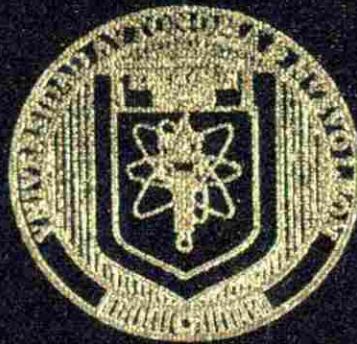


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

**FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA
Y ELECTRICA**

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**OPTIMIZACION DE LA FORMULACION
AZS 43 20 37**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE MAESTRO
EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA MECANICA
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES.**

PRESENTA

FABIOLA DAVILA DEL TORO

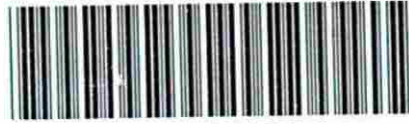
SAN NICOLAS DE LOS GARZA, N. L. AGOSTO DE 2003

TM
25853
.M2
PINE
2003
.D3

OPTIMIZACION DE LA FORMULACION

AZS 43 20 37

F. D. T.



1020149031



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

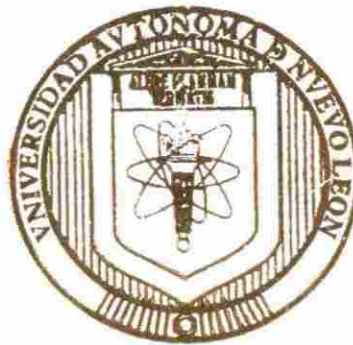
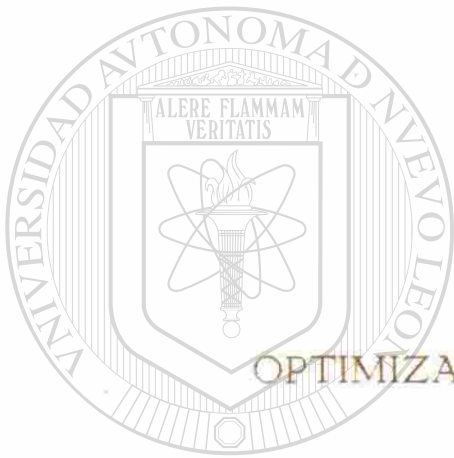


DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA
Y ELECTRICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO



OPTIMIZACION DE LA FORMULACION
AZS 43 20 37

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

TESIS

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE MAESTRO
EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA MECANICA
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES.

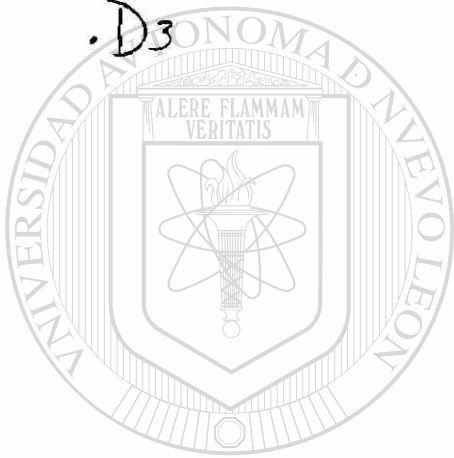
PRESENTA

FABIOLA DAVILA DEL TORO

SAN NICOLAS DE LOS GARZA, N. L. AGOSTO DE 2003

283 281

TH
Z 5853
.H2
FIC1E
2003
.D3



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

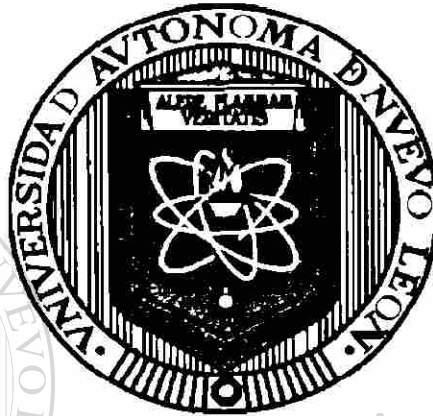


FONDO
TESIS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y
ELÉCTRICA**

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



OPTIMIZACIÓN DE LA FORMULACIÓN AZS 43 20 37

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE MAESTRO EN
CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA CON
ESPECIALIDAD EN MATERIALES.**

**PRESENTA
FABIOLA DÁVILA DEL TORO**

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, N.L.

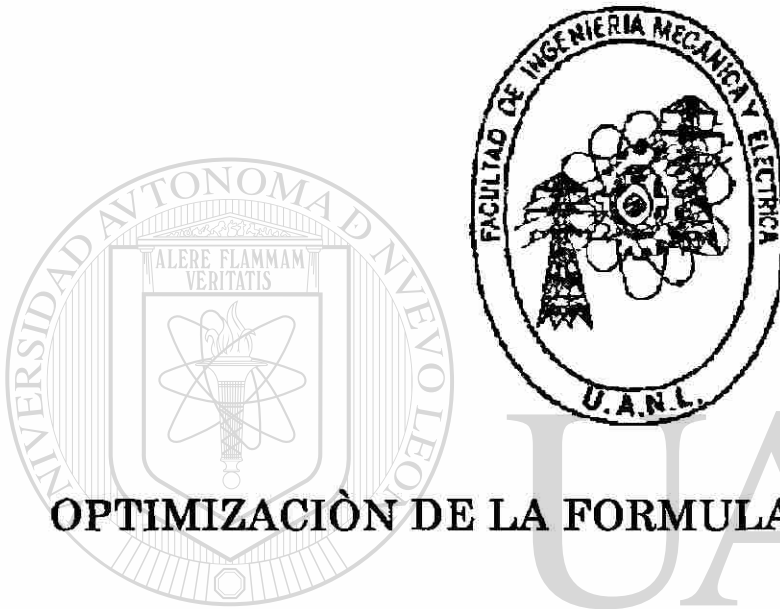
AGOSTO 2003



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y
ELÉCTRICA**

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



OPTIMIZACIÓN DE LA FORMULACIÓN AZS 43 20 37

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE MAESTRO EN
CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA CON
ESPECIALIDAD EN MATERIALES.**

**PRESENTA
FABIOLA DÁVILA DEL TORO**

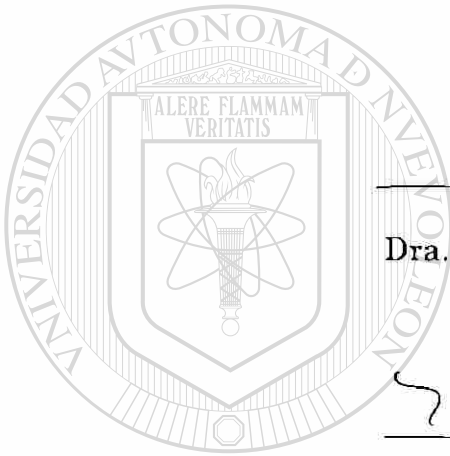
SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, N.L.

AGOSTO 2003

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERIA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis "Optimización de la Formulación AZS 43 20 37" realizada por la Ing. Fabiola Iliana Dávila del Toro sea aceptada como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con especialidad en Materiales.

El Comité de Tesis



Asesora
Dra. Patricia Rodríguez López

Coasesora
Dra. María Idalia del Consuelo Gómez de la Fuente

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Coasesora
Dra. Martha Patricia Guerrero Mata

Co. Bo.
Dr. Gpe. Alan Castillo Rodríguez
División de Estudios de Postgrado

San Nicolás de los Garza; Nuevo León, Agosto del 2003.

INDICE

DEDICATORIA

AGRADECIMIENTOS

PROLOGO

CAPITULO I: INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS 3

HIPÓTESIS 3

CAPITULO II: ANTECEDENTES

2.1 Aspectos generales de los refractarios 4

2.1.1 Introducción 4

2.1.2 Definición 4

2.1.3 Clasificación 5

2.2 Proceso de manufactura 7

2.2.1 Materias primas 8

2.2.1.1 Características de las materias primas 8

2.2.2 Técnicas de conformado 15

2.2.3 Tratamientos térmicos 17

2.2.3.1 Sinterización 17

2.2.3.2 Fusión 19

2.3 Propiedades de los refractarios 20

2.4 Hornos para fusión de vidrio 22

2.4.1 Historia 22

2.4.2 Instalación 23

2.4.3 Fabricación del vidrio 24

2.5 Aspectos para la adecuada selección refractaria en la industria del vidrio	26
2.6 Objetivos del revestimiento refractario	26
2.7 Condiciones a las que está sometidos lo refractarios en las distintas zonas del horno	27
2.8 Factores que determinan el desgaste refractario en el horno	29
2.9 Interacción líquido-refractario	30
2.10 Pruebas no destructivas para refractarios AZS	32
2.11 Estudios Post-Mortem	32

CAPITULO III: DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Caracterización de las materias primas	34
3.1.1 Análisis químicos	35
3.1.2 Difracción de rayos X (DXR)	36
3.1.3 Análisis térmico diferencial (ATD)	36
3.1.4 Análisis térmico gravimétrico (ATG)	37
3.1.5 Microscopia electrónica de barrido (MEB)	37
3.2 Preparación de la formulación AZS 43-20-37	38
3.2.1 Formulaciones AZS y AZS _z sinterizadas a 1500 y 1600°C	39
3.3 Determinación de densidad	40
3.4 Prueba de ataque por vidrio fundido	41

CAPITULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1 Análisis de materias primas utilizadas (Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , SiO ₂ , ZrSiO ₄)	42
4.1.1 Análisis químico	42
4.1.2 Difracción de rayos X (DRX)	43
4.1.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB)	44
4.1.4 Análisis térmico (ATD/ATG)	45

4.2 Análisis de difracción de rayos X de composiciones sinterizadas	58
4.3 Análisis por microscopía electrónica de barrido	64
4.4 Determinación de densidad	82
4.5 Análisis de pruebas de deterioro por vidrio fundido mediante SEM	83
CAPITULO V: CONCLUSIONES	100
CAPITULO VI: RECOMENDACIONES	101

BIBLIOGRAFÍA

ANEXOS

ANEXO A Análisis químico de la alúmina

ANEXO B Análisis químico de la zirconia

ANEXO C Análisis químico de la sílice

ANEXO D Análisis químico del zircón

ANEXO E Análisis químico del vidrio

ÍNDICE DE TABLAS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

ÍNDICE DE FIGURAS

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



DEDICATORIA

A Dios... primeramente, por haberme permitido terminar con un ciclo más en mi vida.

A mis padres y mi hermana ...por apoyarme y estar siempre conmigo.

A Nutsi.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Solo conseguirás llegar al final de tu camino si obedeces tu ritmo personal. Puede que tardes más que otros o tengas que avanzar solo, pero es necesario respetar tu propio ritmo.

Cuando percibas esto, quizá lo apliques a todo lo que tienes que hacer en la vida.

AGRADECIMIENTOS

A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la UANL y al Programa Doctoral en Ingeniería de Materiales.

A CDO VISEYT ya que sin su apoyo no hubiera podido realizar estos estudios.

A la Dra. Patricia Rodríguez López, ya que sin ella este trabajo no hubiera llegado a mis manos.

A la Dra. Martha Guerrero por su interés mostrado en la terminación de esta tesis.

A la Dra. Idalia Gómez por sus sugerencias y sus ánimos para la culminación de este trabajo.

A la Mc. Claudia López, primeramente por su amistad y su gran ayuda en el Laboratorio.

Mis sinceros agradecimientos al Dr. Alberto Pérez y al Dr. Rafael Colás por su apoyo durante mi estancia en el D I M A T y por ayudar a la realización de esta tesis.

A todos mis compañeros por haber hecho mi estancia agradable en el D I M A T, y gracias.. Marsella porque aparte de una compañera encontré a una amiga.

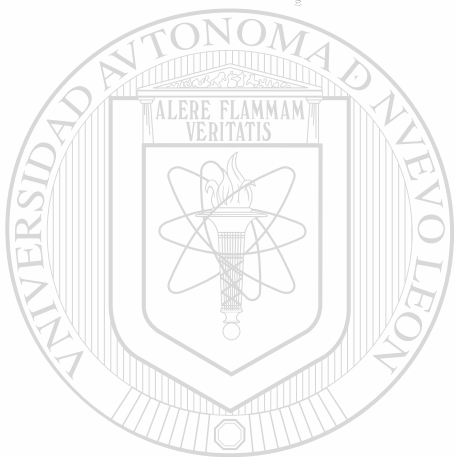
A todos los Doctores que conforman el Programa Doctoral en Ingeniería de Materiales.

A C F I E M A T

Al Tecnológico de Saltillo, en especial al Dr. Eduardo Valdés Covarrubias, así como al Ing. Pablo Córdova, por las facilidades otorgadas para el uso de sus instalaciones.

A mi familia que siempre me apoyo para la realización de esta etapa especialmente a mi padre y a mi madre.

A toda aquella persona que estuvo involucrada directa o indirectamente en la realización de este proyecto.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

PROLOGO

El trabajo que a continuación usted va a leer es un trabajo que promete en un tiempo no muy lejano, un avance científico dentro de la industria del vidrio, puesto que se presentan graves problemas en sus hornos debido al deterioro paulatino que sufren los ladrillos refractarios.

En esta tesis se presenta la posibilidad de mejorar el comportamiento de los refractarios AZS cuando conforman hornos y, que son los responsables de mantener al vidrio en estado fundido.

La formulación AZS 43 20 37 sinterizada en el laboratorio puede ser la punta para poder fabricar ladrillos refractarios con un tiempo de permanencia más prolongado durante la fabricación del vidrio, pero para llegar a esto es necesario estudiar de forma sistemática estos cerámicos (A-Z-S) para comprender mejor su comportamiento cuando se encuentran en contacto con el vidrio.

Cabe hacer mención que el trabajo desarrollado durante esta tesis, fue un trabajo arduo y tenaz y, los resultados obtenidos en el mismo, son un reflejo de la capacidad científica y de responsabilidad de mi estudiante.

Patricia Rodríguez López

Ciudad Universitaria

Agosto 2003

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

Durante los últimos 50 años la industria del vidrio ha tenido cambios significativos respecto a la tecnología de fabricación del mismo, así como en el rendimiento de sus hornos.

Los diferentes refractarios producidos en el sistema Alúmina-Zirconia-Sílice, (AZS), con porcentajes variables en estos componentes, son probablemente los más utilizados en esta industria, para estar en contacto con el vidrio fundido, como en el revestimiento en la estructura del horno.

Los materiales refractarios son utilizados para altas temperaturas en hogares, áreas de combustión, zonas de refinación y checkers.

Mientras los refractarios son expuestos a altas temperaturas, los efectos de otras condiciones del ambiente juegan un papel significativo en la actuación de éstos en servicio, entre los cuales se incluyen: tensión mecánica, ciclo térmico, corrosión por gases calientes y material fundido; por ello, deben poseer una alta resistencia mecánica en caliente, variar muy poco en cuanto a su volumen para resistir esfuerzos y evitar la formación de grietas, también es importante que no reaccionen con los productos que deben estar en contacto con ellos.

Se ha encontrado que la vida útil de estos refractarios es muy corta, debido a que se van deteriorando al estar en contacto con el material fundido y bajo condiciones extremas, ocasionando el cambio periódico del refractario¹, considerando principalmente que el costo de la zirconia es alto, se optó por desarrollar nuevas alternativas.

El trabajo que da origen a esta investigación se enfocó a la sinterización de una serie de formulaciones refractarias AZS², mediante un estudio metodológico de variaciones del contenido estequiométrico en zirconia, de lo cual resultó la obtención de una formulación AZS 43-20-37 presentando una buena resistencia a la corrosión contra vidrio.

Por lo que el presente trabajo tiene como objetivo principal mejorar la formulación AZS 43-20-37, mediante el estudio del tamaño de partícula, temperaturas y tiempo de sinterización, así como el uso de zircón como materia prima alterna.

Los nuevos materiales obtenidos podrían ser usados principalmente en la industria del vidrio.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

HIPÓTESIS

Se plantea que un material refractario Alúmina-Zirconia-Sílice (AZS) con bajo contenido en zirconia (20%) puede presentar un mejor comportamiento en comparación con los refractarios AZS con contenidos en zirconia de 35-45% existentes en el mercado.

OBJETIVOS

1. Encontrar las condiciones adecuadas de reacción (tiempo y temperatura) para obtener las fases refractarias como mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) y zircón ($\text{ZrO}_2\cdot\text{SiO}_2$) del sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$, utilizando un bajo contenido de zirconia a comparación con el AZS comercial.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

2. Determinar la factibilidad de mejorar las características de la formulación AZS 43-20-37 mediante la sustitución de zirconia por zircón.
3. Evaluación de la formulación refractaria obtenida en el presente trabajo mediante una prueba de deterioro por ataque de vidrio fundido.

CAPÍTULO II

ANTECEDENTES

2.1 ASPECTOS GENERALES DE LOS REFRACTARIOS.

2.1.1 Introducción

Los refractarios modernos son el resultado de más de cien años de desarrollo en la fabricación y aplicación de los mismos, muchos procesos actuales se han podido llevar a cabo gracias al descubrimiento de nuevos materiales.

En los últimos años tanto como fabricantes, instituciones gubernamentales y privadas han invertido grandes cantidades de recursos económicos, físicos y humanos con el fin de incrementar la producción y aplicación de materiales refractarios, como resultado de esto existen en la actualidad en el mundo, refractarios que satisfacen las necesidades de cualquier industria.

2.1.2 Definición

El término refractario, viene del latín refractarius, que significa terco y es a menudo definido como: resistente a elevadas temperaturas. El término refractario en ingeniería cerámica implica un material cerámico usado como

revestimiento dentro de los hornos, para procesamiento de materiales a altas temperaturas como lo son: metales, vidrio y cemento³.

2.1.3 Clasificación de refractarios.

En la actualidad los refractarios se manufacturan a partir de compuestos que, incluyen a los elementos de sílice, aluminio, magnesio, calcio, cromo y zirconio, entre otros.

Debido a su variedad pueden ser clasificados de diferentes maneras, una clasificación muy difundida comercialmente es desde el punto de vista químico, los clasifica como refractarios: ácidos, básicos y neutros, aunque en muchos de los casos no se puede hacer una distinción exacta.

Otra clasificación aceptada es la que hace referencia a la materia prima utilizada en la preparación del refractario⁴.

- **Refractarios de sílice.** Son muy sensibles a los cambios de temperatura y al fabricarlos deben calentarse cuidadosamente para evitar agrietamientos debidos al choque térmico; si se fabrican con arcilla, baja su punto de fusión, pero se logra una mayor resistencia a los choques térmicos.
- **Refractarios aluminosos.** Este tipo de refractarios son clasificados por el contenido de alúmina, por lo general la materia prima suele ser la bauxita, que es la alúmina hidratada, refractarios con porcentajes entre 90-99% son utilizados en hornos de inducción donde se requiere un alto punto de fusión además de estabilidad al contacto con escorias.

- **Refractarios de magnesia.** La materia prima para la fabricación de estos ladrillos, es obtenida principalmente a partir de dolomita ($\text{CaCO}_3\text{MgCO}_3$), caracterizados por su resistencia a las escorias básicas, así como baja vulnerabilidad a los álcalis siendo ampliamente usados en los hornos de la industria del acero.
- **Refractarios de cromo y cromo - magnesia.** Se caracterizan por ser químicamente neutros y por lo tanto resistentes a las escorias ácidas como a las básicas, dependiendo sus propiedades de la cantidad de sus componentes.
- **Refractarios de carbón.** En este grupo se tienen refractarios de carbono y grafito, éstos son utilizados ampliamente en celdas electrolíticas para la obtención de aluminio y para revestimiento inferior de alto horno principalmente, presentan resistencia al choque térmico y son fácilmente trabajables.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

- **Refractarios de zircón y zirconia.** Son los compuestos de zirconio más importantes usados en la industria refractaria, refractarios compuestos de zircón en su totalidad presentan buena resistencia al choque térmico y a ciertos vidrios corrosivos. La zirconia encuentra aplicación refractaria en tanques para fusión de vidrio, en la industria del aluminio y en combinación con la mullita tiene aplicación para las operaciones de fusión de vidrio, así como componente inicial para los refractarios de alúmina-zirconia-sílice⁵.

2.2 PROCESOS DE MANUFACTURA

La mayoría de los óxidos refractarios se derivan de minerales naturales y raramente se encuentran en tamaño, morfología o pureza necesaria para los productos que son manufacturados a partir de los mismos.

La producción de refractarios conformados implica ciertas operaciones físicas y conversiones químicas: molienda y cribado, mezclado, formado y por último sinterizado o fusión (Figura 2.1). Mientras que en la fabricación de piezas refractarias no conformadas, los procesos se reducen a las dos primeras fases: molienda, cribado y finalmente un mezclado.

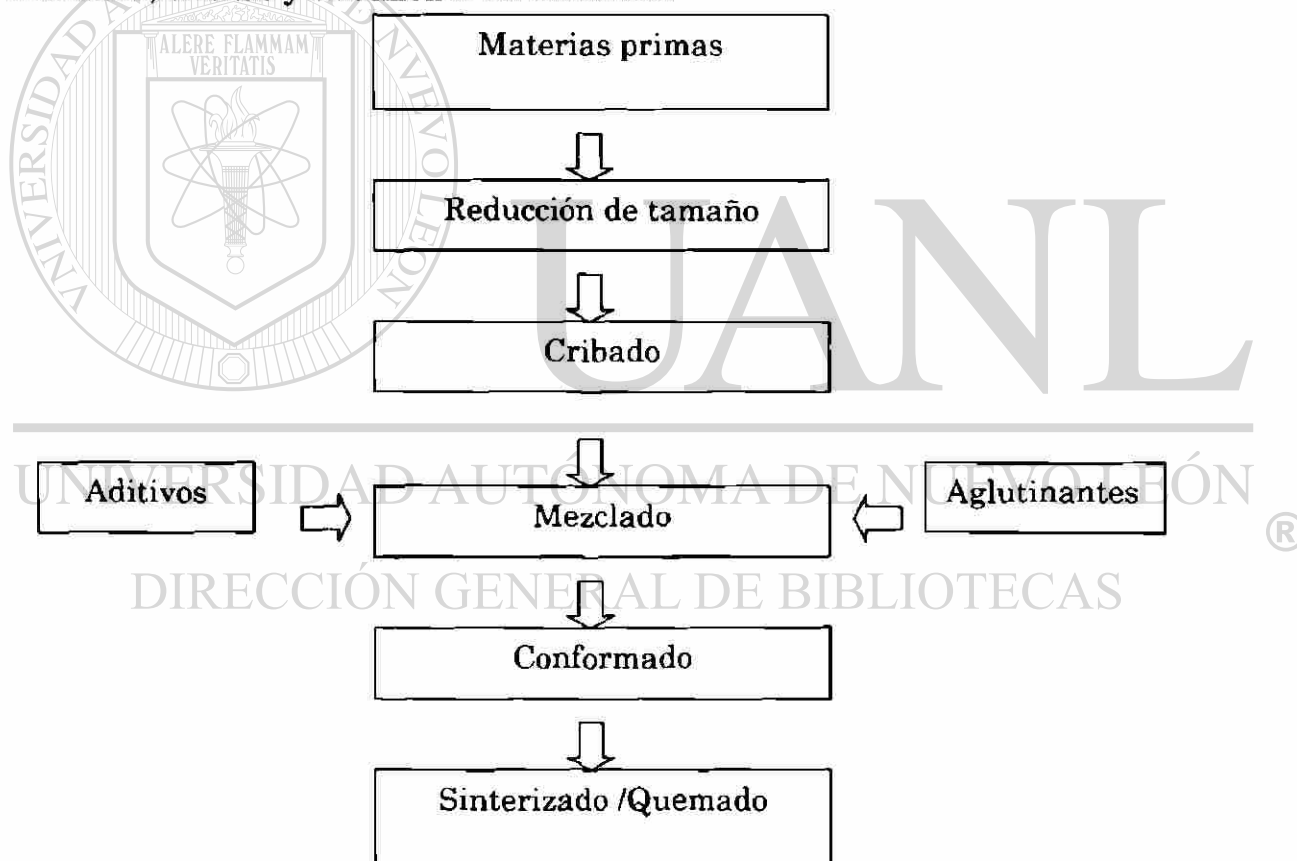


Figura 2.1 Diagrama del proceso de manufactura de ladrillos refractarios.

2.2.1 Materias Primas.

La mayoría de los productos refractarios están fabricados por aglomeración de partículas. Las materias primas para estos productos varían, dependiendo de las propiedades requeridas por la pieza. Las partículas y otros constituyentes tales como aglutinantes y lubricantes pueden ser mezclados en seco o húmedo, y para los productos cerámicos que no necesitan tener propiedades especiales, tales como ladrillos comunes u otros productos, la mezcla de los ingredientes con agua es una práctica común.

2.2.1.1 Características de las materias primas.

Los tres óxidos químicamente resistentes al vidrio fundido son zirconia, alúmina y sílice en el orden de su resistencia, mediante la combinación de estos tres óxidos en un estado denso, se logra una resistencia máxima al ataque por materiales fundidos⁶.

Para este trabajo se decidió utilizar como materias primas: alúmina, zirconia, sílice y adicionalmente zircón. A continuación se describirán brevemente algunas de sus características más importantes.

Óxido de aluminio (Al_2O_3).

Normalmente conocido como alúmina, es una de las materias primas de mayor importancia en el área de la cerámica tanto tradicional como avanzada.

El óxido de aluminio existe en varias fases, α , χ , η , δ , κ , θ , γ , ρ ; éstas se presentan durante el tratamiento térmico del hidróxido de aluminio, siendo la α -alúmina la forma termodinámicamente más estable.

La α - Al_2O_3 o corindón (Figura 2.2) posee alta dureza, buena resistencia mecánica, baja conductividad eléctrica, temperatura de fusión alrededor de 2050°C , además de ser inerte al ataque químico aún a elevadas temperaturas. Una transformación de la fase gama alúmina a alfa alúmina es muy importante en un proceso de fabricación de cuerpos cerámicos densos, pues esta transformación envuelve la conversión de una estructura cúbica (menos estable) a una estructura hexagonal o romboédrica (estable)⁷.

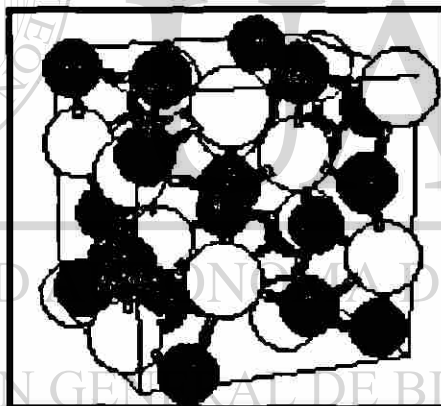


Figura 2.2 Celda unitaria del corindón.

Óxido de zirconio (ZrO_2).

El elemento zirconio se encuentra en la naturaleza en forma de óxido y como silicato. El óxido de zirconio o zirconia, se encuentra como mineral natural conocido como badeleyita. La badeleyita (Figura 2.3), es originalmente encontrada en Brasil, conteniendo generalmente contaminantes tales como óxidos de hafnio, sílice, hierro y titanio.

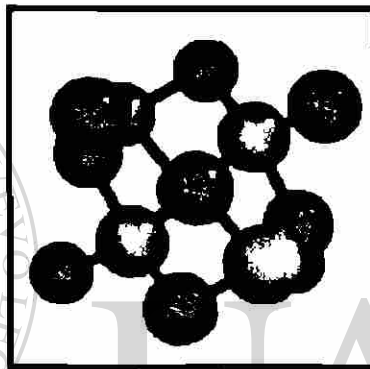


Figura 2.3 Celda unitaria de la zirconia.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

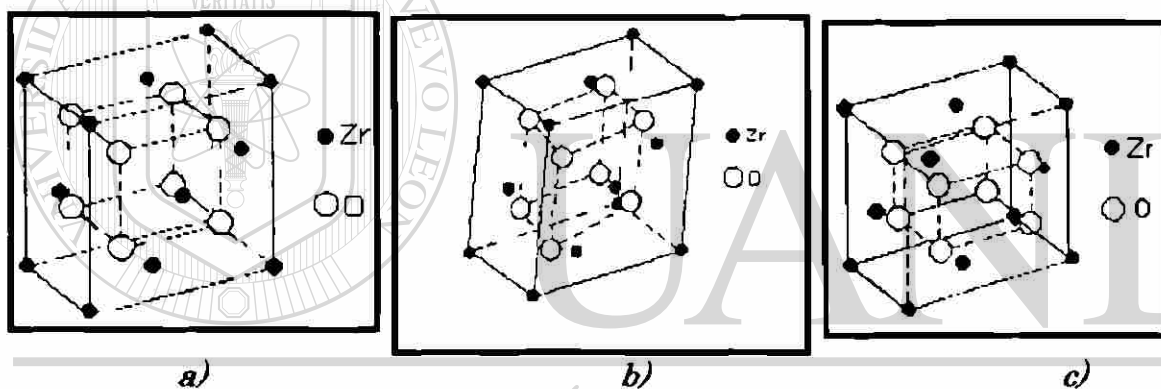
La zirconia es uno de los materiales más importantes hoy en día a nivel industrial y científico debido a su naturaleza refractaria, presentando alto punto de fusión, baja conductividad térmica, alta resistencia mecánica, buena conductividad iónica, resistencia a los álcalis y a la oxidación⁸⁻¹⁰.

Debido a estas propiedades se le utiliza como materia prima en refractarios, en la formulación de pinturas cerámicas, resistencias de hornos eléctricos, aislante térmico, en sensores de oxígeno y como piedra preciosa.

➤ **Polimorfismo de la zirconia.**

La zirconia presenta tres estructuras cristalinas. La fase monoclinica que es estable hasta 1170°C, la fase tetragonal que se presenta de 1170°C - 2300°C y la fase cúbica presente a 2300°C hasta su punto de fusión que es de 2680°C¹¹. En la Figura 2.4 se muestra un esquema de las tres estructuras polimorficas de la zirconia.

El dióxido de zirconio monoclinico por inversión cristalina reversible, se convierte en una variedad tetragonal a 1170°C, este cambio de fase es caracterizado por un aumento de 9% en el volumen ocupado por esta fase.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
Figura 2.4. Estructuras cristalinas de la zirconia: a) monoclinica, b) tetragonal y c) cúbica. DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Un refractario hecho de ZrO_2 pura experimentaría la transformación monoclinica a tetragonal cada vez que la temperatura pasara por 1100°C, tanto al calentarse como al enfriarse.

Durante ese proceso se tienen esfuerzos de presión o tensión, por lo que resultan en pequeñas grietas en la estructura, si los esfuerzos no son compensados por la deformación plástica o elástica de la matriz, la repetida transformación ocasionará severos daños estructurales.

Durante la fusión de la zirconia, la adición de ciertos óxidos como magnesio, calcio, cerio e ytrio permiten que ésta permanezca con estructura cristalina ya sea tetragonal o cúbica, dependiendo de la cantidad de óxido que sea añadido se habla de zirconia parcialmente estabilizada o totalmente estabilizada¹².

Óxido de Silicio (SiO₂).

En la naturaleza la sílice constituye el 60 % de la corteza terrestre, y normalmente se presenta en forma de cuarzo.

La sílice tiene una expansión térmica considerablemente baja, un punto de fusión bastante alto y una buena resistencia a la termofluencia, haciéndolo un buen material refractario. Por ello es usado también para la síntesis de otros productos refractarios, debido al hecho de que la sílice es insoluble en la mayoría de los ácidos, se usa como un material refractario en medios ácidos. La mayoría de sus aplicaciones está en la industria del vidrio, principalmente para la zona superior del tanque de fusión .

➤ Estructuras cristalinas.

La sílice es el principal constituyente de los refractarios silicosos, se puede presentar en formas muy diferentes.

Cada especie cristalina presenta diferentes variedades (Figura 2.5); el cuarzo y la cristobalita presentan dos variedades: α y β y la tridimita tres: α , β_1 y β_2 ¹³ .

Cada una de las especies cristalinas de la sílice tiene una zona principal de estabilidad.

- El cuarzo es estable a temperaturas inferiores a 867°C
- La tridimita es estable de 867 a 1470°C
- La cristobalita es estable de 1470 a 1725°C.

Cada una de las variedades de las tres especies se transforma en las otras variedades de la misma especie, inevitable e instantáneamente y de manera reversible al variar la temperatura, sin que haya la necesidad de ninguna otra acción más que el cambio de temperatura.

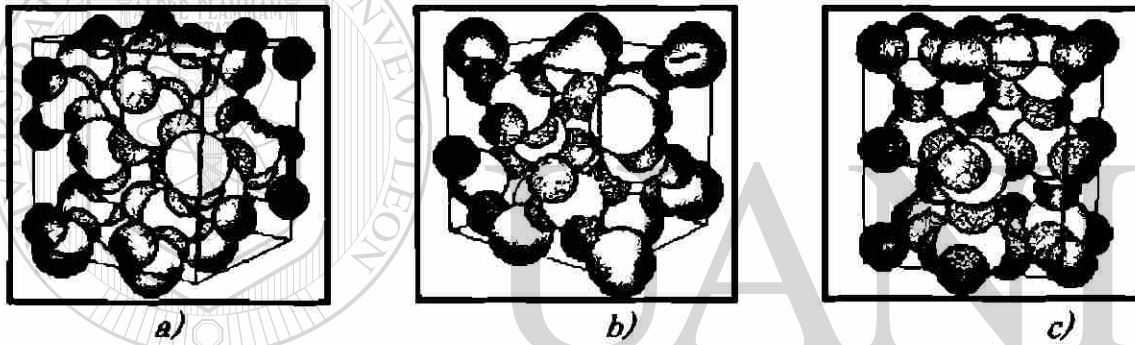


Figura 2.5 Estructuras cristalinas presentadas por la sílice: a) cuarzo, b) tridimita y c) cristobalita.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

En cambio no ocurre lo mismo con las transformaciones de una especie cristalina a otra, son muy lentas y generalmente imposibles de realizarse por efecto de la temperatura.

