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 (α-Al_2O_3). La alúmina utilizada presenta un 99% de pureza y la fase α-Al_2O_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.

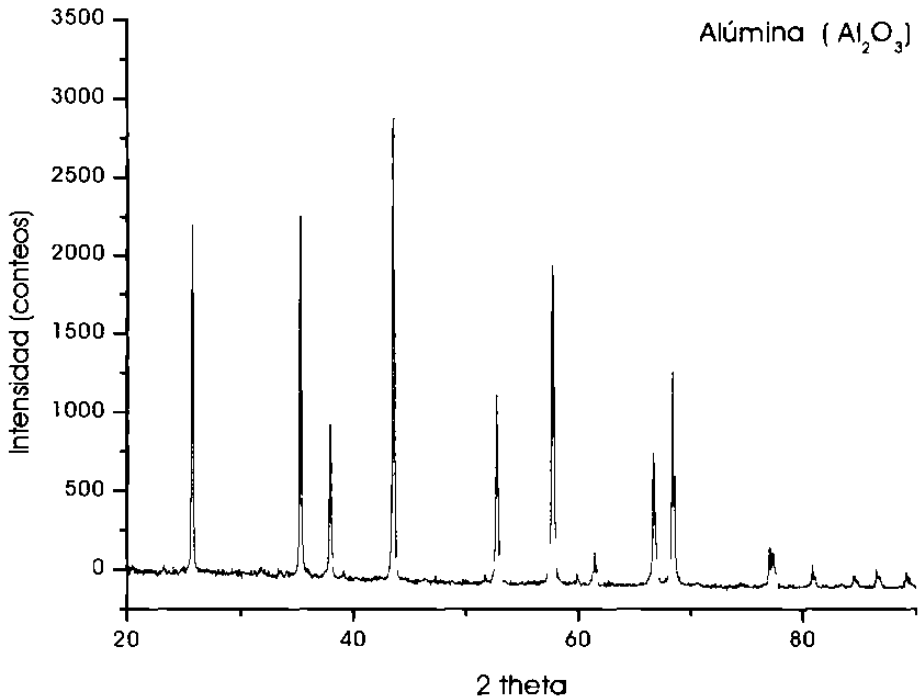

Figura 4.1-1 Difractograma presentado por la alúmina.

4.1.3 Microscopia electrónica de barrido.

El tamaño de partícula que presenta la alúmina es no mayor a 53µm, 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.

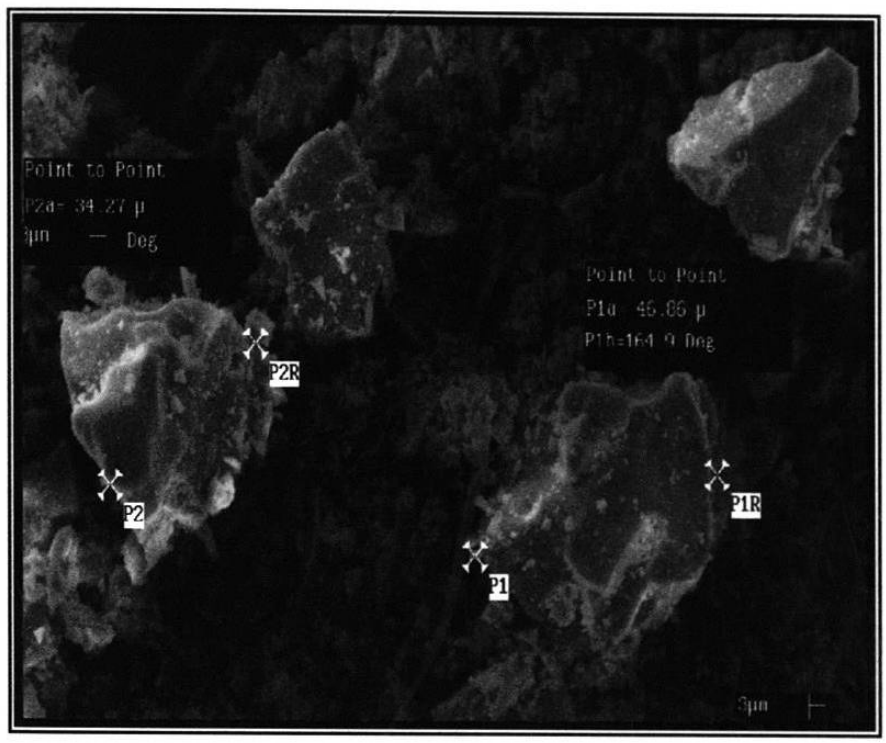

Figura 4.1-2 Micrografía de una muestra representativa de alúmina utilizada como materia prima.

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.

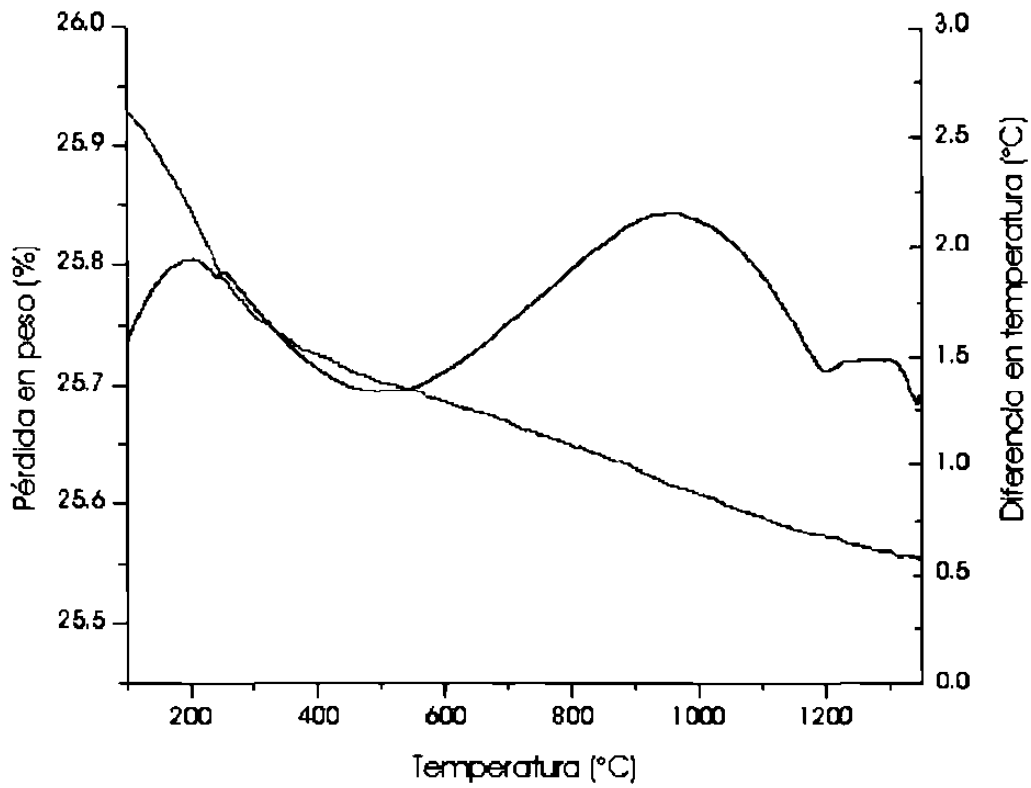

Figura 4.1-3 Termograma presentado por la muestra de alúmina.

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 monoclínica 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°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.

