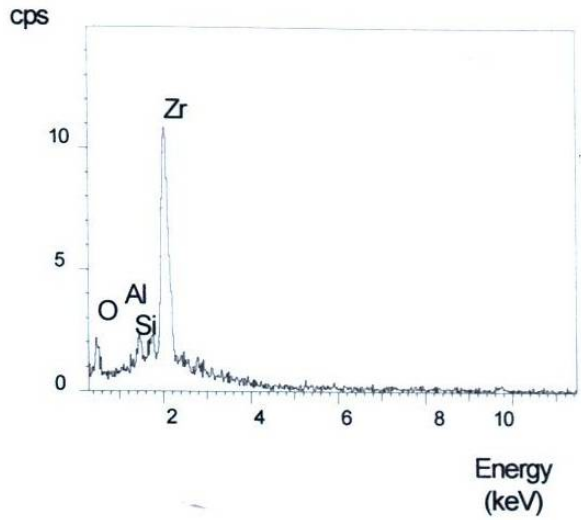

Figura 4.3-12 Espectrometría de la fase 2 señalada en la Figura 4.3-11 donde se identifica como zirconia

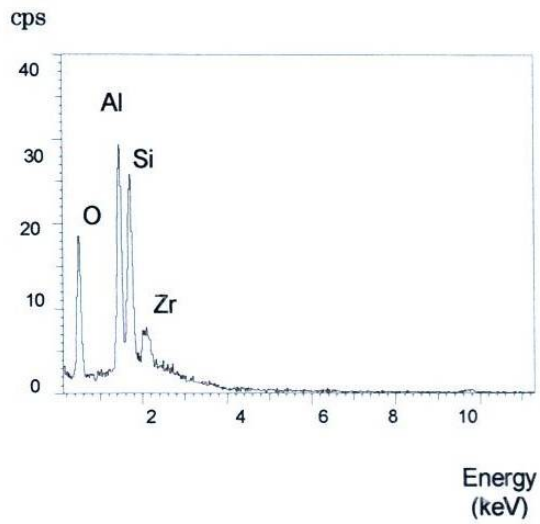

Figura 4.3-13 Espectrometría de la fase 1 señalada en la Figura 4.3-11 donde se identifica como alúmina-sílice.

4.5 ANÀLISIS 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.

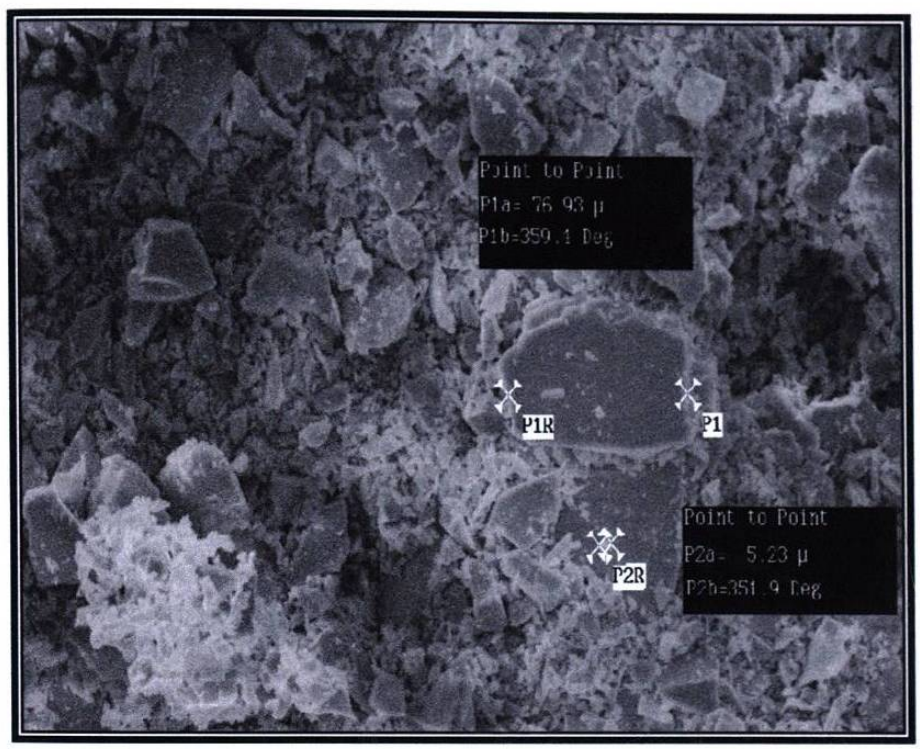

Figura 4.5- Micrografía de la muestra obtenida de vidrio sódico-cálcico.

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 AZSz sinterizada a 1500°C por 5 horas, a una magnificación de 500 X.

