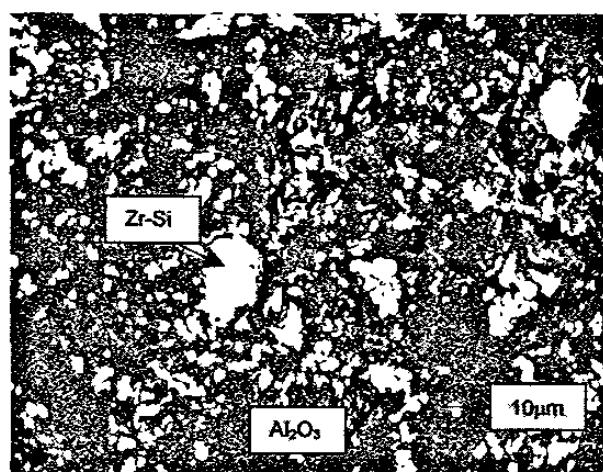


Fig. 104. Imagen general de la muestra penetrada por los álcalis del vidrio.

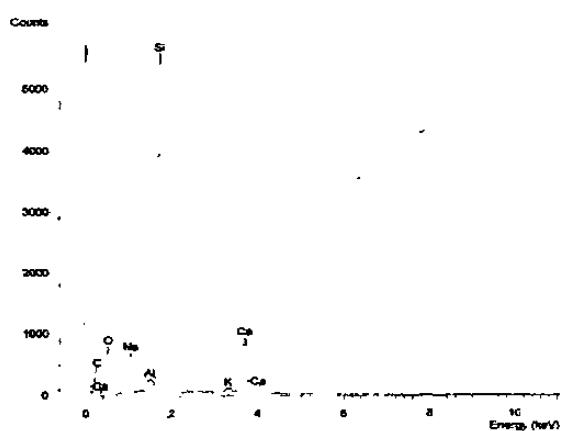


Fig. 105. Análisis químico del vidrio.

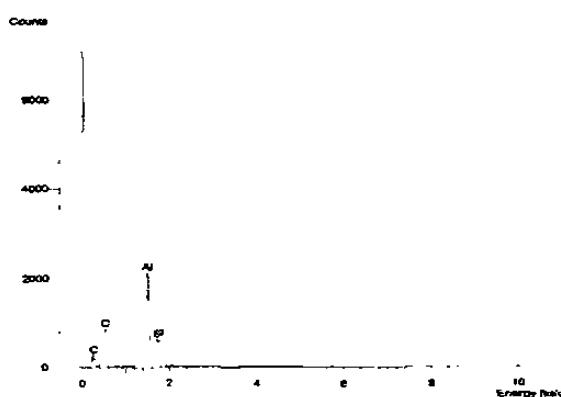


Fig. 106. Análisis de la matriz.

A partir de los resultados obtenidos de la evaluación por microscopio electrónico de barrido se puede concluir que este producto presenta buena resistencia a la penetración y ataque por el vidrio fundido, ya que al finalizar la cara caliente la microestructura se observa inalterada y por EDS ya no se detectan los álcalis provenientes del vidrio.

4.4.5 Propiedades Físicas.

Con el objetivo de contar con información comparativa para las formulaciones sinterizadas a nivel laboratorio, se determinaron las propiedades físicas, del producto comercial, señaladas en la Tabla 12, en donde se observa que, dicho producto tiene una alta densidad, por lo tanto baja porosidad, lo cual está relacionado con buena resistencia a la penetración por sustancias fundidas⁽¹²⁶⁾. Por otro lado, estos datos se comparan con información técnica del producto detectándose una ligera variación en las propiedades.

Tabla 12. Propiedades físicas del AZS comercial.

	AZS comercial (evaluado en el laboratorio)	AZS comercial (información técnica)
Densidad (g/cm ³)	3.08	3.2
Porosidad (%)	15.3	13.0
Resistencia a la compresión (kg/cm ²)	192	—

Si se comparan los resultados de propiedades físicas obtenidos para el producto comercial (Tabla 12) y los productos sinterizados en el laboratorio (Tabla 11) se puede observar que se requiere disminuir la porosidad para mejorar la resistencia a la penetración y ataque por vidrio fundido.

4.5 Resultados de la etapa IV.

A partir de los resultados obtenidos durante la etapa III se determinó la necesidad de modificar algunas variables para la preparación de las formulaciones AZS, por tal motivo, se eligieron las señaladas en la Tabla 9 del Capítulo 3, con mayor y menor contenido de zirconia, así como variando la cantidad de alúmina, ya que algunos estudios encontrados en la literatura⁽¹²⁶⁾ señalan que se pueden obtener productos con propiedades adecuadas para trabajar en hornos de vidrio.

4.5.1 Distribución granulométrica.

Una vez obtenidas las mezclas para ser prensadas y sinterizadas, se determinó experimentalmente la distribución granulométrica de ellas, los resultados se presentan en la Tabla 13, en donde puede observarse que las tres formulaciones presentan una distribución granulométrica muy semejante, lo cual permitirá que la comparación entre sus propiedades sea más representativa.

Tabla 13. Distribución granulométrica de las 2 formulaciones obtenidas.

Malla No.	Formulación 1	Formulación 2
14	0.08	0.08
20	3.83	3.13
28	5.60	5.06
48	19.95	19.6
65	1.73	1.85
100	0.68	0.72
150	0.40	0.44
200	0.44	0.48
325	0.64	0.76
-325	66.65	67.88

4.5.2 Propiedades físicas.

Después de sinterizadas las muestras durante 18 horas a 1450°C se determinaron sus propiedades físicas (Tabla 14).

Tabla 14. Propiedades físicas de las formulaciones sinterizadas.

	Formulación 1	Formulación 2
Densidad en verde (g/cm ³)	3.05	2.38
Densidad seco (g/cm ³)	2.85	2.18
Densidad quemado (g/cm ³)	2.74	2.24
Porosidad (%)	27.0	31.7
Resistencia a la compresión (kg/cm ²)	149	56

4.5.3 Prueba estática.

De acuerdo a lo indicado en la etapa IV del procedimiento experimental, se realizó una prueba estática de penetración y ataque por vidrio fundido cuyos resultados iniciales se presentan en la Tabla 15, en donde visualmente se observa que existe penetración por el vidrio fundido en todos los casos.

Tabla 15. Resultados de la inspección visual después de la prueba estática.