Silicato de Zirconio ($ZrSiO_4$).

El zircón es el mineral de zirconio mas abundante, existe en toda clase de rocas principalmente en granitos y sienitas.

Cantidades importantes de este material se encuentran en arenas de mar de ciertas playas como Florida, Brasil, India, Sri Lanka, Australia, llamándose zirconitas o arenas de zircón.

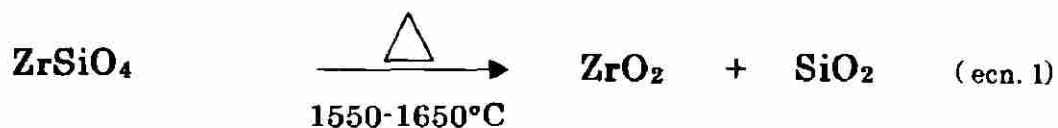
El zircón en los últimos años ha encontrado un amplio intervalo de aplicaciones a altas temperaturas¹⁴ debido a su dureza (7-8 Mohs), resistencia a metales fundidos y escorias ácidas. En relación a la baja expansión térmica y alta conductividad térmica de este material, posee una alta resistencia al choque térmico.

➤ Estructura del zircón.

El zircón cristaliza en un sistema tetragonal con cuatro moléculas por celda unitaria, como se observa en la Figura 2.6, teniendo un punto de fusión en el intervalo de $2340\text{-}2550^\circ\text{C}$ ¹⁵.

Una característica crítica del zircón que determina su comportamiento en servicio es su descomposición o disociación, se ha encontrado en la literatura que puede estar influenciado por el contenido de impurezas¹⁶.

En general, la disociación del zircón puede expresarse mediante la siguiente reacción:



Donde el zircón bajo la influencia del calor en intervalos de temperaturas alrededor de 1500 a 1676°C, se disocia en zirconia (ZrO_2) y en sílice (SiO_2), siendo influenciada ésta, por la cantidad de impurezas.

Sobre los 1676°C la zirconia se presenta como fase tetragonal y bajo esta temperatura toma la forma monoclinica¹⁷.

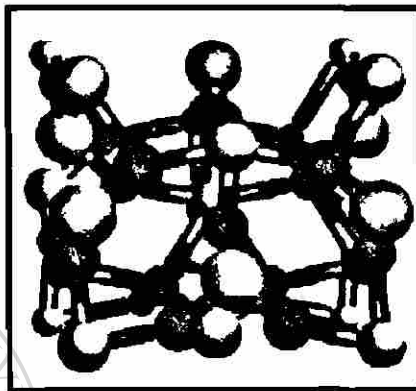


Figura 2.6 Estructura cristalina del zircón.

Los mejores usos del zircón son en refractarios y como arenas de moldeo, el zircón en forma de ladrillos refractarios, es usado en hornos y crisoles para contener metales en estado fundido¹⁸.

El zircón también es usado en la fabricación de diferentes tipos de refractarios base alúmina-zirconia-sílice, para su uso en la industria del vidrio.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

2.2.2 Técnicas de conformado.

Una vez que las materias primas tienen el tamaño deseado y han sido mezcladas, son utilizados métodos de conformado para darles la forma requerida, siendo la mayoría de los refractarios prensados, alimentando primeramente cajas de moldeo sometiéndolos después a altas presiones.

La operación de conformado es un punto de control importante en el proceso de manufactura refractaria.

Muchos tipos de maquinaria son utilizadas para el conformado de refractarios en varias formas y tamaños, los nombres de los procesos de conformado se derivan generalmente de los métodos llevados a cabo. En el pasado los refractarios eran moldeados a mano, hoy en día se utilizan para este fin grandes máquinas, las cuales producen refractarios en grandes cantidades además de aumentar su calidad de formado.

Los productos cerámicos fabricados por aglomeración de partículas pueden ser conformados mediante varias técnicas en condiciones secas, plásticas o líquidas. Los procesos de conformado en frío son predominantes en la industria cerámica, pero los procesos de conformado en caliente, así como técnicas de vaciado son usados con frecuencia.

En el proceso de prensado se utilizan diversos aditivos como aglomerantes, los cuales proveen la unión temporal de los polvos cerámicos con el objetivo de preempacarlos. En la Tabla 2.1 se presenta un resumen de los tipos de conformado más comunes.

Tabla 2.1 Técnicas para la producción de formas refractarias cerámicas.

Prensado	Vaciado
<p>Prensado en seco</p> <p>Prensado isostático en frío</p> <p>Prensado isostático en caliente</p> <p>Prensado por impacto</p>	<p>Slip casting</p> <p>Vaciado en molde soluble</p> <p>Thixotropic casting</p> <p>Vaciado por vibración</p>
<p>Formado plástico</p> <p>Extrusión</p> <p>Moldeo por inyección</p>	

2.2.3 Tratamientos térmicos.

El tratamiento térmico es un paso esencial en la fabricación de la mayoría de los productos refractarios cerámicos, los siguientes tratamientos térmicos son los más ampliamente utilizados.

2.2.3.1 Sinterización.

El proceso por el cual se consigue que pequeñas partículas de un material se mantengan unidas por difusión en estado sólido se llama sinterización. En la fabricación de cerámicas, este tratamiento térmico se basa en la transformación de un producto poroso en uno compacto.

A partir de los polvos ya compactados mediante una sinterización se tiene la formación de una microestructura hecha de partículas enlazadas entre si, en donde la fuerza conductora para lograrlo es la reducción del área superficial (y energía superficial). Esto explica el deseo en parte de tener tamaños de partícula iniciales pequeños así se podrán lograr altas densidades o utilizar temperaturas de quemado bajas.

- **Sinterización en fase sólida.**

El proceso de sinterización en fase sólida presenta tres etapas principalmente aunque no existe gran diferencia entre ellas.

Durante la etapa de sinterización inicial se tiene un acomodo de las partículas con la formación de un fuerte enlace o cuello en los puntos de contacto de las partículas. Mientras que en la etapa de sinterización intermedia el tamaño de los cuellos incrementa presentándose un cambio en la forma de los poros, con una disminución en la cantidad de los mismos y teniendo como consecuencia

una mayor densificación en el compacto. Y una tercera etapa llamada de sinterización final en donde se tiene la eliminación de los poros por difusión de las vacancias de estos a lo largo del límite del grano.

Se sabe que la sílice fundirá rápidamente ya que, ésta posee la temperatura de fusión mas baja entre los componentes de la formulación AZS. Por lo que se presentará densificación vía sinterización en fase líquida.

- **Sinterización en fase líquida.**

La sinterización en fase líquida empieza con una condición de no equilibrio entre una mezcla de polvos de diferentes composiciones. Para llevarse a cabo este tipo de sinterización es necesaria la solubilidad del sólido en el líquido y por el contrario la solubilidad del líquido en el sólido será baja.

Durante el sinterizado en fase líquida coexiste una partícula sólida a la temperatura del sinterizado, incrementando el grado de enlaces entre partículas durante la sinterización, siendo acompañada de cambios en la estructura de los poros y características del compacto.

Muchos de los materiales cerámicos son procesados por sinterización en fase líquida, incluyendo porcelana, aislantes y refractarios, siendo caracterizados principalmente por la presencia de una fase vítrea a la temperatura de sinterización.

La principal ventaja de la sinterización en fase líquida es un sinterizado más rápido. La fase líquida proviene de una difusión atómica más rápida que la presente en la sinterización en estado sólido.

La fuerza capilar debida a la mojabilidad del sólido por el líquido da al compacto una alta densificación, reduciendo el líquido la fuerza interpartícula, además de eliminar aire mediante el reacomodo de las partículas sólidas.

Sin embargo hay desventajas, presentando problemas los cerámicos sinterizados por esta vía, siendo susceptibles a las distorsiones en la forma además de tener dificultades en el control de los parámetros debido a complicaciones adicionales desde la fase líquida (disolución y cristalización dependientes de la temperatura).

Por lo general en la sinterización en fase líquida se requiere principalmente, de tener líquido a la temperatura de sinterización, debe tenerse un buen mojado del líquido por el sólido y por último que exista solubilidad del sólido en el líquido¹⁹.

2.2.3.2 Fusión

Este tipo de refractarios son fabricados a partir de la fusión de las materias primas en hornos de arco eléctrico con electrodos de grafito. En donde el líquido resultante es puesto en moldes de arena · resina, y antes de su solidificación total son puestos en contacto con polvos aislantes por dos semanas con el objetivo de minimizar el agrietamiento debido a las diferencias en expansión térmica durante el crecimiento de fases durante el enfriamiento. Los ladrillos entonces son maquinados dándoles la forma y tamaño deseado.

La microestructura de este tipo de refractarios son granos grandes (varios mm) en donde las fases densas cristalizan primero tendiendo a colocarse en la parte superior de la colada.

Los refractarios hechos mediante de este tipo de tratamiento térmico son al menos de una orden de magnitud mas costosos que aquellos hechos a partir de polvos teniendo aplicaciones específicas de acuerdo a sus propiedades. Composiciones usadas en esta aplicación son basados en el sistema Alúmina-Zirconia-Sílice (AZS) electrofundidos que son usados ampliamente en los tanques de fusión de vidrio donde se requiere de resistencia al material fundido.

2.3 PROPIEDADES DE LOS REFRACTARIOS.

En general, se requieren varios tipos de refractarios para la construcción de cualquier horno, esto es debido a que no hay un refractario que pueda soportar las diferentes condiciones que existen en las distintas zonas dentro del horno y que varían de horno a horno.

Para fabricar el refractario más adecuado para una operación definida en la industria, es necesario tener en cuenta los materiales, la temperatura de trabajo del horno donde se requiere el refractario y las reacciones químicas que se producen.

Propiedades físicas a temperatura ambiente.

Densidad. Usualmente la propiedad más importante de los refractarios es la densidad, ya que ésta afecta a otras propiedades como la resistencia mecánica, la estabilidad volumétrica, la resistencia al desconchado y es una medida indirecta de su capacidad calorífica, aunque para los refractarios aislantes se requiere una estructura porosa lo que implica poseer una baja densidad, ésta propiedad es de particular importancia en aplicaciones tales como en instalaciones regeneradoras.

Porosidad. La porosidad está directamente relacionada con muchas otras propiedades físicas, incluyendo la resistencia al ataque químico, cuanto mayor sea su porosidad más fácilmente será penetrado por los materiales fundidos y los gases.

Resistencia a la abrasión. La resistencia a la abrasión o a la erosión es también importante para muchos hornos, por la pérdida progresiva del material refractario debido al movimiento relativo entre la superficie y una o varias substancias en contacto, ya que están sujetos al impacto por las materias primas introducidas, por gases a altas velocidades o polvos abrasivos.

Propiedades físicas a elevadas temperaturas.

Temperaturas de fusión. Los puntos de fusión se encuentran por medio de conos pirométricos con puntos de ablandamiento predeterminados o estandarizados. La mayoría de los refractarios comerciales se ablandan gradualmente a lo largo de un amplio intervalo y no tienen puntos agudos de fusión porque por lo general están compuestos de varios minerales diferentes.

Conductividad térmica. Los ladrillos más densos y por lo tanto menos porosos tienen las conductividades térmicas más altas. Aunque la conductividad térmica es deseable en ciertos hornos regeneradores, son fabricados algunos refractarios especiales para donde es requerido el aislamiento.

Capacidad calorífica. La capacidad calorífica del horno depende de la conductividad térmica, calor específico y de la densidad del refractario. La baja cantidad de calor absorbida por un ladrillo ligero es una ventaja cuando los hornos son operados en forma intermitente debido a que la temperatura de trabajo del horno puede obtenerse en menos tiempo y con menos combustible, lo inverso en el ladrillo denso.

2.4 HORNOS PARA FUSIÓN DE VIDRIO.

2.4.1 Historia.

Hasta mediados del siglo XIX el vidrio era fundido en hornos de manera discontinua. En la segunda mitad del siglo XIX los primeros hornos trabajando en forma continua fueron desarrollados por Siemens-Martin²¹.

Hoy en día, este tipo de hornos son ajustados a las necesidades de la industria, las materias primas son continuamente cargadas dentro del horno y el material es fundido y procesado hasta obtener un producto final.

Los procesos de fusión, refinación y de homogenización son llevados a cabo en el mismo tanque de fundición. Un tiempo de residencia típico, es de 24 horas y una capacidad de producción estándar es de 300 toneladas por día, variando de acuerdo al tipo y tamaño del horno²². En la Figura 2.7 se muestra un esquema de un horno de fusión de vidrio.

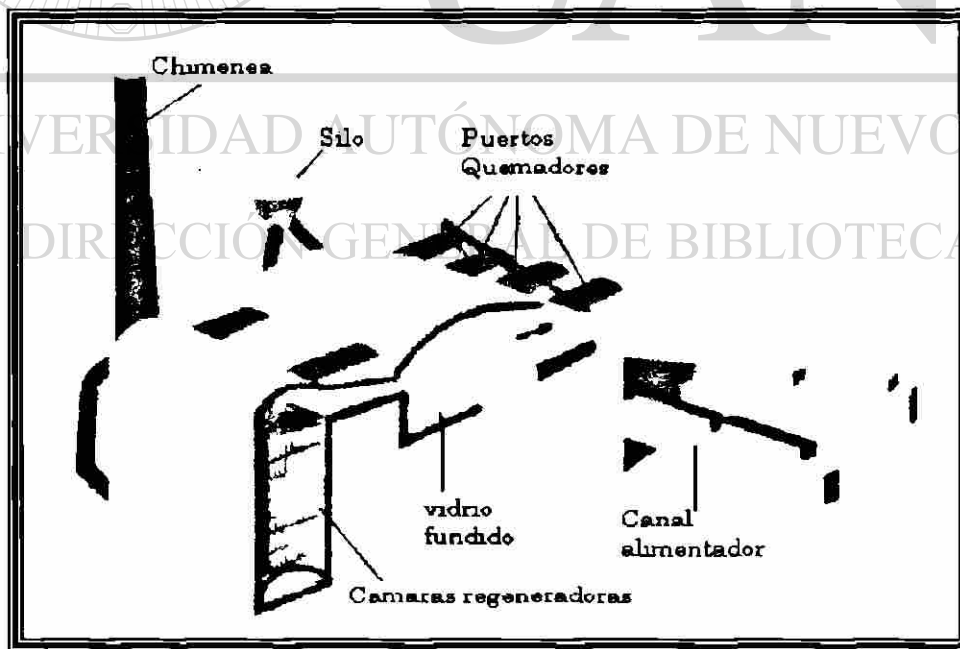


Figura 2.7 Esquema de un horno para la producción de vidrio.

2.4.2 Instalación

Horno de fundición.

Un horno de fundición consiste de un tanque para la fusión y una superestructura. Dentro del tanque el vidrio es fundido, homogenizado y afinado, su longitud es aproximadamente de 8 a 35 m, el espesor entre 5-15 m y una profundidad de 0.6 a 1.5 m. El material usado como recubrimiento usualmente es el AZS con contenidos en zirconia entre 32-41%

La construcción situada arriba del tanque es nombrada corona, en donde se requiere tener la mínima pérdida calorífica, los materiales refractarios usados en ella dependerán del tipo de calentamiento aplicado en el horno y del tipo de vidrio a ser fundido, aunque los refractarios base sílice continúan siendo el material de construcción preferente para esta zona.

Refinador (*working end*).

El vidrio fundido fluye desde el extremo de la fusión hacia el refinador, en esta etapa todavía está lejos de la temperatura necesaria para el proceso de formado, aquí, es disminuida la temperatura de 200 a 300°C por la pérdida de calor a través de las paredes y por soplo de aire sobre el vidrio, generalmente está construido con el mismo tipo de materiales refractarios que el tanque de fusión.

Alimentadores (*forehearths*).

El canal alimentador es el que conecta al refinador con la salida, aquí el vidrio es acondicionado a la viscosidad y homogeneidad requeridas, son construidos con una cuesta para facilitar el flujo del vidrio hacia la salida.

La estructura del alimentador es predominantemente de mullita aunque refractarios AZS electrofundidos y de zircón son usados para ésta zona en la fabricación de vidrios como vidrios tipo borosilicato.

Intercambiadores de calor (heat exchangers).

Hay dos tipos regeneradores y recuperadores, son utilizados para proveer temperaturas de flama lo suficientemente altas y mejorar la eficacia de la energía, precalentando el aire de combustión mediante el uso de los gases de salida.

Un regenerador consiste de una cámara en la cual se encuentran apilados ladrillos refractarios (checkers), éstos forman una construcción regular con canales para el paso de los gases de salida o para el aire de combustión, siendo el tipo de intercambiador predominante usado en esta industria.

En tanques para la fabricación de vidrio sódico-cálcico la parte superior de los checkers son construidos de ladrillos de magnesita, mientras que en la parte media son utilizados ladrillos refractarios base cromo-magnesita y magnesita, para temperaturas encontradas en el nivel inferior de los checkers de 850-1000°C son acostumbrados refractarios Silico-aluminoso principalmente.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

2.4.3 Fabricación del vidrio.

Existen muchos procesos para la fabricación y formado de vidrio, de hecho para cada tipo de vidrio se cuenta con un proceso diferente. El movimiento del vidrio a través del horno puede ser periódico o continuo.

En un proceso de fusión de vidrio continuo el horno es llenado constantemente para mantener un nivel fijo de fusión debido a que el vidrio es de igual forma sustraído para su formado, las etapas de: fusión, refinado, homogenizado y

acondicionamiento, toman lugar simultáneamente conforme el material se mueve a través del horno.

Fusión del vidrio

Los hornos son alimentados con la mezcla de materias primas (A) a través de la caseta de carga (B), conocida como doghouse. Estas materias primas son continuamente cargadas hacia la zona de fusión (C), a causa de las altas temperaturas pasan de ser una masa fundida bruta a una masa de vidrio fundido (D) a medida que lo recorren. La masa de vidrio fundido al rojo deja el horno en sí y es conducida por un canal (E), hasta la zona de acondicionamiento (F) donde se enfría hasta alcanzar la temperatura para iniciar su transformación. Seguidamente, el vidrio fluye hacia el orificio de salida (G) mientras los gases salen fuera del horno por la parte superior (H) (esquema mostrado en la Figura.2.8).

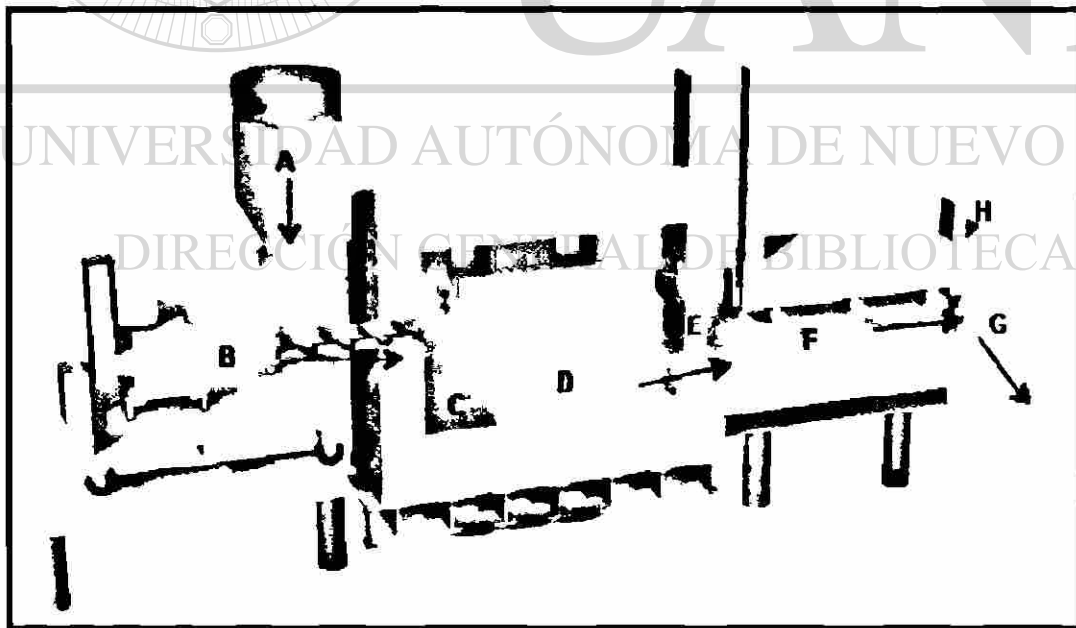


Figura 2.8 Esquema de fusión del vidrio de forma continua.

2.5 ASPECTOS PARA LA ADECUADA SELECCIÓN REFRACTARIA EN LA INDUSTRIA DEL VIDRIO.

Para alcanzar vidrio con un nivel mínimo de defectos y campañas de producción más grandes, los refractarios deben poseer varias características de conducta simultáneamente, los cuales se enumeran a continuación²³.

1.-El contacto entre el refractario y el vidrio, en particular como resultado de los elementos agresivos en el material refractario, no debe causar inclusiones por fenómenos gaseosos (ampollas) en el vidrio.

2.-El mecanismo de corrosión de los materiales refractarios no debe causar reacciones que sean insolubles en el vidrio, como inclusiones, o los llamados nudos vítreos.

3.-El mecanismo de corrosión en los materiales debe contar con una cinética baja para permitir tiempos de vida más prolongados en severas condiciones de operación, las cuales se requieren para obtener un vidrio de alta calidad.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

2.6 OBJETIVOS DEL REVESTIMIENTO REFRACTARIO EN LA INDUSTRIA DEL VIDRIO.

Los objetivos del revestimiento refractario son los siguientes²⁴:

- Protección de la construcción metálica del horno del efecto de las altas temperaturas.
- Disminuir las pérdidas caloríficas que se puedan producir.

- Para la contención de materiales.
- Como aislamiento térmico para confinar calor (para checkers en los regeneradores).
- Como intercambiadores de calor (recuperadores).

2.7 CONDICIONES A LAS QUE ESTÁN SOMETIDOS LOS REFRACTARIOS EN LAS DISTINTAS ZONAS DEL HORNO.

Caseta de Carga.

Los refractarios utilizados en la caseta de carga sufren desgaste por ser la que antecede a la zona de fusión y por el tipo de constituyentes de la carga, además de estar sujeta al choque térmico por la introducción periódica de los materiales relativamente fríos.

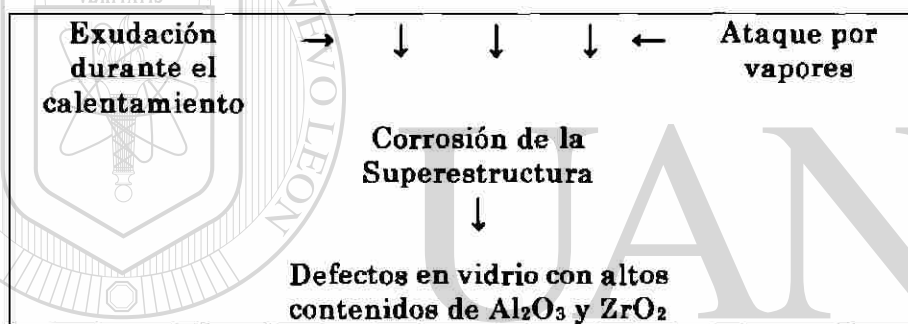
Superestructura y corona.

Los refractarios usados en la superestructura y corona, tienen la principal función de proveer resistencia térmica a altas temperaturas que pueden variar entre 1550°C-1650°C dependiendo del tipo de vidrio a fundir, a pesar de estar localizados sobre la línea del material fundido sufren del ataque corrosivo. El principal mecanismo de corrosión es por medio de los vapores debido a la fusión de las materias primas y polvo de los gases de combustión, las reacciones subsecuentes ocasionan cambios químicos que resultan en la descamación y desprendimiento del refractario.

Un fenómeno de ataque presentado en la superestructura y descrito en la literatura de la industria del vidrio²⁵ se lleva a cabo en dos formas. La primera es llamada exudación, ocurre por el aumento en la temperatura y puede ser observada desde el inicio de operación del horno y corresponde a la expulsión hacia la superficie de la fase vítrea contenida en el refractario. La segunda forma de corrosión y que se presenta al mismo tiempo a consecuencia de la exudación, es el ataque por vapores, ya que al salir la fase vítrea el refractario se vuelve mas poroso y aumenta su sensibilidad al ataque.

En la Tabla 2.2 se presenta de forma esquemática lo anteriormente expuesto.

Tabla 2.2 Mecanismos de ataque en el refractario de la superestructura.



Tanque de fusión.

Esta zona está altamente expuesta al esfuerzo debido a la velocidad de las corrientes de convección, en particular con vidrios agresivos.

Regeneradores.

En hornos para fusión de vidrio tipo sódico-cálcico, los checkers de los regeneradores localizados al nivel superior están directamente afectados por vapores que llevan consigo sílice y óxido de calcio, mientras los checkers del nivel medio se encuentran a temperaturas alrededor de los 1560-1830°C, esto favorece la condensación de álcalis y sulfato de sodio.

2.8 FACTORES QUE DETERMINAN EL DESGASTE REFRACTARIO EN EL HORNO DE FUSIÓN DE VIDRIO.

Con los avances en la tecnología de fabricación del vidrio, se ha visto la necesidad de operar en ciertas condiciones las cuales los refractarios deben resistir, como lo son: altas temperaturas, corrosión química, ciclo térmico, entre otras.

La corrosividad de las materias primas a consecuencia de las especies volátiles asociadas a la composición de un vidrio en particular como: cal, sodio, fluoruros, óxido de plomo, bórax, sílice, y otros constituyentes encontrados dentro de los lotes de vidrio fundido, reaccionan químicamente con los diferentes tipos de refractarios.

El bórax ²⁶ usado en la fabricación de ciertos vidrios reacciona severamente con ladrillos básicos y ladrillos de arcilla quemada, de la misma forma que con el uso de atmósferas reductoras o alternadas (oxidantes y reductoras) afectando al ladrillo básico a grados variables, dependiendo de la composición refractaria de éste, siendo el sulfato de sodio sumamente activo, sobre todo cuando se encuentra en atmósferas reductoras.

Óxido de silicio en forma de polvo dentro del sistema de los regeneradores causa reacciones químicas y sus residuos provocan obstrucción en los checkers. El ataque corrosivo de los boratos, particularmente del tetraborato de sodio, es tan severo, que es la causa del reemplazo periódico de los refractarios silicosos en la superestructura del horno de fusión de vidrio²⁷.

Otro factor²⁸ no menos importante es la presencia de algunos constituyentes (F, Cl, Zn, Pb y S) encontrados en el baño durante la fusión, que pueden tener un efecto complejo en la corrosividad del refractario.

Bajo ciertas condiciones, algún factor puede tener un efecto predominante en el desgaste refractario.

De acuerdo a los materiales AZS considerados en este trabajo, algunos autores^{29,30} consideran que la corrosión más severa es encontrada particularmente en la línea de fusión o donde la superficie del vidrio se encuentra con la pared del tanque.

Cuando los productos refractarios no son de buena calidad y se encuentran bajo condiciones extremas, su conducta puede dar lugar directamente a problemas de calidad en el vidrio generando defectos, como inclusiones gaseosas, o cristalinas como piedras o estrías vítreas (llamadas cordones)^{31,32}, las primeras son ocasionadas principalmente por los materiales AZS electrofundidos debido al aire atrapado al momento de su fabricación.

Al igual que una adecuada selección refractaria, se requiere de atención especial a las posiciones vulnerables donde una vida de servicio relativamente corta ocasionaría un cierre por reparación o que sea necesaria una reconstrucción del tanque completa.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

2.9 INTERACCIÓN LÍQUIDO-REFRACTARIO.

Una aplicación típica de contención de líquidos es encontrada en la zona de fusión del vidrio³³. El diseño de este tipo de hornos envuelve varios materiales refractarios los cuales deben ser compatibles sobre un amplio rango de temperaturas bajo constricción mecánica y sujetos a la interacción química.

Los materiales refractarios para estar en contacto con el vidrio fundido no son escogidos bajo un solo criterio como lo es el punto de fusión. Un ejemplo puede aplicarse en los refractarios base magnesio-cromo, que son extremadamente durables en este tipo de medio, pero tienen limitaciones por la coloración que presenta el vidrio, esto debido a la disolución del cromo en el baño, así como el riesgo de desperdicio tóxico después del tiempo de vida en servicio de estos refractarios.

Los refractarios comúnmente usados son los AZS. Su intervalo de composiciones se muestra en la Figura 2.9 fabricándose de materias primas relativamente económicas.

Siendo la alúmina y la sílice solubles en el vidrio, mientras que la zirconia tiende a formar zircón (estable) en forma de piedra.

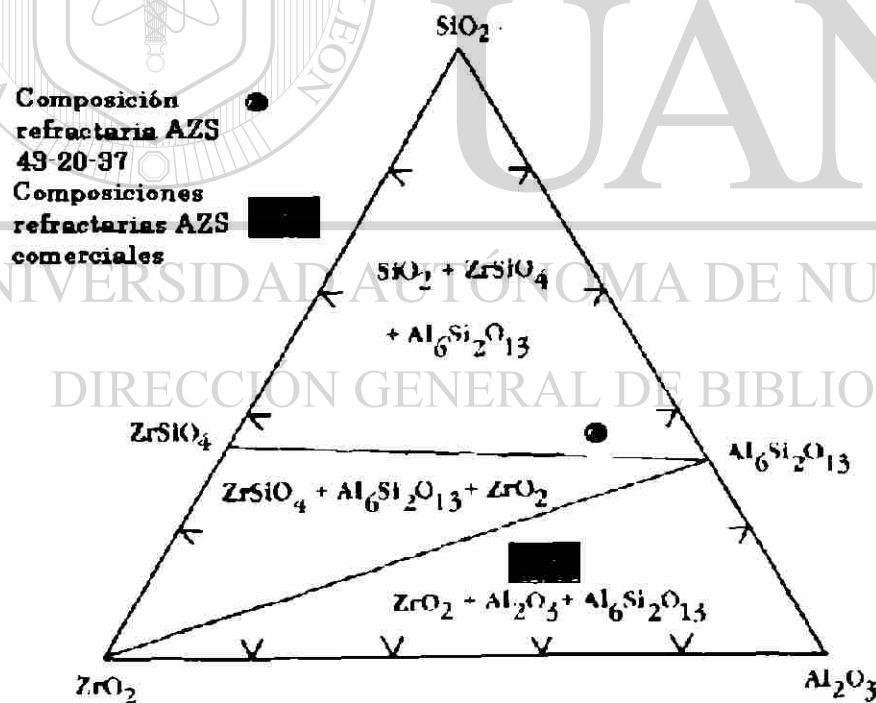


Figura 2.9 Esquema del diagrama de fase Alúmina-Zirconia-Sílice mostrando composiciones refractarias presentes en el ladrillo comercial.

De acuerdo al diagrama ternario mostrado en la figura anterior se observa que la composición AZS 43-20-37 seleccionada se encuentra dentro del área del diagrama donde se tendría la formación de zircón y mullita.

2.10. PRUEBAS NO DESTRUCTIVAS PARA REFRACTARIOS AZS.

Por mas de 30 años, se han utilizado pruebas no destructivas mediante diferentes métodos³⁴, especialmente con refractarios electrofundidos debido a su específica estructura ocasionada por el proceso de fabricación.

Hoy en día el ultrasonido, rayos X, microondas y radiación δ , son los métodos generalmente más utilizados por los productores de refractarios AZS para su control de calidad.

Las pruebas no destructivas con ultrasonido y rayos X realizadas en refractarios, especialmente de materiales sinterizados, fueron reportados a principios de los 60's³⁵. Mientras que las primeras pruebas para la inspección de refractarios en hornos de fusión de vidrio fueron llevados a cabo hasta los años 80's³⁶.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

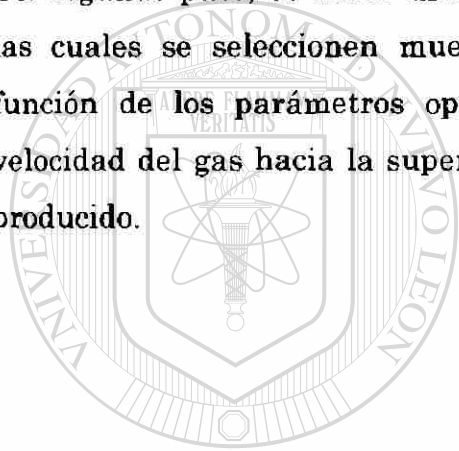
2.11 ESTUDIOS POSTMORTEM.

El estudio post-mortem en los hornos de fusión de vidrio es de gran importancia para determinar las causas de corrosión refractaria, aunque no es muy común practicarse en estos hornos, este tipo de estudio puede revelar información sobre las condiciones operacionales y de desgaste refractario³⁷.

Basándose en esta información, se pueden tomar acciones para incrementar la vida del horno, ya que permite realizar una evaluación de los mecanismos de corrosión después de un largo tiempo en condiciones de operación, las cuales no podrían llevarse a cabo totalmente mediante las simulaciones en laboratorio.

Antes de realizar dicho estudio, es necesario bajar la temperatura lentamente para evitar los posibles cambios en los refractarios al ser analizados por un choque térmico o cambios de fases que se pudieran presentar.

Un segundo paso, es hacer una inspección visual para definir las regiones en las cuales se seleccionen muestras representativas para ser evaluadas en función de los parámetros operacionales en el horno, como: temperatura, velocidad del gas hacia la superficie del refractario, atmósfera y tipo de vidrio producido.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

CAPÍTULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Como se mencionó al inicio de esta tesis, el objetivo es la factibilidad de mejorar el comportamiento de la formulación refractaria AZS 43-20-37 de acuerdo a los parámetros de tamaño y forma de partícula, materias primas alternas, grado de compactación, tiempo y temperatura de reacción. A continuación se describe el procedimiento experimental seguido.