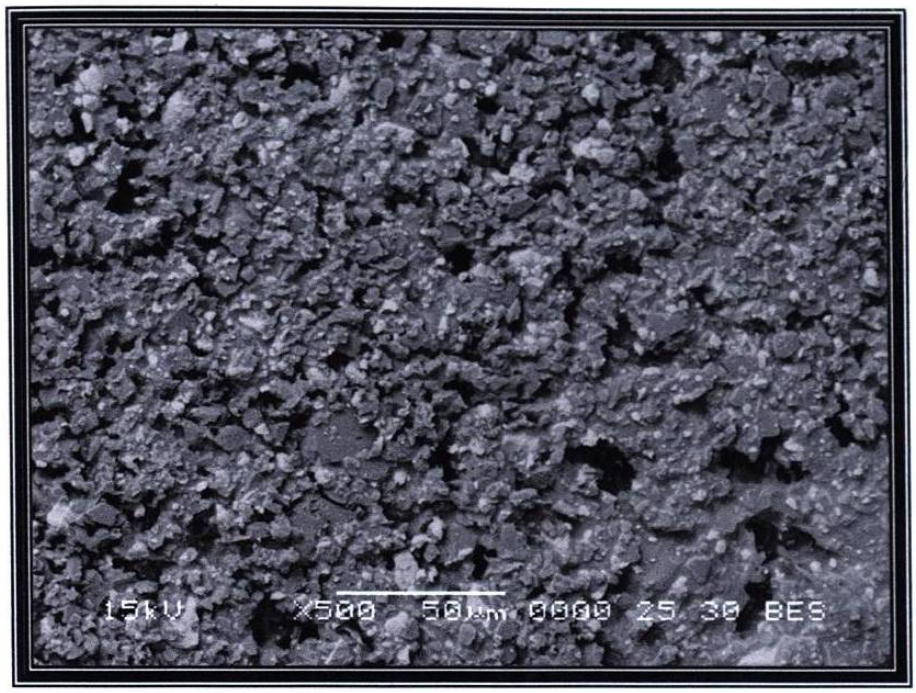

Figura 4.3-14 Micrografía a 500 X de la composición AZSz sinterizada a 1500 °C durante 5 horas.

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).

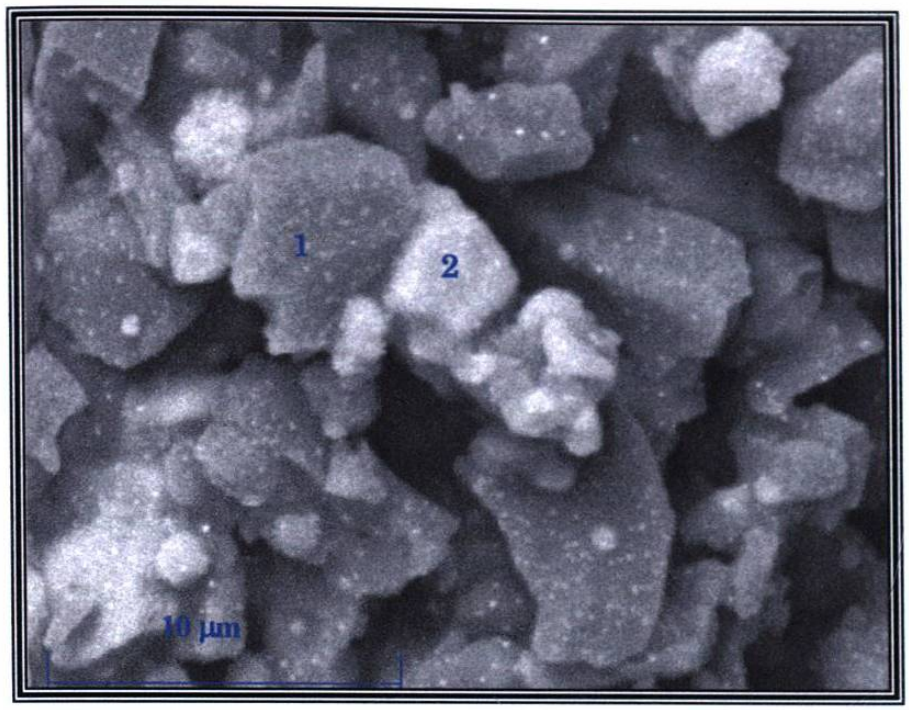

Figura 4.3-15 Micrografía obtenida mediante electrones retrodispersados de la composición AZSz sinterizada a 1500°C por 5 horas.

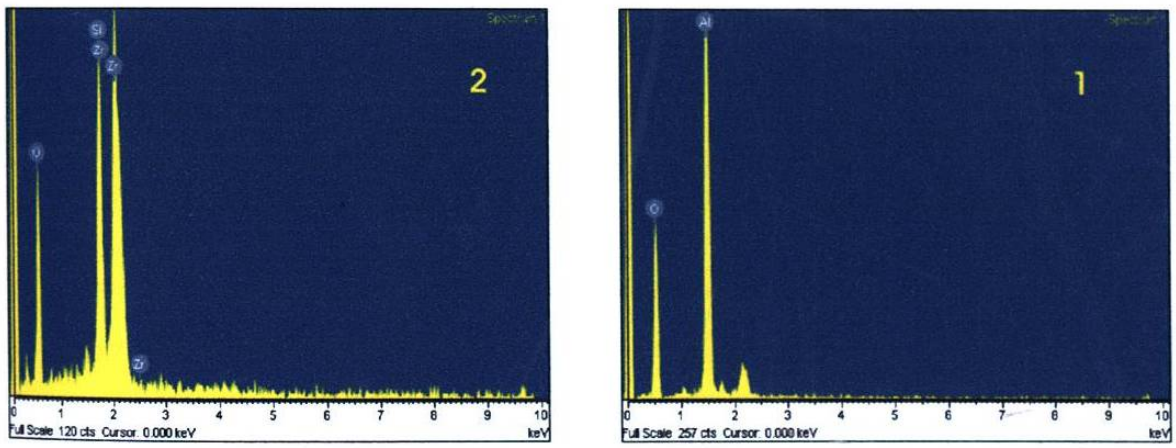

Figura 4.3-16 Espectros que indican que la fase gris obscuro (1) corresponde a la alúmina y que la fase gris claro (2) está compuesta de sílice y zirconia formando zircón.

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).