	Formulación 1	Formulación 2
Observaciones a partir de la prueba estática	Adherencia fuerte	Adherencia fuerte

Aunque en general se puede considerar que la adherencia del vidrio es fuerte, en realidad en el caso de la formulación 1, con mayor contenido de zirconia, se observa ausencia del vidrio fundido en la superficie, lo que implica penetración del mismo, además de que en la Fig. 107 se aprecia una alta porosidad en el cilindro fabricado con esta formulación. En el caso de la formulación 2, el vidrio se observa en la superficie del cilindro fabricado con esta formulación (Fig. 108), aparentemente el vidrio no penetró a gran profundidad del cilindro. La diferencia en los comportamientos observados con las dos

formulaciones se puede explicar en forma clara y precisa a que el vidrio fundido contenido en los cilindros fabricados con la formulación 2, genera una capa sobre la superficie del material provocando una mayor resistencia al ataque del refractario por vidrio fundido.

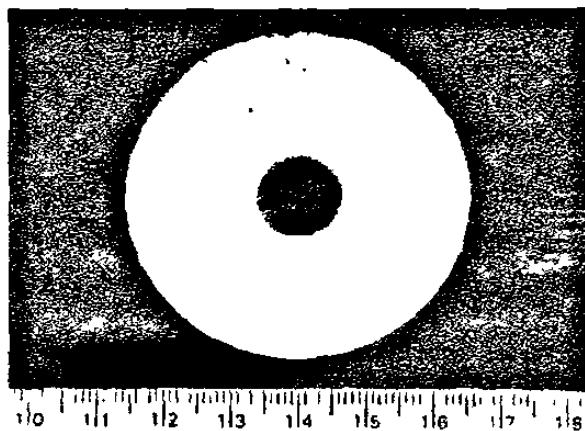


Fig. 107. Formulación 1 (43-37-20) después de la prueba estática.

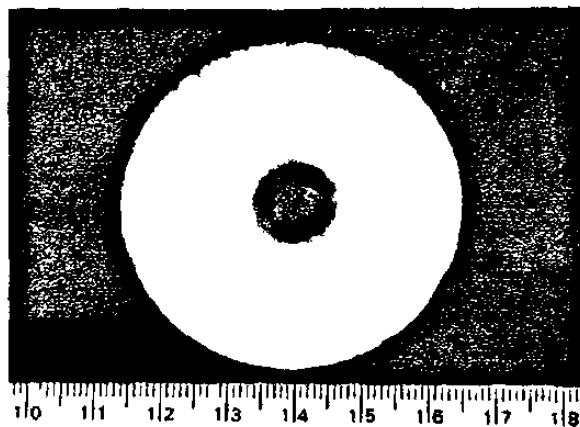


Fig. 108. Formulación 2 (43-20-37) después de la prueba estática.

4.5.4 Microscopía electrónica de barrido.

Para determinar si efectivamente el vidrio fundido penetró en el refractario y si la penetración originó la formación de fases de bajo punto de fusión que puedan disminuir las propiedades del producto refractario, se analizaron por microscopía electrónica de barrido diferentes cortes de cara caliente y cara fría de cada una de las muestras.

Formulación 1: 43-37-20 (AZS).

Cara caliente: en la parte central de la muestra se observan algunas grietas, probablemente debidas a la penetración del vidrio (Fig.109), el cual se puede detectar por EDS a lo largo de toda la muestra en donde la presencia de Na y Ca aseguran que se trata del vidrio, la composición corresponde a la fase $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ (Fig. 111). En toda la zona de cara caliente se detectan granos oscuros grandes cuya composición corresponde a SiO_2 o Al_2O_3 , existen también granos claros más pequeños de ZrO_2 (Fig. 110) alrededor de los cuales se tiene la presencia de la fase zírcón (fase clara alrededor de los granos de ZrO_2), Fig. 112.

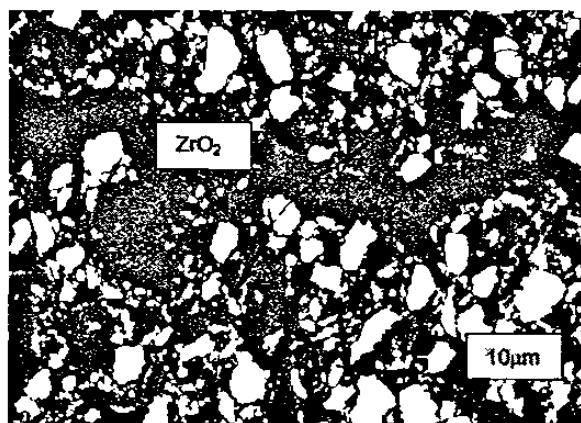


Fig. 109. Cara caliente de la formulación 1, en donde se observan las grietas originadas por la penetración de vidrio.

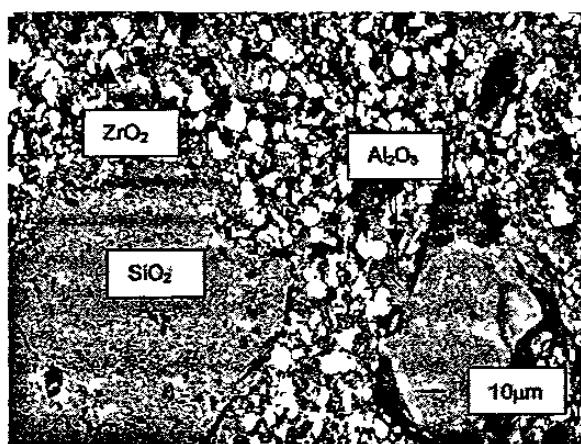


Fig. 110. Se observan granos oscuros de alúmina o sílice, granos claros de zirconia y una fase clara de zírcón.

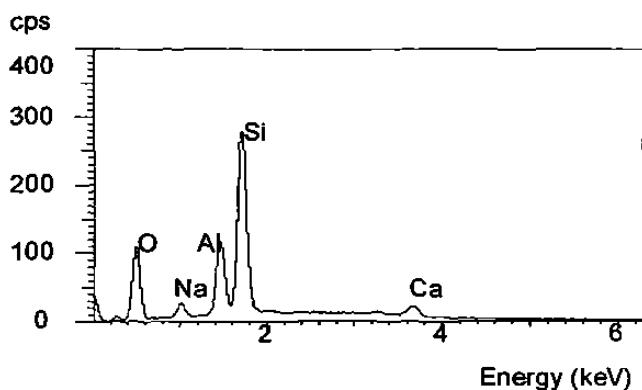


Fig. 111. Análisis químico obtenido al inicio de la cara caliente.

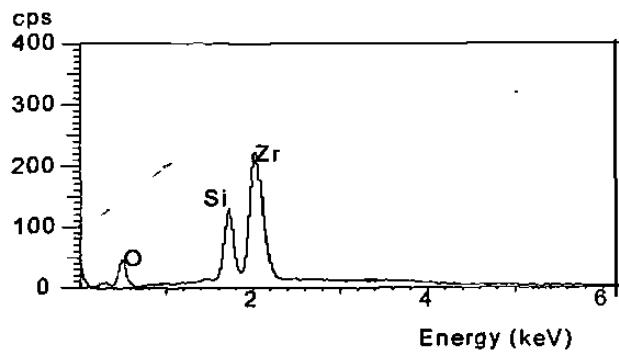


Fig. 112. Análisis de la fase de zircón.