3.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS.

Las características de un material son aquellos parámetros que especifican aspectos químicos y físicos de su composición y estructura, necesarios para su identificación o descripción³⁸.

Para conocer las características de las materias primas a utilizar, como primer paso se realizaron análisis de caracterización mediante: análisis químico, difracción de rayos X (DRX), análisis térmico diferencial (DTA) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Además, se caracterizó vidrio tipo sódico-cálcico con el objetivo de realizar pruebas estáticas de penetración por material fundido.

3.1.1 Análisis Químicos.

Con la finalidad de conocer la composición química de cada materia prima, se realizó un análisis químico mediante absorción atómica y métodos gravimétricos. Utilizando un espectrómetro tipo SolaAr S4.

3.1.2 Difracción de rayos X (DRX).

Técnicas estructurales tales como difracción de rayos X son usadas para determinar composición química así como para identificar las fases, estructura cristalina y microestructura presentes.

La aplicación fundamental de esta técnica es la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina. La difracción está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación³⁹.

El análisis mediante esta técnica puede ser llevado a cabo en muestras sólidas o en polvo, logrando su identificación mediante patrones de difracción de referencia almacenados en una base de datos coincidentes con el patrón de difracción obtenido por la muestra.

Para este trabajo la identificación de las materias primas fue hecha con la técnica en polvos, se molieron cada una en un mortero de ágata para obtener un tamaño de partícula fino, después se colocaron en un porta muestras de acero para proceder a su análisis.

La caracterización de las materias primas se realizó en un equipo marca Siemens modelo D5000 utilizando un voltaje de 50 kV, un amperaje de 25 mA, radiación de $K\alpha$ Cu, con longitud de onda 1.54 Å, trabajando con ángulos 2θ de 10 a 90° realizando conteos cada segundo durante 30 minutos, mientras que la caracterización de las muestras sinterizadas se realizó en un equipo marca Philips X'pert utilizando un voltaje de 50 kV y un amperaje de 40 mA, radiación de $K\alpha$ Cu, con longitud de onda 1.5405 Å, trabajando con ángulos 2θ de 10 a 70°.

3.1.3 Análisis Térmico Diferencial (ATD).

La técnica de análisis térmico⁴⁰ es inferir un cambio en la composición y estructura del sistema, a partir de los efectos de un gradiente en temperatura o atmósfera sobre las propiedades químicas y físicas de un material.

Para el análisis térmico diferencial, se encuentran en contacto dos termopares con la muestra y la referencia en polvos, esta última, generalmente es alúmina, usada por ser térmicamente estable; indicando las temperaturas de prueba y registrando cualquier diferencia de temperatura debida a una transición endotérmica, exotérmica o reacción en la muestra como una función del tiempo o de la temperatura, representado gráficamente como picos endotérmicos, exotérmicos o cambios de pendiente respectivamente.

3.1.4 Análisis Termogravimétrico (ATG).

Para la realización del análisis termogravimétrico, el material es suspendido desde una balanza y el peso es monitoreado durante un calentamiento o enfriamiento controlado bajo condiciones isotérmicas⁴¹.

En este análisis así como en el análisis térmico diferencial cada una de las materias primas fueron molidas y colocados 15 mg de cada muestra en un crisol de platino, agregando la misma cantidad de alúmina como referencia, la evaluación se realizó en un analizador térmico simultáneo, DTA-50 marca Shimadzu, llevándolas desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 1350°C en una atmósfera de nitrógeno y con una razón de calentamiento de 10°C / min.

Esto se realizó para evaluar la estabilidad térmica de las materias primas ya que como se mencionó anteriormente mediante este tipo de análisis térmicos se pueden encontrar las temperaturas a las cuales ocurren cambios originados por transformaciones estructurales o de peso.

3.1.5 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

El objetivo de la caracterización de las materias primas y de los productos obtenidos después de la sinterización, es observar la morfología y las fases presentes.

Tomándose micrografías a diferentes magnificaciones, tanto de las materias primas como de las pastillas sinterizadas, complementando este análisis con la identificación de los elementos en las fases presentes por medio de espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS).

Las muestras para este tipo de análisis pueden ser fácilmente preparadas, cada materia prima fue colocada en un porta muestras de aluminio y pegada mediante una cinta de grafito, utilizando un microscopio electrónico de barrido marca Leica S440 equipado con detector de electrones secundarios y retrodispersados, cuenta con una sonda de rayos X para dispersión de energía, usando un voltaje de 20 kV y una corriente de 284pA, por ser un equipo de alto vacío, los materiales fueron recubiertos con una película delgada de un elemento conductor en este caso oro, por espacio de 5 minutos para su posterior observación.

3.2 PREPARACIÓN DE LA FORMULACIÓN AZS 43-20-37.

Después de la caracterización de las materias primas se procedió a la preparación de la formulación refractaria Alúmina-Zirconia-Sílice, referida a trabajos anteriores⁴²⁻⁴⁴. Para el presente estudio, se enfocó totalmente a la obtención de la formulación AZS 43-20-37, sin el uso de aditivos o ligantes, además de fabricar una variante de la misma, utilizando zircón como materia prima inicial.

El procedimiento para la fabricación en forma general fue el siguiente: se pesaron los polvos según las relaciones de las formulaciones, se elaboraron mezclas de 100 y 200 grs. Posteriormente se llevó a cabo la homogenización de las mezclas en seco para cada formulación respectivamente, seguido de una homogenización en húmedo antes de la compactación de cada una de las pastillas. Siendo éstas prensadas para formar compactos en verde, las cuales fueron subsecuentemente sinterizadas en atmósfera oxidante a diferentes tiempos y temperaturas.

3.2.1 Formulaciones AZS sinterizadas a 1500 y 1600°C.

Las materias primas fueron secadas a 110°C por un espacio de 24 hrs, se homogeneizaron y se prensaron con una carga de 10 toneladas formando pastillas con dimensiones de 3 cm de diámetro y 0.5 cm de altura. En la Tabla 3.1 se muestran las nomenclaturas de los experimentos en porcentaje en peso llevados a cabo.

Tabla 3.1 Composiciones en % en peso para cada tiempo y temperatura.

Formulación AZS 43-20-37	Composición % en Peso			
	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	SiO ₂	ZrSiO ₄
AZS 1500°C 5 y 8 hrs	43	20	37	
AZS 1600°C 5 y 8 hrs	43	20	37	
AZSz 1500°C 5 y 8 hrs	43	-	27.26	29.74
AZSz 1600°C 5 y 8 hrs	43	-	27.26	29.74

Se prensaron dos tipos de pastillas para esta formulación, en la primera parte (I) se compactaron con tamaños de partícula de polvos de sílice y zircón entre 100 y 300µm, y la segunda parte (II) de las pastillas cambiando el tamaño de partícula al realizar una molienda obteniendo tamaños menores a 53 µm, asegurándose de esto al pasar los polvos por la malla No.325.

Las pastillas fueron sinterizadas en un horno marca Lindberg de alta temperatura mediante una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta alcanzar 1500 y 1600°C, la sinterización se llevó a cabo durante 5 y 8 horas

para cada una, siendo después disminuida hasta llegar a temperatura ambiente, todo esto dentro del horno.

Finalmente la caracterización de las formulaciones después de realizada la sinterización se obtuvo por medio de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

3.3 DETERMINACIÓN DE DENSIDAD.

Para la realización de este análisis se utilizó la técnica de densidad por picnometría, aplicando la ecuación 2; en la cual se pesó 1 gramo de muestra usando agua destilada como solvente, todo esto a una temperatura ambiente de 25 °C dentro del laboratorio.

$$\rho = \frac{M_1}{(M_2 - M_3)}$$

UANL
(ecn.2)

donde:

M_1 = peso de la muestra

M_2 = peso del picnómetro con agua + peso de la muestra

M_3 = peso del picnómetro con agua y la muestra

3.4 PRUEBA DE ATAQUE POR VIDRIO FUNDIDO.

Se realizó un ensayo de ataque y penetración por vidrio fundido. Prensando pastillas cilíndricas correspondientes a cada formulación (parte II) teniendo un diámetro de 3cm y una altura de 1.5cm, con un orificio en el centro de profundidad 4mm y 6mm de diámetro en el centro de la pastilla. Siendo este relleno con vidrio molido, con un tamaño de partículas entre 5-80µm, esto para lograr una mejor reactividad.

Las pastillas se colocaron en un horno de alta temperatura donde se llevaron a una temperatura de 1450°C, con una permanencia de 4 horas, para después realizar un corte transversal y observar el grado de ataque y penetración ocasionado por el vidrio a través del microscopio electrónico de barrido.

Se llevó a cabo con el objeto de apreciar la estabilidad química de la formulación con diferente tiempo y temperatura de sinterización, en presencia de vidrio tipo sódico-cálcico. Caracterizándolo como primer paso por medio de análisis químico cuantitativo.

Esta prueba es importante realizarla ya que determina el grado de ataque y penetración del vidrio fundido en el refractario.

Tabla 4.4 Análisis químico del $ZrSiO_4$.

Compuesto	Valor obtenido (% en peso)
SiO_2	30
ZrO_2	66
Al_2O_3	2.30
Fe_2O_3	0.50

En el difractograma de rayos X practicado a una muestra de zircón, se observan las reflexiones características hkl y los ángulos 2θ principales en 26.98, 35.6 y 53.4 siendo este material según el patrón de comparación tarjeta ASTM 72-0402 (Figura 4.1-11).

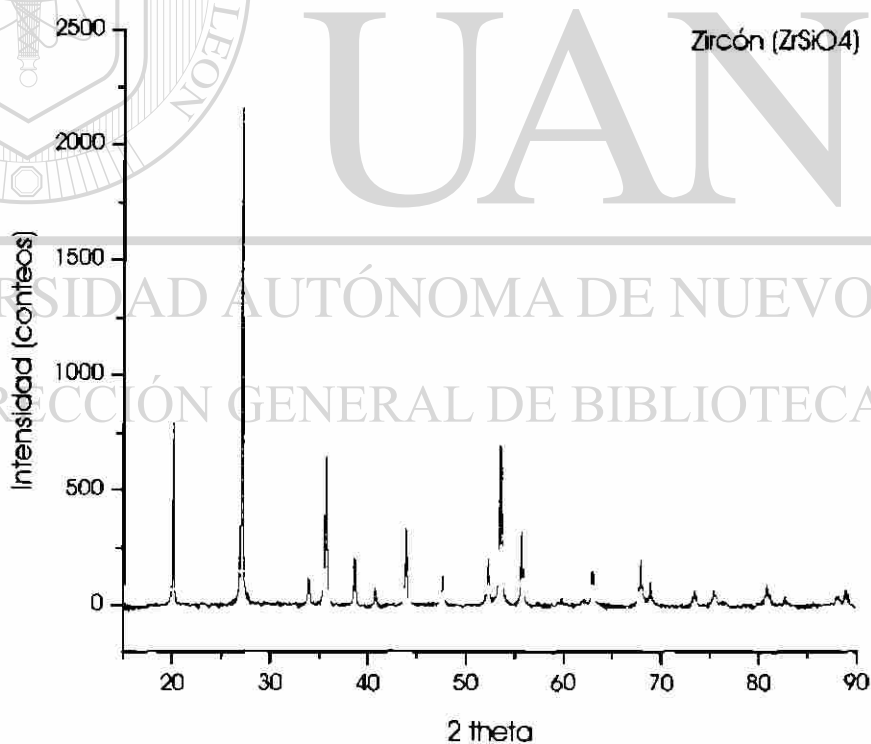


Figura 4.1-11 Difractograma de rayos X obtenido del zircón.

En la imagen obtenida por microscopia electrónica de barrido (Figura 4.1-12) se observa un tamaño de partícula entre 150 y 300 μm , al igual que la arena sílice parte del zircón fue añadido en su forma y tamaño original al inicio de la fabricación de pastillas, se decidió disminuir el tamaño de partícula mediante molienda hasta un tamaño menor a los 53 μm haciéndolo pasar de igual modo por la malla 325 (Figura 4.1-13), obteniendo un producto más reactivo.



Figura 4.1-12 Micrografía en MEB de la muestra del zircón utilizado.

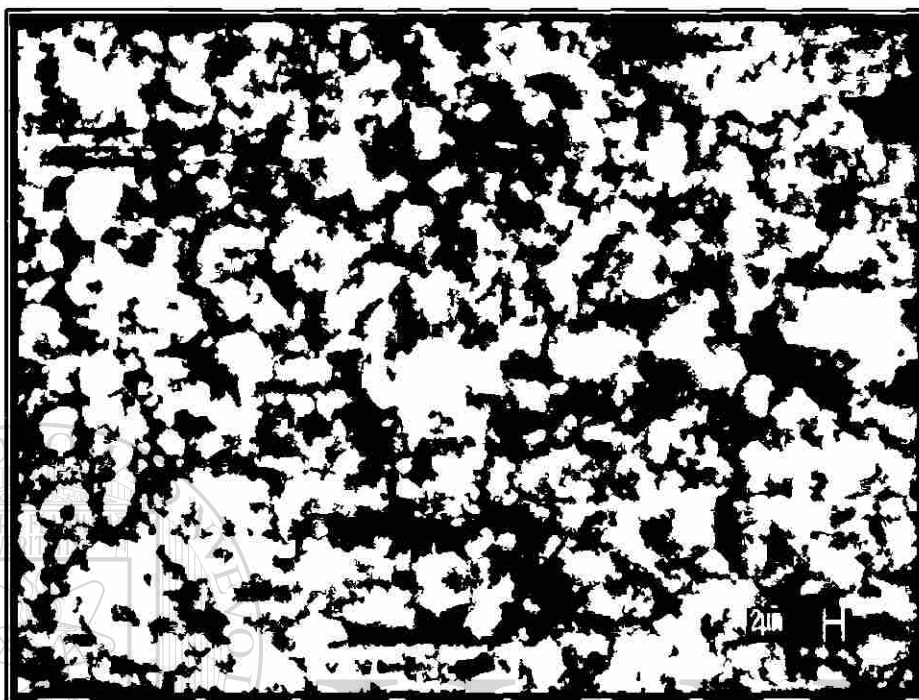


Figura 4.1-13 Micrografía obtenida de la muestra del zircón después de realizada la molienda.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

En la Figura 4.1-14 se muestra el termograma del zircón analizado en atmósfera de nitrógeno, en donde no se aprecian eventos térmicos importantes como transformaciones de fase, descomposición, cristalización, etc. Por lo que el compuesto es estable en el intervalo de temperatura estudiado. Aunque a temperaturas superiores a los 1350°C se esperaría el inicio de la disociación del zircón de acuerdo a lo expuesto en la sección 2.2.1.

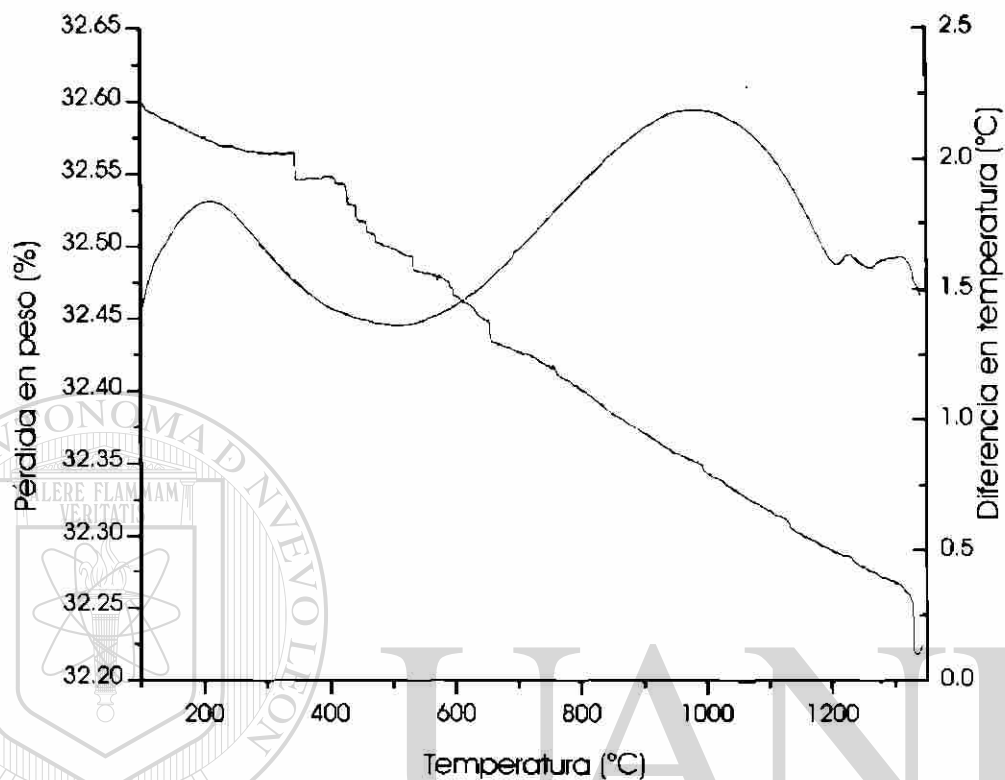


Figura 4.1-14 Termograma presentado por el zircón

Esta morfología que se observa para las materias primas (alúmina, sílice y zircón molidos) en forma angular permite una mejor interacción entre las partículas de cada materia prima debido a un mayor índice de contacto y mayor orientación de granos ayudando a la formación de cuellos con el consecuente flujo de materia o una difusión de átomos a lo largo de la superficie, favoreciendo el proceso de sinterización, en este caso del AZS.

Otra observación muy importante con respecto a la forma de la partícula para una mejor sinterización, es la energía superficial entre sólido-sólido o de límite de grano que forman los granos y que varía según la orientación de cada grano.

4.2 ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE LAS COMPOSICIONES SINTERIZADAS.

Se analizaron los dos tipos de composiciones AZS y AZS_z, teniendo como diferencia el tamaño de partícula de las materias primas como se mencionó anteriormente. Esperando con ello la factibilidad de mejorar las condiciones de reacción para la formación de mullita y zircón de acuerdo al diagrama de fases ternario presentado en el Capítulo II (Figura 2.9).

En la imagen de la Figura 4.2-1 se compara la difracción de rayos X entre las composiciones sinterizadas AZS a 1500 y 1600 °C durante 5 y 8 horas para cada temperatura de la parte I. A 1500°C se observa que se tiene la presencia de las fases mullita y zircón, además de picos de gran intensidad de cuarzo, cristobalita, corindón y badeleyita, mientras que a 1600°C se tiene la disminución en el contenido de cuarzo y badeleyita además del aumento de picos característicos de la mullita, zircón y cristobalita, dichas observaciones permiten inferir que se está dando un mayor grado de reacción hacia las fase de interés (mullita y zircón) conforme aumenta la temperatura, pero también se observa que el cuarzo no se transforma en su totalidad a cristobalita, lo cual habla de su falta de reactividad.

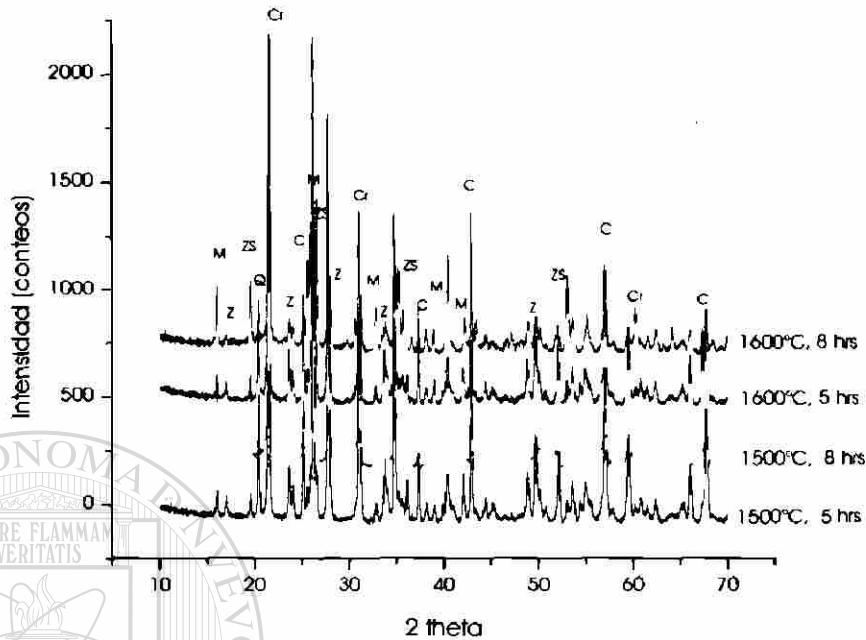


Figura 4.2-1 Comparativo de los patrones de DRX de las composiciones AZS 1500°C y 1600°C con sus respectivos tiempos de sinterización de 5 y 8 horas (parte I)

En base al análisis de difracción de rayos X de las composiciones AZS a 1500 y 1600°C (Figura 4.2-2), con sus respectivos tiempos de sinterización parte II (tamaño de partícula < 53 µm), se tiene que a temperaturas de 1500°C, en ambos tiempos, se tuvo la formación de las fases mullita y zircón en poca proporción, comparado con lo obtenido en las muestras tratadas a 1600°C debiéndose esto al aumento en tiempo y temperatura de exposición incrementando la velocidad de reacción para la formación de estas fases.

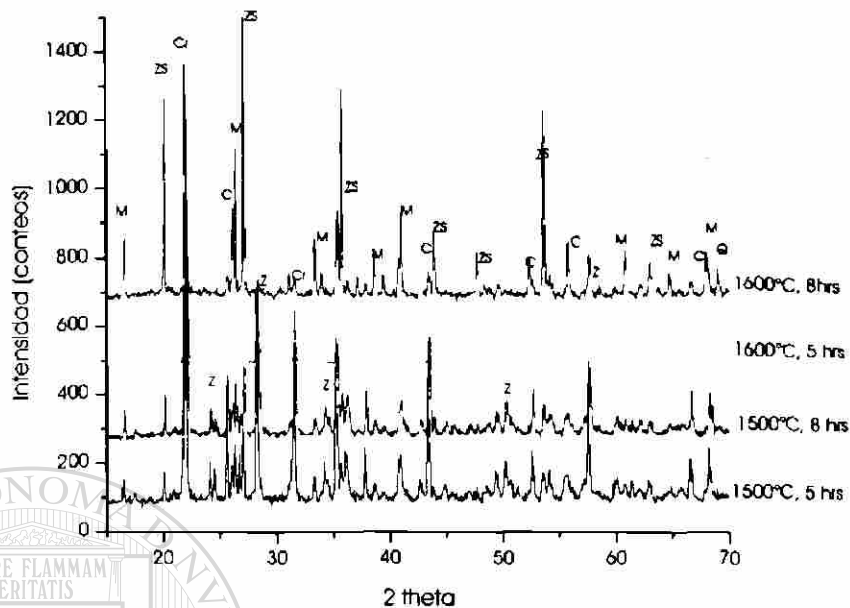


Figura 4.2-2 Comparativo de los patrones de difracción de las composiciones AZS 1500°C y 1600°C con sus respectivos tiempos de sinterización de 5 y 8 horas (parte II).

Se detecta la presencia también de cristobalita, que conforme aumentan las condiciones de reacción ésta va disminuyendo, y a comparación con la parte I de la formulación de las pastillas se tiene poca intensidad de picos correspondientes al cuarzo y a la badeleyita. Esto último indica la importancia que tiene el tamaño de partícula, ya que al disminuir se tiene una mayor área superficial y por lo tanto se aumenta el grado de reacción del compuesto, específicamente el cuarzo en este caso, lográndose una mayor transformación hacia el zircón. Ahora bien, la presencia de sílice, remanente de acuerdo al diagrama ternario (Figura 2.9) en forma de cuarzo o cristobalita, es conveniente tenerlos en los refractarios AZS, ya que éste absorbe los cambios estructurales que tiene la ZrO_2 , evitando la formación de grietas en servicio⁴⁵.

En la Figura 4.2-3 se presentan los difractogramas de las composiciones AZS_z de la parte I, los cuales al comparar los resultados de difracción de rayos X de las composiciones fabricadas con menor tamaño de partícula en la parte II(Figura 4.2-4) se tiene la poca formación de mullita, observándose gran intensidad en los picos correspondientes al cuarzo y al corindón, por lo que se aprecia de nueva cuenta la influencia de la sílice para la formación de ésta.

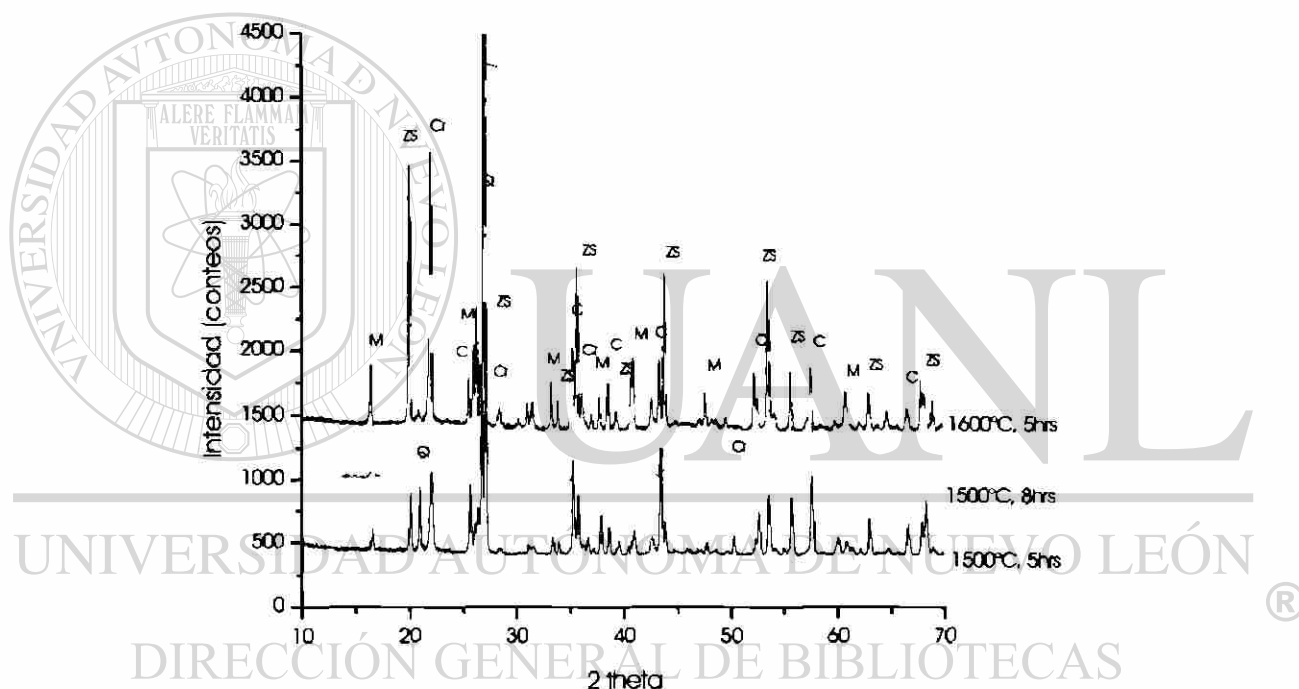


Figura 4.2-3 Comparativo de los patrones de difracción de las composiciones AZS_z sinterizadas a 1500°C y 1600°C a temperatura de 5 y 8 horas (parte I).

Inclusive se observa un incremento en la formación de la fase mullita hacia los 1600°C (Figura 4.2-4), con disminución en el contenido de cristobalita, además de que los picos característicos del corindón son encontrados con

poca intensidad, por lo que de igual modo, ésta tiende a una disminución progresiva debiéndose al aumento de tiempo y temperatura incrementándose la velocidad de reacción para la formación de esta fase.

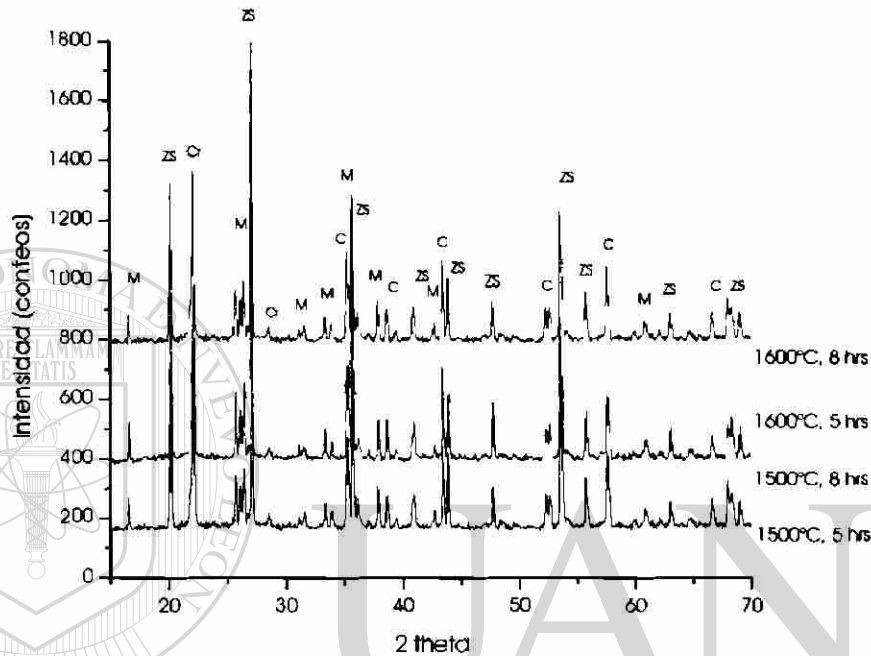


Figura 4.2-4 Comparativo de los patrones de difracción de las composiciones AZS sinterizadas a 1500°C y 1600°C a temperatura de 5 y 8 horas (parte II).

El análisis por difracción de rayos X de la formulación AZS señala la presencia de formación tanto de la fase mullita como de la fase zircón, gracias a la composición homogénea que se utilizó favoreciendo la formación de fases refractarias.

Por otro lado, se sabe que si los componentes no se mezclaron adecuadamente se lleva a cabo un proceso de segregación de fases a

temperaturas elevadas como corindón, cristobalita, cuarzo antes de la formación o cristalización de mullita y zircón.

Estas condiciones de tiempo y temperatura ayudaron a la velocidad de reacción en estado sólido, con lo cual, el proceso de difusión de componentes a través de la superficie de los granos se efectuó convenientemente para la formación del AZS.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

Y

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 ANÁLISIS DE MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS.

4.1.1 Análisis químico.

Alúmina (Al_2O_3).

Los análisis químicos se realizaron por medio de espectrometría de absorción atómica y análisis gravimétricos, cuyos resultados se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Análisis químico de Al_2O_3 .

Compuesto	Valor obtenido (% en peso)
Al_2O_3	99
SiO_2	Menor a 0.50
MgO	0.009
Fe_2O_3	0.51
CaO	0.021

4.1.2 Difracción de rayos X.

El difractograma obtenido mediante esta técnica muestra las reflexiones hkl en los ángulos 2θ de 25.5, 35.2, 43.5, 57.3 (Figura 4.1-1) y comparado con el patrón de difracción de la tarjeta ASTM 10-0173 se tiene que el óxido de aluminio analizado es la fase corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). La alúmina utilizada presenta un 99% de pureza y la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de estructura hexagonal, es una fase estable a temperaturas elevadas pero capaz de reaccionar en estado sólido para formar la unión A-Z-S.

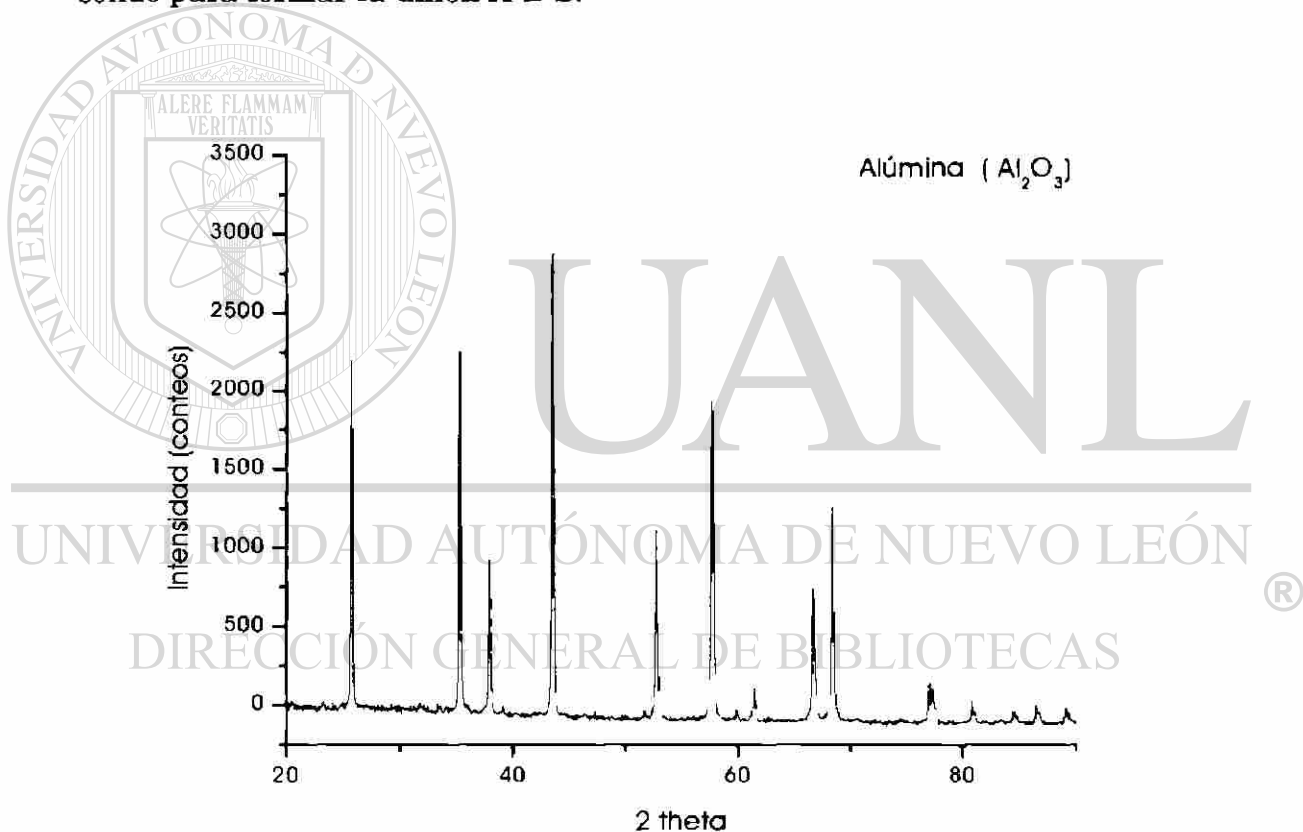


Figura 4.1-1 Difractograma presentado por la alúmina.