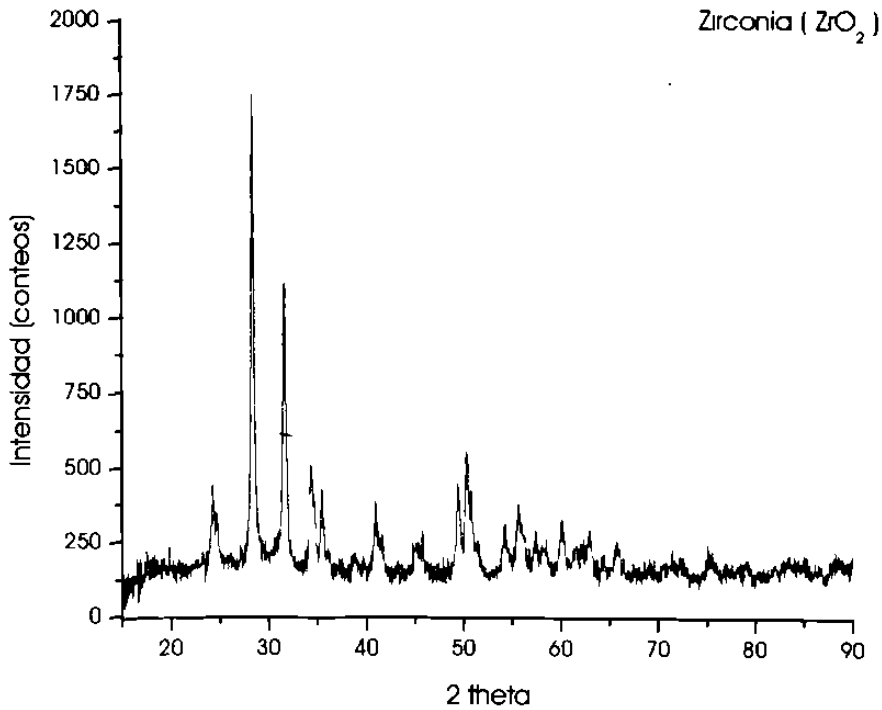

Figura 4.1-4 Difractograma obtenido de la zirconia.

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.

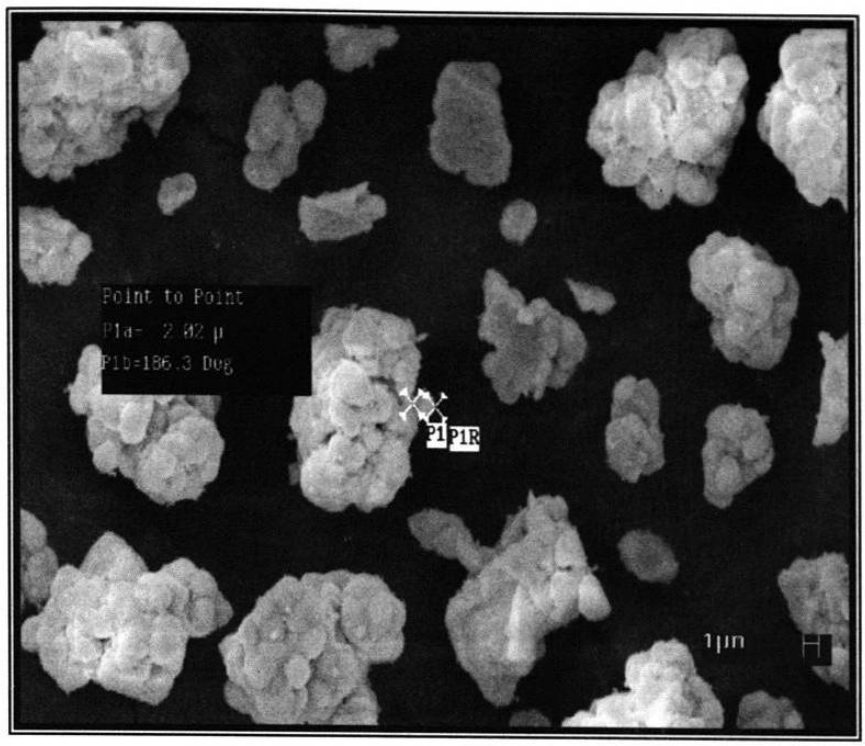

Figura 4.1-5 Micrografía de una muestra de zirconia utilizada como materia prima.

El análisis térmico diferencial de la muestra de ZrO_2 señala que se presenta una transformación alrededor de los 1100°C aunado a una ganancia en peso (≈ 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 monoclínica a tetragonal con un cambio de volumen quedando más estable para su posterior sinterización a temperatura elevadas.

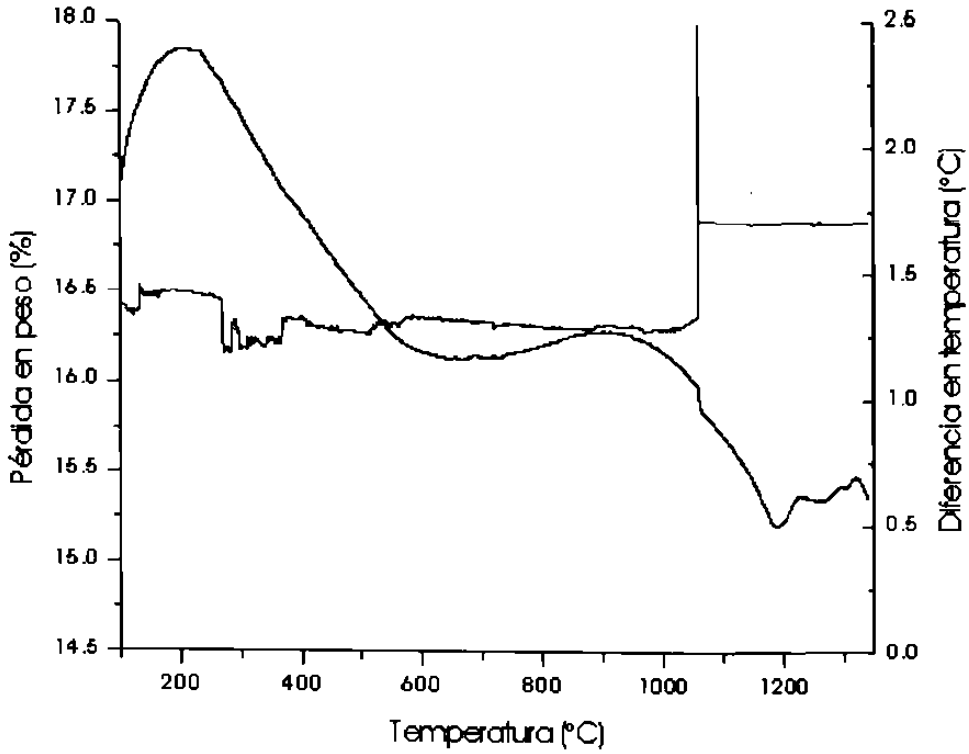

Figura 4.1-6 Termograma obtenido de la muestra de zirconia.

Sílice (SiO_2).

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_2O_3	0.020
Na_2O	0.011
Fe_2O_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.