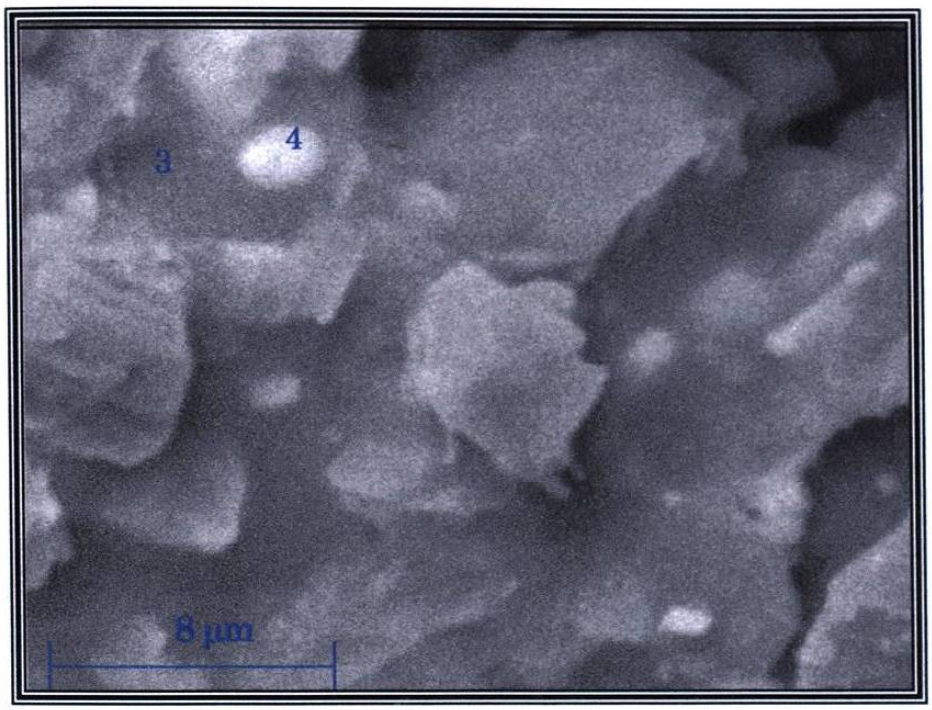

Figura 4.3-17 Micrografía donde se identifica la zirconia que se observa como un grano blanco en una matriz de alúmina-sílice.

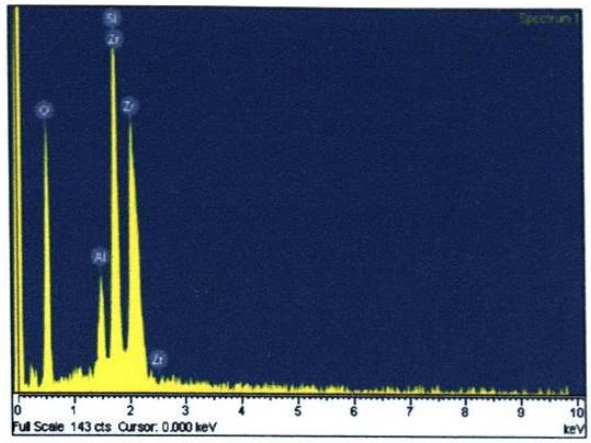

Figura 4.3-18 Espectro mediante EDS mostrando compuestos de alúmina, zirconia, sílice.

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

Esta porosidad presente tanto en las muestras AZSz sinterizadas a 1500°C como las AZSz 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 AZSz 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 10µm y granos de zircón (2) con tamaños menores a 5 µm, 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 µm.

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.

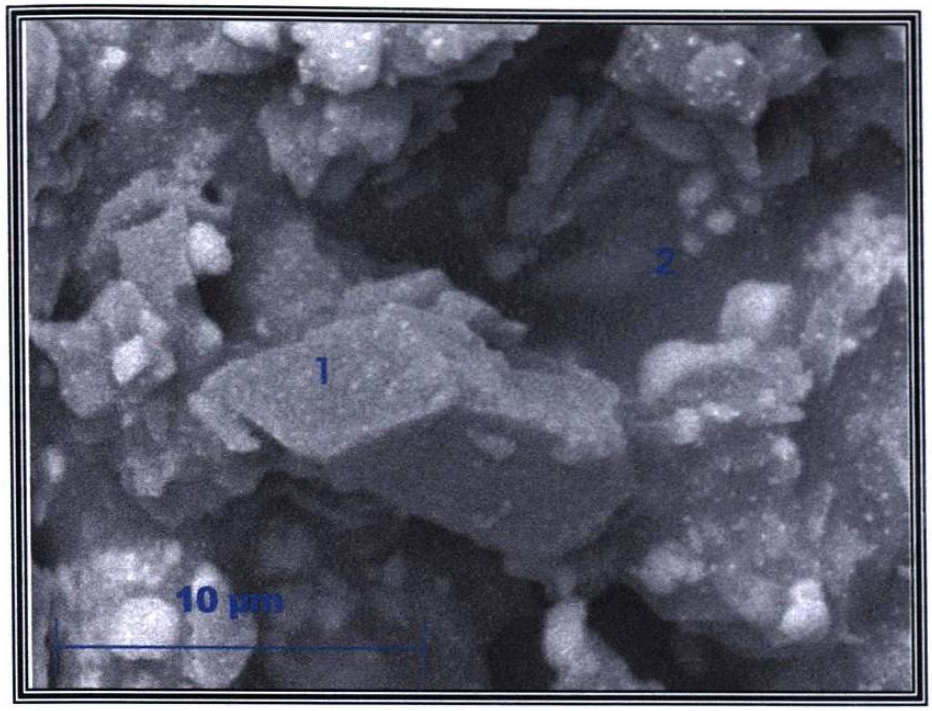

Figura 4.3-20 Micrografía general de la composición AZSz sinterizada a 1500°C por 8 horas.