4.1.3 Microscopia electrónica de barrido.

El tamaño de partícula que presenta la alúmina es no mayor a $53\mu\text{m}$, como se observa en la imagen obtenida por microscopio electrónico de barrido, en el modo de electrones secundarios, (Figura 4.1-2) la morfología se presenta en formas angulares, características de la α alúmina.

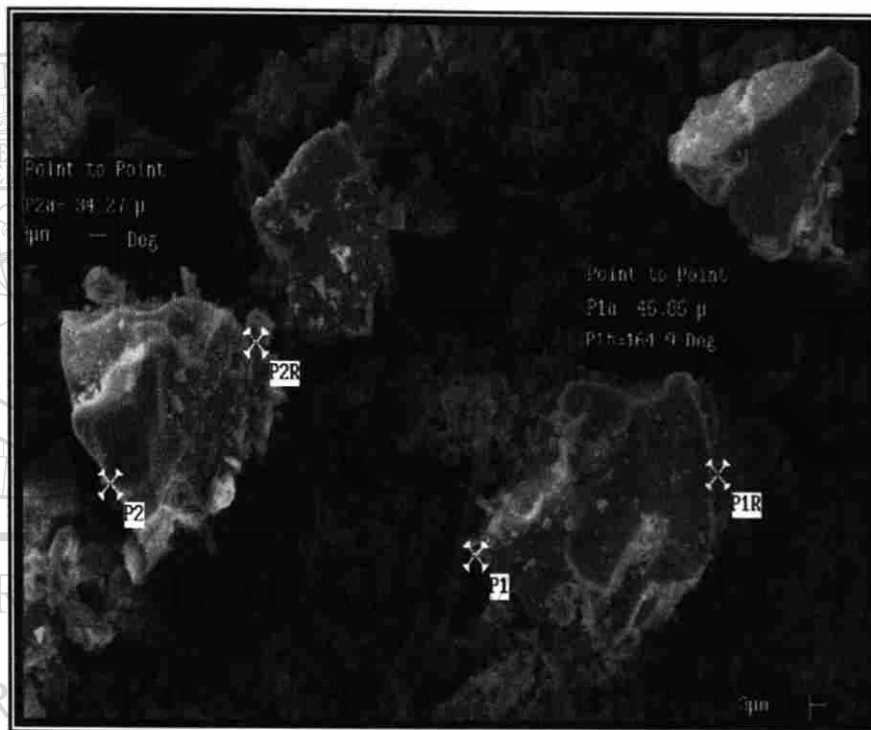


Figura 4.1-2 Micrografía de una muestra representativa de alúmina utilizada como materia prima.

4.1.4 Análisis térmico (ATG/ATD).

En el análisis practicado a una muestra de alúmina, en la Figura 4.1-3 el termograma señala que es estable debido a que no se observan picos endotérmicos ni exotérmicos en el intervalo de temperatura analizado, de temperatura ambiente a 1350°C, lo que indica que ésta tiene una alta pureza, pues estos picos (exotérmico/endotérmico) determinarían la descomposición de alguna impureza presente siendo éste acorde a los resultados del análisis químico practicado.

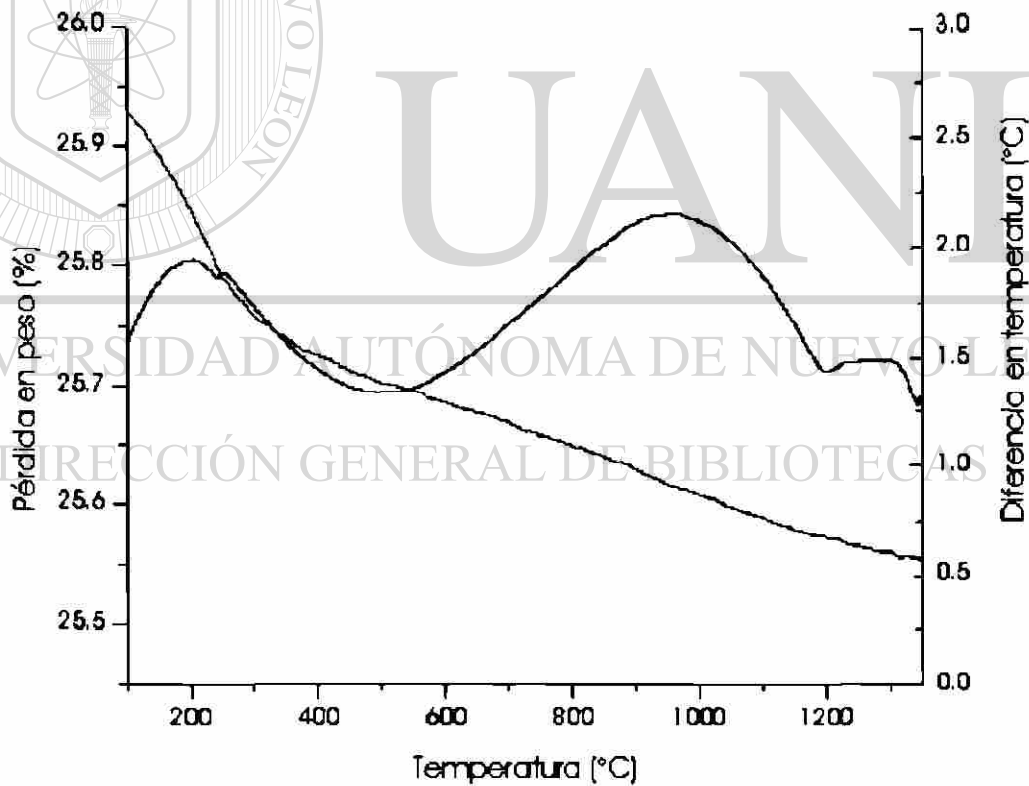


Figura 4.1-3 Termograma presentado por la muestra de alúmina.

Zirconia (ZrO_2).

La zirconia utilizada como materia prima tiene un grado de pureza del 99.9%. En la Tabla 4.2 se presenta el resultado del análisis químico realizado.

Tabla 4.2 Análisis químico de la ZrO_2 .

Compuesto	Valor obtenido (% en peso)
ZrO_2	99.9
SiO_2	Menor a 0.50
TiO_2	0.06
Al_2O_3	0.02

En el difractograma obtenido por la técnica de difracción de rayos X de una muestra de zirconia señala la presencia de zirconia en la fase monoclinica llamada badeleyita, de acuerdo a la tarjeta ASTM 37-1484, las reflexiones principales se presentan en los ángulos 2θ de 28, 31.5 y 50 (Figura 4.1-4).

La badeleyita es una forma estable de la zirconia a temperatura ambiente, pero arriba de los $1000^\circ C$ se tiene una fase estable a temperatura elevada y que al igual que la α alúmina reacciona en estado sólido para la formación de fases refractarias.

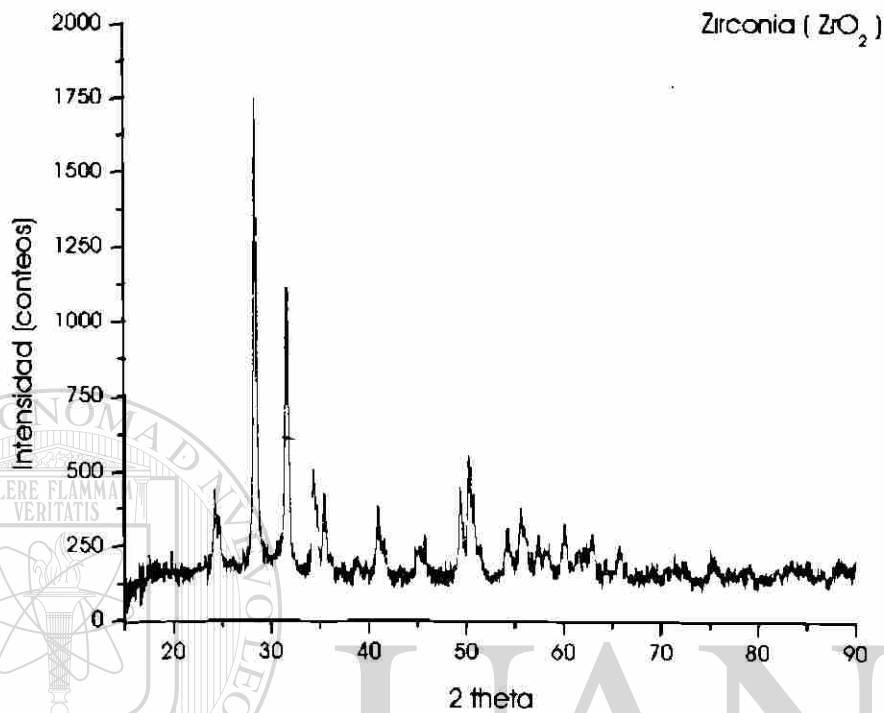


Figura 4.1-4 Difractograma obtenido de la zirconia.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

De acuerdo a la imagen obtenida por microscopia electrónica de barrido en el modo de electrones secundarios, (Figura 4.1-5) en donde se observan aglomerados de zirconia, característico de materiales grado reactivo con tamaños de partícula menores a 3µm.

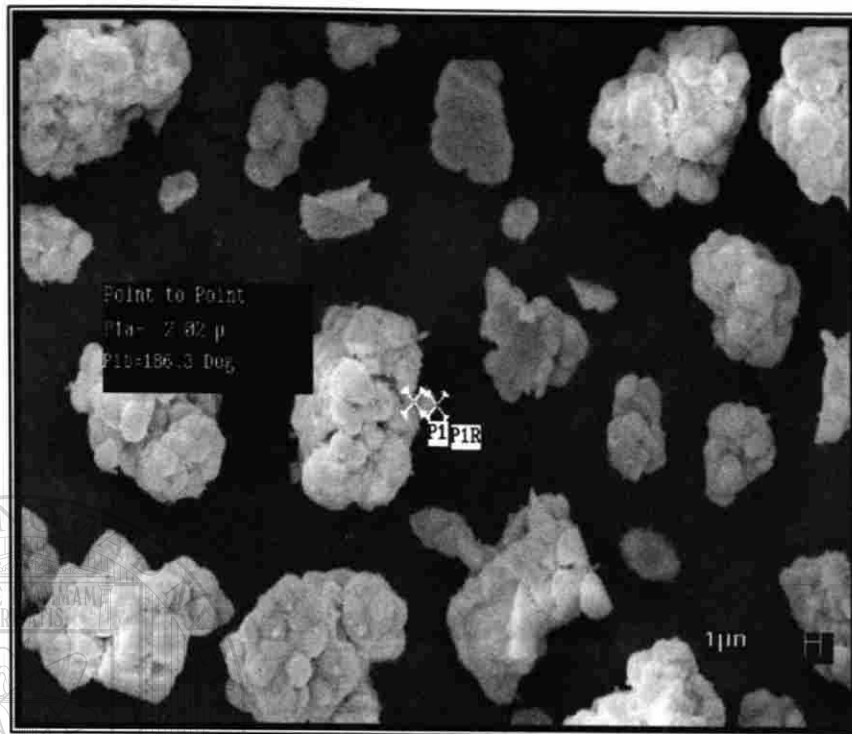


Figura 4.1-5 Micrografía de una muestra de zirconia utilizada como materia prima.

El análisis térmico diferencial de la muestra de ZrO_2 señala que se presenta una transformación alrededor de los $1100^\circ C$ aunado a una ganancia en peso ($\approx 4\%$), como se puede observar en la curva del Tg, (Figura 4.1-6) esto es debido al cambio estructural con las características típicas de este compuesto como se explicó en el Capítulo II, cambiando de estructura monoclinica a tetragonal con un cambio de volumen quedando más estable para su posterior sinterización a temperatura elevadas.

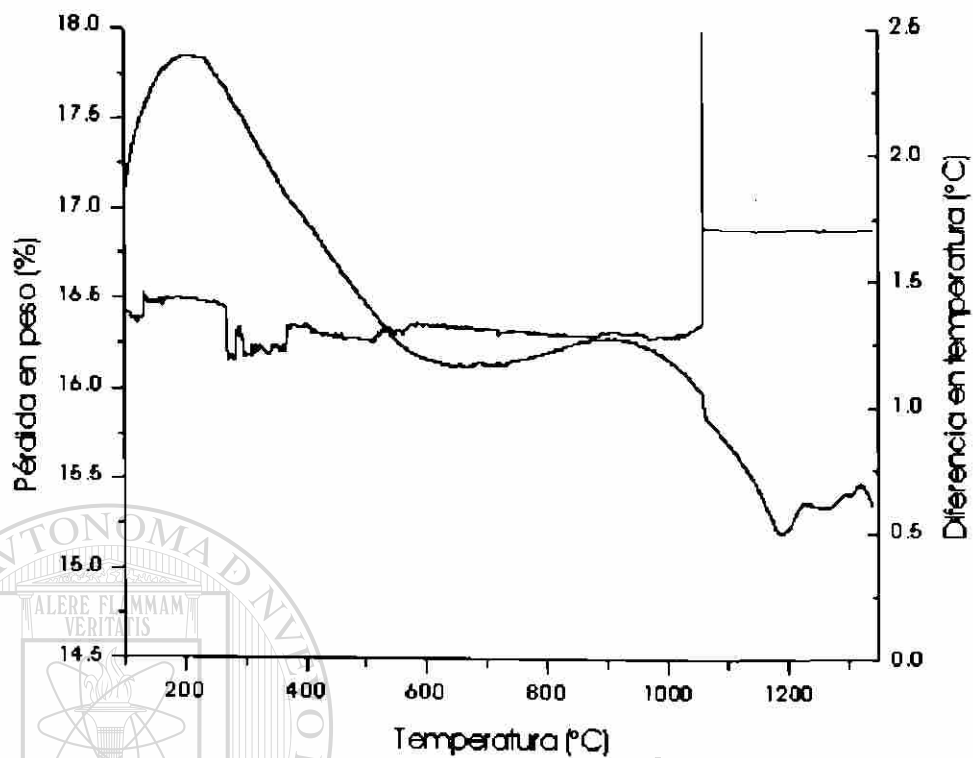


Figura 4.1-6 Termograma obtenido de la muestra de zirconia.

Sílice (SiO₂).

En la Tabla 4.3 se muestran los resultados del análisis químico practicado a una muestra de sílice.

Tabla 4.3 Análisis químico de la sílice empleada.

Compuesto	Valor obtenido (% en peso)
SiO ₂	99
Al ₂ O ₃	0.020
Na ₂ O	0.011
Fe ₂ O ₃	0.024
CaO	0.020

En el difractograma de la Figura 4.1-7 presentado por la sílice, las reflexiones obtenidas son las características relacionadas a la fase cuarzo según la tarjeta ASTM 46-1045, presentándose en los ángulos 2θ de 26.63, 20.86 y 50.13, en orden de intensidades.

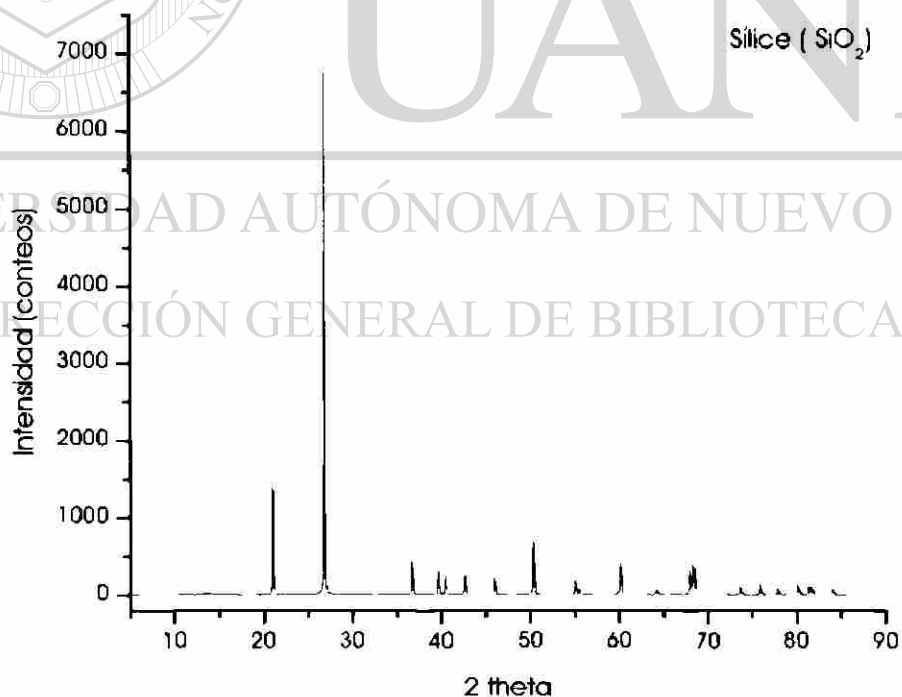


Figura 4.1-7 .Difractograma de rayos X presentado por la sílice.

Siendo esta sílice la fase α cuarzo, una fase estable a baja temperatura, la cual se transformará a β cuarzo; tridimita y cristobalita siendo estas últimas transformaciones a temperaturas elevadas. Cada una de estas fases presenta cambios volumétricos que pudieran complicar el proceso de sinterización por la posible formación de fisuras en el material.

Parte de la sílice se utilizó como materia prima en su tamaño original (figura 4.1-8), otra parte fue molida hasta alcanzar un tamaño de partícula menor a $53 \mu\text{m}$, pasando en su totalidad por la malla 325 (Figura 4.1-9).

La morfología que presenta en su tamaño original es redondeada la cual es característica de la arena sílica; al efectuarse una molienda se presentan formas angulares debidas a las fracturas provocadas en éstas por el mismo proceso.



Figura 4.1-8 Micrografía de la muestra utilizada de sílice como materia prima.

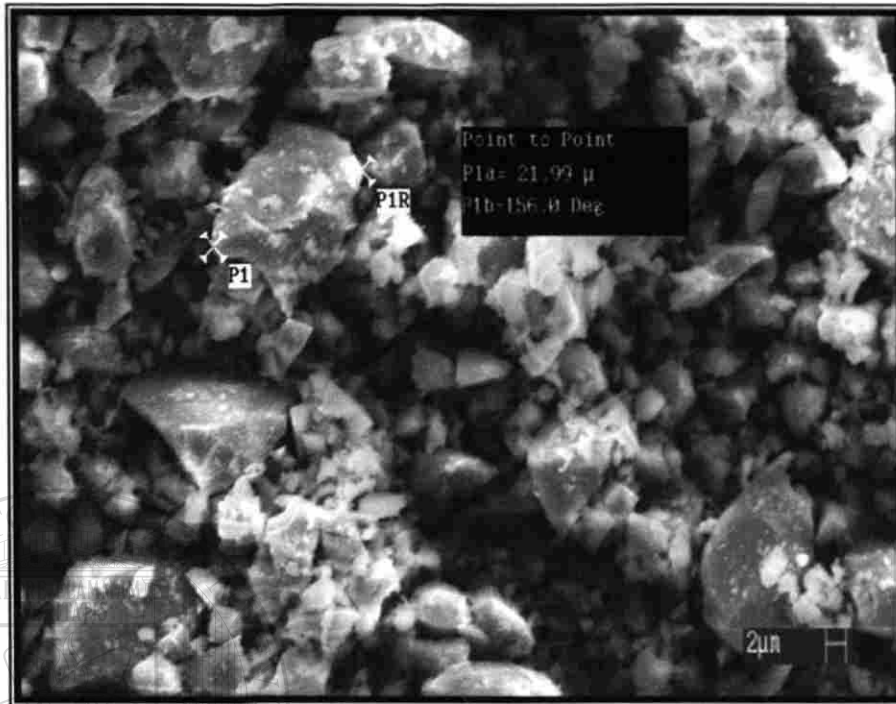


Figura 4.1-9 Micrografía de la muestra representativa de sílice después de realizar la molienda.

Estas formas angulares permiten una mejor interacción entre las partículas y por lo tanto una mejor reacción de sinterizado.

En la Figura 4.1-10 se muestra el termograma obtenido de la arena sílice, donde se puede apreciar que se presenta el evento térmico representado por un pico endotérmico en el intervalo de temperatura de 500 y 600°C, correspondiendo esto a la transformación de la estructura de alfa cuarzo a beta cuarzo.

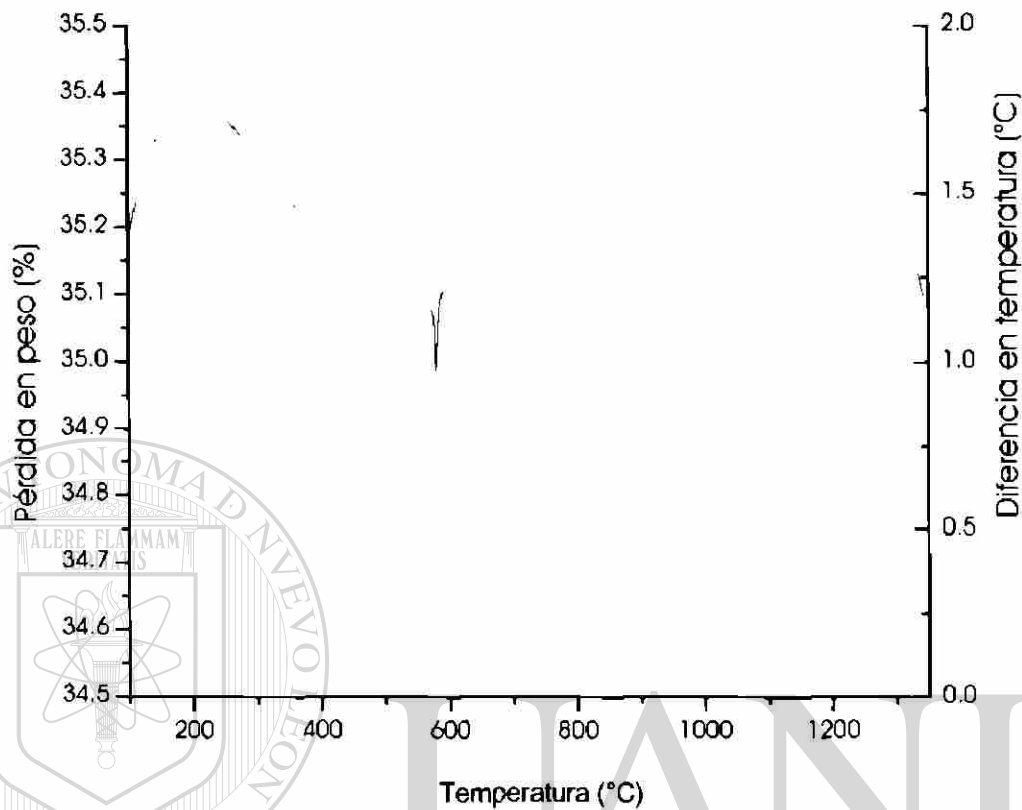


Figura 4.1-10 Termograma presentado por la arena silica

Zircón ($ZrSiO_4$).

En la Tabla 4.4 se presenta el análisis químico de una muestra de zircón, en el cual se encontró un 66% de ZrO_2 , lo cual llena los requisitos mínimos del 60% en el zircón, y por el cual es una fuente de partida de zirconia, así como una fuente de SiO_2 para la formación de mullita, de las principales materias primas para la obtención del AZS.

Tabla 4.4 Análisis químico del $ZrSiO_4$.

Compuesto	Valor obtenido (% en peso)
SiO_2	30
ZrO_2	66
Al_2O_3	2.30
Fe_2O_3	0.50

En el difractograma de rayos X practicado a una muestra de zircón, se observan las reflexiones características hkl y los ángulos 2θ principales en 26.98, 35.6 y 53.4 siendo este material según el patrón de comparación tarjeta ASTM 72-0402 (Figura 4.1-11).

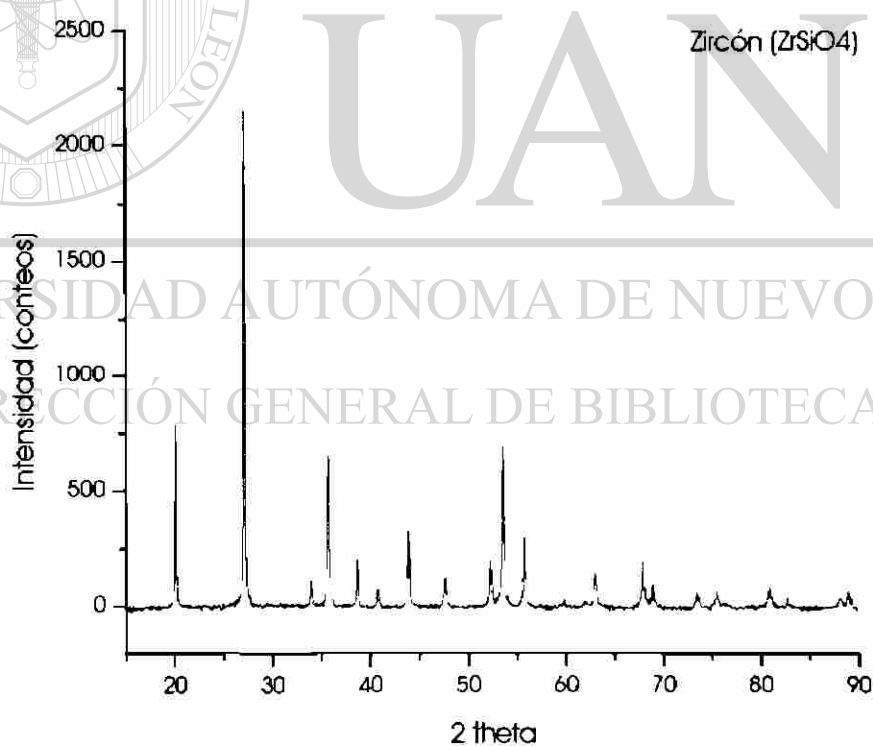


Figura 4.1-11 Difractograma de rayos X obtenido del zircón.

En la imagen obtenida por microscopia electrónica de barrido (Figura 4.1-12) se observa un tamaño de partícula entre 150 y 300 μm , al igual que la arena sílice parte del zircón fue añadido en su forma y tamaño original al inicio de la fabricación de pastillas, se decidió disminuir el tamaño de partícula mediante molienda hasta un tamaño menor a los 53 μm haciéndolo pasar de igual modo por la malla 325 (Figura 4.1-13), obteniendo un producto más reactivo.



Figura 4.1-12 Micrografía en MEB de la muestra del zircón utilizado.

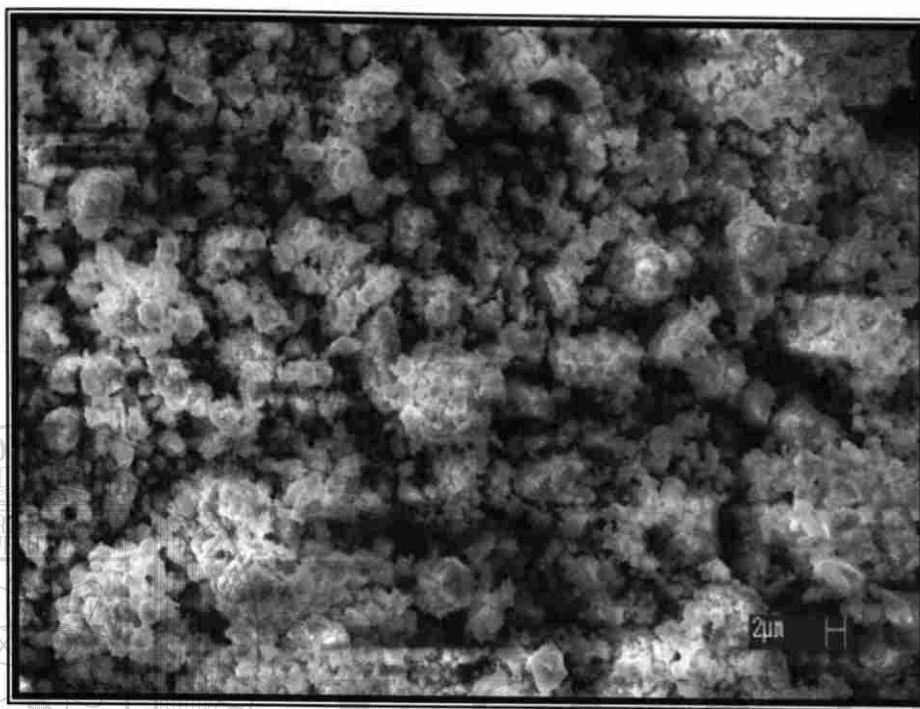


Figura 4.1-13 Micrografía obtenida de la muestra del zircón después de realizada la molienda.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

En la Figura 4.1-14 se muestra el termograma del zircón analizado en atmósfera de nitrógeno, en donde no se aprecian eventos térmicos importantes como transformaciones de fase, descomposición, cristalización, etc. Por lo que el compuesto es estable en el intervalo de temperatura estudiado. Aunque a temperaturas superiores a los 1350°C se esperaría el inicio de la disociación del zircón de acuerdo a lo expuesto en la sección 2.2.1.

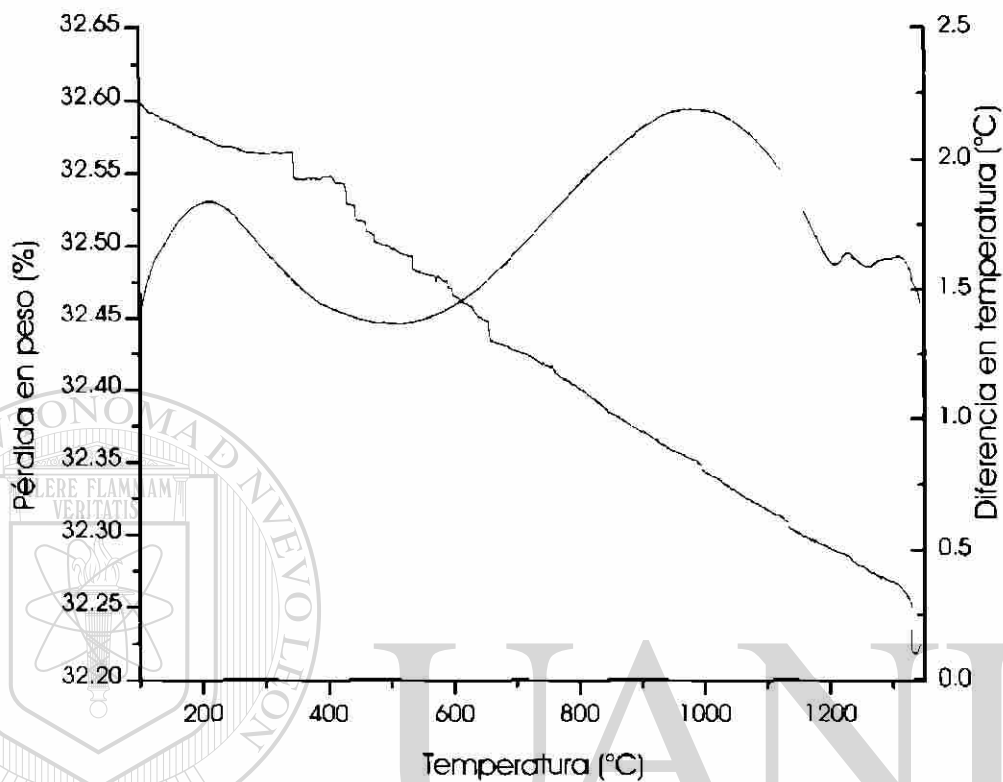


Figura 4.1-14 Termograma presentado por el zircón

Esta morfología que se observa para las materias primas (alúmina, sílice y zircón molidos) en forma angular permite una mejor interacción entre las partículas de cada materia prima debido a un mayor índice de contacto y mayor orientación de granos ayudando a la formación de cuellos con el consecuente flujo de materia o una difusión de átomos a lo largo de la superficie, favoreciendo el proceso de sinterización, en este caso del AZS.

Otra observación muy importante con respecto a la forma de la partícula para una mejor sinterización, es la energía superficial entre sólido-sólido o de límite de grano que forman los granos y que varía según la orientación de cada grano.

4.2 ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE LAS COMPOSICIONES SINTERIZADAS.

Se analizaron los dos tipos de composiciones AZS y AZSz, teniendo como diferencia el tamaño de partícula de las materias primas como se mencionó anteriormente. Esperando con ello la factibilidad de mejorar las condiciones de reacción para la formación de mullita y zircón de acuerdo al diagrama de fases ternario presentado en el Capítulo II (Figura 2.9).

En la imagen de la Figura 4.2-1 se compara la difracción de rayos X entre las composiciones sinterizadas AZS a 1500 y 1600 °C durante 5 y 8 horas para cada temperatura de la parte I. A 1500°C se observa que se tiene la presencia de las fases mullita y zircón, además de picos de gran intensidad de cuarzo, cristobalita, corindón y badeleyita, mientras que a 1600°C se tiene la disminución en el contenido de cuarzo y badeleyita además del aumento de picos característicos de la mullita, zircón y cristobalita, dichas observaciones permiten inferir que se está dando un mayor grado de reacción hacia las fase de interés (mullita y zircón) conforme aumenta la temperatura, pero también se observa que el cuarzo no se transforma en su totalidad a cristobalita, lo cual habla de su falta de reactividad.