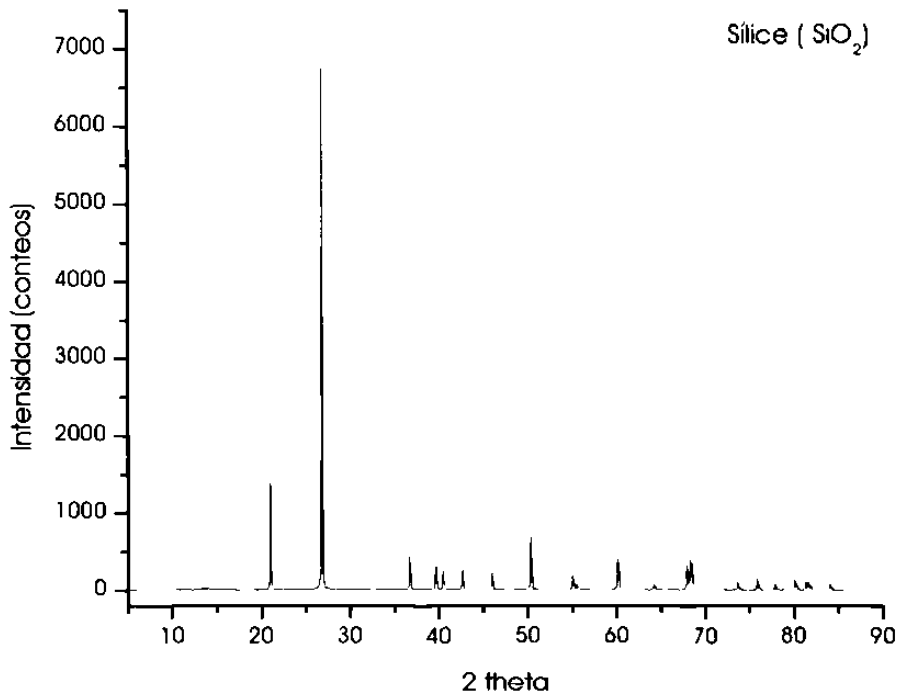

Figura 4.1-7 .Difractograma de rayos X presentado por la sílice.

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 ultimas 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 µm, 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 silica; al efectuarse una molienda se presentan formas angulares debidas a las fracturas provocadas en éstas por el mismo proceso.

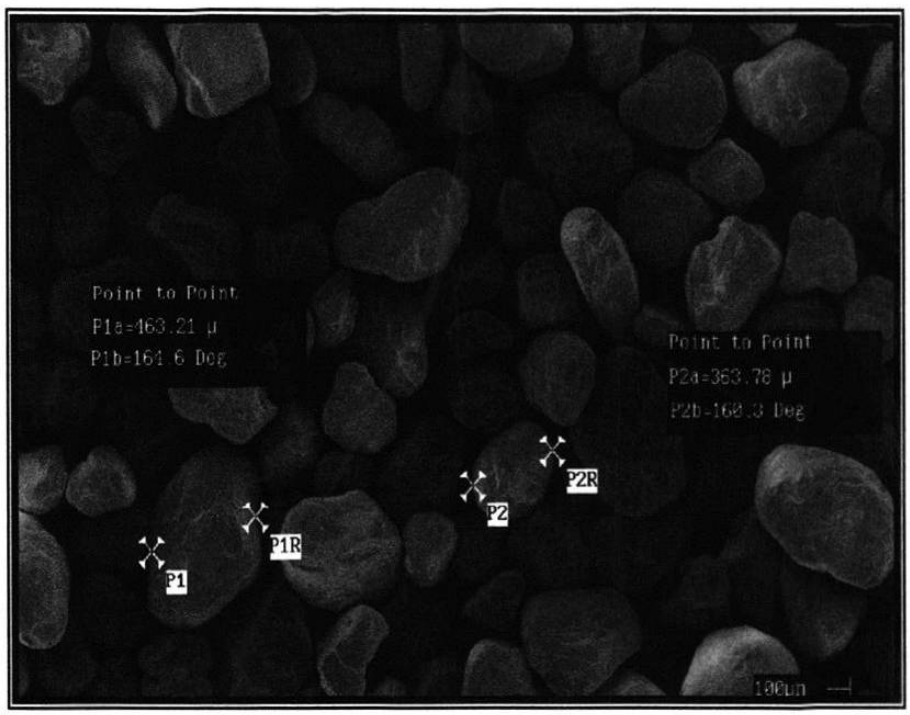

Figura 4.1-8 Micrografía de la muestra utilizada de sílice como materia prima.

149031

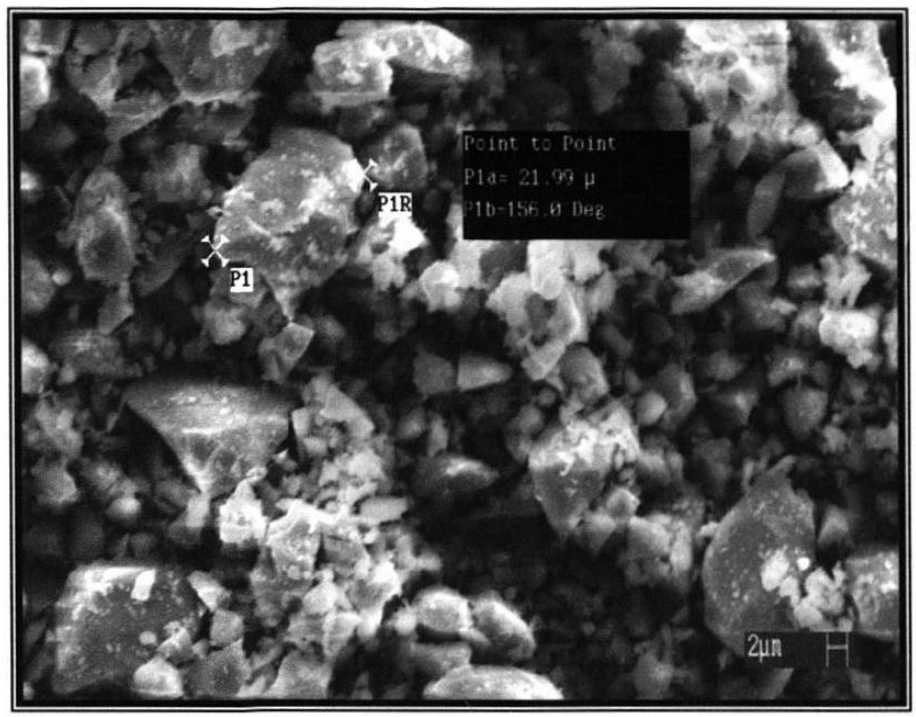

Figura 4.1-9 Micrografía de la muestra representativa de sílice después de realizar la molienda.

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.

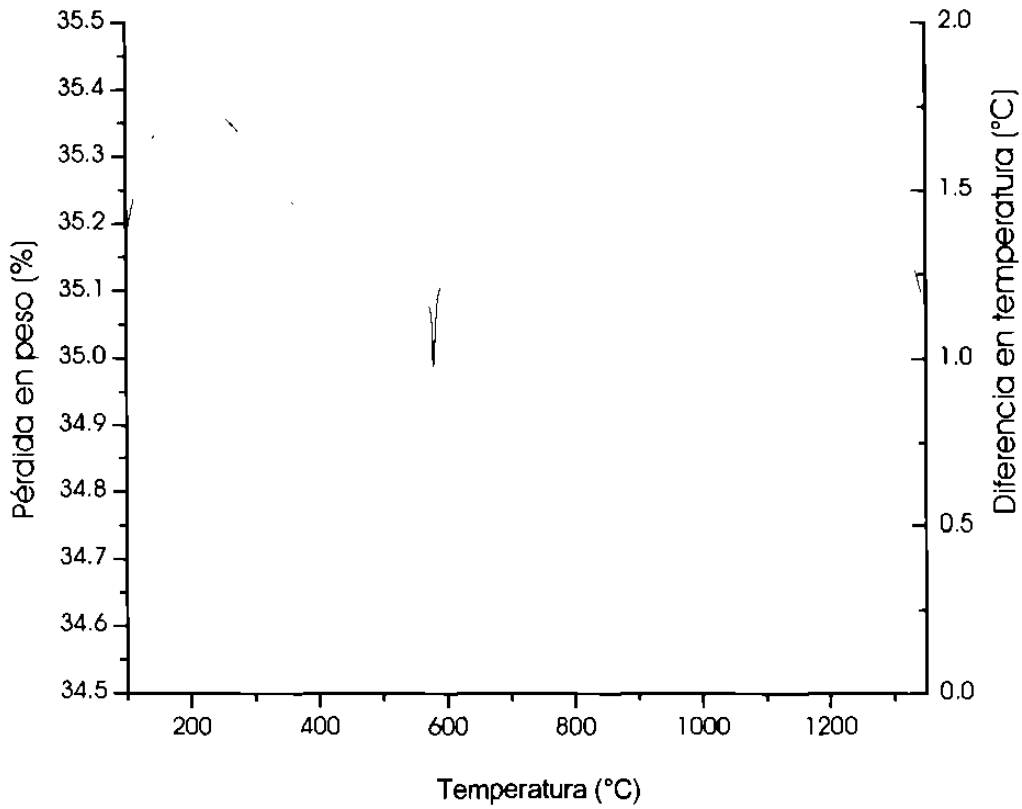

Figura 4.1-10 Termograma presentado por la arena silica

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).