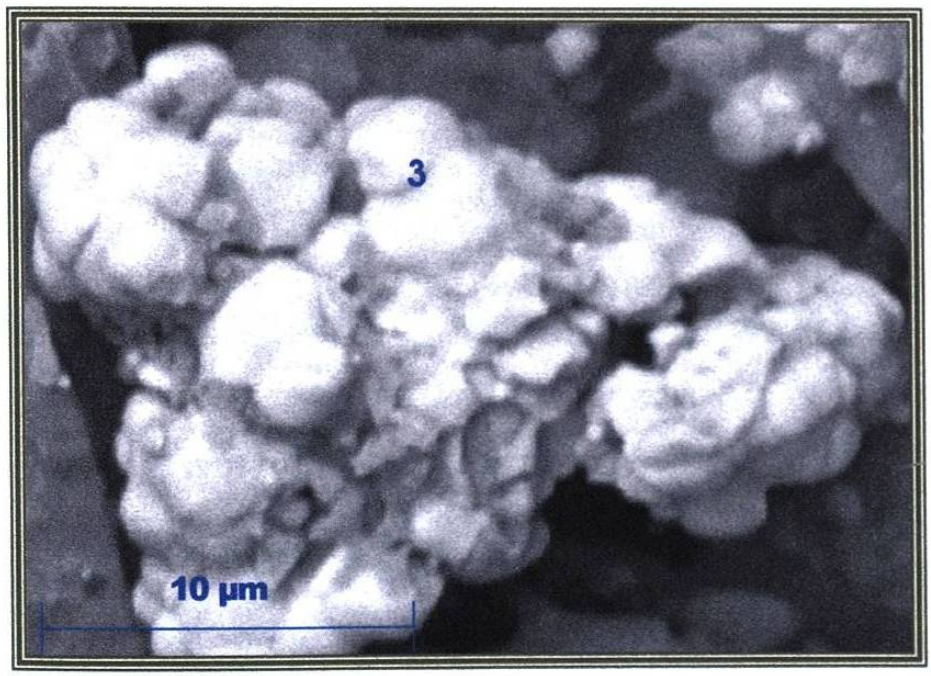

Figura 4.3-21 Micrografía de la composición AZSz sinterizada a 1500°durante 8 horas, donde se observa una fase blanca identificándose como zirconia

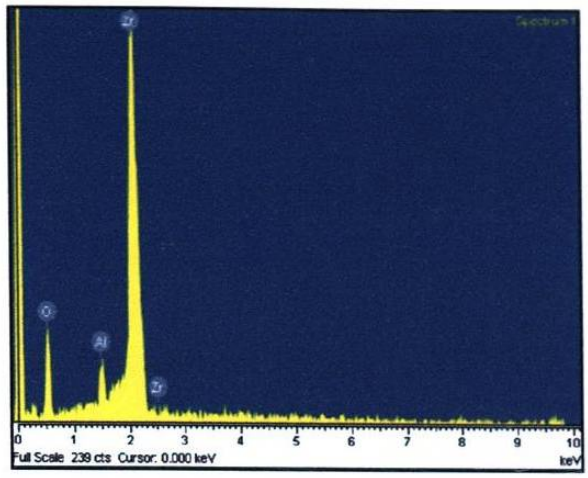

Figura 4.3-22 Análisis de la fase blanca correspondiente a la zirconia.

En la Figura 4.3-23 se presenta una micrografía en el modo de electrones retrodispersados de una muestra AZSz 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.

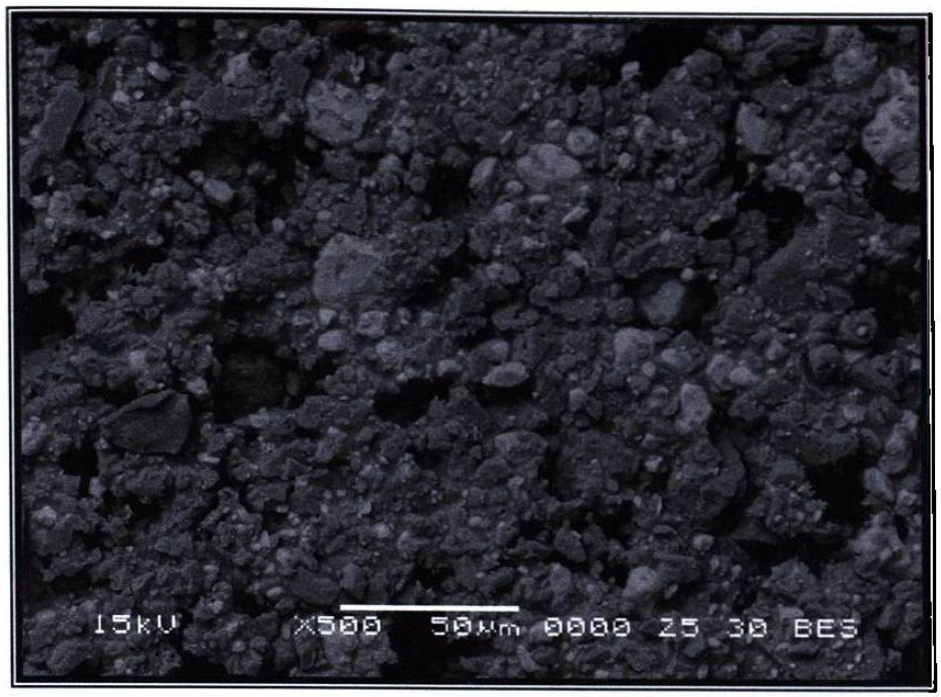

Figura 4.3-23 Micrografía de la composición AZSz sinterizada a 1600°C durante 8 horas.