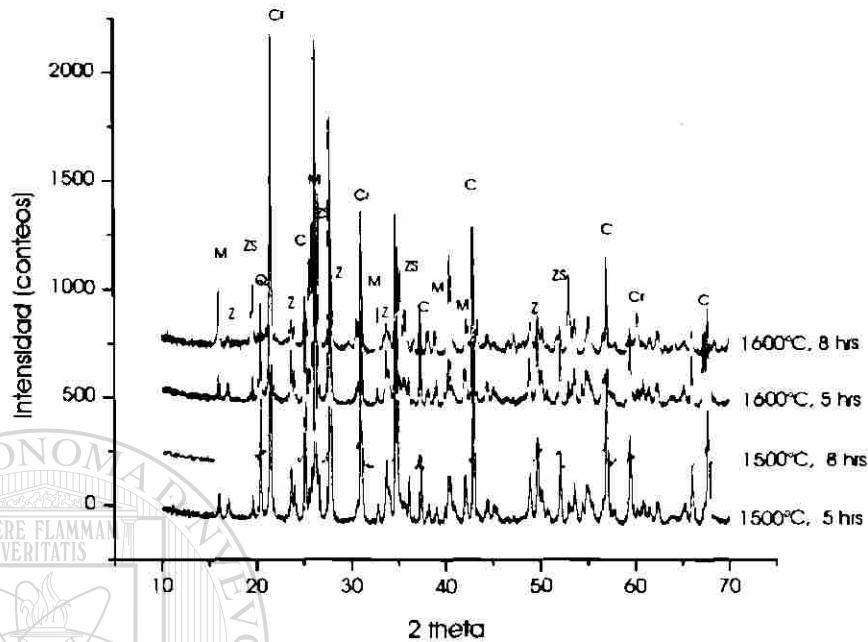


Figura 4.2-1 Comparativo de los patrones de DRX de las composiciones AZS 1500°C y 1600°C con sus respectivos tiempos de sinterización de 5 y 8 horas (parte I)

En base al análisis de difracción de rayos X de las composiciones AZS a 1500 y 1600°C (Figura 4.2-2), con sus respectivos tiempos de sinterización parte II (tamaño de partícula < 53 µm), se tiene que a temperaturas de 1500°C, en ambos tiempos, se tuvo la formación de las fases mullita y zircón en poca proporción, comparado con lo obtenido en las muestras tratadas a 1600°C debiéndose esto al aumento en tiempo y temperatura de exposición incrementando la velocidad de reacción para la formación de estas fases.

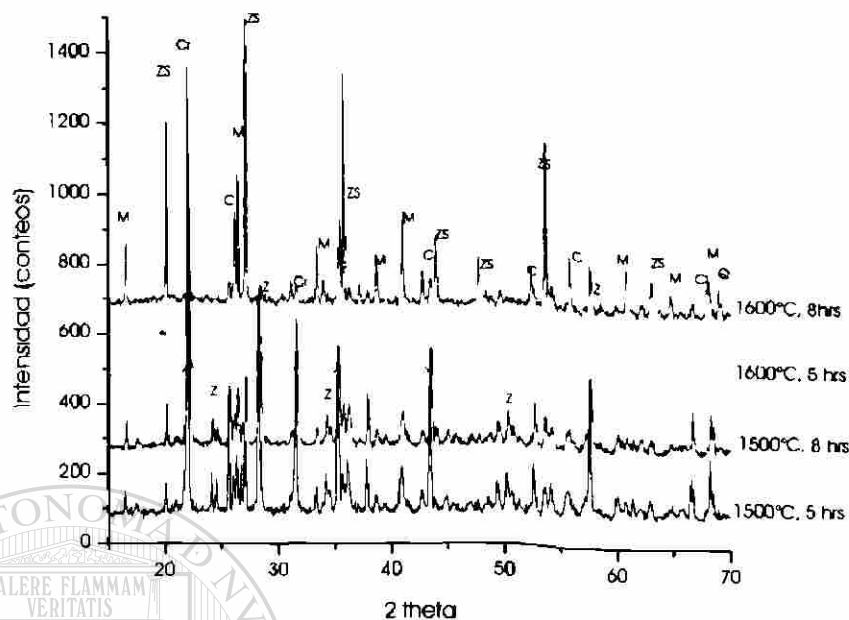


Figura 4.2-2 Comparativo de los patrones de difracción de las composiciones AZS 1500°C y 1600°C con sus respectivos tiempos de sinterización de 5 y 8 horas (parte II).

Se detecta la presencia también de cristobalita, que conforme aumentan las condiciones de reacción ésta va disminuyendo, y a comparación con la parte I de la formulación de las pastillas se tiene poca intensidad de picos correspondientes al cuarzo y a la badeleyita. Esto último indica la importancia que tiene el tamaño de partícula, ya que al disminuir se tiene una mayor área superficial y por lo tanto se aumenta el grado de reacción del compuesto, específicamente el cuarzo en este caso, lográndose una mayor transformación hacia el zircon. Ahora bien, la presencia de sílice, remanente de acuerdo al diagrama ternario (Figura 2.9) en forma de cuarzo o cristobalita, es conveniente tenerlos en los refractarios AZS, ya que éste absorbe los cambios estructurales que tiene la ZrO_2 , evitando la formación de grietas en servicio⁴⁵.

En la Figura 4.2-3 se presentan los difractogramas de las composiciones AZS_z de la parte I, los cuales al comparar los resultados de difracción de rayos X de las composiciones fabricadas con menor tamaño de partícula en la parte II (Figura 4.2-4) se tiene la poca formación de mullita, observándose gran intensidad en los picos correspondientes al cuarzo y al corindón, por lo que se aprecia de nueva cuenta la influencia de la sílice para la formación de ésta.

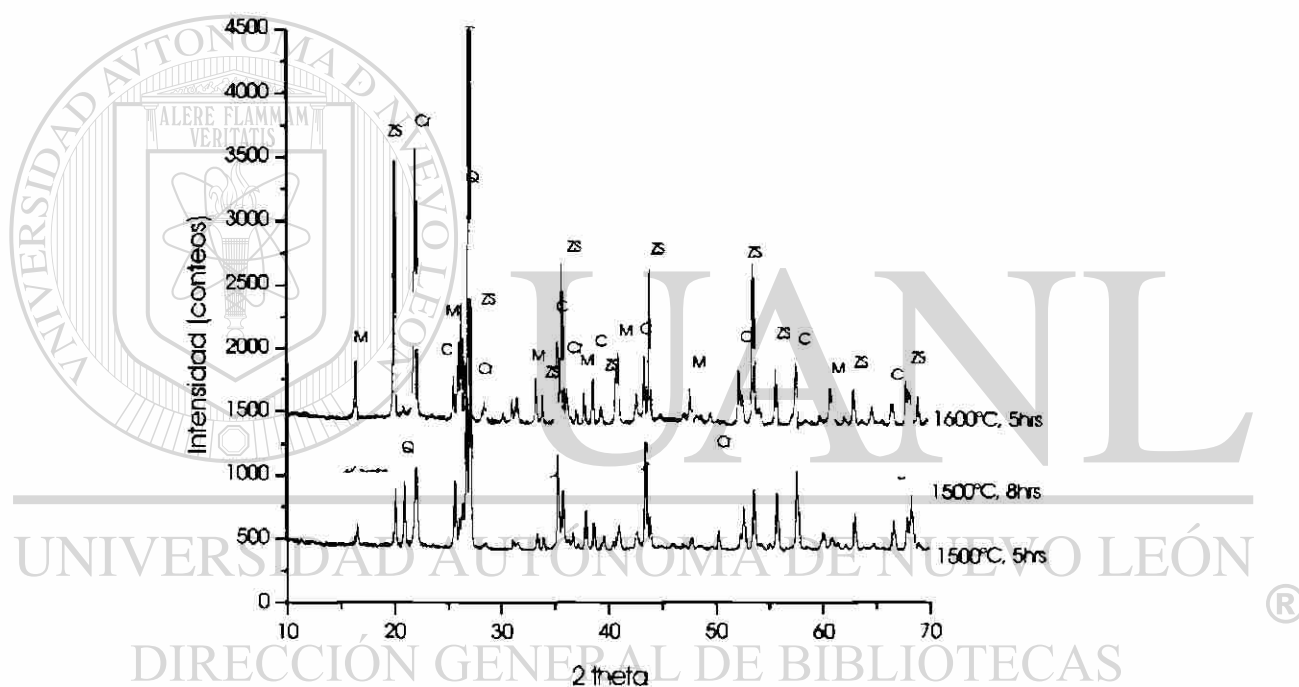


Figura 4.2-3 Comparativo de los patrones de difracción de las composiciones AZS_z sinterizadas a 1500°C y 1600°C a temperatura de 5 y 8 horas (parte I).

Inclusive se observa un incremento en la formación de la fase mullita hacia los 1600°C (Figura 4.2-4), con disminución en el contenido de cristobalita, además de que los picos característicos del corindón son encontrados con

poca intensidad, por lo que de igual modo, ésta tiende a una disminución progresiva debiéndose al aumento de tiempo y temperatura incrementándose la velocidad de reacción para la formación de esta fase.

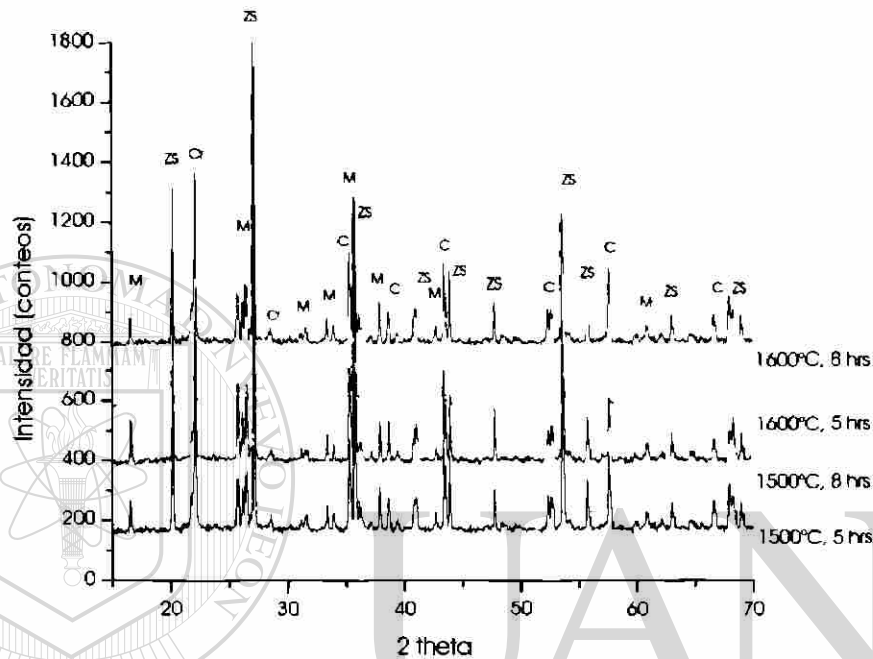


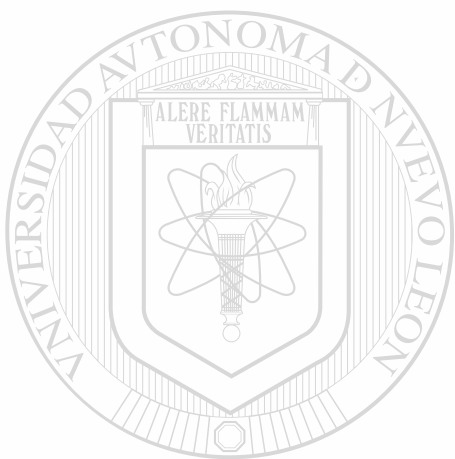
Figura 4.2-4 Comparativo de los patrones de difracción de las composiciones AZS sinterizadas a 1500°C y 1600°C a temperatura de 5 y 8 horas (parte II). DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

El análisis por difracción de rayos X de la formulación AZS señala la presencia de formación tanto de la fase mullita como de la fase zircón, gracias a la composición homogénea que se utilizó favoreciendo la formación de fases refractarias.

Por otro lado, se sabe que si los componentes no se mezclaron adecuadamente se lleva a cabo un proceso de segregación de fases a

temperaturas elevadas como corindón, cristobalita, cuarzo antes de la formación o cristalización de mullita y zircón.

Estas condiciones de tiempo y temperatura ayudaron a la velocidad de reacción en estado sólido, con lo cual, el proceso de difusión de componentes a través de la superficie de los granos se efectuó convenientemente para la formación del AZS.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

4.3 ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE LAS MUESTRAS SINTERIZADAS.

Se realizó un análisis por microscopia electrónica de barrido a todas las muestras de la parte II. En la Figura 4.3-1 se presenta una micrografía de una pastilla AZS sinterizada a 1500°C durante 5 horas, aquí se puede observar una matriz suavizada compuesta por alúmina-sílice principalmente (1), esto se debe a que la SiO_2 es el compuesto de menor temperatura de fusión por lo que promueve el proceso de sinterización, difundiendo entre las partículas y combinándose con la Al_2O_3 formando la mullita, así como otro compuesto de Al-Zr-Si (2), de acuerdo a los microanálisis por EDS presentados en la Figura 4.3-2, además se pueden observar granos de ZrO_2 en aglomerados (3) (Figura 4.3-3).

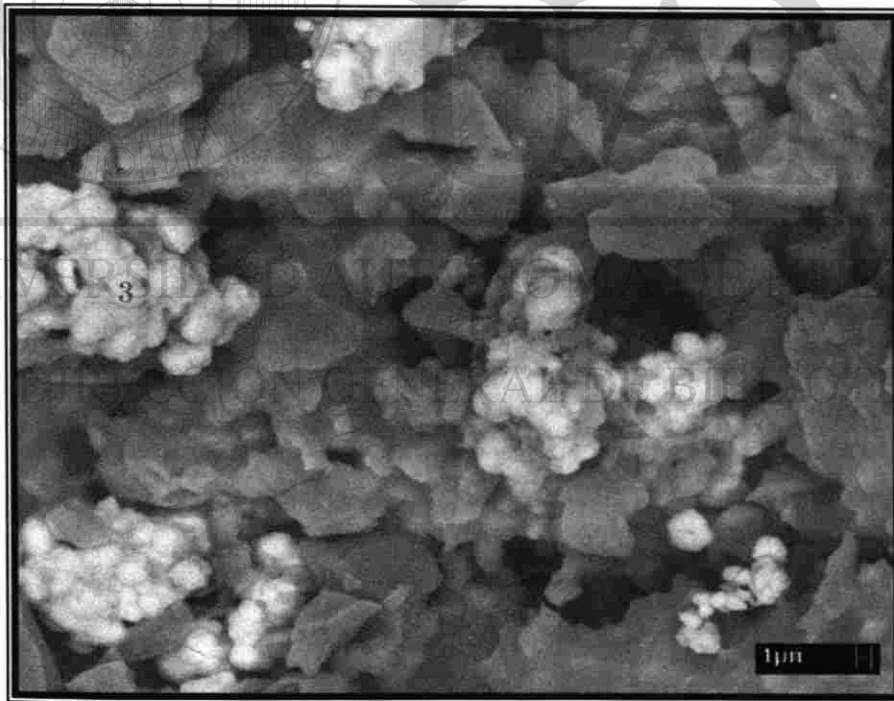


Figura 4.3-1 Micrografía de la pastilla sinterizada AZS 1500°C por 5 hrs.

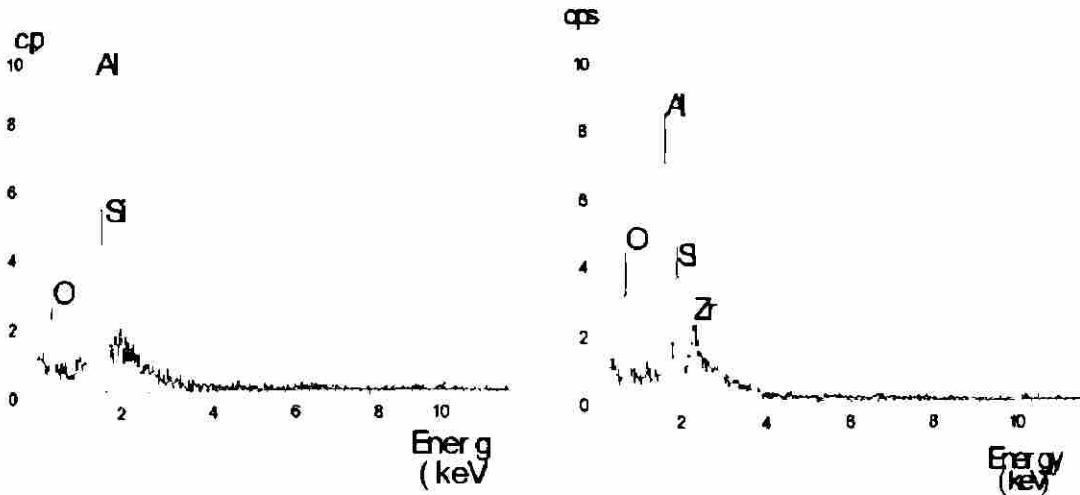


Figura 4.3-2 Análisis de la fase 1 y fase 2 señaladas en la figura 4.3-1 estando compuesta de alúmina-sílice y alúmina-sílice-zirconia, respectivamente.

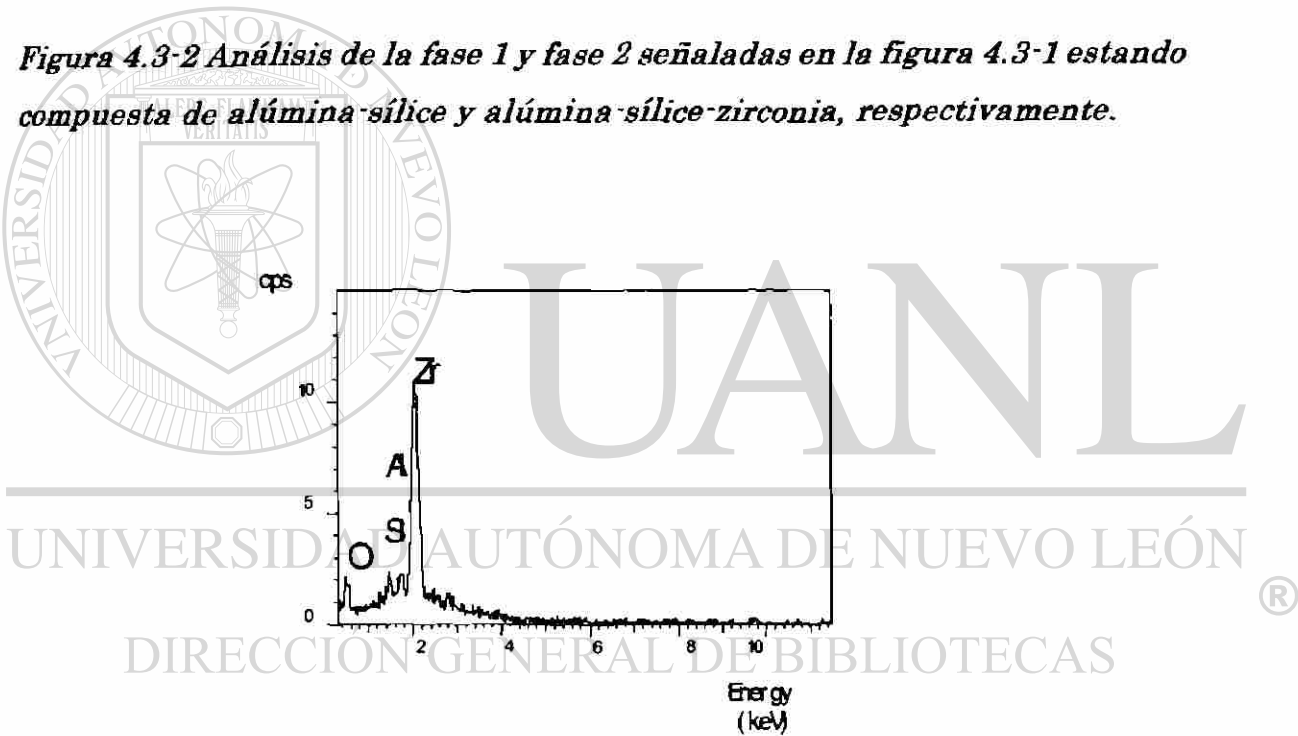


Figura 4.3-3. Análisis de la fase 3 señalada en la figura 4.3-1 donde se identifica como zirconia.

Los compuestos encontrados y analizados en estas muestras son los que se reportan en la literatura⁴⁶⁻⁴⁸, mullita, zirconia monoclinica y tetragonal una fase vítrea correspondiente al SiO₂ y alúmina residual, además de que dichos resultados coinciden con lo analizado y lo discutido en la sección 4.2.

En la Figura 4.3-4 se muestra una micrografía correspondiente a la composición AZS 1500°C sinterizada durante 8 horas a una magnificación de 5000X, en la cual, se observa la presencia principalmente de dos fases, una fase oscura representando a la matriz (1) y una fase clara (2) que, mediante análisis puntuales por EDS se identifican como alúmina-sílice (mullita) y aglomerados de zirconia respectivamente como se observan en la Figura 4.5-5. Dichos compuestos son los mismos que los encontrados en la composición AZS sinterizados a 1500°C durante 5 horas, así como la morfología de ésta en general.

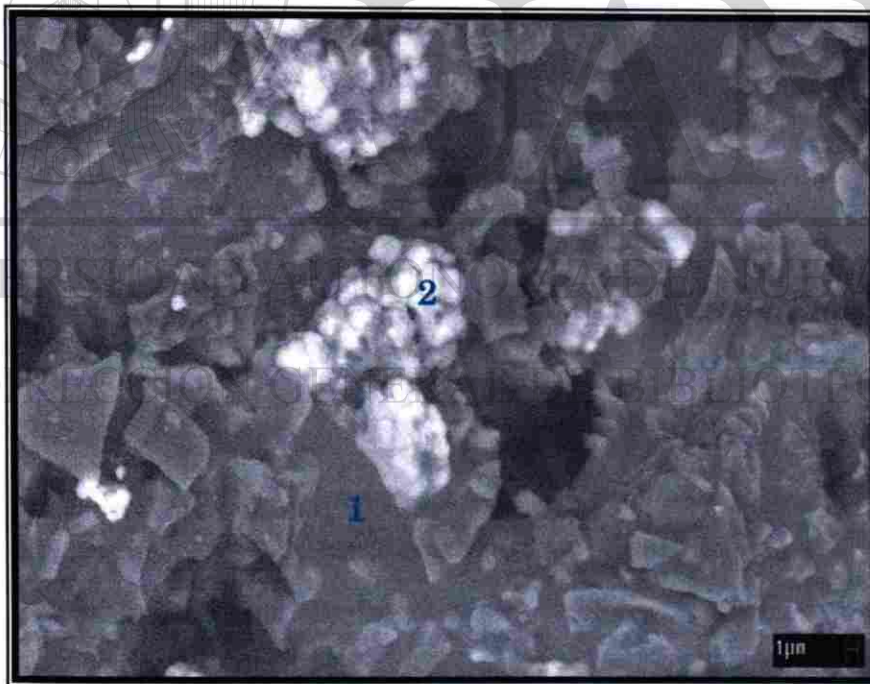


Figura 4.3-4 Micrografía de la pastilla AZS sinterizada a 1500°C durante 8 horas.

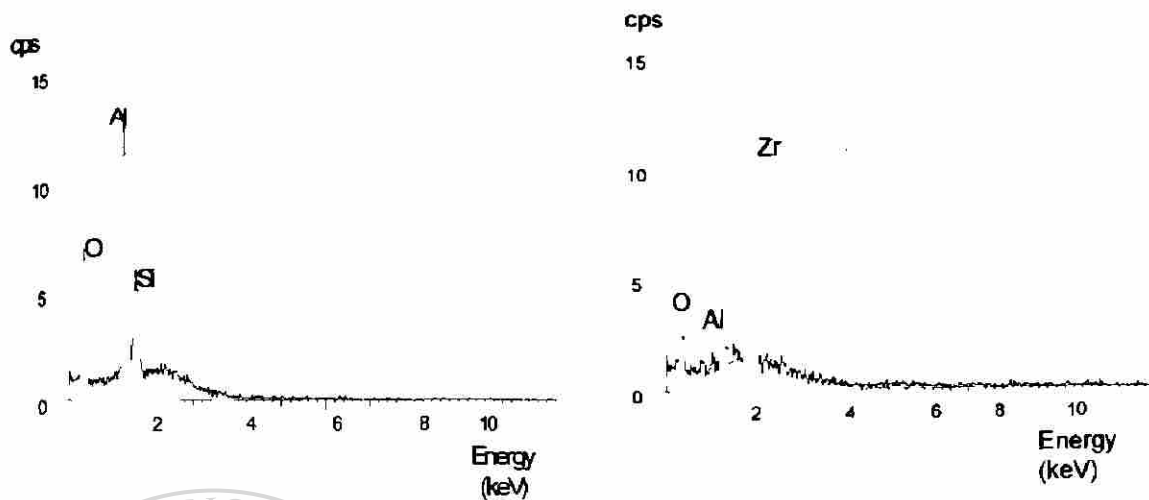


Figura 4.3-5 Análisis puntuales de las fases 1 y 2, señaladas en la figura 4.3-4, estando compuestas de alúmina-sílice (mullita) y zirconia

En la Figura 4.3-6 se presenta una micrografía en el modo de electrones retrodispersados, en ésta se puede apreciar la microestructura de la composición AZS sinterizada a 1600°C durante 5 horas, en general las muestras se observan porosas aún a temperaturas de 1600° C.

Al igual que en las muestras anteriores se tiene la presencia de una matriz compuesta de alúmina-sílice (1), y aglomerados de zirconia (2), corroborando esto mediante EDS (Figura 4.3-7) además de algunos granos oscuros de alúmina (3), identificados en el espectro de la Figura 4.3-8. Se realizó un análisis puntual en la interfase de los granos de zirconia encontrándose sílice y zirconia (Figura 4.3-9), indicando la formación del zircón, lo cual está en concordancia en el análisis por difracción de rayos X de estas muestras.

Durante observación de micrografías mediante electrones secundarios se aprecia la formación de agujas de mullita, esto en pequeñas cantidades (Figura 4.3-10).

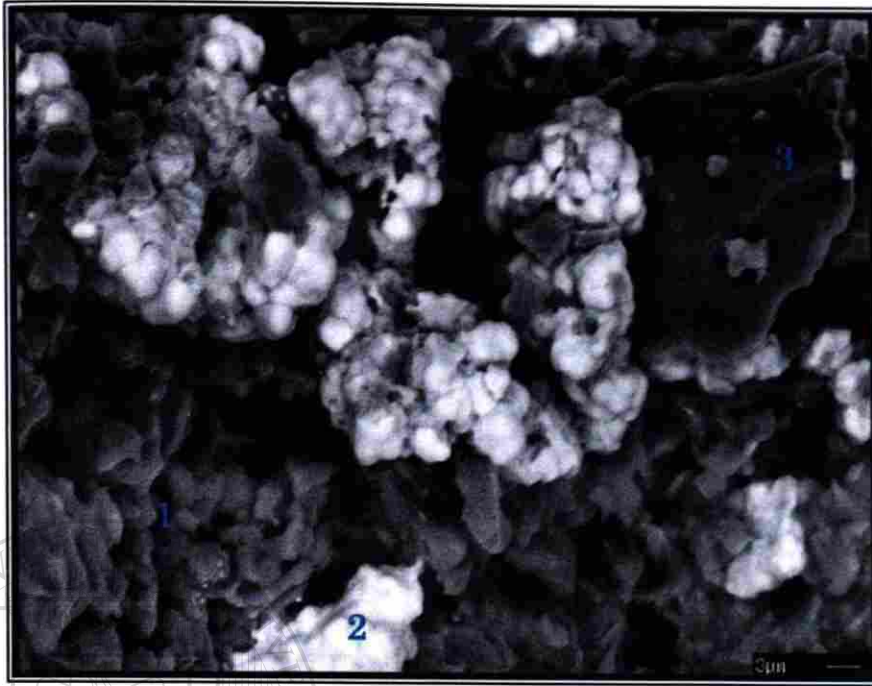


Figura.4.3-6 Micrografía obtenida de la pastilla AZS 1600°C sinterizada durante 5 horas.

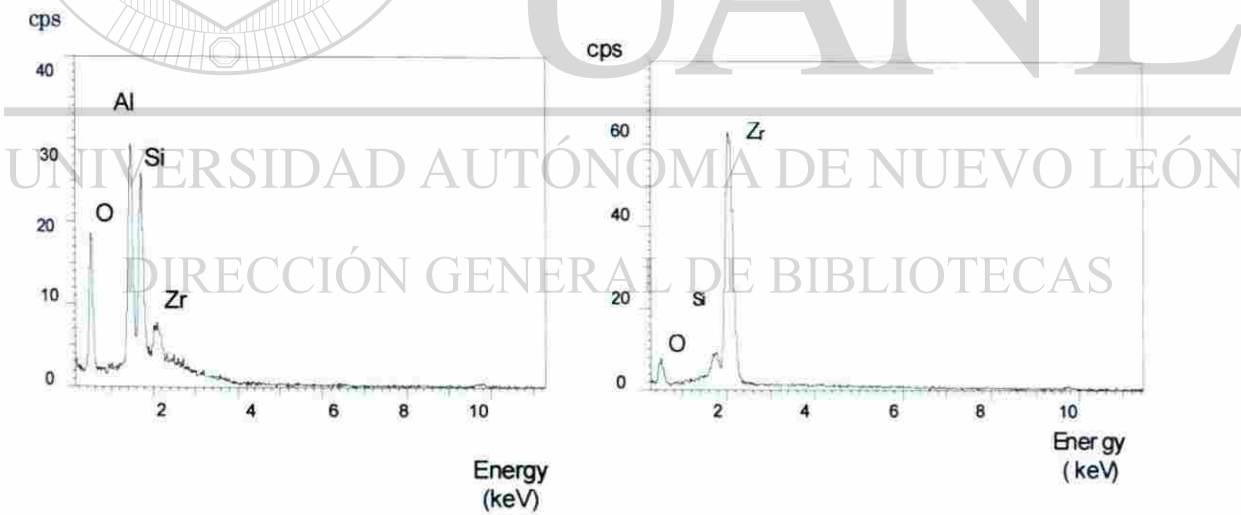


Figura 4.3-7 Análisis de la fase 1 compuesta principalmente de alúmina y sílice; análisis mediante EDS de la fase 2 identificada como zirconia.

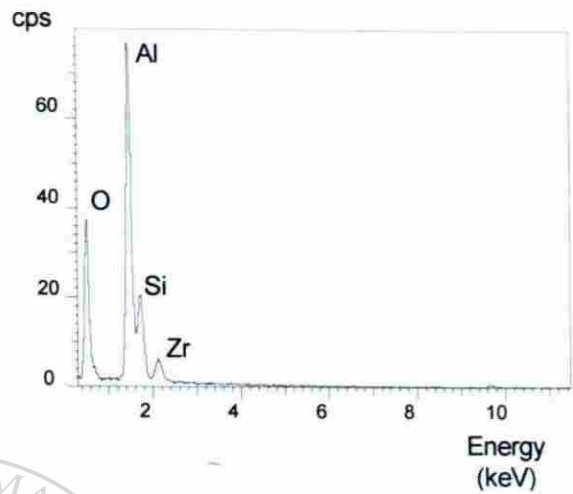


Figura 4.3-8 Espectro de la fase 3 en donde se identifican picos principalmente de alúmina.

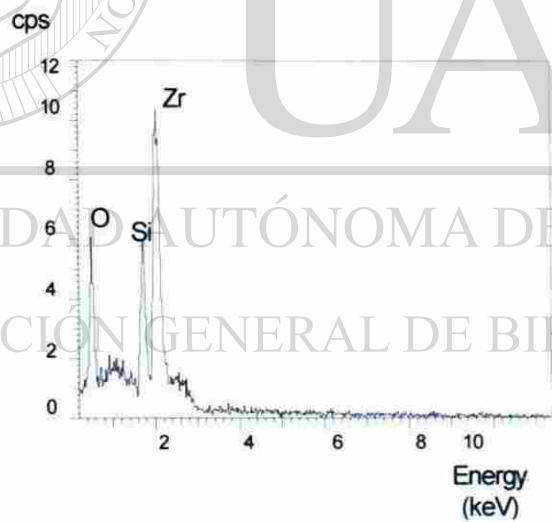


Figura 4.3-9 Espectro obtenido en la frontera de los aglomerados de zirconia y la matriz, donde se identifican picos de los compuestos que forman el zircón.

Es importante comentar que con el aumento del tiempo y temperatura de las composiciones nombradas AZS ha comenzado y avanza la formación de la mullita.