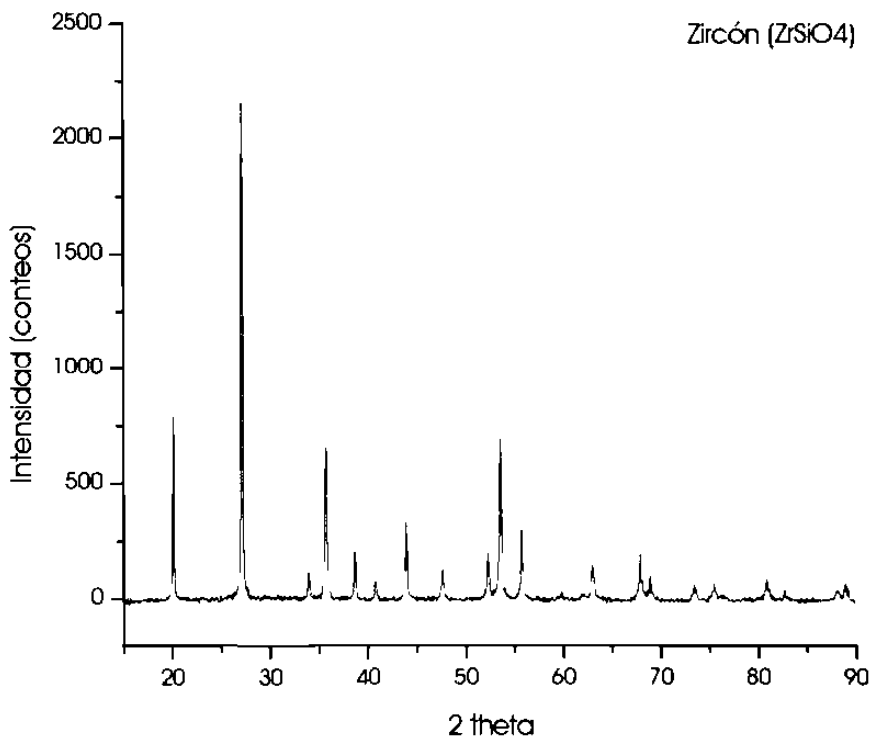

Figura 4.1-11 Difractograma de rayos X obtenido del zircón.

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 màs reactivo.

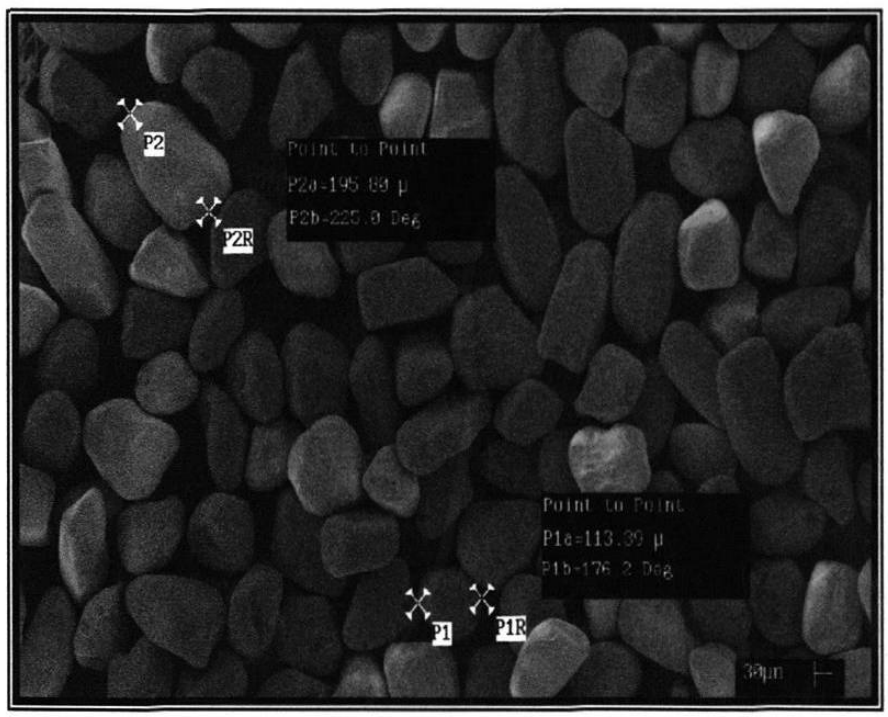

Figura 4.1-12 Micrografía en MEB de la muestra del zircón utilizado.

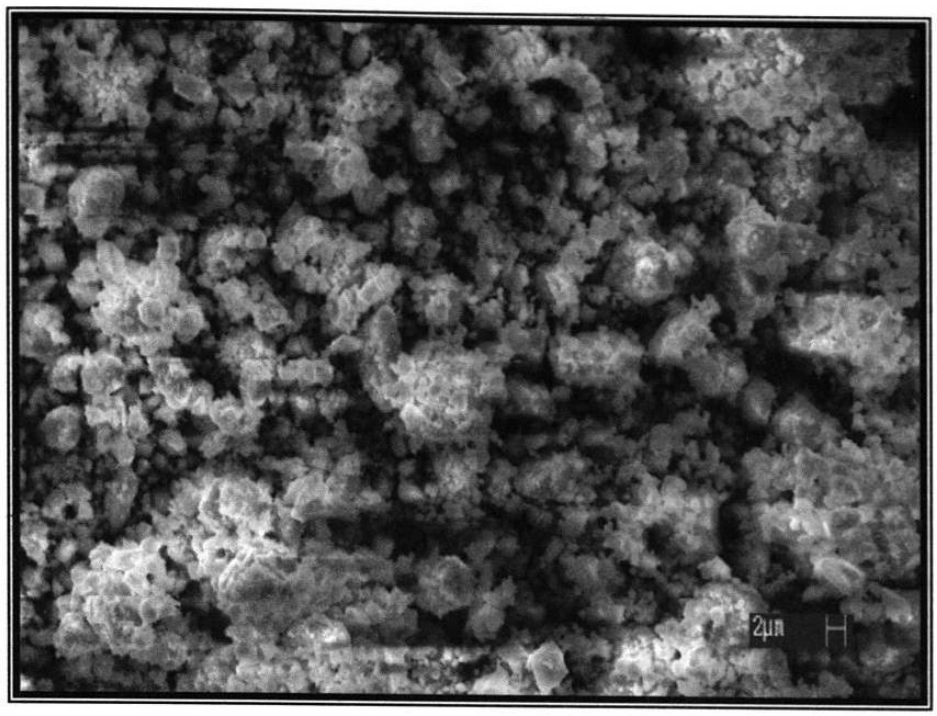

Figura 4.1-13 Micrografía obtenida de la muestra del zircón después de realizada la molienda.

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.