Cara fría: en lo que respecta a esta zona del cilindro (Fig. 113 y 114) ya no se detecta la presencia de los álcalis correspondientes al vidrio y la composición general de la matriz indica $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (Fig. 115), por lo que se puede concluir que en este caso no hubo penetración de vidrio hasta la cara fría del cilindro (parte final del refractorio).

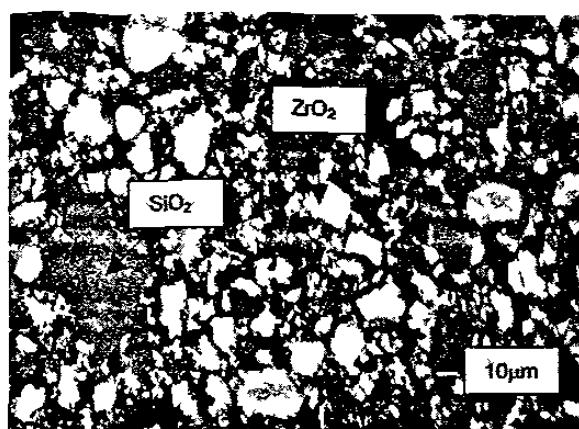


Fig. 113. En la cara fría del cilindro se observan granos de alúmina, zirconia y silice sin alteración.

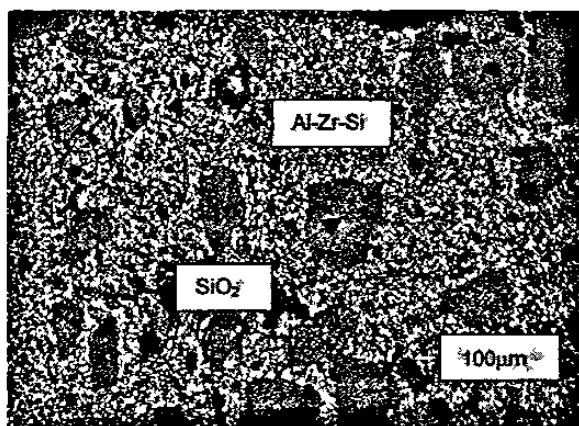


Fig. 114. Microestructura general de la cara fría de la muestra.

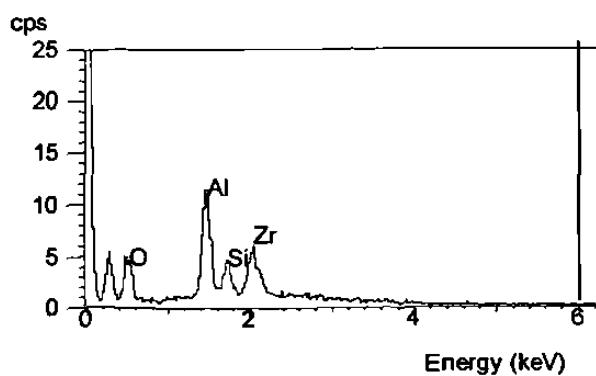


Fig. 115. Análisis de muestra general.

A partir del análisis de cara caliente y cara fría de la formulación 1 se puede decir que esta composición (43-37-20), con algunas modificaciones en lo que se refiere a propiedades físicas, puede ser adecuada para trabajar en hornos de fusión porque presenta baja penetración por vidrio fundido en la región de contacto.

Formulación 2: 43-20-37 (AZS)

Cara caliente: al inicio del cilindro la composición determinada por EDS corresponde a $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Na}_2\text{O}\text{-CaO}$ (Fig. 117) aunque existen algunas regiones donde la composición es de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$; en general, la matriz presenta una composición de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Fig. 119) y se observan algunos granos grandes de Al_2O_3 (Fig. 116 y 118). De la observación general de la muestra, se puede asumir que la penetración de vidrio se da a lo largo de toda la cara caliente.

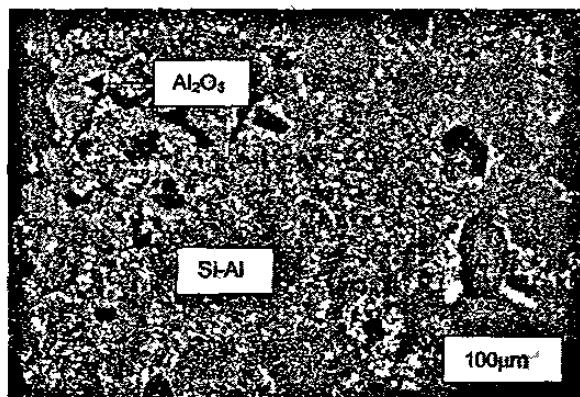


Fig. 116. Se observa la microestructura general de la muestra.

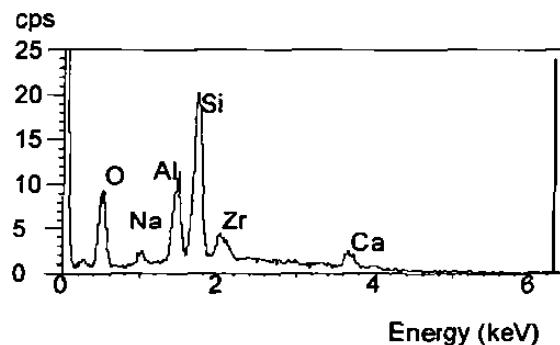


Fig. 117. Análisis de cara caliente en donde se detectan Na y Ca provenientes del vidrio.

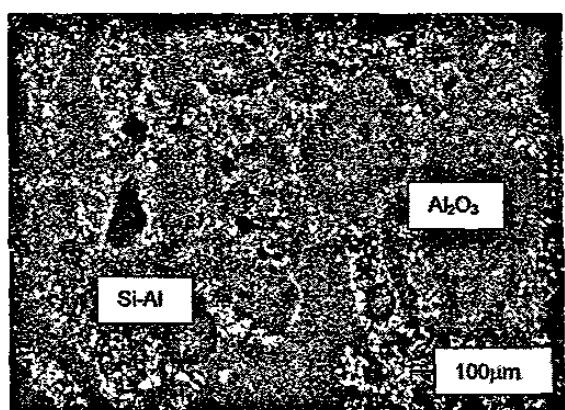


Fig. 118. En la cara caliente se pueden observar los granos de alumina y silice (oscuros) y granos claros de zirconia.