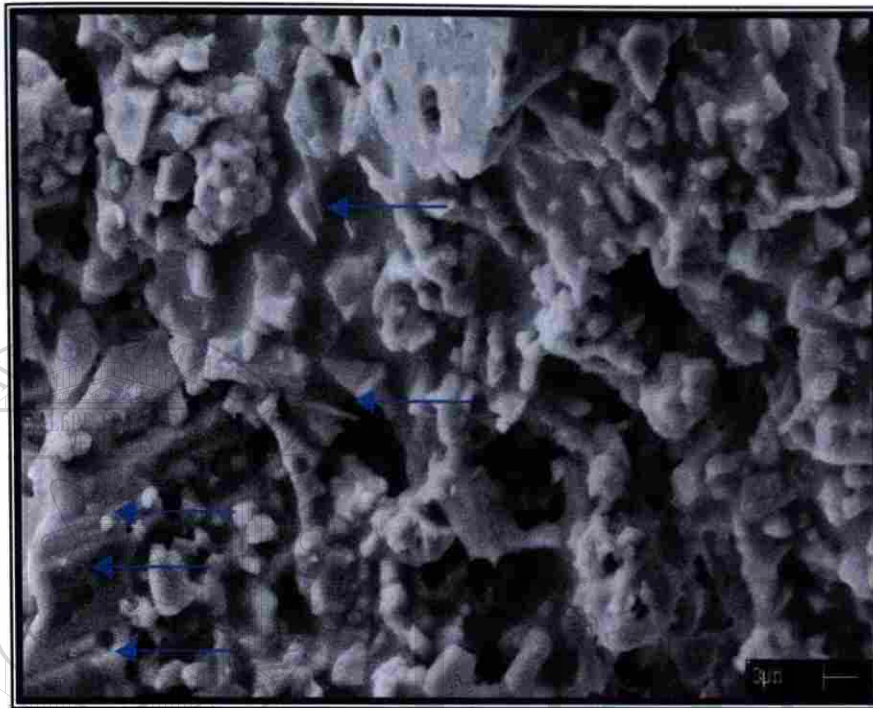


Figura.4.3-10 Micrografía de electrones secundarios de la composición AZS 1600°C sinterizada por 5 horas, donde se observa la formación de agujas de mullita.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Se presenta en la Figura 4.3-11 la micrografía de la composición AZS sinterizada a 1600°C por 8 horas, aquí se puede observar la formación de una fase (1) identificada como alúmina-sílice mediante EDS mostrado en la Figura 4.3-12, mientras en el espectro de la Figura 2.3-13 es identificada como zirconia a la partícula señalada como fase (2) además de observarse la formación de pequeñas agujas correspondientes a la mullita.

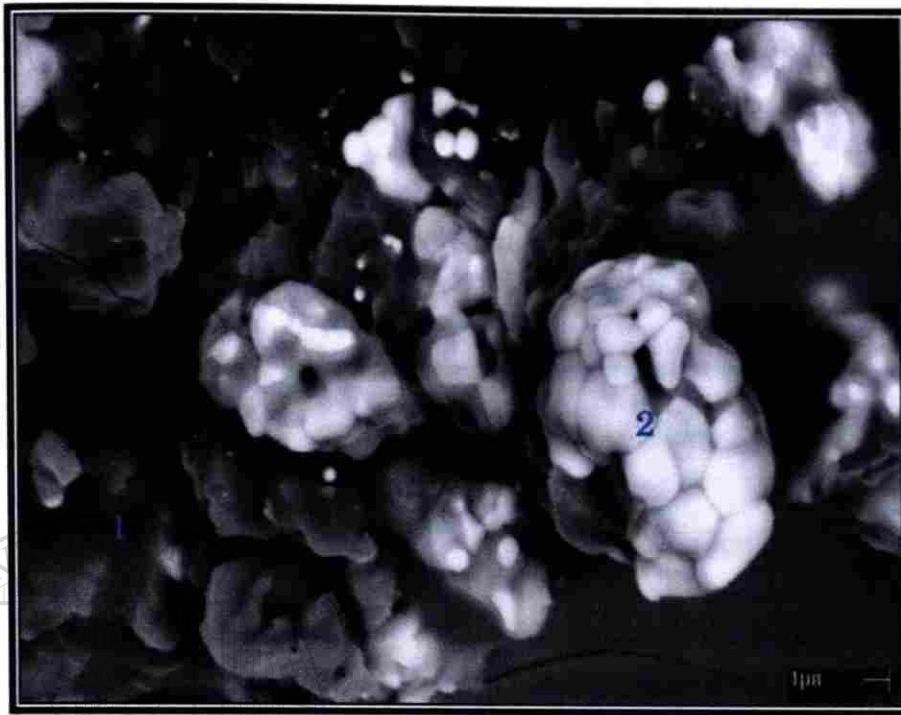


Figura 4.3-11 Micrografía de la composición AZS sinterizada a 1600°C durante 8 horas.

La microestructura es semejante en todas las temperaturas y tiempos utilizados en este trabajo, se observa que a temperaturas más altas y tiempos mayores se tiene la formación de zircón y mullita además la presencia de granos de materia prima sin reaccionar.

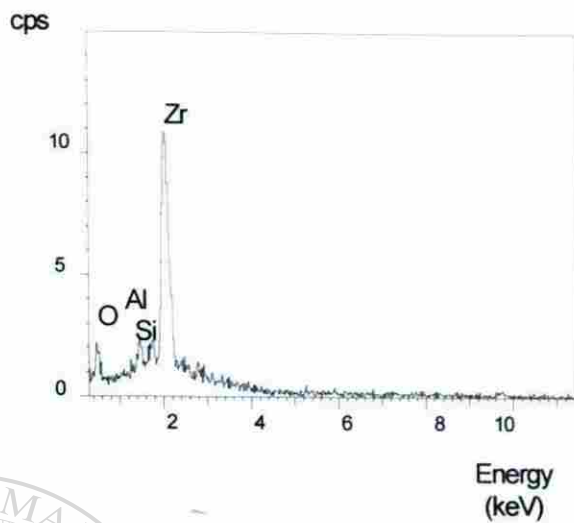


Figura 4.3-12 Espectrometría de la fase 2 señalada en la Figura 4.3-11 donde se identifica como zirconia

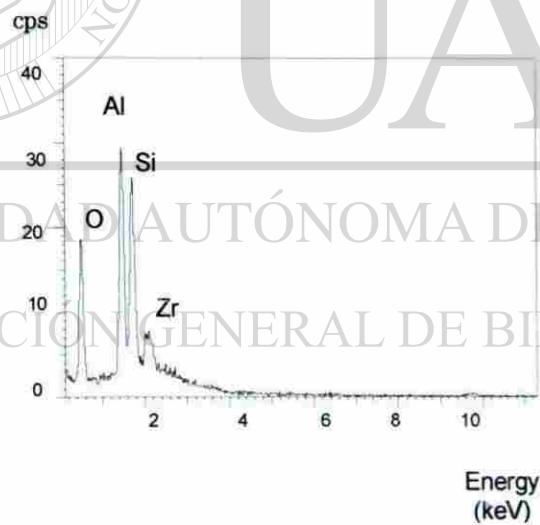


Figura 4.3-13 Espectrometría de la fase 1 señalada en la Figura 4.3-11 donde se identifica como alúmina-sílice.

4.5 ANÁLISIS DE DETERIORO POR VIDRIO FUNDIDO.

Como se mencionó en el Capítulo III, el objetivo de la caracterización del vidrio fue para realizar las pruebas de penetración por este material. Como se observa en la Figura 4.5, éste tiene formas irregulares con tamaño de partícula que oscilan entre 5-80µm.

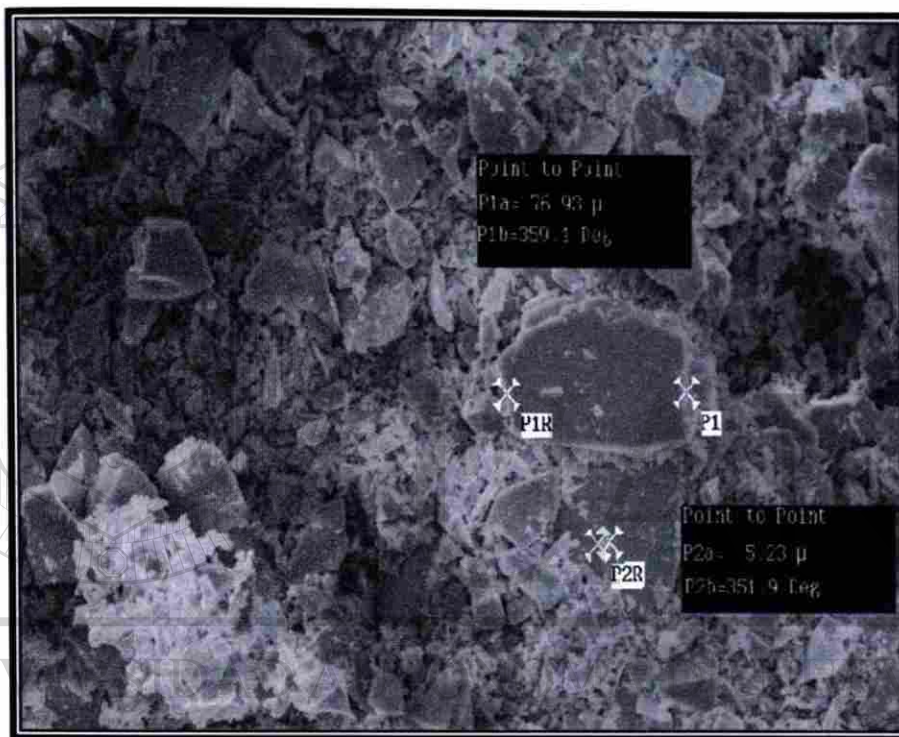


Figura 4.5- Micrografía de la muestra obtenida de vidrio sódico-cálcico.

Se determinó el uso de este tipo de vidrio por ser el mismo que se utiliza en la fabricación de envases, el vidrio fue obtenido a partir de botellas cuidadosamente molidas hasta obtener el tamaño necesario para lograr una mejor reactividad entre el refractario y este. En el anexo E se presenta el análisis químico de una muestra de vidrio utilizado para este trabajo.

En la Figura 4.3-14 se muestra una micrografía correspondiente a la composición AZS_z sinterizada a 1500°C por 5 horas, a una magnificación de 500 X.



Figura 4.3-14 Micrografía a 500 X de la composición AZS_z sinterizada a 1500 °C durante 5 horas.

La observación de esta microestructura a comparación de las anteriores no muestra grandes diferencias, pues se aprecia la presencia de gran porosidad. En la Figura 4.3-15 se presenta otra micrografía de la misma microestructura en donde se identificaron granos de alúmina (1) identificados por la técnica de espectrometría de dispersión de rayos X, además de una segunda fase compuesta de granos de zircón (2) identificados también por EDS (Figura 4.3-16).

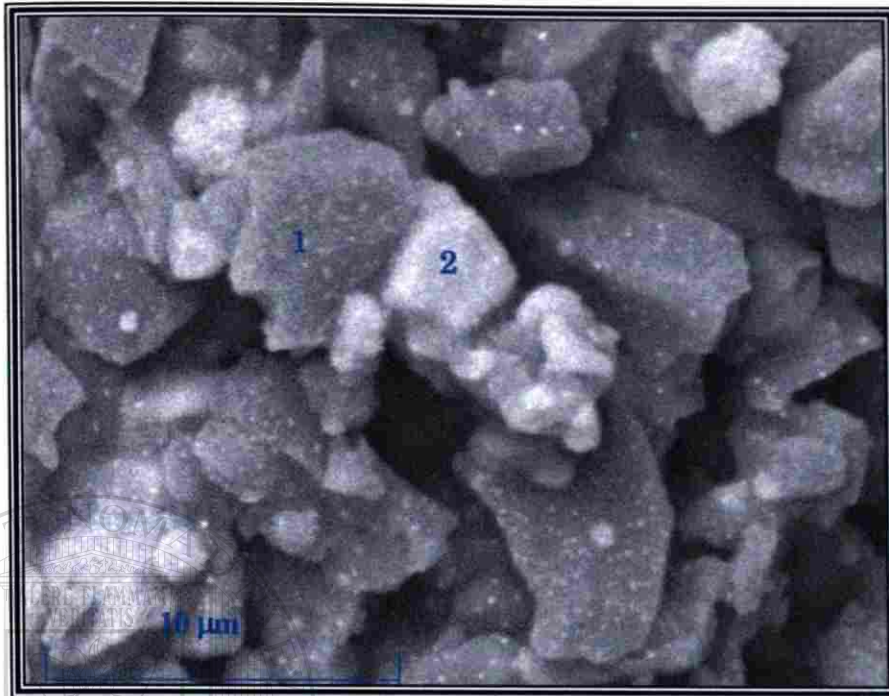


Figura 4.3-15 Micrografía obtenida mediante electrones retrodispersados de la composición AZSs sinterizada a 1500°C por 5 horas.

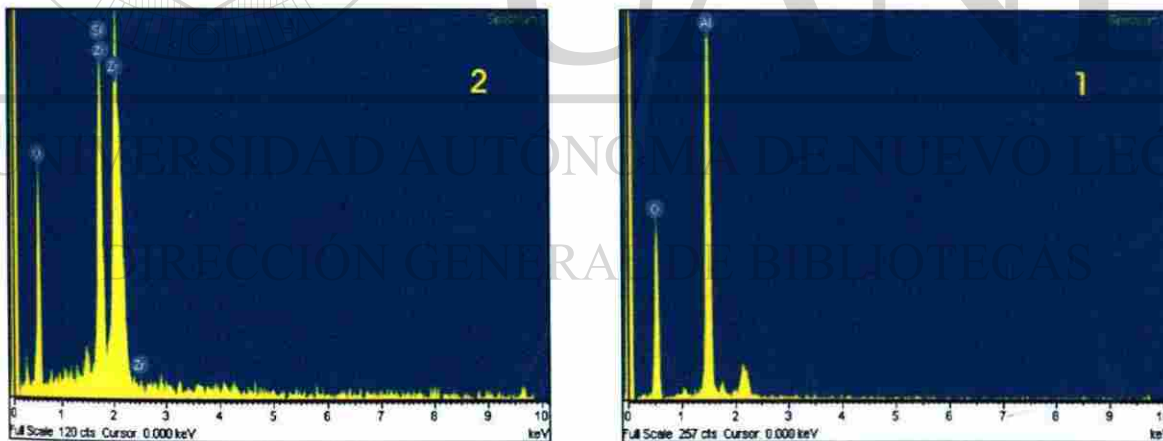


Figura 4.3-16 Espectros que indican que la fase gris oscuro (1) corresponde a la alúmina y que la fase gris claro (2) está compuesta de sílice y zirconia formando zircón.

De la misma forma que la muestra analizada en la micrografía presentada en la Figura 4.3-15, la microestructura de otra pastilla de igual composición y condiciones de sinterización Figura 4.3-17, está compuesta de granos de alúmina, granos de zircón rodeados de una matriz compuesta de alúmina-sílice (3), además de granos de zirconia (4), se corroboró esto mediante un microanálisis de la muestra en general (Figura 4.3-18).

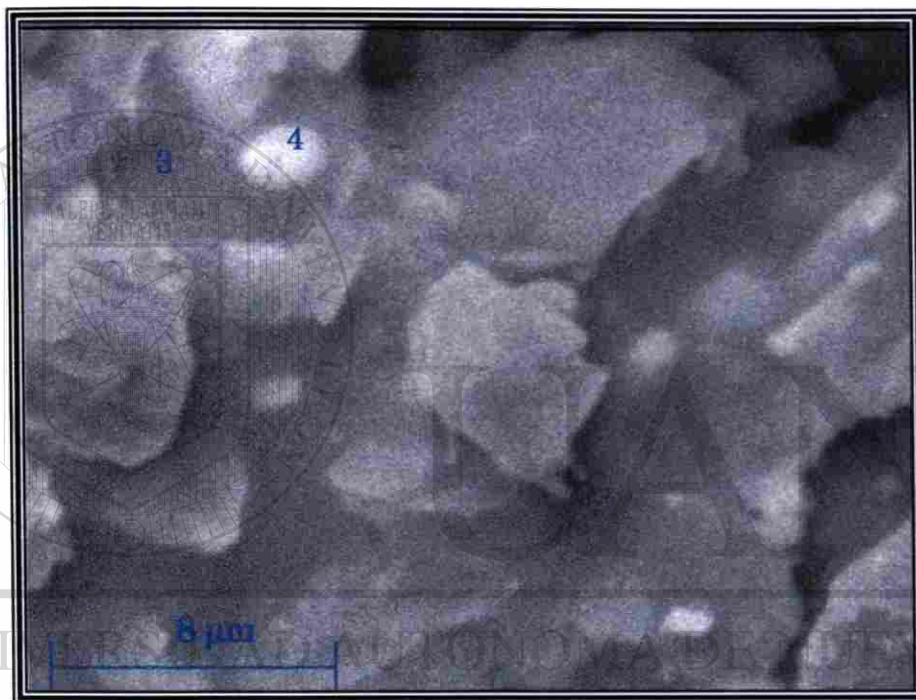


Figura 4.3-17 Micrografía donde se identifica la zirconia que se observa como un grano blanco en una matriz de alúmina-sílice.

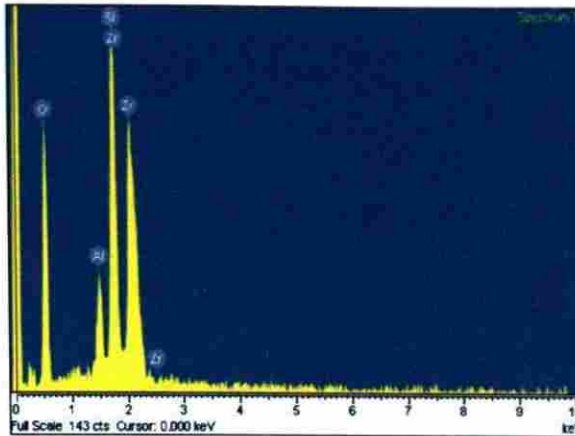


Figura 4.3-18 Espectro mediante EDS mostrando compuestos de alúmina, zirconia, sílice.

En la Figura 4.3-19 se presenta una micrografía en el modo de electrones retrodispersados de una composición AZS_z sinterizada a 1500°C durante 8 horas, en ésta se puede apreciar alta porosidad al igual que en la composición AZS_z anterior (Figura 4.3-17).

Esta porosidad presente tanto en las muestras AZS_z sinterizadas a 1500°C como las AZS_z sinterizadas a la misma temperatura pero en tiempo de 8 horas a mayor tiempo de sinterizado, significa que el volumen de los poros disminuye durante el inicio del calentamiento, debido a la difusión desde la red de poros del material solamente compactado a la retícula del cuerpo sinterizado, y entre más tiempo a temperaturas elevadas se va cerrando la porosidad, convirtiéndose en fronteras de granos y dejando poros aislados en las uniones, esta estructura caracteriza la etapa final del sinterizado teniendo una difusión lenta y el poro deja de disminuir, ocurriendo así la densificación del material sinterizado.



Figura 4.3-19 Micrografía a 500X de la microestructura en general presentada por la composición AZSs sinterizada a 1500°C por 8 horas.

En la Figura 4.3-20 se observa la microestructura a una magnificación mayor donde se tienen granos de alúmina (1) mayores a 10 μ m y granos de zircón (2) con tamaños menores a 5 μ m, lo cual indica que éste está reaccionando, cabe recordar, que el tamaño original del zircón añadido en estas muestras es del orden de las 53 μ m.

Dichos cambios en tamaño permiten pensar en una disociación temprana del zircón, lo cual se corroboró mediante un microanálisis en pequeños aglomerados blancos (3) (Figura 4.3-21) identificándose a la zirconia y aumentando ésta, obviamente, al incrementar tiempo y temperatura; en la Figura 4.3-22 se presenta este espectro.

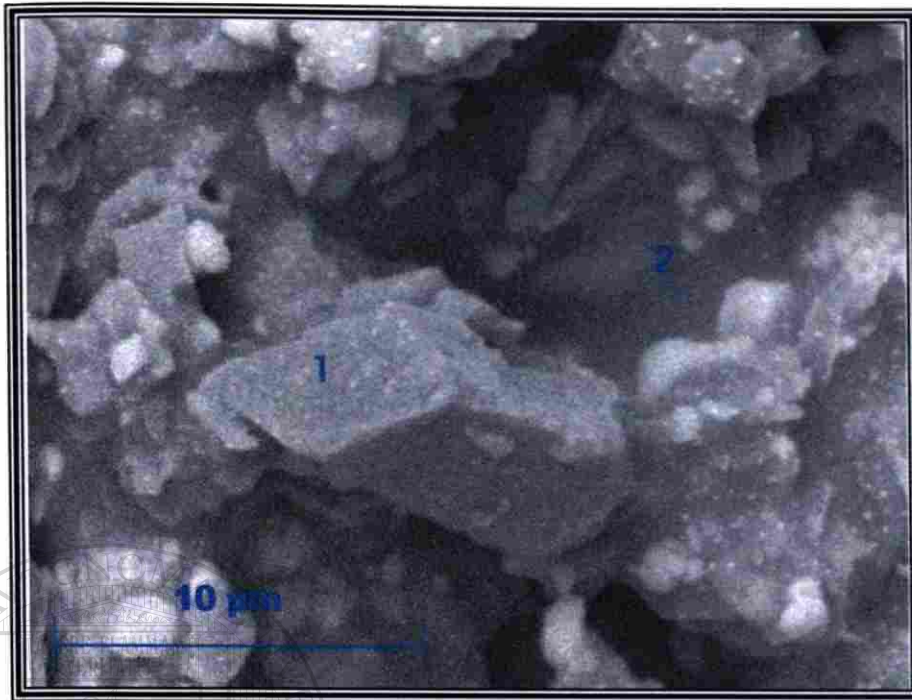


Figura 4.3-20 Micrografía general de la composición AZSs sinterizada a 1500°C por 8 horas.

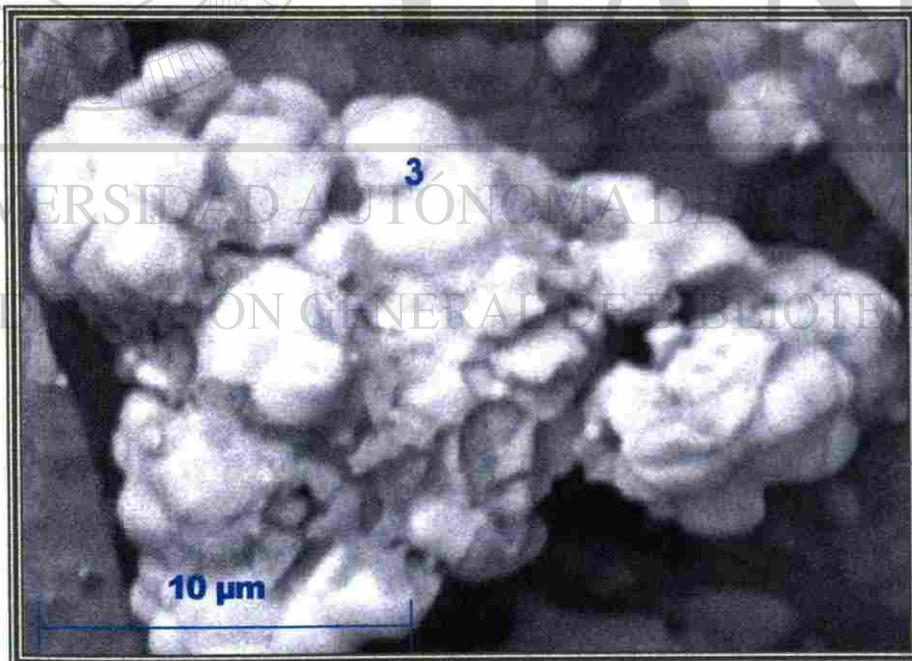


Figura 4.3-21 Micrografía de la composición AZSs sinterizada a 1500°C durante 8 horas, donde se observa una fase blanca identificándose como zirconia

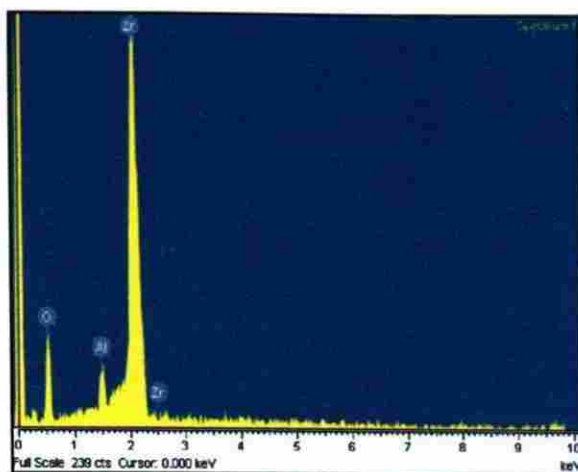


Figura 4.3-22 Análisis de la fase blanca correspondiente a la zirconia.

En la Figura 4.3-23 se presenta una micrografía en el modo de electrones retrodispersados de una muestra AZS_z sinterizada a 1600°C donde se aprecia gran cantidad de porosidad, por lo cual se decidió no analizar por MEB, muestras de la misma composición sinterizadas a 1600°C durante 5 horas ya que presentan una microestructura semejante.

En la imagen obtenida de esta muestra a una mayor magnificación (Figura 4.3-24) se aprecia un aspecto más suavizado que el mostrado en la Figura 4.3-20, es decir mayor fase vítrea, esto debido a la disolución temprana del zircón aportando parte de ésta. Mediante análisis puntual y general se identificaron partículas de alúmina (1), zirconia (2) y zircón (3) embebidas en una matriz de alúmina-sílice (4) (Figura 4.3-26), presentándose más de esta fase, que en las muestras anteriores.



Figura 4.3-23 Micrografía de la composición AZSs sinterizada a 1600°C durante 8 horas.

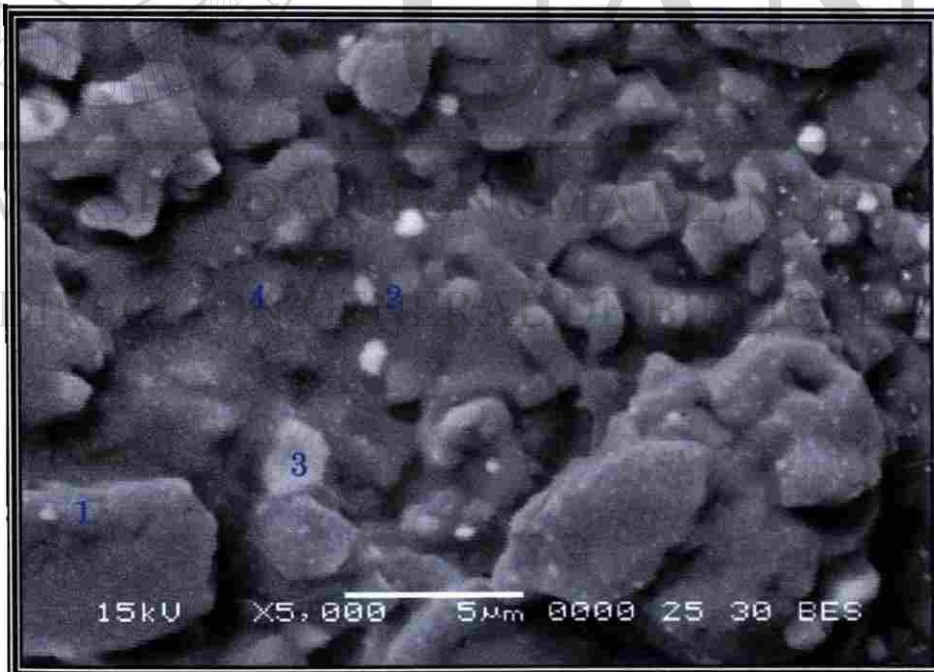


Figura 4.3-24 Micrografía de la composición AZSs sinterizada a 1600°C durante 8 horas.

4.4 DETERMINACIÓN DE DENSIDAD.

Los valores de densidad fueron obtenidos a partir del método de picnometría y calculados a partir de la ecuación 1, en la Tabla 4.6 se presentan los valores para las muestras estudiadas.

Tabla 4.6 Valores de densidad de muestras AZS con tamaño de partícula (45 y 300 μm parte I) y 45 μm (parte II).

Muestra Parte I	Densidad (gr / cm ³)	Muestra Parte II	Densidad (gr/cm ³)
AZS 1500°C por 5 horas.	1.8126	AZS 1500°C por 5 horas.	3.1903
AZS 1500°C por 8 horas.	2.2997	AZS 1500°C por 8 horas.	3.2024
AZS 1600°C por 5 horas.	2.7943	AZS 1600°C por 5 horas.	3.3773
AZS 1600°C por 8 horas.	2.9587	AZS 1600°C por 8 horas.	3.5390
AZSz 1500°C por 5 horas.	2.6237	AZSz 1500°C por 5 horas.	3.5796
AZSz 1500°C por 8 horas.	2.2649	AZSz 1500°C por 8 horas.	3.4609
AZSz 1600°C por 5 horas.	2.4025	AZSz 1600°C por 5 horas.	3.4131
AZSz 1600°C por 8 horas	1.9917	AZSz 1600°C por 8 horas	3.3912

De los valores de densidad obtenidos se concluye que las pastillas tienen alta concentración de porosidad abierta principalmente en la parte I. Aunque la densidad aumenta debido a la disminución de tamaño de la SiO₂, no se pueden considerar valores altos a comparación con valores de densidad de los refractarios AZS comerciales^{45,46}, los cuales son del orden de 3.08-3.2 gr/cm³.

4.5 ANÁLISIS DE DETERIORO POR VIDRIO FUNDIDO.

Como se mencionó en el Capítulo III, el objetivo de la caracterización del vidrio fue para realizar las pruebas de penetración por este material. Como se observa en la Figura 4.5, éste tiene formas irregulares con tamaño de partícula que oscilan entre 5-80 μ m.

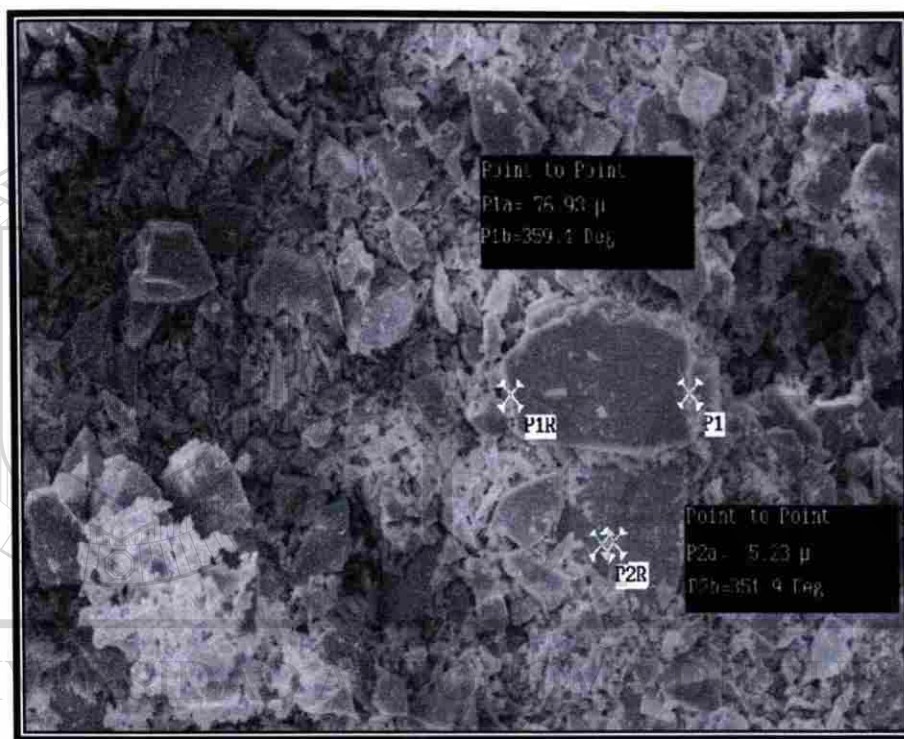


Figura 4.5- Micrografía de la muestra obtenida de vidrio sódico-cálcico.

Se determinó el uso de este tipo de vidrio por ser el mismo que se utiliza en la fabricación de envases, el vidrio fue obtenido a partir de botellas cuidadosamente molidas hasta obtener el tamaño necesario para lograr una mejor reactividad entre el refractario y este. En el anexo E se presenta el análisis químico de una muestra de vidrio utilizado para este trabajo.

En la Figura 4.5-1 se muestra una micrografía correspondiente a la composición AZS sinterizada a 1500°C durante 5 horas, se aprecia claramente la interfase formada por la penetración del vidrio en el refractario, de acuerdo a los análisis de espectrometría de dispersión de energía (EDS) que se realizaron se encontró la formación de una fase vítrea con cantidades mayores de sílice que las presentes en la composición AZS además de encontrar picos de los compuestos presentes en el vidrio. Mientras que en la zona caliente, del refractario a pocos milímetros de la fase penetrada por vidrio, se muestra inalterada, indicando con esto que el vidrio no penetró más allá de la interfase. El vidrio fundido genera una capa (interfase) sobre la superficie, lo que provoca una mayor resistencia al ataque del refractario por vidrio fundido hacia la zona caliente y zona fría.

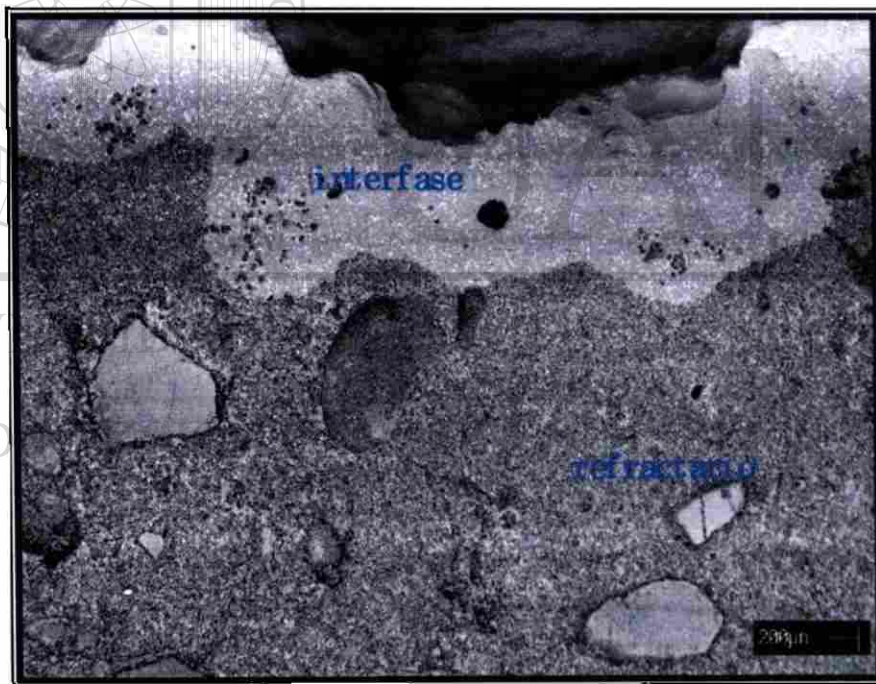


Figura 4.5-1 Micrografía obtenida de la pastilla AZS sinterizada a 1500°C durante 5 horas posterior al ataque por vidrio.