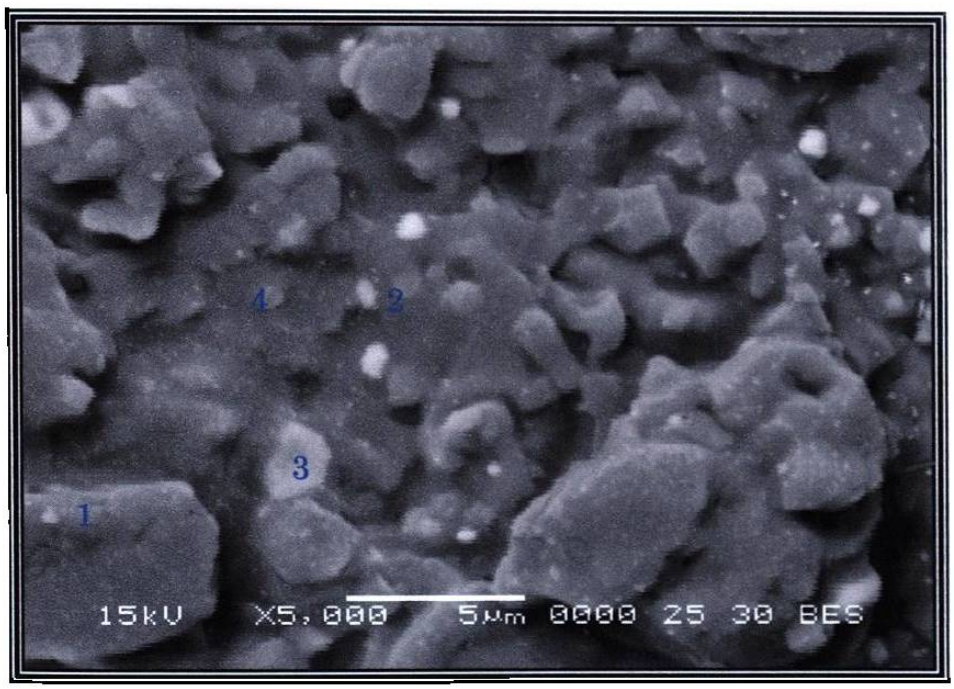

Figura 4.3-24 Micrografía de la composición AZSz sinterizada a 1600°C durante 8 horas.

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 SiO_2, 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/cm^3.

4.5 ANÀLISIS 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.

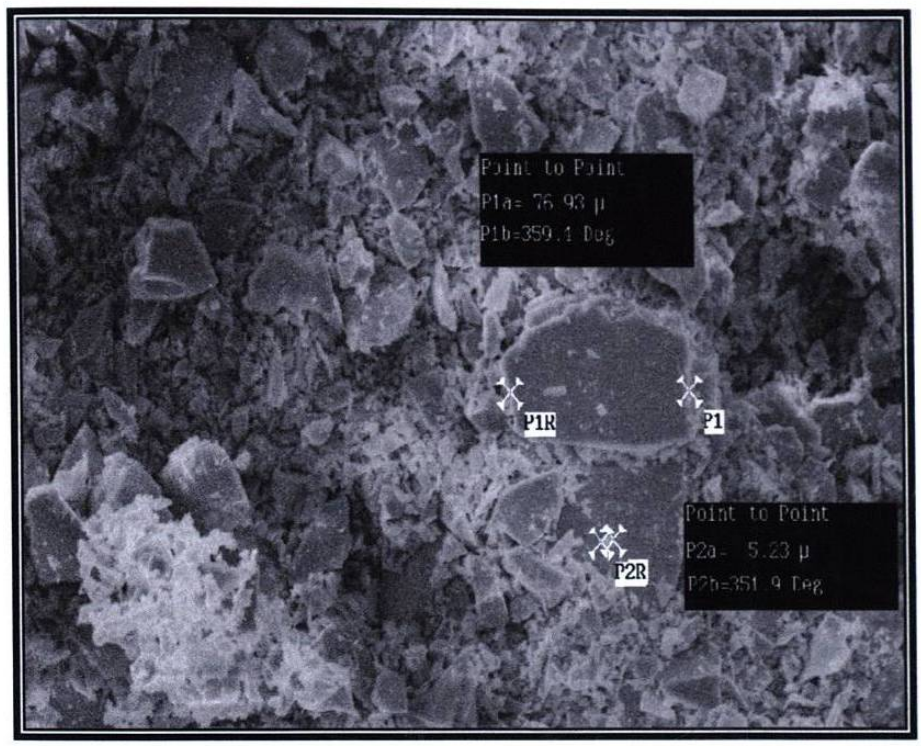

Figura 4.5- Micrografía de la muestra obtenida de vidrio sódico-cálcico.

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 4.5-1 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.

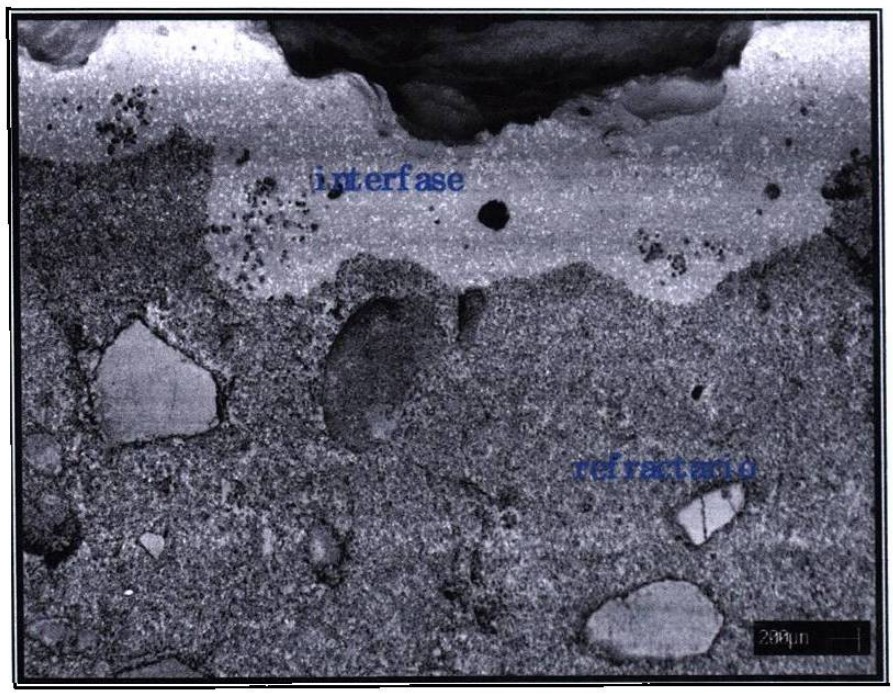

Figura 4.5-1 Micrografía obtenida de la pastilla AZS sinterizada a 1500°C durante 5 horas posterior al ataque por vidrio.