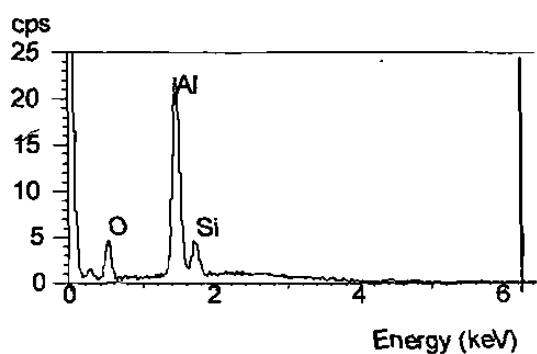


Fig. 119. Análisis de la matriz.

Cara fria: el análisis general de la muestra señala la presencia de ZrO₂-SiO₂-Al₂O₃ (Fig. 120) y no se detectan álcalis provenientes del vidrio (Fig. 121 y 122).

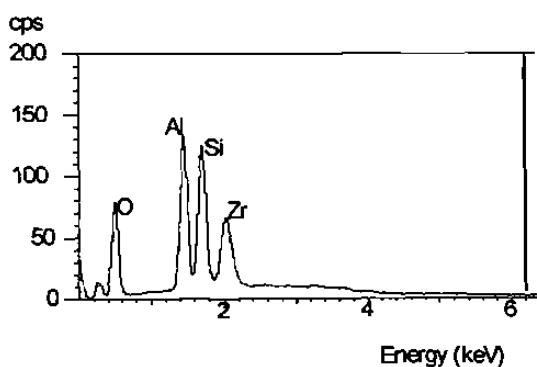


Fig. 120. Análisis de muestra general.

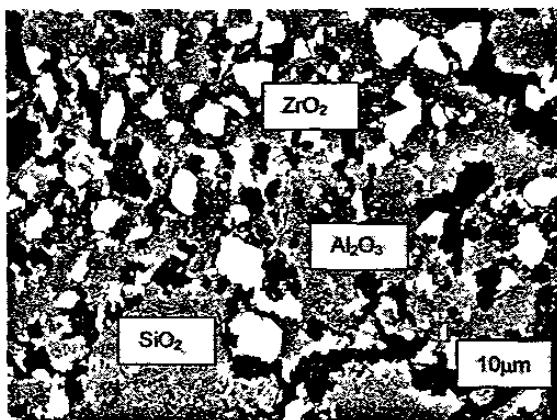


Fig. 121. Se observan granos oscuros de sílice o alúmina y granos claros de zirconia.

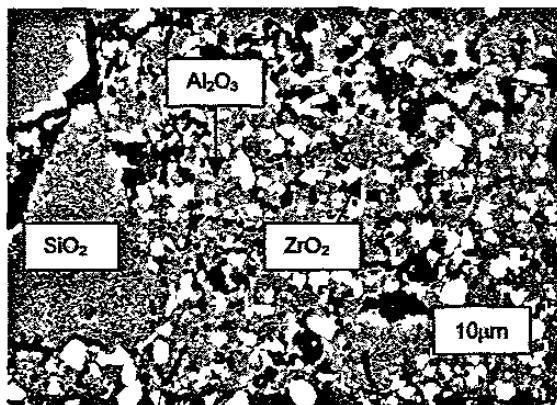


Fig. 122. Microestructura de la muestra general.

Por lo que, de esta formulación se concluye que no existe penetración de vidrio en la cara fría del cilindro y el producto puede funcionar para trabajar con materiales fundidos.

Como resultado del análisis general de esta última etapa se puede concluir que las muestras 1 y 2 sólo presentan penetración de vidrio en la cara caliente (alrededor de 1.5 cm), por lo que estas formulaciones tendrán un buen comportamiento en contacto con vidrio fundido. El hecho de que los productos con alto y bajo contenido de zirconia presenten un comportamiento semejante frente al material fundido es de gran importancia pues esto significa que se ha encontrado un producto más económico, el cual con algunas modificaciones en lo que se refiere a la porosidad tendrá mayor resistencia a la penetración por materiales fundidos.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

- Se logró obtener en el laboratorio una formulación AZS de composición diferente a la comercial (43-37-20) manteniendo con esta nueva composición (43-20-37) la formación de fases refractarias como mullita y zircón.
- La nueva formulación AZS consiguió soportar condiciones agresivas como es el vidrio fundido, posibilitando su uso dentro de la industria donde se involucren procesos de fusión.
- Por lo tanto, los ladrillos refractarios base AZS con bajo contenido de zirconia pueden ser utilizados en la industria del vidrio y del acero.
- Las formulaciones AZS fabricadas en el laboratorio con adiciones de carburos y MgO, no presentaron un comportamiento adecuado porque, no consolidan una matriz refractaria y se generan fases de bajo punto de fusión, respectivamente.

CAPÍTULO 6

RECOMENDACIONES

- Se sugiere trabajar un poco más en la cuestión de materiales ligantes para mejorar la compactación de los productos.
- Se recomienda la preparación de muestras de mayor tamaño para evaluar la carga que debe aplicarse al prensado para obtener una compactación adecuada.
- Se recomienda evaluar el producto obtenido, con bajo contenido de ZrO₂, durante una prueba dinámica, que sea más representativa de los procesos dinámicos de fusión.
- Se sugiere evaluar el producto con bajo contenido de zirconia (AZS=43-20-37) en contacto con escorias o clinker para determinar si es totalmente adecuado para trabajar con este tipo de materiales.
- Para complementar los resultados obtenidos en este trabajo, se sugiere utilizar zircón y bauxitas como materias primas pues con esto se reduciría el costo del producto AZS (43-20-37) propuesto en esta Tesis.

- Se sugiere estudiar y profundizar más los diagramas de fases ternarios para conocer con más certeza las regiones de formación de fases refractarias a partir de la utilización de las materias primas empleadas en este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

1. Knizek, I., "Los parámetros de refractarios moldeables y prefabricados", Barro Mex, S.A. de C.V., 1989, pp. 7-12.
2. Comisión Internacional del vidrio: Terminología de los defectos del vidrio. Editorial Sociedad Española Cerámica y Vidrio, Madrid, 1973.
3. Chesters, J.H., "Refractories. Production and Properties", The iron and steel institute. London, 1973.
4. Silicon carbide. "Synthetic Structural Non-Oxides"
5. Kosolapova, T. Ya., "Carbides. Properties, Production and Applications", Plenum Press, N.Y., 1971.
6. Boletín técnico: Lanxide Coated Products. Glass.
7. "Technology of Monolithic Refractories", Plibrico Japan Company, Ltd. Tokyo, 1984, pp. 5-6
8. "Refractories", Published by the General Refractories Company Philadelphia, USA, 1949
9. Norma ASTM C71-73: Standard Definitions of Terms Relating to Refractories, Annual book of ASTM standards 1979, Part 17. Refractories, glass, ceramic materials; carbon and graphite products.
10. The Refractories Institute Publication 7901, USA, p. 5
11. Guy, A.G., "Fundamentos de ciencia de materiales", Mc Graw-Hill, México, 1981, p. 422
12. Técnicas energéticas en la industria. Refractarios, cales y yesos", Centro de Estudios de la Energía, Madrid, 1986, p.20
13. Mc. Colm, I.J., "Ceramic Science for Materials Technologists", Chapman-Hall, USA, 1983, pp. 284-286
14. Jackson, W.J., Hubbard, M.W., "Steelmaking for Steelfounders", Gran Bretaña, 1979, p. 149
15. Alper, A.M., "High Temperature Oxides. Part 1: Magnesia, lime and chrome refractories", Academic Press, USA, 1970, pp. 12-16, 143-148