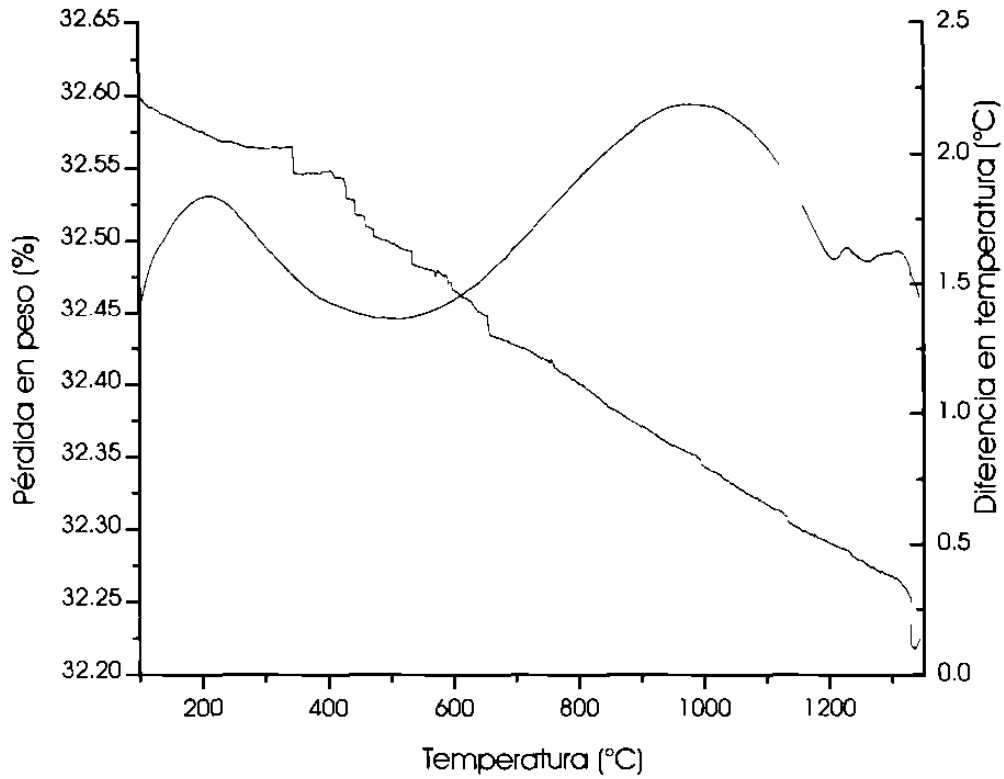

Figura 4.1-14 Termograma presentado por el zircón

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 limite 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.

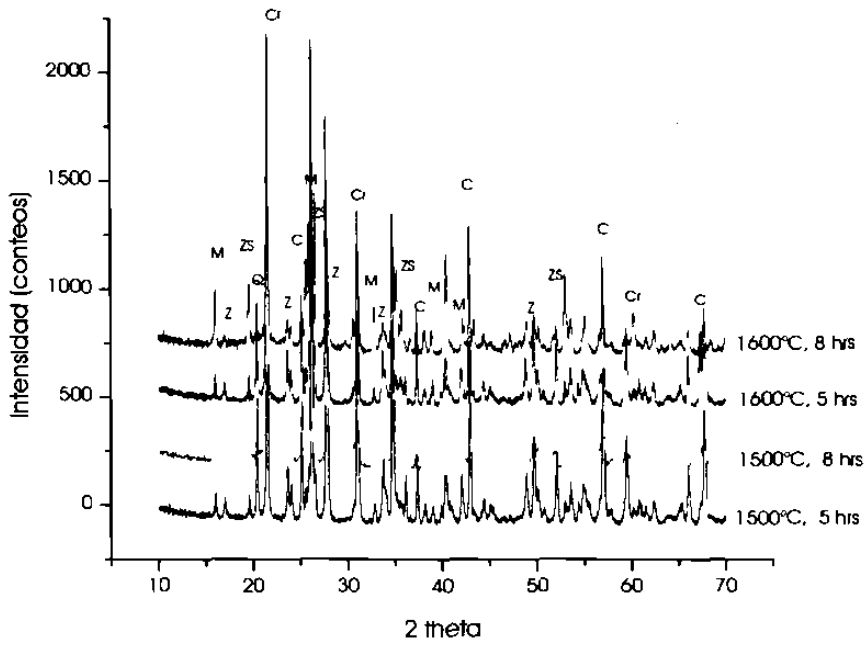

Figura 4.2-1 Comparativo de los patrones de DRX de las composiciones AZS 1500°C y 1600°C con sus respectivos tiempos de sinterización de 5 y 8 horas (parte I)

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.

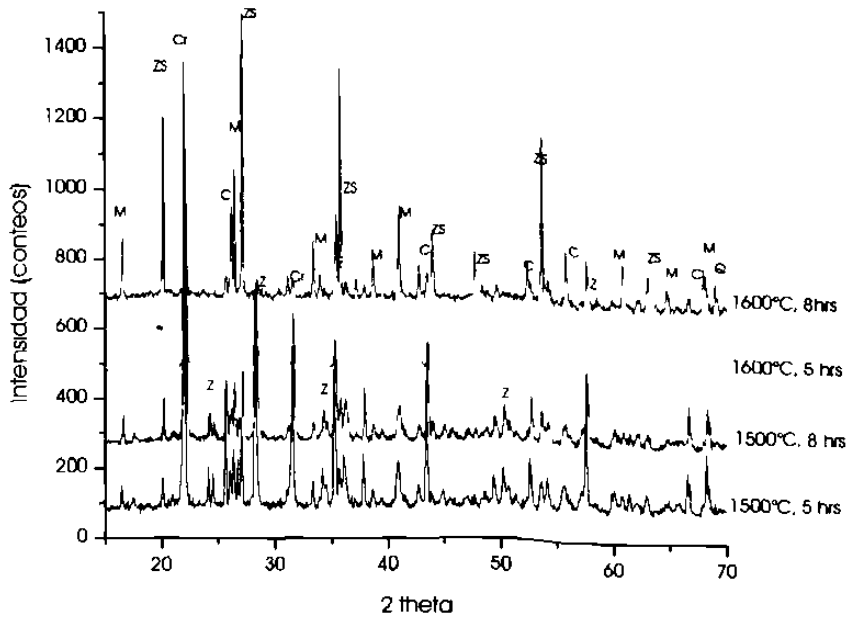

Figura 4.2-2 Comparativo de los patrones de difracción de las composiciones AZS 1500°C y 1600°C con sus respectivos tiempos de sinterización de 5 y 8 horas (parte II).

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 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 servicio[45].

En la Figura 4.2-3 se presentan los difractogramas de las composiciones AZSz 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.

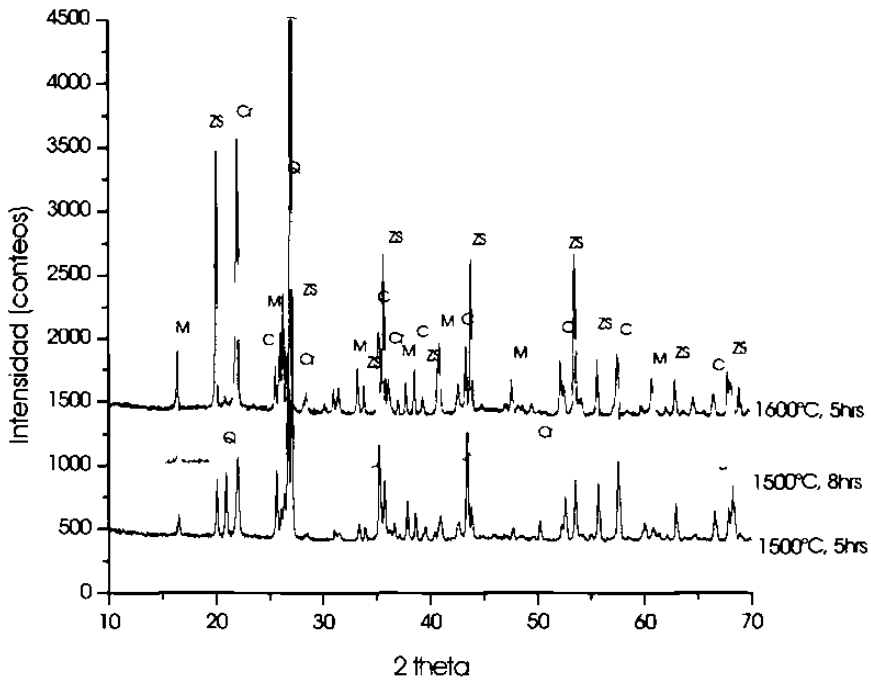

Figura 4.2-3 Comparativo de los patrones de difracción de las composiciones AZSz sinterizadas a 1500°C y 1600°C a temperatura de 5 y 8 horas (parte I).