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.

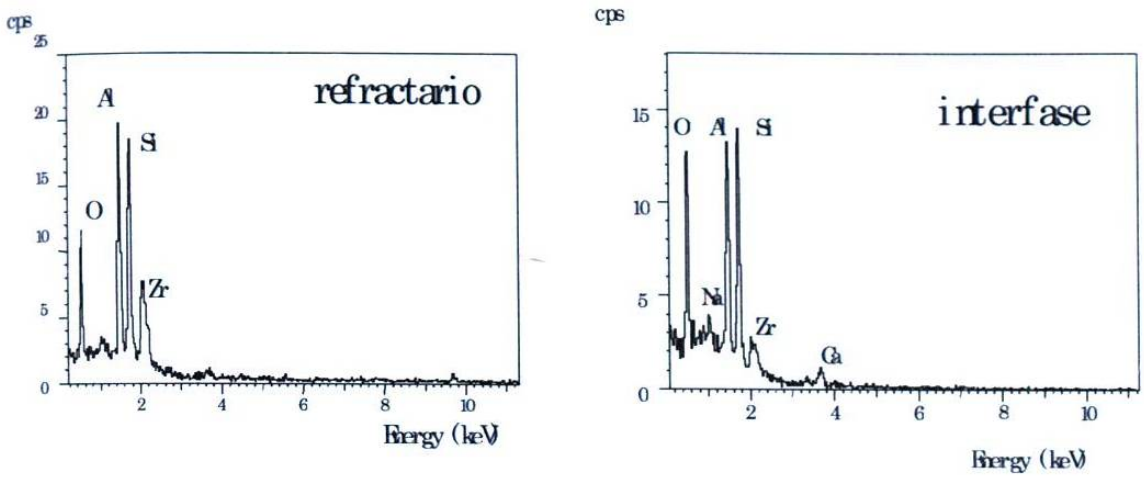

Figura 4.5-2 Análisis de EDS de la zona caliente del refractario presentando únicamente contenidos de alúmina, zirconia, sílice; y espectro asociado de la interfase vidrio-refractario.

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 investigadores[49].

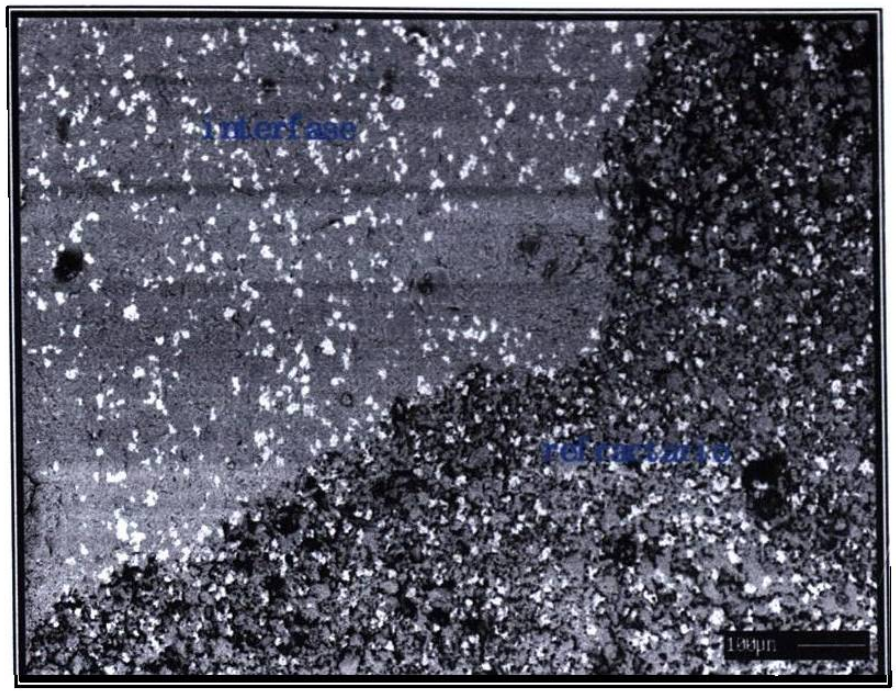

Figura 4.5-3 Micrografía de la composición AZS sinterizada a 1500°C durante 8 horas, que muestra la interfase vidrio-refractario.

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.