16. Grillo, N., "Tecnología de aplicación de concretos refractarios", Siderurgia Latinoamericana, 372, 20-30 (1991)
17. Chesters, J.H., op. cit., pp. 118-213
18. Shiping, H., Yulian, L., "The Manufacture of Magnesitic Dolomite Carbon Brick and its Usage in BOF", 2 [2], 5-8 (1991)
19. Lankford, W.T., Samways, N.L., Craven, R.F., "The Making, Shaping and Treating of Steel", United States Steel, USA, p. 37 (1985)
20. Rojo, R., Das, T., "Características del MgO de alta calidad para la manufactura de refractarios básicos de alto rendimiento", ALAFAR, 1, 21-37 (1986)
21. Wilshire, B., Homer, D. and Cooke, N.L., "Technological and Economic Trends in The Steel Industries", Pineridge Press, Gran Bretaña, 1982, p. 187.
22. Hey, A., "Manufacture of Alumina Ceramics", p. 83-88
23. González, F.J., Halloran, J.W., "Reaction of Orthophosphoric Acid with Several Forms of Aluminum Oxide", Ceramic Bulletin, 59 [7], 727-738 (1980)
24. Chesters, J.H., op. cit., pp. 238-248
25. Guy, A.G., op. cit., pp. 93-94
26. Ibid., p. 154
27. TRI, op. cit., pp. 9-10
28. Ibid., pp. 7-9
29. Kingery, W.J., Bowen, H.K., Uhlman, D.R., "Introduction to Ceramics", John Wiley-Sons, USA, 1976, pp. 540-549
30. O'Bannon, L.S., "Dictionary of Ceramic Science and Engineering", USA, 1984
31. Wilshire, B., op. cit., p. 185
32. Hey, A., "Precast Monolithic Refractory Shapes for The Iron and Steel Insdutry", Interceram, 39 [1], 29-33 (1990)
33. Santander, N., "Refractarios en altos hornos", Siderurgia Latinoamericana, 361, 2-15 (1990)

34. Guy, A.G., op. cit., pp. 320-322
35. TRI, op. cit., pp. 10-35
36. Lankford, W.T., op. cit., pp. 42-45
37. Primachenko, V., Galchenko, T., "The Development of Sintered Blocks on The Basis of Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 System Instead of Fused Casted Blocks for The Lining in The Glass Melting Furnace", Ukrainian Research Institute of Refractories, pp. 227-229
38. Lee, B., "Microscopy of Refractory Bricks"
39. Parker, J.M., "Manufacture of Glass", Ceramic Monographs Handbook of Ceramics 1987, Interceram, 36 [2], No. 213 (1987)
40. Knizek, I., op. cit., p. 3-6
41. Hennicke, H.W., "Refractories: Traditional or Advanced Ceramics", Interceram, 41 [4], 1992
42. Konsztowicz, K.J., "Study of Porosity in Corroded Refractories", J. Am. Ceram. Soc., 76 [5], 1169-1176 (1993)
43. Knizek, I., "La heterogeneidad de los refractarios. La importancia de la textura en términos de liga y de la matriz para la resistencia a substancias fundidas", Barro Mex, boletín No. 3, p.7-12
44. Chesters, J.H., "Steelplant Refractories", The United Steel Companies LTD, 1963, p. 251-252.
45. Chen, K.J., Lee, T.F., Chang, H.Y., Ko, Y.K., "Thermal Expansion of Aluminosilicate Refractory Brick", Ceramic Bulletin, 61 [8], 866-871 (1982)
46. Kawakami, T., Aratani, K., "Corrosion of Alumina Carbon Sliding Gate Nozzle by Iron Oxide", Taikabutsu Overseas, 9 [2], p. 26-28
47. Zhen, A., Song, S., "Study of The Thermal Degradation of Ceramic Fibers of The Al_2O_3 - SiO_2 System", Interceram, 39 [4-5], 19-22 (1990)
48. Tirlocq, J., Dramaïs, R., "Reaction Sintering of Mixed Oxides and Their Applications in Glass Industry", Belgein, p. 426-435, idem.

49. Rodriguez, A., Brandao, P.R.G., "Wear of Basic and Chromitic Refractories Used In a Glass Furnace Checker", XXVIIIth International Colloquium on refractories, Aachen, 1986, p. 64-91
50. Weichert, T., Schmalenbach, B., "Use and Further Development of Magnesia-Zircon Bricks in The Glass Industry", Ceram. Eng. Sci. Proc., 16 [2], 68-75 (1995)
51. Sing, J.P., "Fracture Toughness of MgCr₂O₄-ZrO₂ composites", Materials Science and Technology, Argone, IL 60439
52. Osendi, M.I., Miranzo, P., Moya, J.S., "Solid-Solution Effects on The Fracture Toughness of Mullite-ZrO₂ Composites", Journal of Materials Science letters, 4, 1026-1028 (1985)
53. Wen-Yi Lin, Jen-Yan Hsu, Yolande Berta, Speyer, R.F., "Combustion Gas Corrosion Resistance of Heat-Exchange Materials and Refractories for Glass Furnaces at High Temperatures: Part II, Oxides and composites", Am. Ceram. Soc. Bull., 73 [3], 99-106, marzo (1994)
54. Belmonte, M., Moya, J.S., Miranzo, P., "Obtención de materiales compuestos de Al₂O₃/plaquetas de SiC: efecto de las condiciones de procesado", Bol. Soc. Esp. Ceram. Vídr., 32 [2], 133-139 (1993)
55. Jeannot, F., Georges, A., Gleitzer, C., "Appraisement of SiC Oxidation Protection of Alumina- Graphite Refractories, II- Oxidation between 1 atm and 10-10.5 atm at 1400°C", Br. Ceram. Trans. J., 86, 146-149 (1987)
56. Katoh, T., Ichikawa, K., Fujiwara, T., Nobuhara, K., "Developments of Dense Bricks for Glass Fiber Furnaces", XXVIIIth International Colloquium on Refractories, Aachen, 1986, p. 388-407
57. Thomas, E., Patel, D., "The Application of Bonded Alumina-Chrome Refractories in The Glass Industry", XXVIIIth International Colloquium on Refractories, Aachen, 1986, p. 283-307
58. Robyn, P., Moreau, J., Soumoy, G., "Selection of Zircon Bricks for Superstructure of Container Furnaces by Laboratory Simulative Testing"
59. Underwood, W.A., Tracey, W.J., "How Encapsulation Controls Drilling in Tank Bottoms", Glass Industry, p. 27-29, september (1992)