Los espectros de la Figura 4.5-2 indican la presencia de los elementos constitutivos a la formulación AZS en la zona caliente del refractario; mientras en el espectro correspondiente a la interfase vidrio-refractario se muestra la presencia de Na y Ca, álcalis provenientes del vidrio.

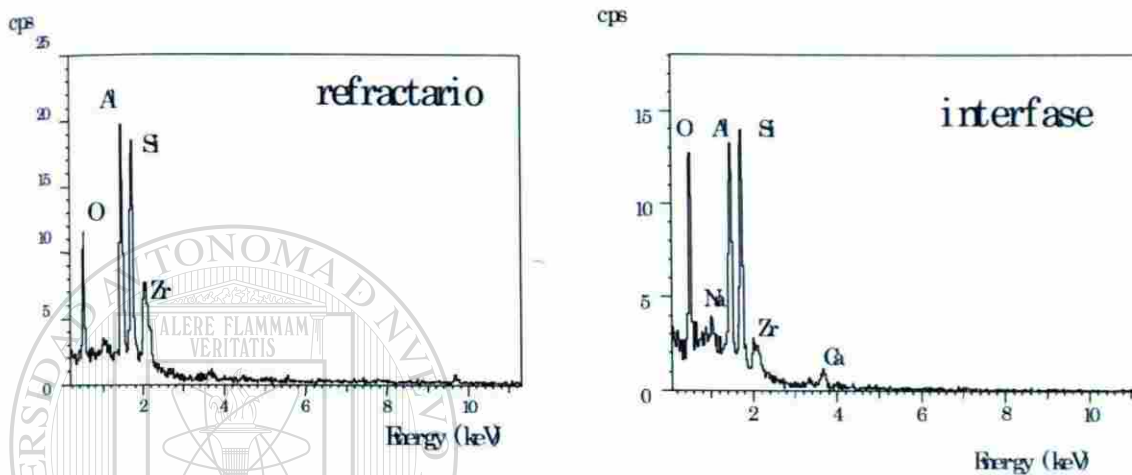


Figura 4.5-2 Análisis de EDS de la zona caliente del refractario presentando únicamente contenidos de alúmina, zirconia, sílice; y espectro asociado de la interfase vidrio-refractario.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

En la figura 4.5-3 se presenta una micrografía en el modo de electrones retrodispersados de una muestra AZS sinterizada a 1500°C por 8 horas atacada por vidrio, en ésta se aprecia una microestructura semejante a la presentada en la figura 4.5-1 en donde se ve claramente la disolución de la matriz del refractario por el vidrio mostrando una estructura tubular típica de éste, ubicándose claramente a la zirconia (fase brillante), la cual no es disuelta por el vidrio, tal y como lo reportan otros investigadores⁴⁹.

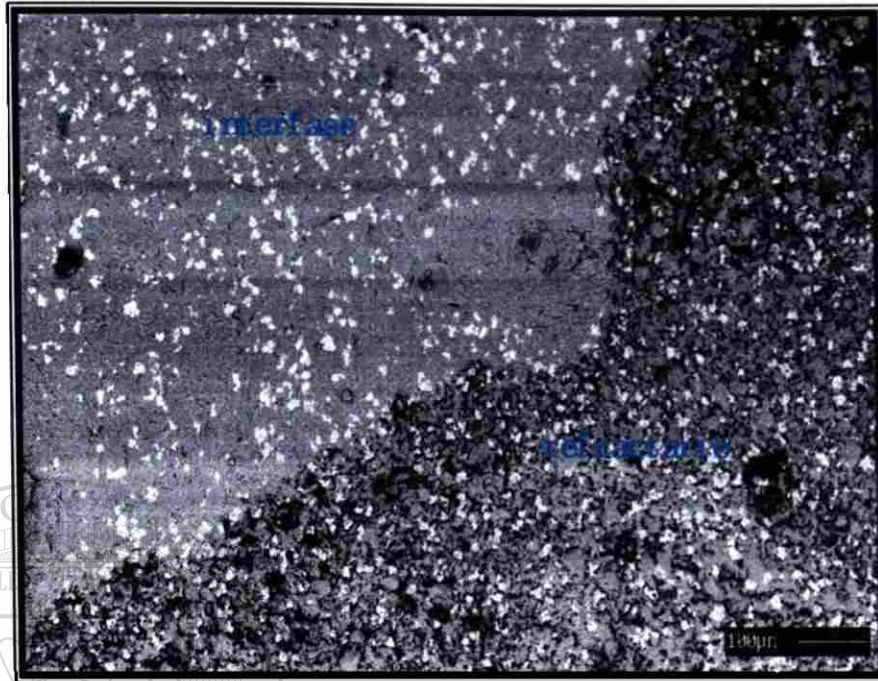


Figura 4.5-3 Micrografía de la composición AZS sinterizada a 1500°C durante 8 horas, que muestra la interfase vidrio-refractario.

La disolución de la fase alúmina-sílice forma una nueva fase vítrea (1), en ésta se aprecian aglomerados de zirconia intactos (2) (Figura 4.5-4).

En la Figura 4.5-5 se presenta una micrografía de la zona del refractario, donde se tiene una microestructura semejante a la mostrada por la región atacada encontrando la matriz libre(1) de compuestos presentes en el vidrio, uniendo partículas de zirconia (2) comprobado esto mediante análisis de EDS (Figura 4.5-6). Por lo que de igual forma se puede decir que la formación de la interfase evidencia que no hay penetración de vidrio fundido hacia la zona caliente del refractario.



Figura 4.5-4 Microestructura de la zona refractaria posterior al ataque presentando penetración por el vidrio.

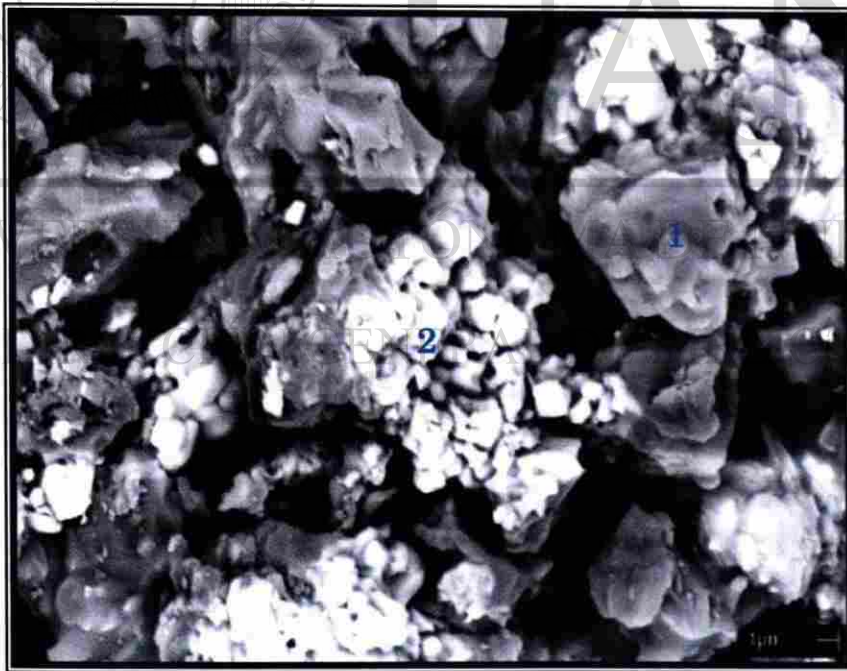


Figura 4.5-5 Micrografía de la composición AZS sinterizada a 1500°C durante 8 horas, donde se observan granos de zirconia en una matriz de alúmina-sílice.

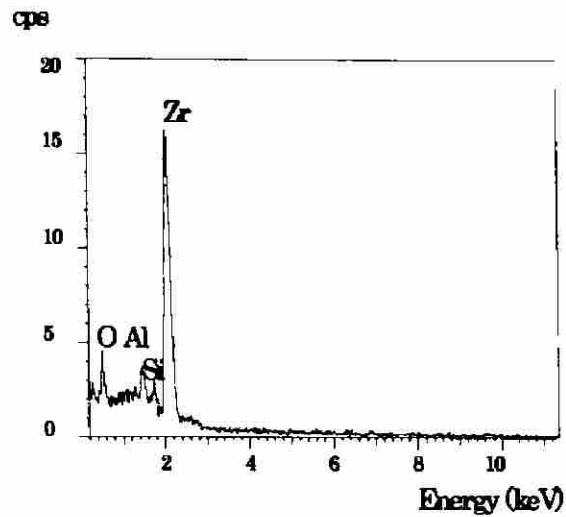


Figura 4.5-6 Análisis de la fase clara mostrada en la micrografía de la Figura 4.5-5 corroborando la presencia de zirconia.

La Figura 4.5.7 se presenta una micrografía en el modo de electrones retrodispersados de una muestra AZS sinterizada a 1600°C durante 5 horas en la zona de interfase de ataque cuya microestructura es semejante a la mostrada anteriormente entre el vidrio y la pastilla refractaria (Figura 4.5-3).

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



Figura 4.5-7 Micrografía de la pastilla AZS sinterizada a 1600°C durante 5 horas muestra la interfase vidrio-refractario.

En las Figuras 4.5-8 y 4.5-9 se presentan partes de la zona penetrada por el vidrio encontrando regiones donde los aglomerados de zirconia empiezan a tomar una forma dendrítica o de esqueleto, en la Figura 4.5-10 se muestra un análisis mediante EDS del centro de tal estructura, así como el análisis realizado del brazo de la dendrita (Figura 4.5-11), donde se aprecia la presencia de Ca, el cual es clasificado como fundente, en este caso sirve como medio de disolución de la zirconia, formando microestructuras dendríticas. Mecanismo por el cual el vidrio fundido no llega a la zona caliente del material, teniendo un material altamente resistente al ataque por vidrio fundido.

De acuerdo a diversos autores⁵⁰ la resistencia presentada por estos materiales (AZS), es debida a la formación de una capa consistente de zirconia de manera dendrítica sobrepuestas, formando una red lo suficientemente resistente al reaccionar con el vidrio fundido y evitando la subsecuente penetración del vidrio hacia zonas calientes y zonas frías del refractario del material. Esta formación dendrítica en la sinterización de Alúmina-Zirconia-Sílice corrobora la formación de una material refractario AZS.

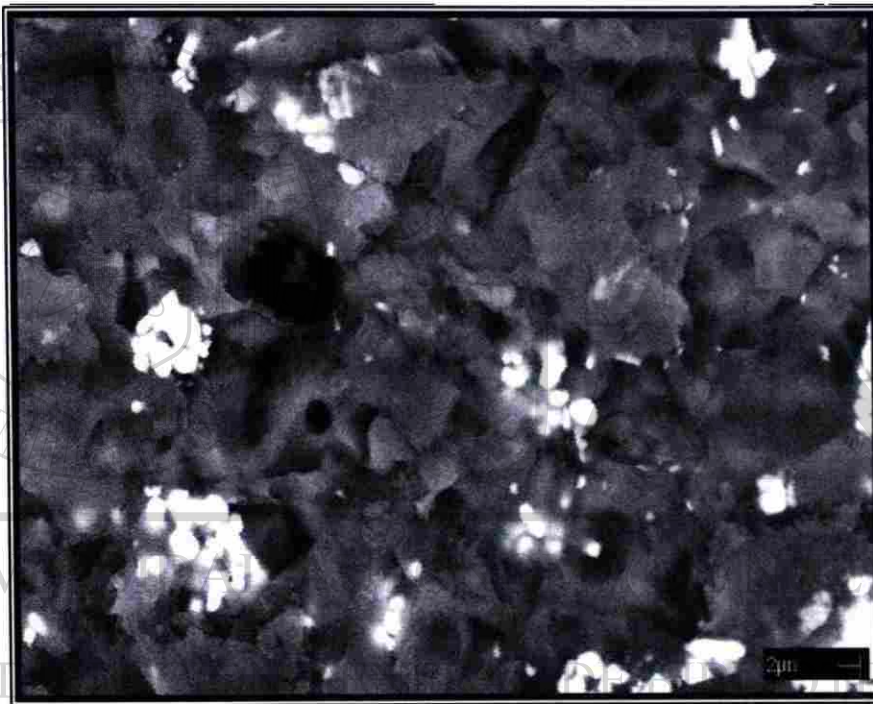


Figura 4.5-8 Micrografía de los límites de la interfase vidrio-refractario de la composición AZS sinterizada a 1600°C durante 5 horas.

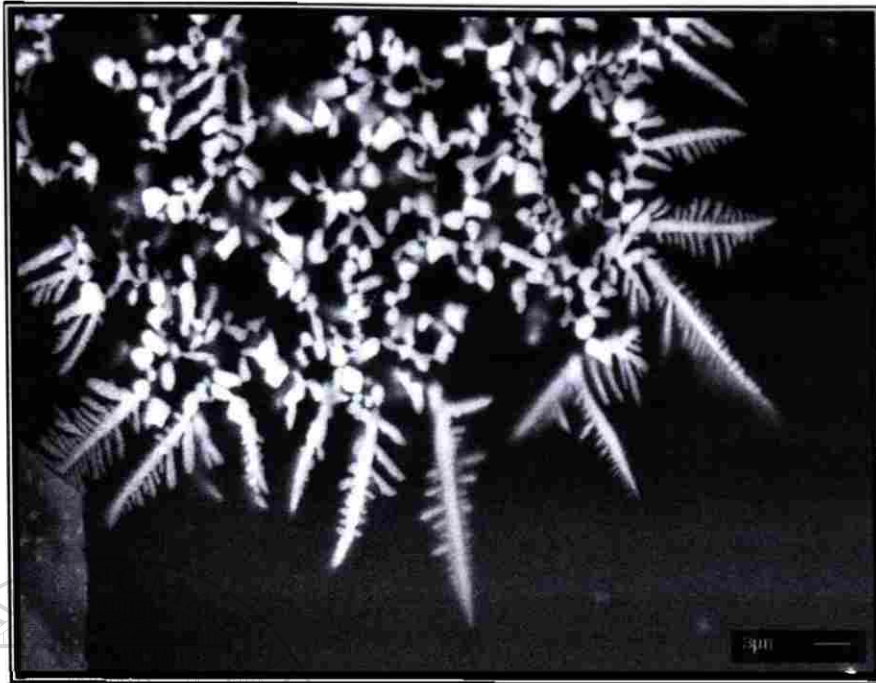


Figura 4.5-9 Microestructura presentada por la zirconia a partir de su contacto con el vidrio fundido.

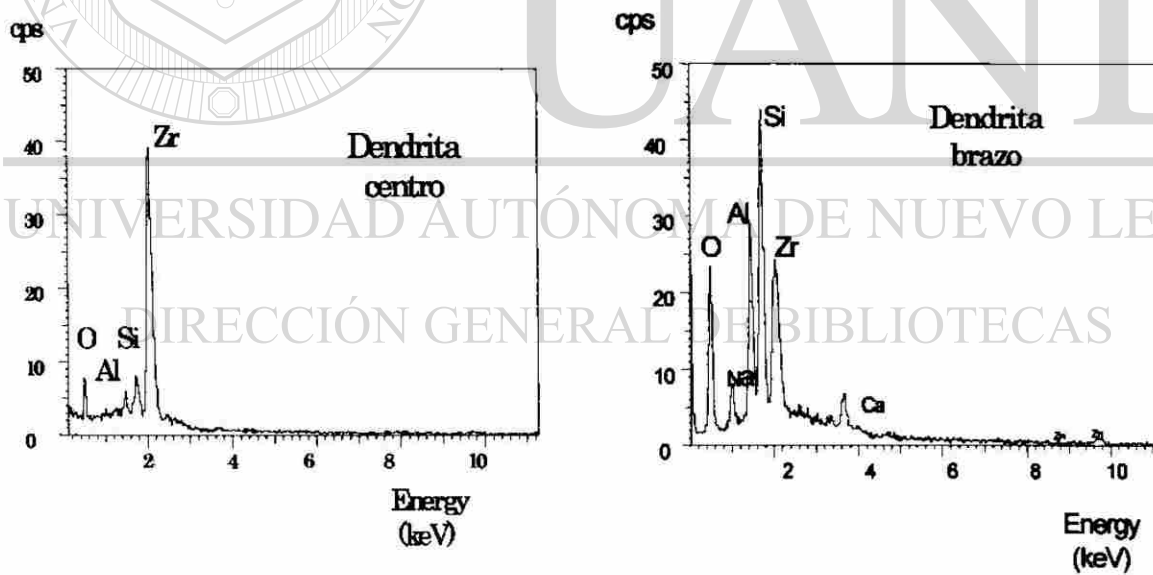


Figura 4.5-10 Análisis correspondiente a la microestructura de dendritas presentada en la Figura 4.5-11.

En la Figura 4.5-11 se muestra la micrografía en el modo de electrones retrodispersados en donde se aprecia la microestructura presentada por la composición AZS sinterizada a 1600°C durante 8 horas, como se mencionó antes, todas las microestructuras son semejantes, observándose en esta figura, la zona de penetración por vidrio, la disolución de la matriz compuesta de alúmina-sílice por éste, dejando principalmente granos de zirconia embebidos en una nueva fase vítrea rica principalmente en sílice, mientras que en la zona del refractario se presenta la microestructura típica como las ya vistas en la sección 4.3, donde se observa una zona caliente libre de penetración por vidrio fundido.

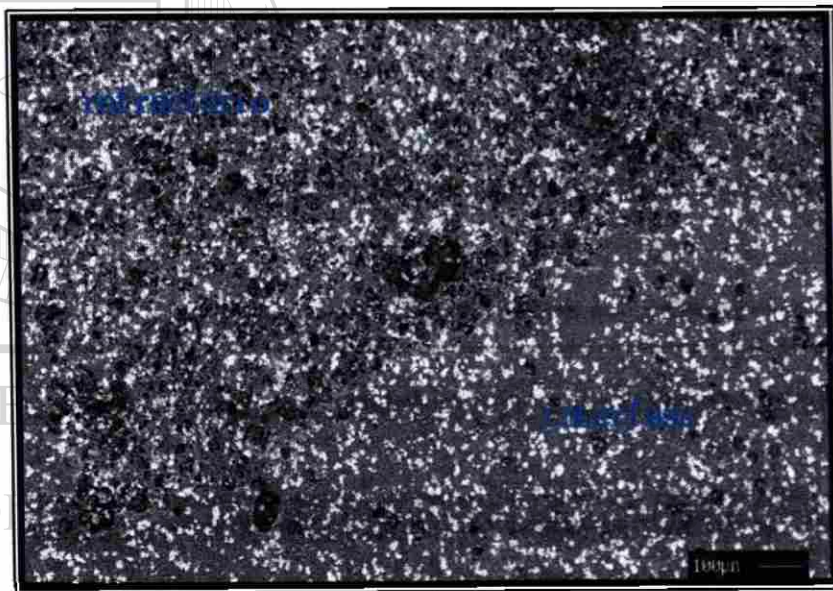


Figura 4.5-11 Micrografía mediante electrones retrodispersados de la interfase vidrio-refractario presentada por la composición AZS sinterizada a 1600°C por 8 horas.

En la Figura 4.5-12 se presenta la micrografía de la zona de penetración por vidrio en donde se observan claramente aglomerados de zirconia, corroborando esto mediante análisis de EDS (Figura 4.5-13).

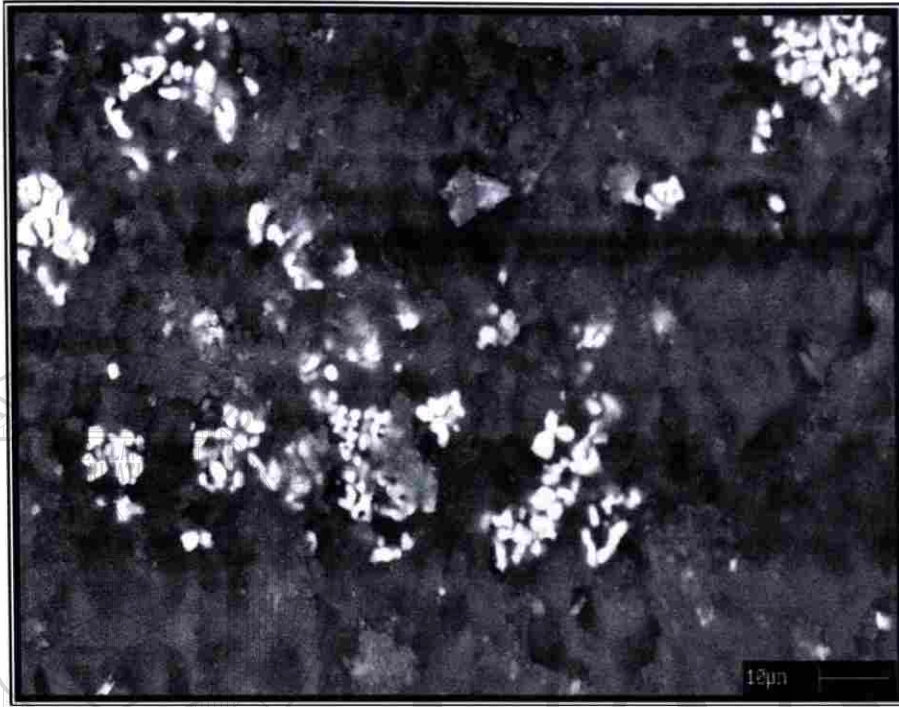


Figura 4.5-12 Micrografía de la interfase vidrio-refractario presentándose aglomerados de zirconia.

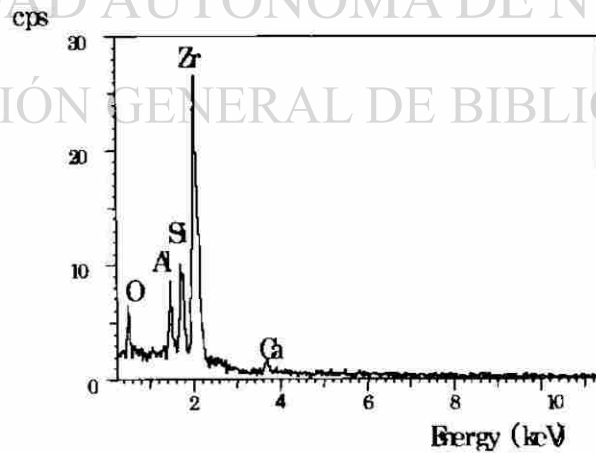


Figura 4.5-13 Espectro mostrando el análisis puntual realizado a los aglomerados.

De acuerdo a Mc Cauley⁵¹ reportó que en un refractario AZS la zirconia es insoluble en un silicato sódico-cálcico. Al igual que Mc Cauley, Manfredo⁵¹ estudió la resistencia al ataque de la zirconia en los refractarios AZS electrofundidos contra vidrio tipo sódico-cálcico reportando que la zirconia es la fase más durable a comparación con la alúmina proporcionando resistencia al refractario. Por lo que se explica la razón por la cual en este caso la zirconia tampoco es disuelta en el vidrio.

En la Figura 4.5-14 se presenta la micrografía de la pastilla AZSz sinterizada a 1500°C durante 5 horas, observándose que a esta temperatura en la zona de penetración por vidrio fundido presenta la formación de fases claras ovaladas (Figura 4.5-15) al igual que en las composiciones AZS, pero en menores cantidades, mediante un análisis puntual realizado se obtuvo que dicha fase está compuesta de zirconia como compuesto principal, además de sílice y alúmina.

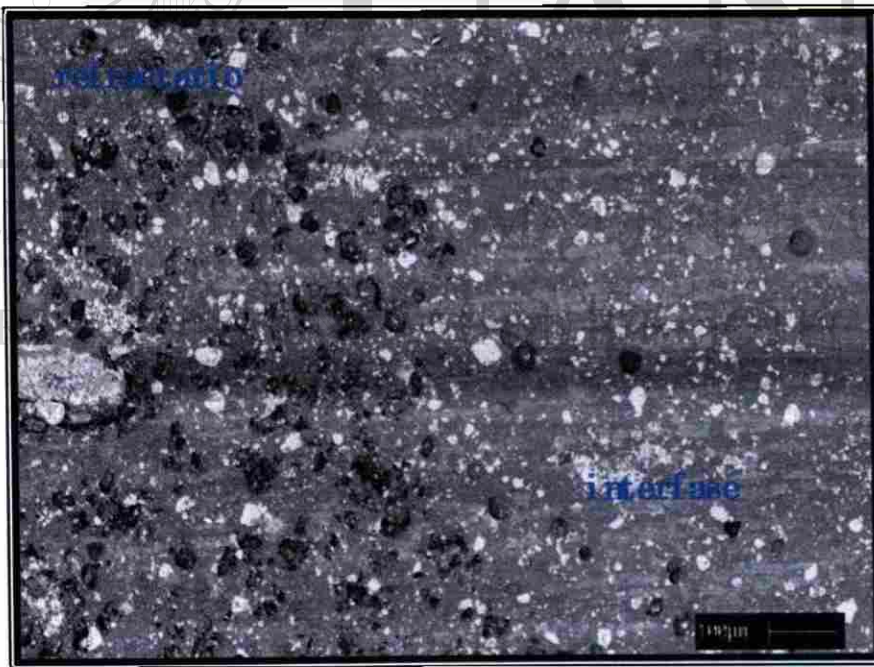


Figura 4.5-14 Micrografía de la composición AZSz sinterizada a 1500°C durante 5 horas.

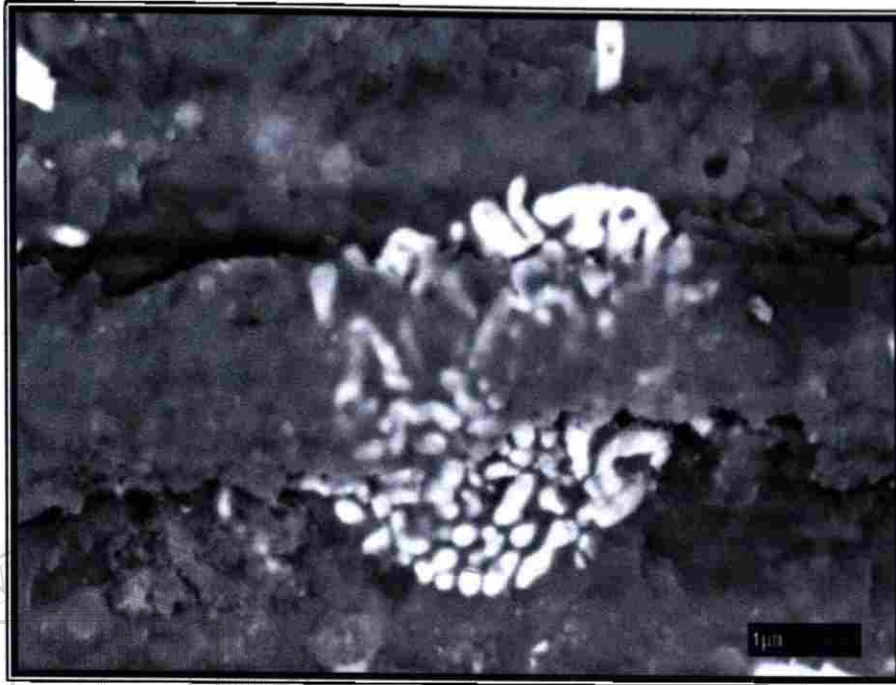


Figura 4.5-15 Micrografía mediante MEB de la fase clara teniendo una microestructura ovalada.

La Figura 4.5-16 muestra detalles microestructurales de la composición AZS_z sinterizada 1500°C durante 8 horas de la interfase vidrio-refractario, en el espectro mediante EDS, se encuentran concentraciones de Ca, Na presentes en la zona de penetración por vidrio, mientras que en la zona caliente del refractario sólo se muestran compuestos de Al, Zr y Si, corroborando de nueva cuenta la no penetración de vidrio fundido en esta zona.

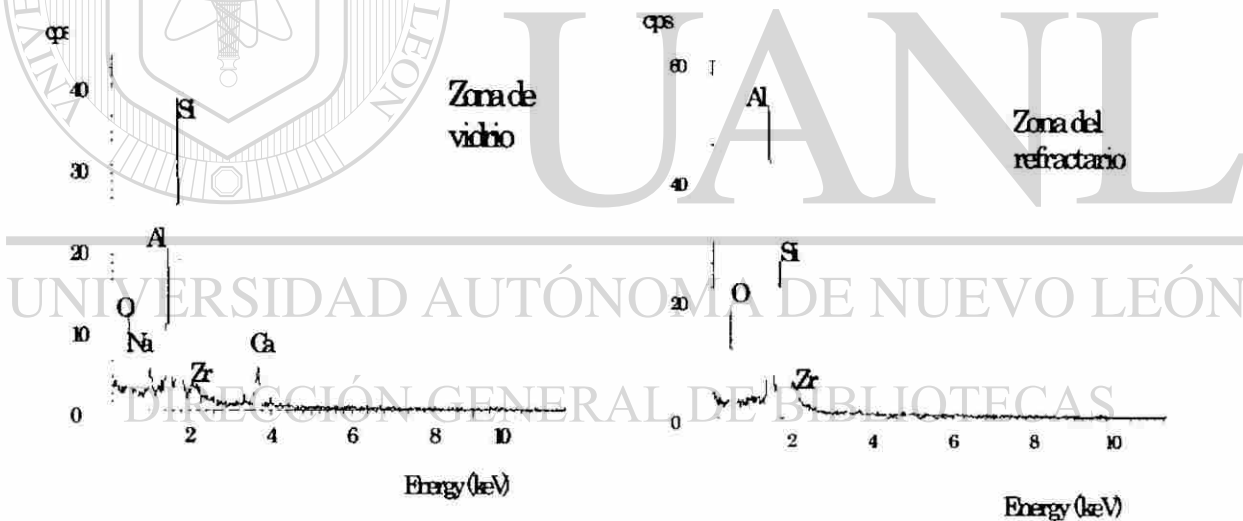
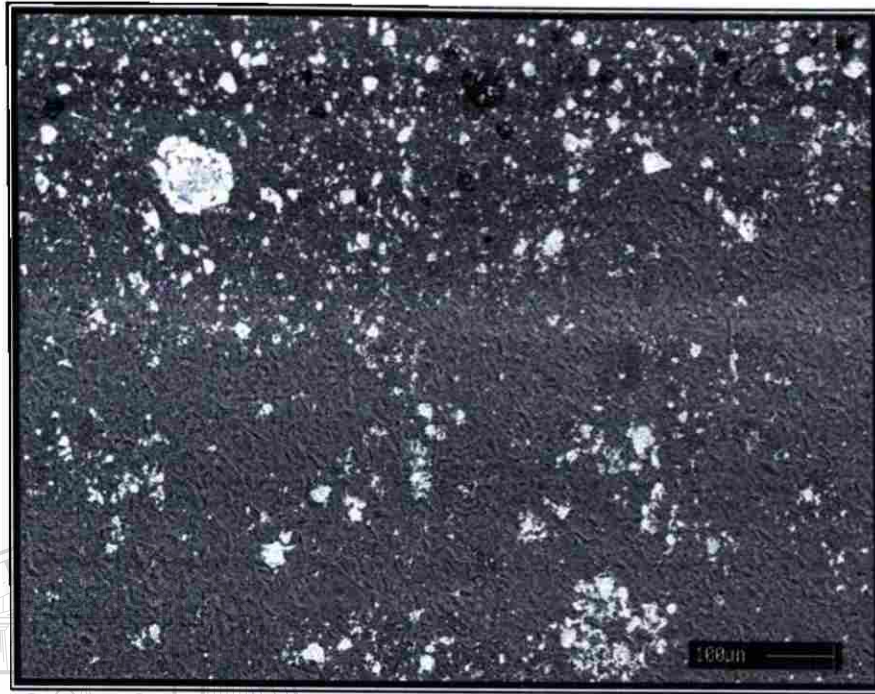


Figura 4.5-16 Micrografía mediante MEB de la interfase vidrio-refractario, análisis mediante EDS indican la presencia de compuestos de calcio y sodio, mientras que en la zona caliente del refractario solamente se encuentran presentes alúmina, zirconia y sílice.

En la Figura 4.5-17 se muestra la microestructura formada después de la reacción entre el vidrio y el refractario de la composición AZSs sinterizada a 1600°C durante 5 horas. Observándose que el vidrio fluyó entre los poros de la matriz formada de alúmina-sílice, siendo ésta disuelta en el vidrio, dejando solamente granos de zircón y una fase vítrea.