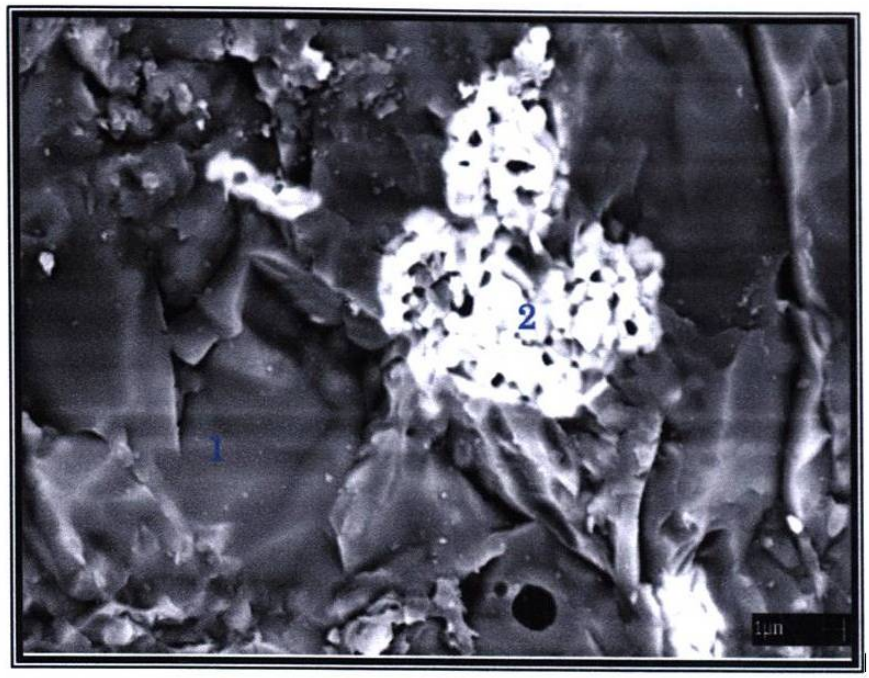

Figura 4.5-4 Microestructura de la zona refractaria posterior al ataque presentando penetración por el vidrio.

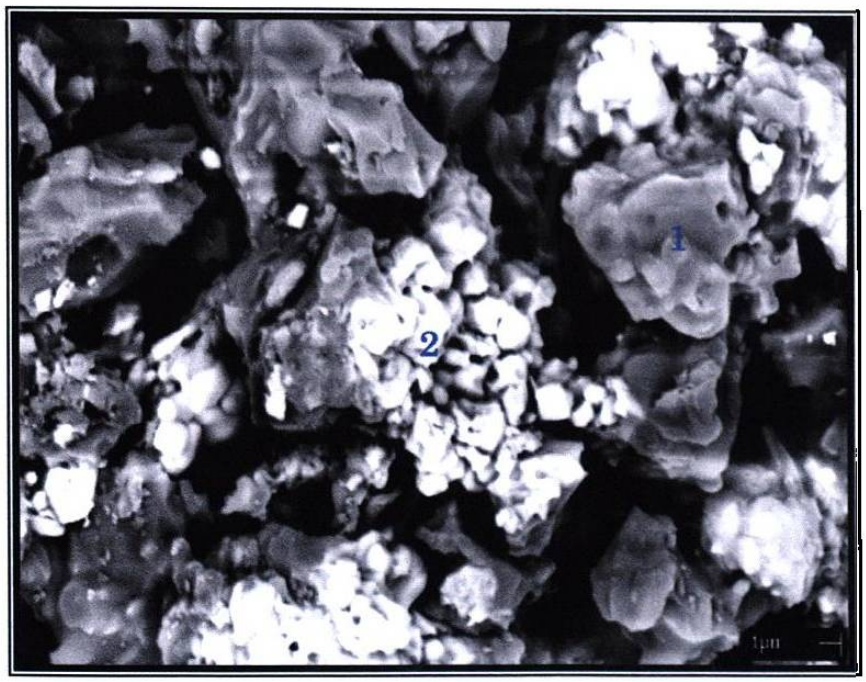

Figura 4.5-5 Micrografía de la composición AZS sinterizada a 1500°C durante 8 horas, donde se observan granos de zirconia en una matriz de alúmina-sílice.

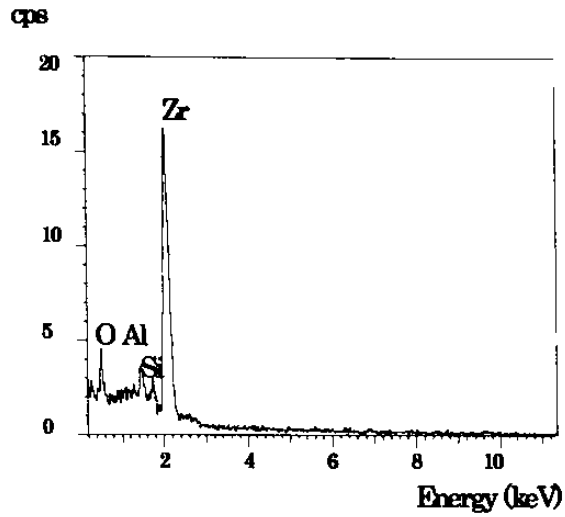

Figura 4.5-6 Análisis de la fase clara mostrada en la micrografía de la Figura 4.5-5 corroborando la presencia de zirconia.

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).