60. Sleggs, A.C., "Fused Cast Refractories for Electric Tanks", Books for industry an the glass industry magazine, 1976, p. 99-104
61. The Handbook of Glass Manufacture, Vol. 1, p. 421
62. Zaloni, A., Duvierre, G., Sertain, E., "High Zirconia Fused-Cast Products Provide a Solution to Defect and Corrosion Problems", Glass Industry, p. 12-22, september (1992)
63. Clark, D.E., Pantano, G., Hench, L.L., "Corrosion of Glass", Edit. Books for Industry and the Glass Industry, N.Y. 1979
64. Duffy, J.I., "Refractory Materials", Noyes Data Corporation, USA, 1980, p. 180-181
65. Thomas, E.A., Patel, D.G., Brandt, W.F., "Bonded AZS Refractories for Glass Processing", Journal of the Canadian Ceramic Society, 53, 51-54 (1984)
66. Wen-Yi Lin, op. cit., p.101
67. Osendi, M.I., op. cit., p. 1026-1028
68. Zhong, W.B., Sun, G.C. Zhong, X.C., "The Effect of Bauxite Substitution on High Temperature Strength Properties of Zirconia-Corundum-Mullite Material", UNITECR'93, Brasil, p. 643-651
69. Loesel, R.E., "Practical Data for Electric Melting", Books for industry and the glass industry magazine, 1976, p. 120-125
70. Tribollet, J.C., Lagneaux, H., Gagniard, P., Zanol, A., "Stresses in AZS Fused Cast Blocks During Heat-up", Glass, p. 251-252, July (1995)
71. Endo, S., Hamaoka, K., Ito, A., "Zirconia Fused Cast Refractories", GLASS, 109-113, marzo (1990)
72. Knizek, I., op. cit., No.3, p. 6
73. Norma ASTM C622-84: Standard test method for corrosion resistance of refractories to molten glass using the basin furnace.
74. Norma ASTM C622-68: Standard method of simulated service test for corrosion resistance of refractories to molten glass.

75. Duvierrie, G., Zanolí, A., Nelson, M., "Fused Cast AZS Adapted for Superstructure Applications in Today's Glass Furnaces", Ceram. Eng. Sci. Proc., 16 [2], 84-95 (1995)
76. Lang, K., "High-Duty Silica Refractories for Glass Melting Furnaces", GLASS, p. 254, July (1995)
77. Miranzo, P., Pena, P., Moya, J.S., De Aza, S., "Multicomponent Toughened Ceramic Materials Obtained by Reaction Sintering. Part 1. System ZrO₂-Al₂O₃-SiO₂-MgO", J. Mat. Sci., 20, 2702-2710 (1985)
78. Miranzo, P., Pena, P., Moya, J.S., De Aza, S., "Multicomponent Toughened Ceramic Materials Obtained by Reaction Sintering. Part 2. System ZrO₂-Al₂O₃-SiO₂-MgO", J. Mat. Sci., 20, 2702-2710 (1985)
79. Melo, M.F., Pena, P., Moya, J.S., De Aza, S., "Multicomponent Toughened Ceramic Materials Obtained by Reaction Sintering. Part 3. System ZrO₂-Al₂O₃-SiO₂-MgO", J. Mat. Sci., 20, 2712-2716 (1985)
80. Fernández, J.M., "El vidrio: Constitución, fabricación, propiedades", CSIC, 1991.
81. Skoog, D.A., West, D.M., "Análisis instrumental", Ed. Interamericana, México, 1983, p. 349-359
82. Chesters, J.H., op. cit., p. 68-69
83. Ibid., p. 107-108
84. Brown, A.J., Bultitude, J., et. Al., "Raw materials. Powder Production and Synthesis", ASM Engineered materials handbook, vol. 4, p. 49 (1991)
85. Guy, A.G., op. cit., p. 43, 94
86. Chesters, J.H., op. cit., p. 131-143
87. Goldstein, J.I., Newbury, D.E., et. Al., "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis", Plenum Press, 1992
88. German, R.M., "Sintering Theory and Practice", John Wiley-Sons, Inc., USA, 1996
89. Johnson, L., "Sintering Processes: Solid State Sintering Models", Mat. Science Research, Plenum Press, N.Y., 1980, p. 97-99

90. Uskokovic, D., Petrovic, V., Ristic, M.M., "Sintering Processes: Interdependence of The Porosity, Grain Size and Pore Size During Intermediate Stage of Sintering", Mat. Science Research, Plenum Press, N.Y., 1980, p. 471-476
91. Johnson, L., op. cit., p. 102-104
92. Mackenzie, R.C., "Differential Thermal Analysis", Academic Press, 1, 1970
93. Guy, A.G., op. cit., p. 40-41
94. Guy, A.G., op. cit., p. 320-321
95. Chesters, J.H., op. cit., p. 108
96. Ibid., p. 108
97. German, R., "Fundamentals of Particle Packing Theory", University Park, PA
98. Brown, A.J., op. cit., p.229-230
99. Storms, E.K., "The Refractory Carbides", Academic Press, N.Y., 1967, p. 1-12
100. Boletín técnico: Lanxide Coated Products. Glass.
101. Alper, A.M., "High Temperature Oxides. Magnesia, Lime and Chrome Refractories", Academic Press, 1970, p. 78
102. Hesse, H., Schmalstieg, H., "Experiences with Ceramically Bonded Materials in Forehearts", Glass, p. 97-101, march 1990
103. Wolfgang Trier, "Glasschmelzofen, Konstruktion und Betriebsverhalten", Springer-Veilag, Berlin (1984)
104. Chesters, J.H., op. cit., p. 363
105. Knizek, I., op. cit., No. 3, p. 3-5
106. Norma ASTM C874-77: Prueba estática
107. Norma ASTM C92: Determinación de la distribución granulométrica
108. Norma ASTM C20: Determinación de porosidad aparente, gravedad específica aparente y densidad
109. Norma ASTM C133-81: Determinación de resistencia a la compresión
110. Guy, A.G., op. cit., p.93-94