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.

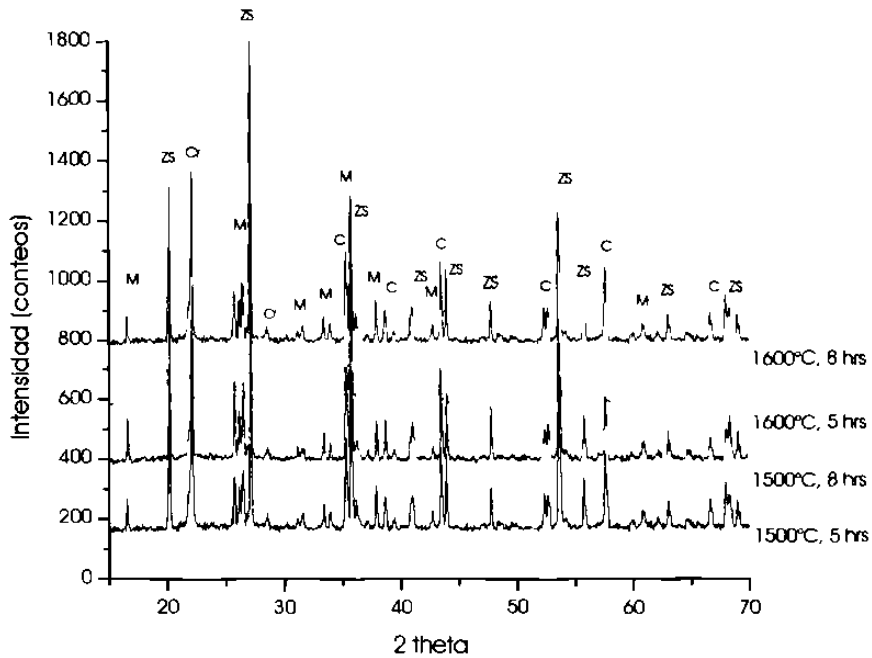

Figura 4.2-4 Comparativo de los patrones de difracción de las composiciones AZSz sinterizadas a 1500°C y 1600°C a temperatura de 5 y 8 horas (parte II).

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.

4.3 ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPÍA 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, difundiéndose 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).

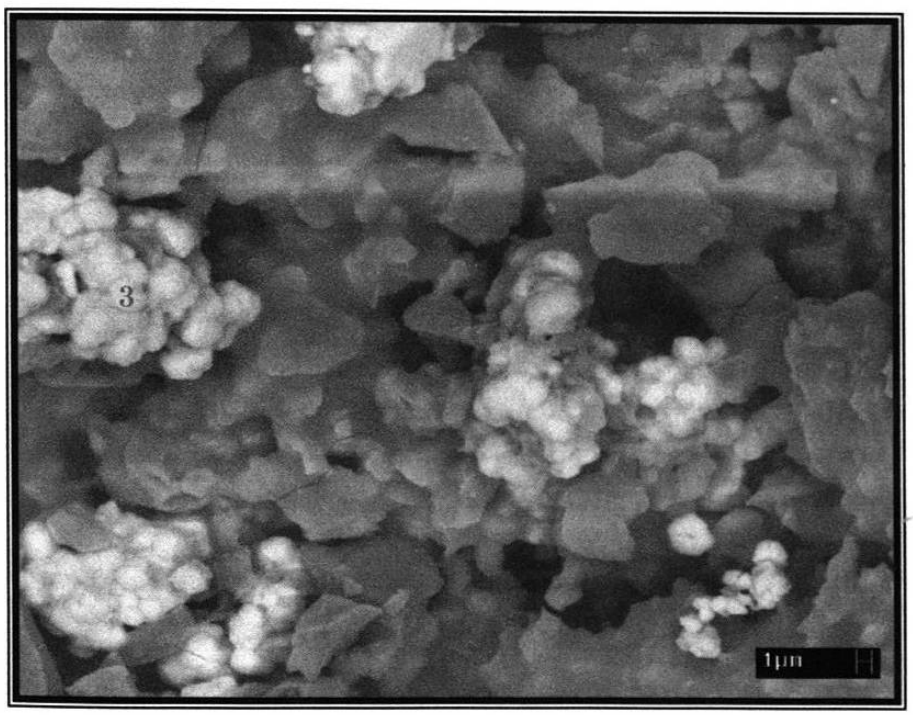

Figura 4.3-1 Micrografía de la pastilla sinterizada AZS 1500°C por 5 hrs.

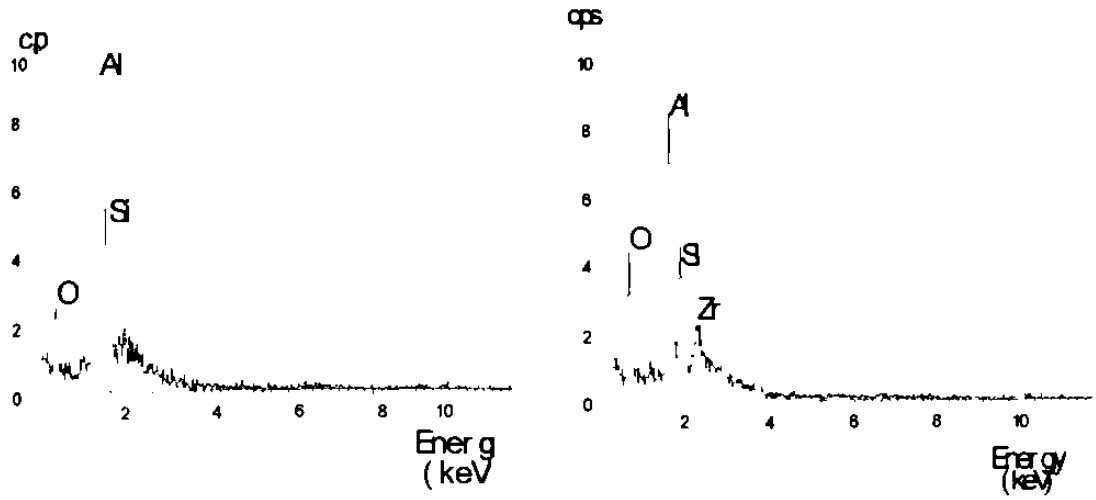

Figura 4.3-2 Análisis de la fase 1 y fase 2 señaladas en la figura 4.3-1 estando compuesta de alúmina-sílice y alúmina-sílice-zirconia, respectivamente.

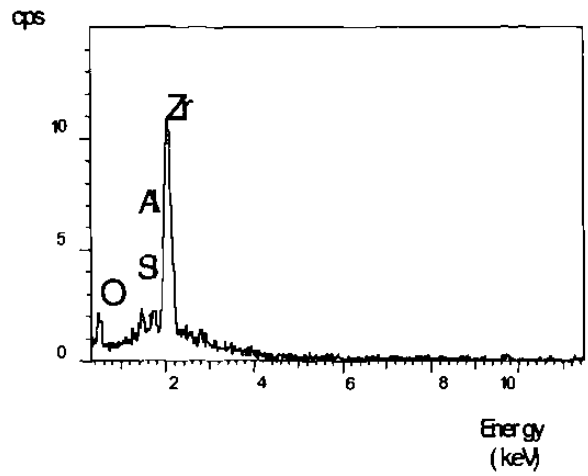

Figura 4.3-3. Análisis de la fase 3 señalada en la figura 4.3-1 donde se identifica como zirconia.