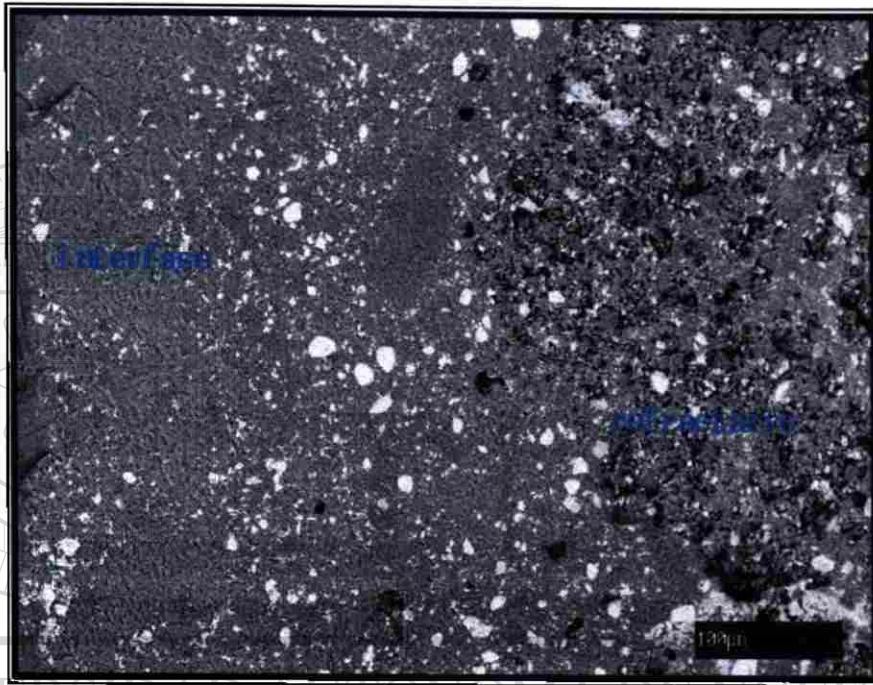


Figura 4.5-17 Micrografía de la interfase vidrio-refractario de la composición AZSs sinterizada a 1600°C durante 5 horas.

El análisis de la zona de penetración de vidrio mediante EDS (Figura 4.5-18) muestra la presencia de zircón y compuestos de sodio y calcio disueltos en una matriz vítrea de igual forma que la composición AZSs sinterizada a 1500°C durante 8 horas (Figura 4.5-19).

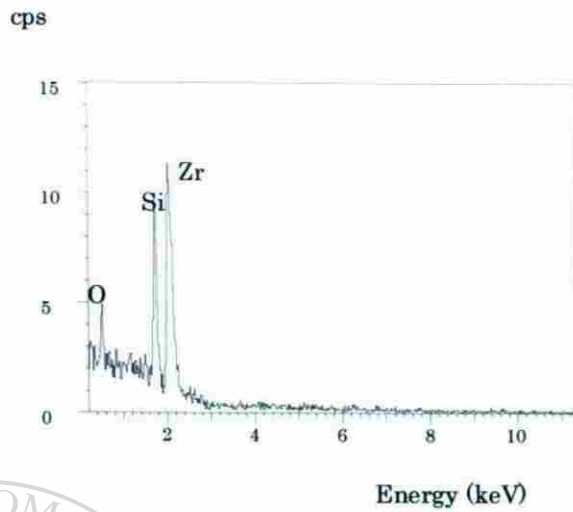


Figura 4.5-18 Análisis mediante EDS siendo zircón la fase clara presente en la zona de penetración por vidrio.

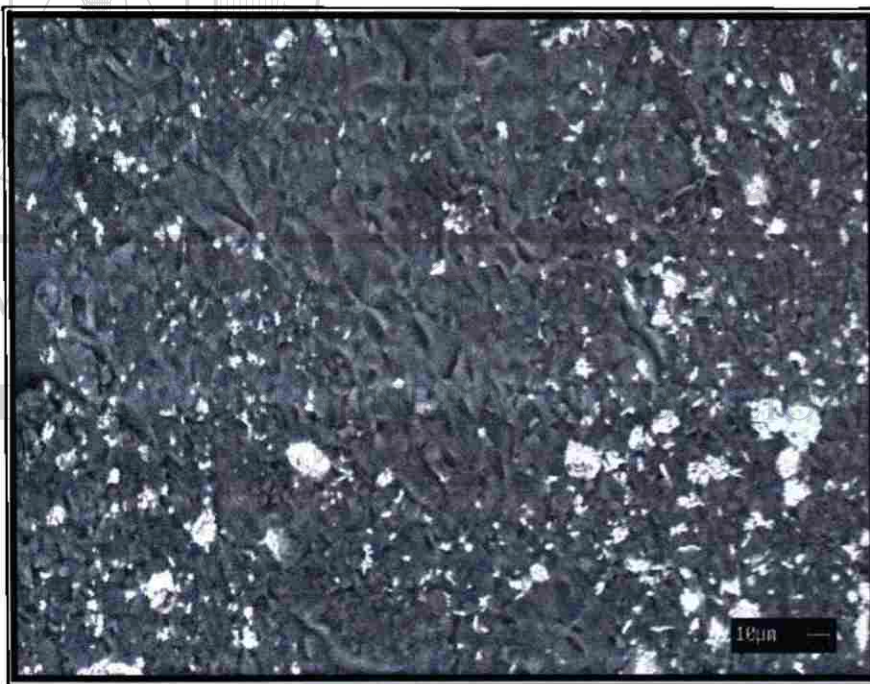


Figura 4.5-19 Micrografía donde se observa la presencia de granos de zircón embebidos en una matriz vítrea.

En la zona de penetración por vidrio (interfase) se corrobora mediante EDS la formación de una fase vítrea conteniendo álcalis provenientes del vidrio y de igual forma realizando un análisis en la zona caliente del refractario son encontrados alúmina, zircón y sílice, libres de Ca y Na. (Figura 4.5-20).

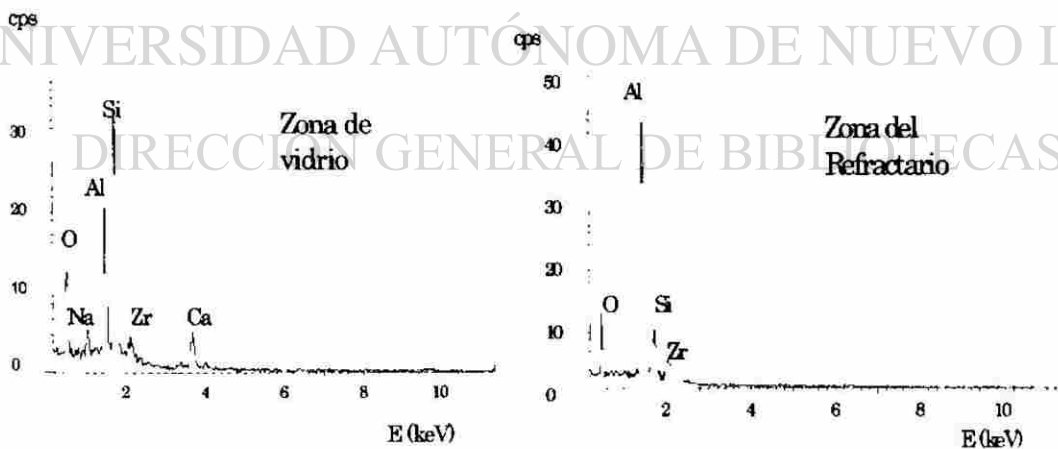
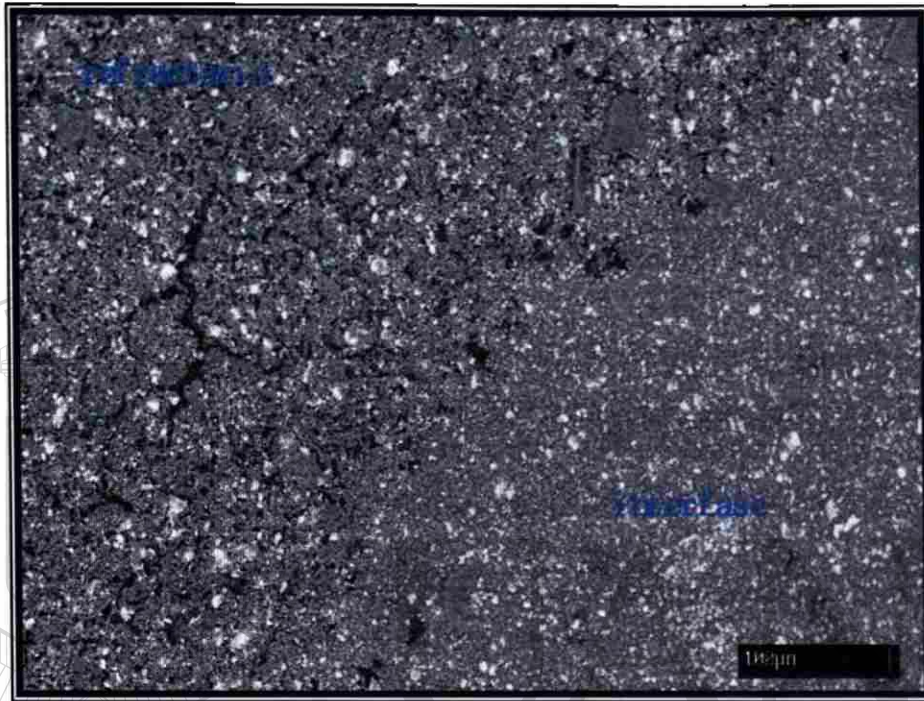


Figura 4.5-20 Análisis mediante EDS de la interfase y de la zona caliente del refractario.

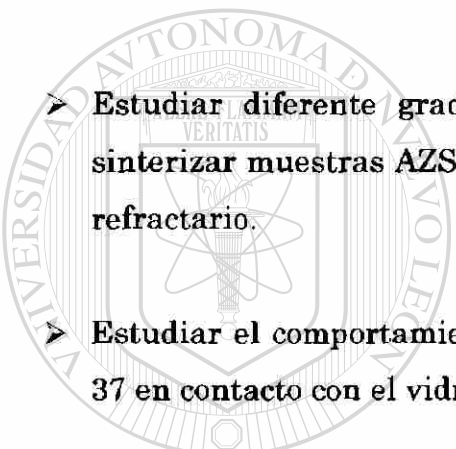
CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

- Se obtuvieron las fases mullita y zircón a partir de las condiciones de sinterización de 1500°C por 5 horas utilizando 20 % de zirconia.
- La inclusión del zircón como materia prima permitió la obtención de mullita.
- La disminución del tamaño de partícula utilizada incidió en la obtención de una mejor formulación con un aumento del 30% de la densidad.
- El mecanismo de ataque por vidrio fundido propuesto, es la disolución de la fase alúmina-sílice con la formación de una nueva fase vítrea, generándose la formación de dendritas.
- Tanto el AZS como el AZSz favorecen la formación de la interfase vidrio fundido-zona caliente del refractario evitando la penetración por vidrio.

CAPÍTULO VI

RECOMENDACIONES



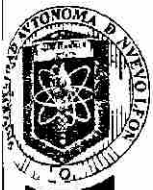
➤ Estudiar diferente grado de molienda en las materias primas para sinterizar muestras AZS 43 20 37 de mayor tamaño similar a un ladrillo refractario.

➤ Estudiar el comportamiento físico-químico de la formulación AZS 43 20 37 en contacto con el vidrio fundido.

➤ Realizar pruebas dinámicas de ataque entre la formulación AZS 43 20 37 y vidrio fundido.

➤ Continuar realizando formulaciones AZS 43 20 37 con el objetivo de caracterizar su comportamiento frente a vidrio fundido.

➤ Estudiar el tiempo de vida en servicio de la formulación AZS 43 20 37 en presencia de material fundido (vidrio, acero, cemento).



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE SERVICIOS PROFESIONALES

MUESTRA NUM.: 020828/1357
PROPORCIONADA POR: FIME
IDENTIFICADA COMO: Al_2O_3 ; # 2
DETERMINAR: LO QUE SE REPORTA

RESULTADOS:

DETERMINACIÓN O COMPUESTO	VALOR OBTENIDO (%P)
FIERRO	0.51
CALCIO	0.021
MAGNESIO	0.009
SILICE	MENOR A 0.50

educación
PARA LA VIDA

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

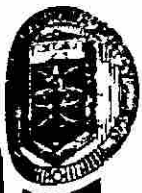
REVISO: L.Q.I. JESUS RODOLFO PAEZ GARZA

FIRMA:

SAN NICOLAS DE LOS GARZA N.L. A 13 DE SEPTIEMBRE 2002.

Av. Pedro de Alba s/n
Cd. Universitaria C.P. 66400
San Nicolás de los Garza, N.L.
Tel.: 83 29 4010 ext. 6330, 6331
Tel.: 83 52 98 90 (Directo), Fax: 83 52 99 86

ANEXO A

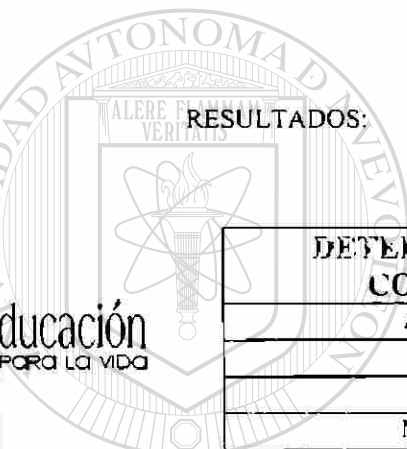


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
 FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
 DEPARTAMENTO DE SERVICIOS PROFESIONALES

MUESTRA NUM: 02082a/1356
 PROPORCIONADA POR: FIME
 IDENTIFICADA COMO: SiO₂
 DETERMINAR: LO QUE SE REPORTA

RESULTADOS:

DETERMINACIÓN O COMPUESTO	VALOR OBTENIDO (%P)
ALUMINIO	0.020
FIERRO	0.024
CALCIO	0.020
MACNESIO	0.003
POTASIO	0.005
SODIO	0.011



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS
 REVISO: L.Q.I. JESUS RODOLFO PAEZ GARZA

FIRMA :

SAN NICOLAS DE LOS GARZA N.L. A 13 DE SEPTIEMBRE 2002



ANEXO DE SERVICIOS PROFESIONALES

Av. Pedro de Alba s/n
 Cd. Universitaria C.P. 66400
 San Nicolás de los Garza, N.L.
 Tel.: 83 29 4010 ext. 6330, 6331
 Tel.: 83 52 98 90 (Directo), Fax: 83 52 99 86



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
 FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
 DEPARTAMENTO DE SERVICIOS PROFESIONALES

MUESTRA NUM: 020828 1354
 PROPORCIONADA POR: FIME
 IDENTIFICADA COMO: ZrSiO₄
 DETERMINAR: LO QUE SE REPORTA

RESULTADOS:

DETERMINACIÓN O COMPUUESTO	VALOR OBTENIDO (%P)
FIERRO	0.52
ALUMINIO	2.91
SILICIO	39.90
TITANIO	0.50

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

REVISO: L.Q.I. JESUS RODOLFO PAEZ GARZA

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

FIRMA :

SAN NICOLAS DE LOS GARZA N.L. A 13 DE SEPTIEMBRE 2002

Av. Pedro de Alba s/n
 Cd. Universitaria C.P. 66400
 San Nicolás de los Garza, N.L.
 Tel.:83 29 4010 ext. 6330, 6331
 Tel.:83 52 98 90 (Directo), Fax: 83 52 99 86



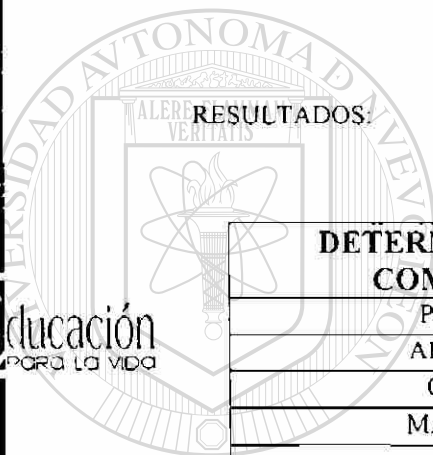


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE SERVICIOS PROFESIONALES

MUESTRA NUM: 020828 1359
PROPORCIONADA POR: FIME
IDENTIFICADA COMO: VIDRIO MOLIDO
DETERMINAR: LO QUE SE REPORTA

RESULTADOS:

DETERMINACIÓN O COMPUESTO	VALOR OBTENIDO (%P)
POTASIO	0.226
ALUMINIO	0.92
CALCIO	7.14
MAGNESIO	0.16
SILICE	71.16
SODIO	7.80



Educación
POR LA VIDA

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

REVISO: L.Q.I. JESUS RODOLFO PAEZ GARZA

FIRMA:

SAN NICOLAS DE LOS GARZA N.L. A 13 DE SEPTIEMBRE 2002

Av. Pedro de Alba s/n
Cd. Universitaria C.P. 66400
San Nicolás de los Garza, N.L.
Tel.: 83 29 4010 ext. 6330, 6331
Tel.: 83 52 98 90 (Directo), Fax: 83 52 99 86

ANEXO E

BIBLIOGRAFÍA

1.-Duvierre, Gerard; Zanolli, Alain; Nelson, Michael, "Ceramic Engineering and Science Proceedings", (1995), vol. 16, no. 2, pag. 84.

2.-Ana Maria Guzmán Hernández, Sinterización de materiales refractarios base alúmina-zirconia-sílice, Tesis doctoral. (Marzo 2001).

3.-William E. Lee Dphil and W. Mark Rainfort PhD. Ceramic Microstructures, property control by processing.

4.-J.H. Chesters, "Refractories: Production and properties", Iron and steel Institute, London, (1973).

5.-Refractories Manual, American Foundrymen's Society, Inc., Des Plaines, Illinois., Second Edition (1989).

6.-Modern Refractory Practice, Harbison Walker Refractories and Canadian Refractories, Fifth Edition (1992).

7.-M.N. Danchevskaya, Yu.D. Ivakin, S.N. Torbin, G.P. Panasyuk, V.N. Belan, I.L. Voroshilov, 3-rd International Conference on Solvothermal Reactions ICSTR – 3, Bordeaux, July 19-23, (1999), pag. 25.

8.-H.H Zender, H.Leistner,"Interceramic", vol.39, [6], (1990).

9. S.Prochazka, J.S. Wallace and N. Clausen, "Journal Ceramic Society", (1983), 66, (88), pag.125-127.

10.-Ping Li and I Wei Chen, James E, Penner-Hahn, "Journal American Ceramic Society", 77, [5], pags. 1281-88 (1994).

11.-M.R. Anseau, C. Leblud and F. Cambier, "Journal Materials Science", Lett., (1983), [2], pags. 266-270.

12.-Alberto N. Scian, Esteban F. Aglietti, "Journal American Ceramic Society", 77 [6], pags.1525-1530, (1994).

13.-www.barromex.com.mx

14.-National Research Centre for Standards and Faculty of Science, Tanta University, Egypt, "Ceramurgia", año IX, Num. 3, (1979), pags. 141-147.

15.- Ana Maria Arato Tovar, Obtención de Zirconia estabilizada con MgO, Tesis U.A.N.L (1995).

16.-Shi-Ke Zhao, Yong Huang, Chang-An Wang, Xiao-Xian Huang and Jing-KunGuo, The State Key Lab of New Ceramics and Fine Processing, Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua university, Beijing, China.

17.-Robert S. Pavlik Jr. and Hans J. Holland, "Journal American Ceramic Society", 84, [12], pags. 2930-36, (2001).

18.-by Joseph Gambogi, Zirconium and hafnium

20 Randall M.G.; Jhon Wiley and Sons, Inc., Sintering Theory and Practice, (1996).

19. Kwon, O.H., Liquid Phase Sintering, Norton company (1994).

21.- Mc.Gannon, United states Steel Corp., The Making, Shaping and Treating of Steel, 10th edition, edited by H.HE., (1990) pags.37-96.

22.-Ph.D. R.G.C. Beerkens; Ph.D. J. van der Schaaf, Technische universiteit eindhoven, Eindhoven, March 5th 2002.

23.- Duvierre, G. Boussant-Roux, Nelson Y., "Ceramic Engineering and Science Proceedings". (1999), Vol 20; Num.1, pags:65-80.

24.- www.risaglass.com.mx/mortero.htm

25.-R. Dunkl, M. Fantinel, A. Dinelli, G. Tognon, "Ceramic Engineering and Science Proceedings", (1997), Vol 18; Num.1 pags:216-224.

26.-E.A. Thomas, D.G. Patel and W.F. Brandt, "Journal of the Canadian Ceramic Society", Volume 53, 1984.

27.-J.A. Varela., M. Zorrozua., W. Kobayashi., C.A. Paskosimas, "Ceramic Engineering and Science Proceedings", (1998), 19, [1].

28.-Xing, S.-B. Liu, Y. Mohr, R. K. Pegg, I. L., Materials Research Society Symposium Proceedings.

29.-Fredericci, C. Morelli, M. R., "Materials Research Bulletin, (2000), Vol. 35; Num.14-15, pags:2503-2514.

30.- Anna E. Mc Hale.; Phase Diagram and Ceramic Processes, Chapman and Hall.

31.- B.M. Sammadar, W.D. Kingery, A.R Cooper Jr., "Journal American Ceramic Society", 47, (5), (1964), pag 249.

32.-"Glass International", (2002), Vol. 25, Num. 1, pags. 34-35

33.-Fritz W. Krämer; Schott Glaswerke Mainz, Germany, International Symposium on Glass Problems, Sept 4-6, (1996).

34.-B.Fleischmann, "Glass Science and Technology", Frankfurt am. Main, (1995), Vol.68; Num. 8, pags:259-265.

35.-Ueda, M. "Journal Refractory", [39], (1963), Num. 12, pags. 492-501.

36.-"Glastech" [63], (1990), pags.403-409.

37.-W.Kobayashi, M. Zorrozua, J.A Varela, "Ceramic Engineering. Science Proceedings", Vol.19, [1], (1998).

38.-James S. Reed, Introduction to the Principles of Ceramic Processing, New York College of Ceramics, Alfred University, Alfred N.Y,(1986).

39.-Callister, Foundations of Materials Science and engineering Smith, Mc Graw Hill, 4th Edition.

40.- John B. Watchman, Zwi H. Kalman, Characterization of materials, (1993).

41.-Dr. Julio Cesar Llópez, Anàlisis Térmicos, Departamento. de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad de la Habana, (1985).

42.-A. M. Guzmán, P. Rodríguez, Revista: "CIENCIA" Doctorado en Materiales, FIME, UANL, 2003.

43.-A. M. Guzman, P. Rodríguez, "Surface Review and Letters", Vol. 9, Num. 3, (2002), Doctorado en Materiales, FIME, UANL.

44.-A. M. Guzmán, P. Rodríguez, "Materials Technology", 2003, Doctorado en Materiales, FIME; UANL.

45.-Mariano Velez; Robert E. Moore; University Missouri; Rolla, Ceramic Engineering Dept. Rolla, Mo 65409-0330.

46.-Primachenko Vladimir V, Dr Galchenko Tatyana G, Ukranian Research Institute of Refractories named after A.S. Berezhnoj, Ukraine.

47.-Toma, G. Teoreanu, I. Toma, N., Book- Institute of Materials, (1999), Num. 718; Vol. 2 , pags:167-168.

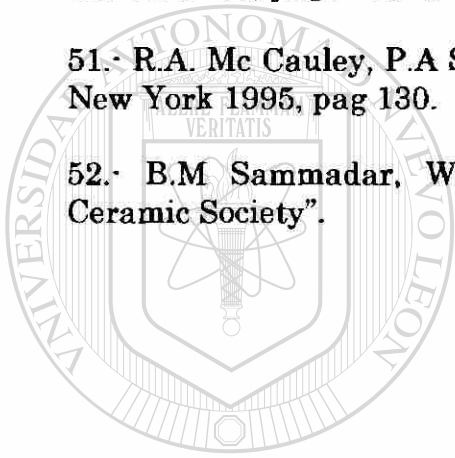
48.-Duvierre, Gerard; Zanolli, M.; E. Sertain, "Ceramic Engineering and Science Proceedings", Glass Industry, 12, (3-4), (1991), pag. 249.

49.- L.J. Manfreda, Mc Nally, "Journal Materials Science",[19], (1984), Pag. 1272.

50.-Klinger, W. Zimmermann, H. Gentsch, D. Melzer, "Unitecr proceedings"- (1999), 6TH , pags:190-192.

51.- R.A. Mc Cauley, P.A Schwietzer, Corrosion of Ceramics, Marcel Dekker, New York 1995, pag 130.

52.- B.M. Sammadar, W.D.Kingery, A.R.Cooper Jr., "Journal American Ceramic Society".



UANL

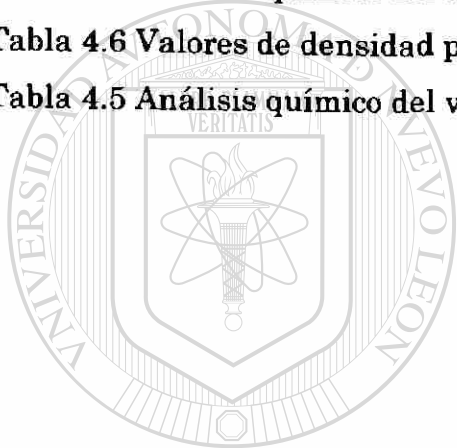
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Técnicas para la producción de formas refractarias cerámicas	16
Tabla 2.3 Mecanismos de ataque en el refractario de la superestructura	28
Tabla 3.1 Composiciones en % en peso para cada tiempo y temperatura	39
Tabla 4.1 Análisis químico de alúmina	50
Tabla 4.2 Análisis químico de la zirconia	46
Tabla 4.3 Análisis químico de la sílice	50
Tabla 4.4 Análisis químico del zircón	54
Tabla 4.6 Valores de densidad presentados por las muestras AZS	82
Tabla 4.5 Análisis químico del vidrio	84



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Diagrama del proceso de manufactura de ladrillos refractarios	7
Figura 2.2 Celda unitaria del corindón.	9
Figura 2.3 Celda unitaria de la zirconia.	10
Figura 2.4. Estructuras cristalinas de la zirconia: a) monoclinica, b) tetragonal y c) cúbica.	11
Figura 2.5 Estructuras cristalinas presentadas por la sílice: a) cuarzo, b) tridimita y c) cristobalita.	13
Figura 2.6 Estructura cristalina del zircón	15
Figura 2.7 Esquema de un horno para la producción de vidrio	22
Figura 2.8 Esquema de fusión del vidrio de forma continua	25
Figura 2.9 Esquema del diagrama de fase alúmina-zirconia-sílice mostrando composiciones refractarias presentes en el ladrillo comercial	31
Figura 4.1-1 Difractograma presentado por la alúmina	43
Figura 4.1-2 Micrografía de una muestra representativa de alúmina utilizada como materia prima	44
Figura 4.1-3 Termograma presentado por la muestra de alúmina	45
Figura 4.1-4 Difractograma obtenido de la zirconia	47
Figura 4.1-5 Micrografía de una muestra de zirconia utilizada como materia prima	48
Figura 4.1-6 Termograma obtenido de la muestra de zirconia	49
Figura 4.1-7 .Difractograma de rayos X presentado por la sílice	50
Figura 4.1-8 Micrografía de la muestra utilizada de sílice como materia prima	51
Figura 4.1-9 Micrografía de la muestra representativa de sílice después de realizar la molienda	52
Figura 4.1-10 Termograma presentado por la arena sílice	53
Figura 4.1-11 Difractograma de rayos X obtenido del zircón	54

Figura 4.1-12 Micrografía en MEB de la muestra del zircón utilizado	55
Figura 4.1-13 Micrografía obtenida de la muestra del zircón después de realizada la molienda	56
Figura 4.1-14 Termograma presentado por el zircón	57
Figura 4.2-1 Comparativo de los patrones de DRX de las composiciones AZS 1500°C y 1600°C con sus respectivos tiempos de sinterización de 5 y 8 horas (parte I)	59
Figura 4.2-2 Comparativo de los patrones de difracción de las composiciones AZS 1500°C y 1600°C con sus respectivos tiempos de sinterización de 5 y 8 horas (parte II)	60
Figura 4.2-3 Comparativo de los patrones de difracción de las composiciones AZSz sinterizadas a 1500°C y 1600°C a temperatura de 5 y 8 horas (parte I)	61
Figura 4.2-4 Comparativo de los patrones de difracción de las composiciones AZSz sinterizadas a 1500°C y 1600°C a temperatura de 5 y 8 horas (parte II)	62
Figura 4.3-1 Micrografía de la pastilla sinterizada AZS 1500°C por 5 hrs	64
Figura 4.3-2 Análisis de la fase 1 y fase 2 señaladas en la figura 4.3-1 estando compuesta de alúmina-sílice y alúmina-sílice-zirconia, respectivamente.	65
Figura 4.3-3 Análisis de la fase 3 señalada en la figura 4.3-1 donde se identifica como zirconia	65
Figura 4.3-4 Micrografía de la pastilla AZS sinterizada a 1500°C durante 8 horas	66
Figura 4.3-5 Análisis puntuales de las fases 1 y 2, señaladas en la figura 4.3-4, estando compuestas de alúmina-sílice (mullita) y zirconia	67
Figura.4.3-6 Micrografía obtenida de la pastilla AZS 1600°C sinterizada durante 5 horas	68
Figura 4.3-7 Análisis de la fase 1 compuesta principalmente de alúmina y sílice; análisis mediante EDS de la fase 2 identificada como zirconia.	68
Figura 4.3-8 Espectro de la fase 3 en donde se identifican picos principalmente de alúmina	69

Figura.4.3-10 Micrografía de electrones secundarios de la composición AZS 1600°C sinterizada por 5 horas, donde se observa la formación de agujas de mullita	70
Figura 4.3-11 Micrografía de la composición AZS sinterizada a 1600°C durante 8 horas	71
Figura 4.3-12 Espectrometría de la fase 2 señalada en la Figura 4.3-11 donde se identifica como zirconia	72
Figura 4.3-13 Espectrometría de la fase 1 señalada en la Figura 4.3-11 donde se identifica como alúmina-sílice	72
Figura 4.3-14 Micrografía a 500 X de la composición AZSz sinterizada a 1500 °C durante 5 horas	73
Figura 4.3-15 Micrografía obtenida mediante electrones retrodispersados de la composición AZSz sinterizada a 1500°C por 5 horas	74
Figura 4.3-16 Espectros que indican que la fase gris oscuro (1) corresponde a la alúmina y que la fase gris claro (2) está compuesta de sílice y zirconia formando zircón	74
Figura 4.3-17 Micrografía donde se identifica la zirconia que se observa como un grano blanco en una matriz de alúmina-sílice	75
Figura 4.3-18 Espectro mediante EDS mostrando compuestos de alúmina, zirconia, sílice	76
Figura 4.3-19 Micrografía a 500X de la microestructura en general presentada por la composición AZSz sinterizada a 1500°C por 8 horas	77
Figura 4.3-20 Micrografía general de la composición AZSz sinterizada a 1500°C por 8 horas	78
Figura 4.3-21 Micrografía de la composición AZSz sinterizada a 1500°durante 8 horas, donde se observa una fase blanca identificándose como zirconia	78
Figura 4.3-22 Análisis de la fase blanca correspondiente a la zirconia.	79
Figura 4.3-23 Micrografía de la composición AZSz sinterizada a 1600°C durante 8 horas	80

Figura 4.3-24 Micrografía de la composición AZS _z sinterizada a 1600°C durante 8 horas	80
Figura 4.3-26 Análisis general realizado a la composición AZS _z señalada en la Figura 4.5	83
Figura 4.5-1 Micrografía obtenida de la pastilla AZS sinterizada a 1500°C durante 5 horas posterior al ataque por vidrio	84
Figura 4.5-2 Análisis de EDS de la zona caliente del refractario presentando únicamente contenidos de alúmina, zirconia, sílice; y espectro asociado de la interfase vidrio-refractario	85
Figura 4.5-3 Micrografía de la composición AZS sinterizada a 1500°C durante 8 horas, que muestra la interfase vidrio-refractario	86
Figura 4.5-4 Microestructura de la zona refractaria posterior al ataque presentando penetración por el vidrio	87
Figura 4.5-5 Micrografía de la composición AZS sinterizada a 1500°C durante 8 horas, donde se observan granos de zirconia en una matriz de alúmina-sílice	87
Figura 4.5-6 Análisis de la fase clara mostrada en la micrografía de la Figura 4.5-5 corroborando la presencia de zirconia	88
Figura 4.5-7 Micrografía de la pastilla AZS sinterizada a 1600°C durante 5 horas muestra la interfase vidrio-refractario	89
Figura 4.5-8 Micrografía de los límites de la interfase vidrio-refractario de la composición AZS sinterizada a 1600°C durante 5 horas	90
Figura 4.5-9 Microestructura presentada por la zirconia a partir de su contacto con el vidrio fundido	91
Figura 4.5-10 Análisis correspondiente a la microestructura de dendritas presentada en la Figura 4.5-11	91
Figura 4.5-11 Micrografía mediante electrones retrodispersados de la interfase vidrio-refractario presentada por la composición AZS sinterizada a 1600°C por 8 horas	92

Figura 4.5-12 Micrografía de la interfase vidrio-refractario presentándose aglomerados de zirconia	93
Figura 4.5-13 Espectro mostrando el análisis puntual realizado a los aglomerados	93
Figura 4.5-14 Micrografía de la composición AZS _z sinterizada a 1500°C durante 5 horas	94
Figura 4.5-15 Micrografía mediante MEB de la fase clara teniendo una microestructura ovalada	95
Figura 4.5-16 Micrografía mediante MEB de la interfase vidrio-refractario, análisis mediante EDS indican la presencia de compuestos de calcio y sodio, mientras que en la zona caliente del refractario solamente se encuentran presentes alúmina, zirconia y sílice	96
Figura 4.5-17 Micrografía de la interfase vidrio-refractario de la composición AZS _z sinterizada a 1600°C durante 5 horas	97
Figura 4.5-18 Análisis mediante EDS siendo zircón la fase clara presente en la zona de penetración por vidrio	98
Figura 4.5-19 Micrografía donde se observa la presencia de granos de zircón embebidos en una matriz vítrea	98
Figura 4.5-20 Análisis mediante EDS de la interfase y de la zona caliente del refractario	99