111. Chesters, J.H., op. cit., p. 363-369
112. Sueyoshi, S.S., Contreras, C.A., "Fine Pure Mullite Powder by Homogeneous Precipitation", Journal of the European Ceramic Society, 18, 1145-1152 (1998)
113. Guy, A.G., op. cit., p. 102
114. A Synthetic Mullite Refractory for Aggressive Furnace Conditions. American Ceramic Society Bulletin, 72 [7], 40-42, July 1993
115. Uskokovic, D., op. cit., p. 472
116. ASM Handbook: Applications for traditional ceramics, p.896
117. ASM Handbook: Ceramic powders and processing, p.46
118. Chesters, J.H., op. cit., p. 250-252
119. Brophy, J.H., op. cit., p. 130-133
120. German, R., "Fundamentals of Particle Packing Theory", University Park, PA
121. Chesters, J.H., op. cit., p. 70
122. Brophy, J.H., op. cit., p. 133-136
123. Refractory Technology, op. cit., p. 186-187
124. Konstowics, K.J., "Study of Porosity in Corroded Refractories", J. Am. Ceram. Soc., 76 [5], 1169-76 (1993)
125. Duvierre, G., Copet, B., Nelson, M.A., "Use of Fused - cast AZS Products and Their Monolithic Derivatives in Applications for The Ceramic Industry", Corrosion of materials by molten glass. Ceramics Transactions, Vol. 78, p. 105-129
126. Duvierre, G., Boussant-Roux, Y., Nelson, M., "Fused Zirconia or Fused AZS: Which is The Best Choice?", Ceram. Eng. Sci. Proc., 20 [1], 65-80 (1999)

LISTA DE TABLAS

Tabla	Descripción	Pág.
1	Desgaste de los refractarios utilizados en checkers	16
2	Resultados obtenidos de las pruebas de desgaste	19
3	Características generales de las materias primas	29
4	Porcentaje de cada materia prima para la preparación de las formulaciones AZS	48
5	Formulaciones AZS modificadas	50
6	Formulaciones AZS preparadas con ZrO ₂ de 98% de pureza	50
7	Formulaciones AZS seleccionadas para la preparación de cilindros	51
8	Distribución granulométrica utilizada para la fabricación de cilindros	52
9	Formulaciones AZS seleccionadas para la preparación de cilindros	52
10	Fases encontradas por DRX en las formulaciones AZS sinterizadas a 1450°C	60
11	Propiedades físicas de los cilindros fabricados	93
12	Propiedades físicas del AZS comercial	105
13	Distribución granulométrica de las dos formulaciones obtenidas	106
14	Propiedades físicas de las formulaciones sinterizadas	107
15	Resultados de la inspección visual después de la prueba estática	107

LISTA DE FIGURAS

Figura	Descripción	Pág.
1	Proceso de fabricación de productos refractarios	7
2	Penetración de agentes corrosivos dependiendo del tipo de microestructura.	13
3	Esquema de desintegración en estructuras liga zircón	19
4	Difracción de rayos-X de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	30
5	Difracción de rayos-X de zirconia de 99.9% de pureza	31
6	Difracción de rayos-X de zirconia de 98% de pureza	31
7	Difracción de rayos-X de arena sílica	32
8	Difracción de rayos-X de sílica fume	33
9	Difracción de rayos-X de carburo de silicio	34
10	Difracción de rayos-X de carburo de titanio	34
11	Difracción de rayos-X de óxido de magnesio	35
12	Microestructura de la alúmina en donde se observan los cristales romboédricos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	37
13	Microscopía electrónica de barrido de ZrO_2	37
14	Microscopía electrónica de barrido de arena sílica	38
15	Microestructura de sílica fume	39
16	Microestructura característica de carburo de silicio	39
17	Microscopía electrónica de barrido de TiC	40
18	Microestructura característica de MgO	40
19	Ánálisis térmico diferencial de $\alpha\text{- Al}_2\text{O}_3$	42
20	DTA de ZrO_2 de 98% de pureza	43
21	DTA de arena sílica	44
22	Ánálisis térmico diferencial de sílica fume	44
23	DTA de SiC	45

24	Análisis térmico diferencial de TiC	46
25	DTA de óxido de magnesio de 99% de pureza	47
26	Pastillas de las formulaciones AZS y AZS con adiciones de TiC, SiC o MgO	48
27	Cilindros fabricados con las formulaciones de la tabla 7	51
28	Corte del ladrillo después de la prueba estática	56
29	Difracción de rayos X de la formulación 1	61
30	Difracción de rayos X de la formulación 2	61
31	Difracción de rayos X de la formulación 3	61
32	Difracción de rayos X de la formulación 4	62
33	Difracción de rayos X de la formulación 5	62
34	Difracción de rayos X de la formulación 6	62
35	Difracción de rayos X de la formulación 7	63
36	Espectro de rayos-X de las partículas obscuras correspondientes a Al ₂ O ₃	64
37	Análisis químico de la fase oscura detectada, Al-Zr-Si	64
38	Análisis químico de la fase clara, Si-Zr-Al	65
39	Composición 1: 43-37-20 sinterizada a 1450°C durante 48 horas, los granos oscuros grandes son de SiO ₂ mientras que, los pequeños corresponden a Al ₂ O ₃	65
40	Composición 1: 43-37-20 sinterizada a 1450°C durante 48 horas, en este caso la fase oscura es de Al-Zr-Si y la fase clara de Zr-Si ambas en diferentes proporciones	65
41	Análisis químico obtenido para las partículas oscuras de SiO ₂	66
42	Análisis de la fase zircón	66
43	Análisis químico del zircón	66
44	Análisis químico de los granos oscuros de Al ₂ O ₃	67
45	Análisis químico de granos de SiO ₂	68
46	Análisis de granos grises de SiO ₂ -ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	68
47	Análisis químico de la fase clara correspondiente a	68

	Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂	
48	Composición 2: 37-20-43 sinterizada a 1450°C durante 18 horas, en la matriz se observan granos con zonas claras de Al-Si-Zr	69
49	Composición 2: 37-20-43 sinterizada a 1450°C durante 48 horas, se presenta la microestructura general	69
50	Composición 3: 43-20-37 sinterizada a 1450°C durante 18 horas, se observan granos oscuros de SiO ₂ y algunos claros de ZrO ₂	70
51	Imagen general de la composición 3 (43-20-37) sinterizada a 1450°C durante 48 horas	71
52	Ánálisis por EDS de la fase clara observada en las muestras	71
53	Composición 4: 20-37-43 sinterizada a 1450°C durante 18 horas, en donde los granos oscuros corresponden a SiO ₂ y la fase clara tiene una composición de Zr-Si-Al	72
54	Composición 4: 20-37-43 sinterizada a 1450°C durante 48 horas	72
55	Ánálisis de las fases claras de ZrO ₂ -SiO ₂	72
56	Ánálisis de los granos claros (ZrO ₂ -SiO ₂ -Al ₂ O ₃)	73
57	Formulación 5: 39-33-18-10 sinterizada a 1450°C durante 48 horas	74
58	Formulación 5: 39-33-18-10 sinterizada a 1450°C durante 48 horas	74
59	Ánálisis de la fase rica en ZrO ₂ -SiO ₂ -Al ₂ O ₃	74
60	Formulación 6: 39-33-18-10 sinterizada a 1450°C durante 18 horas	75
61	Formulación 6: 39-33-18-10 sinterizada a 1450°C durante 48 horas	75
62	Ánálisis de la fase con bajo contenido de titanio	76