Los compuestos encontrados y analizados en estas muestras son los que se reportan en la literatura[46-48], mullita, zirconia monoclínica y tetragonal una fase vítrea correspondiente al SiO_2 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 obscura 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.

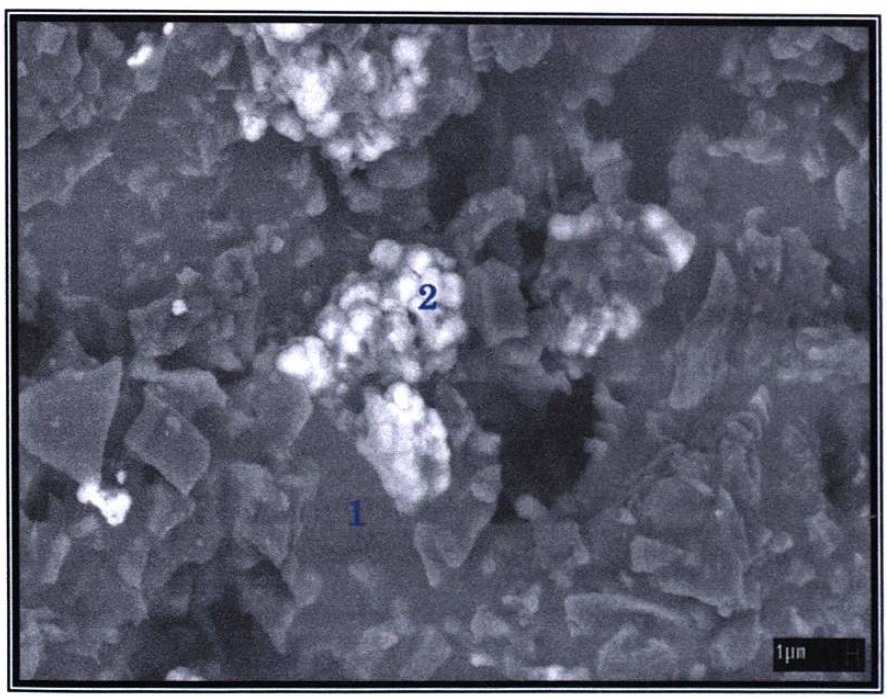

Figura 4.3-4 Micrografía de la pastilla AZS sinterizada a 1500°C durante 8 horas.

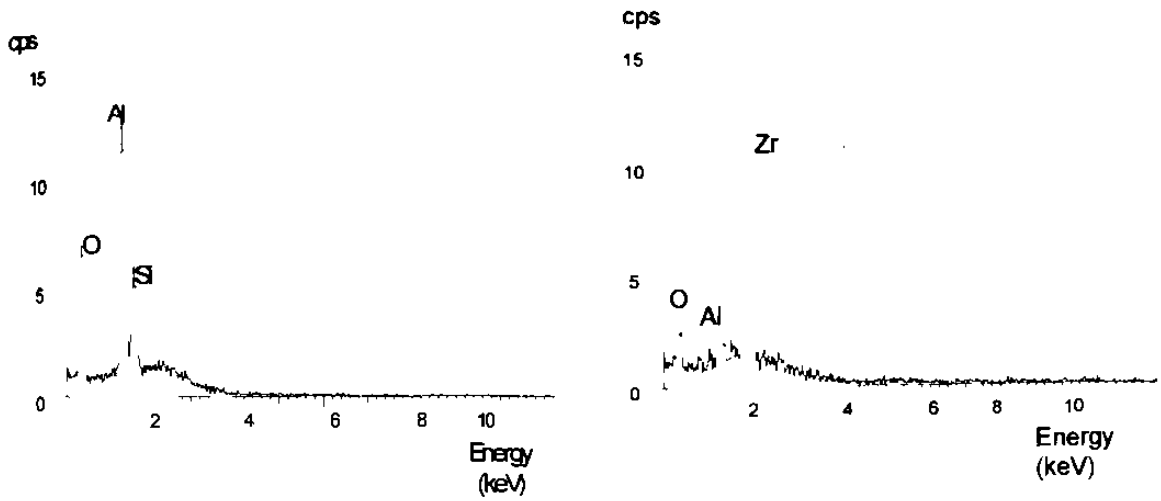

Figura 4.3-5 Análisis puntuales de las fases 1 y 2, señaladas en la figura 4.3-4, estando compuestas de alúmina-sílice (mullita) y zirconia

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 obscuros 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).

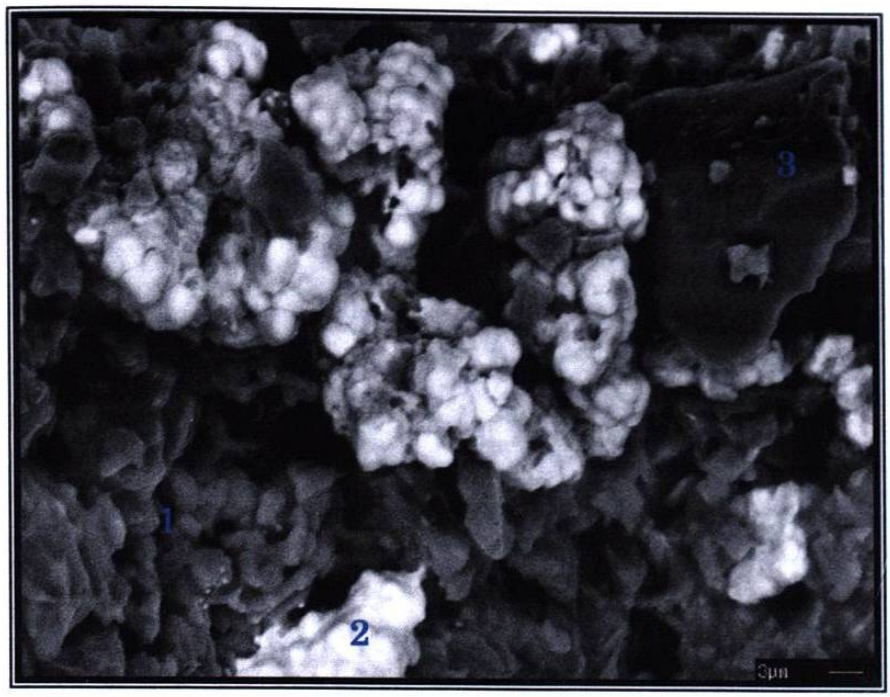

Figura.4.3-6 Micrografía obtenida de la pastilla AZS 1600°C sinterizada durante 5 horas.

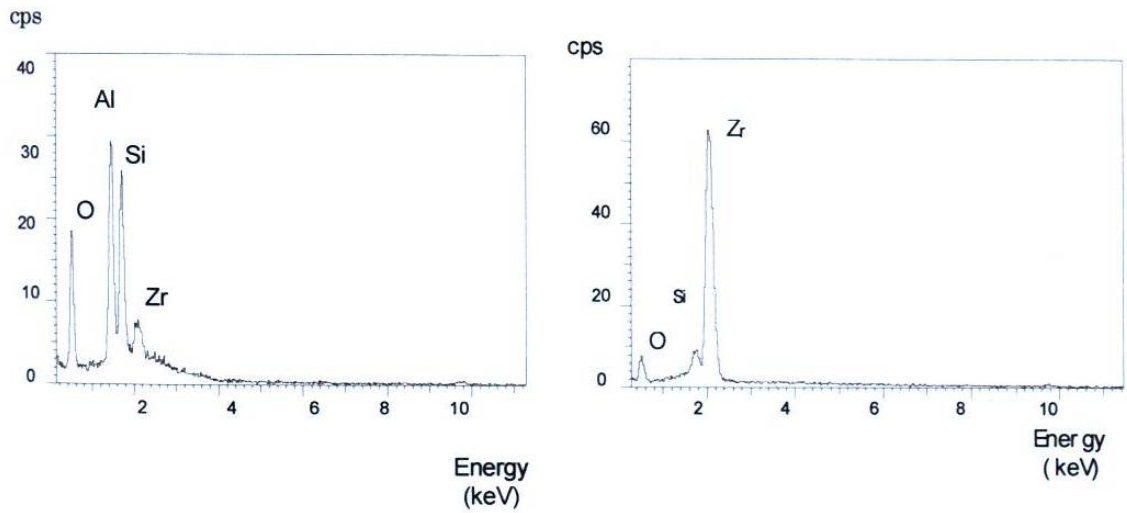

Figura 4.3-7 Análisis de la fase 1 compuesta principalmente de alúmina y sílice; análisis mediante EDS de la fase 2 identificada como zirconia.

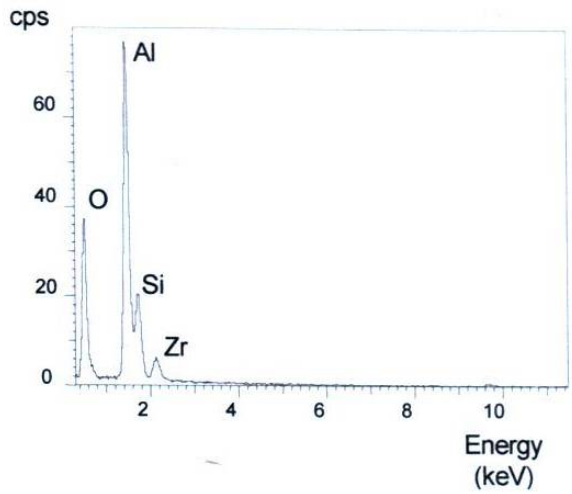

Figura 4.3-8 Espectro de la fase 3 en donde se identifican picos principalmente de alúmina.

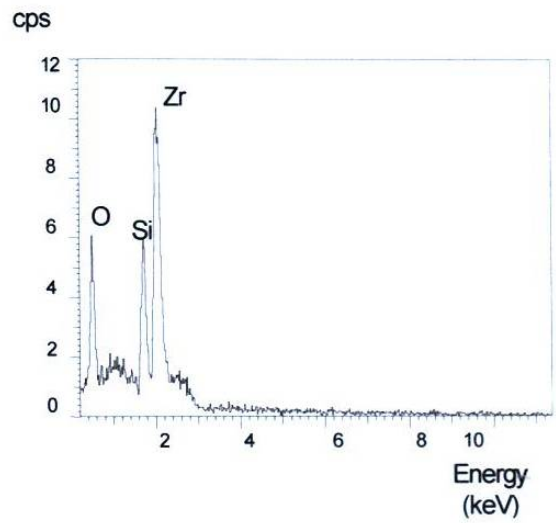

Figura 4.3-9 Espectro obtenido en la frontera de los aglomerados de zirconia y la matriz, donde se identifican picos de los compuestos que forman el zircón.

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.

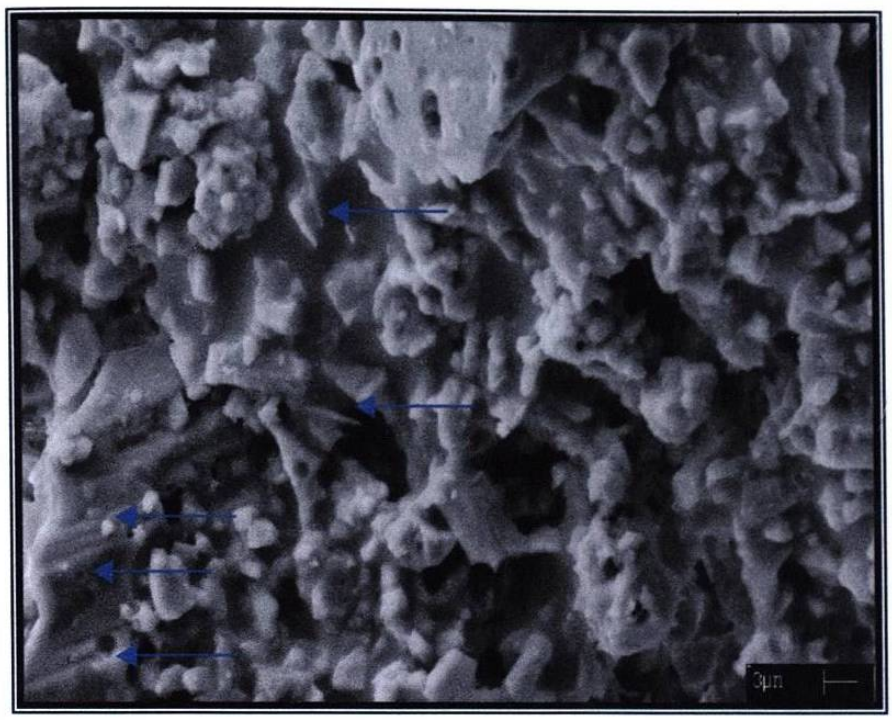

Figura.4.3-10 Micrografía de electrones secundarios de la composición AZS 1600°C sinterizada por 5 horas, donde se observa la formación de agujas de mullita.

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.

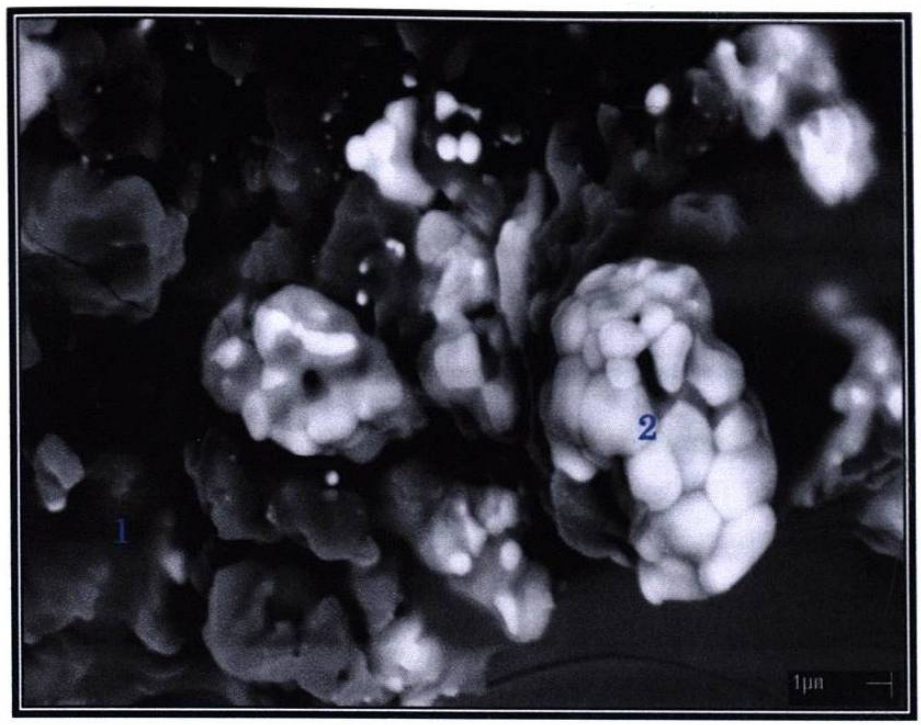

Figura 4.3-11 Micrografía de la composición AZS sinterizada a 1600°C durante 8 horas.

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.