63	Análisis de las fases claras detectadas en la muestra	76
64	Formulación 7: 39-33-18-10 sinterizada a 1450°C durante 18 horas	77
65	Formulación 7: 39-33-18-10 sinterizada a 1450°C durante 24 horas	77
66	Análisis de la fase obscura de Al ₂ O ₃ -MgO-SiO ₂	77
67	Análisis de la fracción fina constituida por SiO ₂ -ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO	78
68	Formulación 1 (43-37-20) sinterizada a 1450°C durante 18 horas (P=13350N): DRX con y sin adición de methocel o arcilla	80
69	Formulación 1 (43-37-20) sinterizada a 1450°C durante 18 horas: DRX sin adición de ligantes, variando la carga de prensado de 13350 a 44500 N	80
70	Formulación 1 (43-37-20) sinterizada a 1450°C durante 24 horas (P=13350 N): DRX con y sin adición de methocel o arcilla, utilizando sílica fume	81
71	Formulación 1 (43-37-20) sinterizada a 1450°C durante 24 horas (P=44500 N): DRX con y sin adición de methocel o arcilla utilizando sílica fume	82
72	Etapas que se llevan a cabo durante el proceso de sinterización	83
73	Microestructura observada con el uso de methocel como ligante en la formulación 1 (43-37-20) sinterizada durante 18 horas	84
74	Análisis de la fase detectada entre los granos de Al ₂ O ₃ y SiO ₂	84
75	Microestructura de la formulación 1 (43-37-20) sinterizada durante 18 horas a 1450°C y prensada aplicando una carga de 13350 N	85

76	Microestructura de la formulación 1 (43-37-20) prensada aplicando una carga de 44500 N y sinterizada durante 18 horas a 1450°C	85
77	Microestructura de la formulación 1 (43-37-20) fabricada con sílica fume y sinterizada durante 18 horas a 1450°C	86
78	Microestructura de la formulación 1 (43-37-20) fabricada con sílica fume y sinterizada durante 18 horas a 1450°C	87
79	Difragtograma de la formulación 1 (AZS: 43-37-20) sinterizada a 1450°C durante 18 horas	88
80	Difragtograma de la formulación 2 (AZS: 43-20-37) sinterizada a 1450°C durante 18 horas	89
81	Difragtograma de la formulación 3 (AZS-SiC: 39-33-18-10) sinterizada a 1450°C durante 18 horas	89
82	Difragtograma de la formulación 4 (AZS-SiC: 39-18-33-10) sinterizada a 1450°C durante 18 horas	89
83	DTA formulación 1 (AZS:43-37-20) sinterizada a 1450°C durante 18 horas	90
84	DTA formulación 2 (AZS:43-20-37) sinterizada a 1450°C durante 18 horas	91
85	DTA formulación 3 (AZS-SiC:39-33-18-10) sinterizada a 1450°C durante 18 horas	91
86	DTA formulación 4 (AZS-SiC:39-18-33-10) sinterizada a 1450°C durante 18 horas	91
87	Interfase vidrio-refractario	95
88	Se observan granos oscuros de Al ₂ O ₃ , regiones claras de ZrO ₂ -SiO ₂ y fases grises de Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -ZrO ₂ con Na y Ca	95
89	Ánálisis de la fase clara de zircón	95
90	Ánálisis de las fases atacadas con los álcalis del vidrio	96
91	Se observan tres tipos de fases: obscura de SiO ₂ , gris	97

	de circón y clara de composición Al-Zr-Si con Na y Ca	
92	Se observa la microestructura de algunos granos de sílice	97
93	Análisis de la fase clara de zircón	98
94	Análisis de las fases atacadas por los álcalis del vidrio	98
95	Microestructura general en donde se observan las fases presentes en la muestra	99
96	Se observa el daño microestructural ocasionado por la penetración de los álcalis del vidrio	99
97	Composición química de la matriz	100
98	DRX del producto comercial	101
99	Análisis químico de los granos de alúmina	101
100	Se observa la microestructura de la muestra general	102
101	Se observan algunas agujas de mullita entre la fase obscura	102
102	DTA del producto comercial	103
103	Interfase vidrio-refractario	103
104	Imagen general de la muestra penetrada por los álcalis del vidrio	104
105	Análisis químico del vidrio	104
106	Análisis de la matriz	104
107	Formulación 1 (43-37-20) después de la prueba estática	108
108	Formulación 2 (43-20-37) después de la prueba estática	108
109	Cara caliente de la formulación 1, en donde se observan las grietas originadas por la penetración de vidrio	109
110	Se observan granos oscuros de alúmina o sílice, granos claros de zirconia y una fase clara de zircón	109
111	Análisis químico obtenido al inicio de la cara caliente	110
112	Análisis de la fase de zircón	110
113	En la cara fría el cilindro se observan granos de alúmina, zirconia y sílice sin alteración	111

114	Microestructura general de la cara fría de la muestra	111
115	Análisis de muestra general	111
116	Se observa la microestructura general de la muestra	112
117	Análisis de cara caliente en donde se detectan Na y Ca provenientes del vidrio	112
118	En la cara caliente se observan granos de alúmina y sílice (oscuros) y granos claros de zirconia	113
119	Análisis de la matriz	113
120	Análisis de muestra general	113
121	Se observan granos oscuros de sílice o alúmina y granos claros de zirconia	114
122	Microestructura de la muestra general	114

RESUMEN AUTOBIOGRAFICO

Ana Maria Guzmán Hernández

Candidata para el Grado de Doctor en Ingeniería de Materiales

Tesis: Sinterización de Materiales Refractarios base Alúmina-Zirconia-Silice.

La M.C. Ana María Guzmán Hernández nació en la ciudad de México, Distrito Federal el 19 de febrero de 1963. Es hija del Sr. Adolfo Guzmán Beltrán y la Sra. Sofía Hernández de Guzmán. Cursó la licenciatura en la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México donde obtuvo el título de Químico en enero de 1989.

Ingresó al Departamento de Ciencia de Materiales de la Escuela Superior de Física y Matemáticas del Instituto Politécnico Nacional donde obtuvo el título de Maestra en Ciencias con Especialidad en Ciencia de los Materiales en agosto de 1993.

En marzo de 1991 pasó a formar parte de la empresa Refractarios Mexicanos, S.A. de C.V. en el Departamento de Investigación y Desarrollo.

Posteriormente, en agosto de 1995 ingresó en la empresa Quimiproductos, S.A. de C.V. en donde se desempeñó como investigador químico.