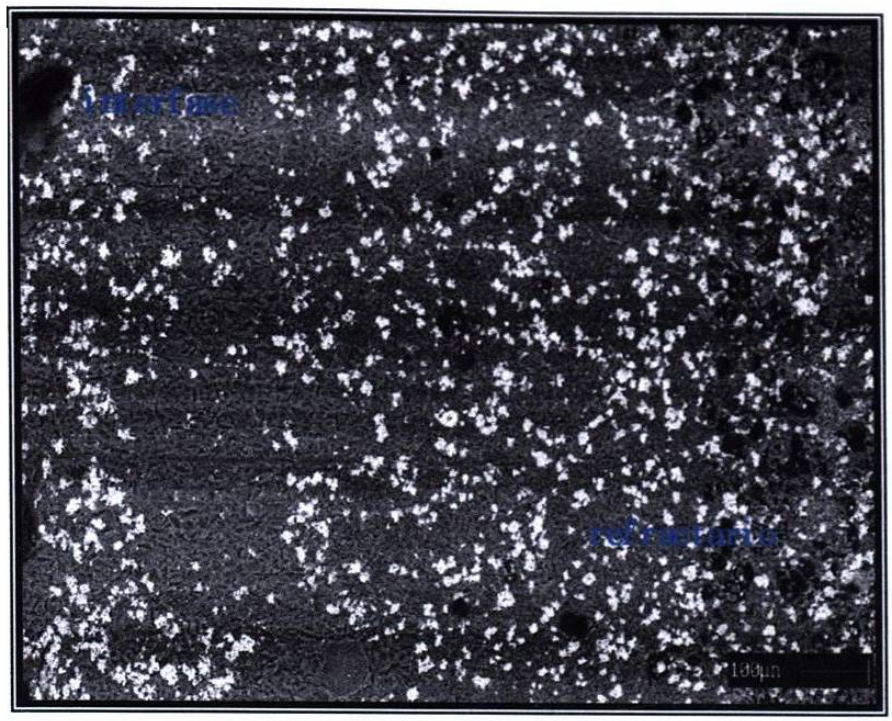

Figura 4.5-7 Micrografía de la pastilla AZS sinterizada a 1600°C durante 5 horas muestra la interfase vidrio-refractario.

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 autores[50] 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.

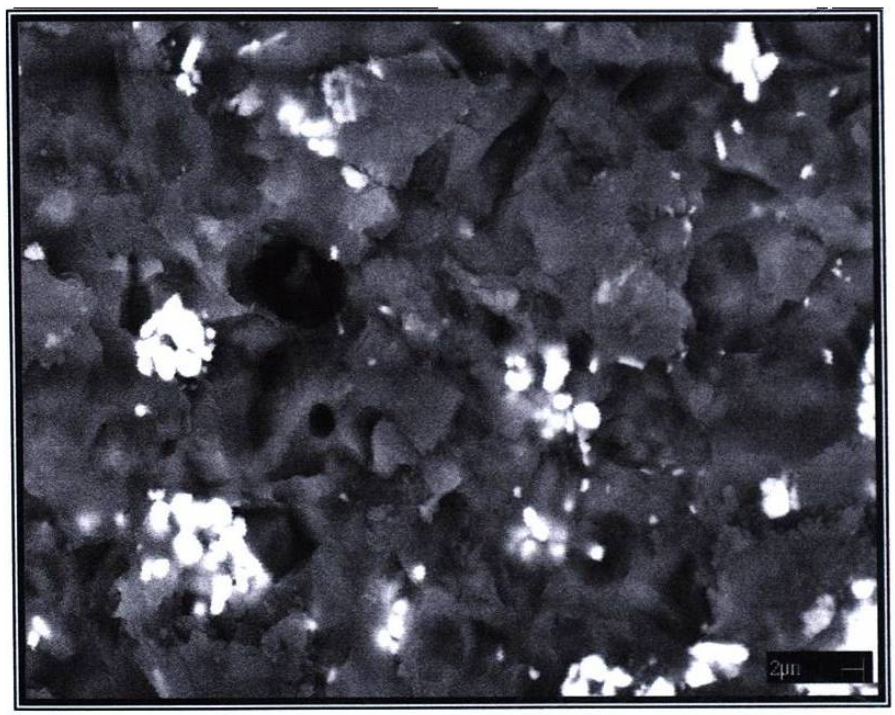

Figura 4.5-8 Micrografía de los límites de la interfase vidrio-refractario de la composición AZS sinterizada a 1600°C durante 5 horas.

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

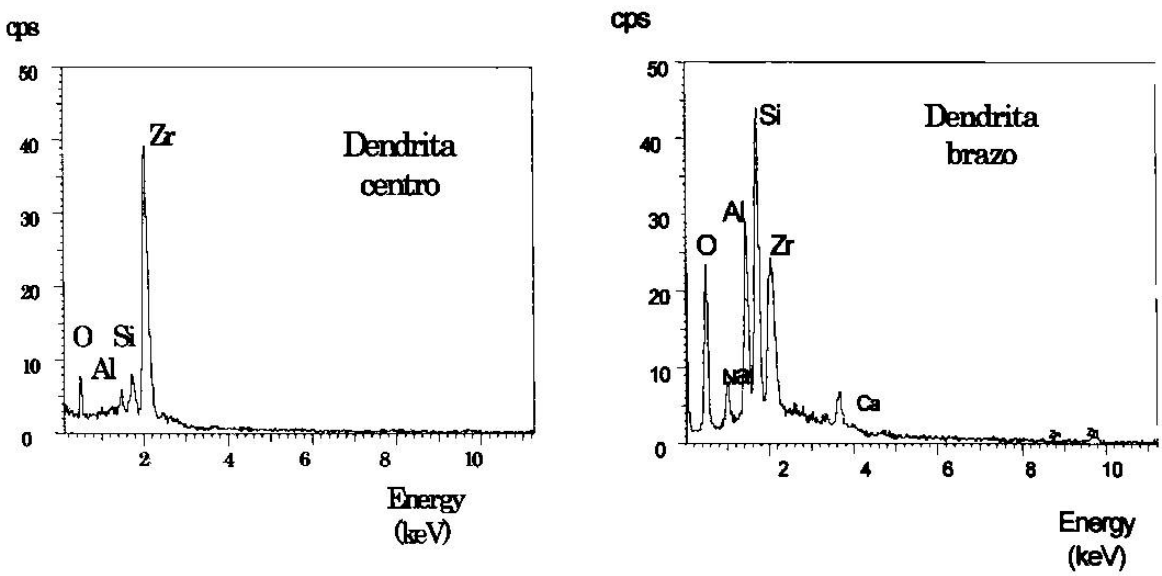

Figura 4.5-10 Análisis correspondiente a la microestructura de dendritas presentada en la Figura 4.5-11.

En la Figura 4.5-11 se muestra la micrografía en el modo de electrones retrodispersados en donde se aprecia la miscroestructura 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.

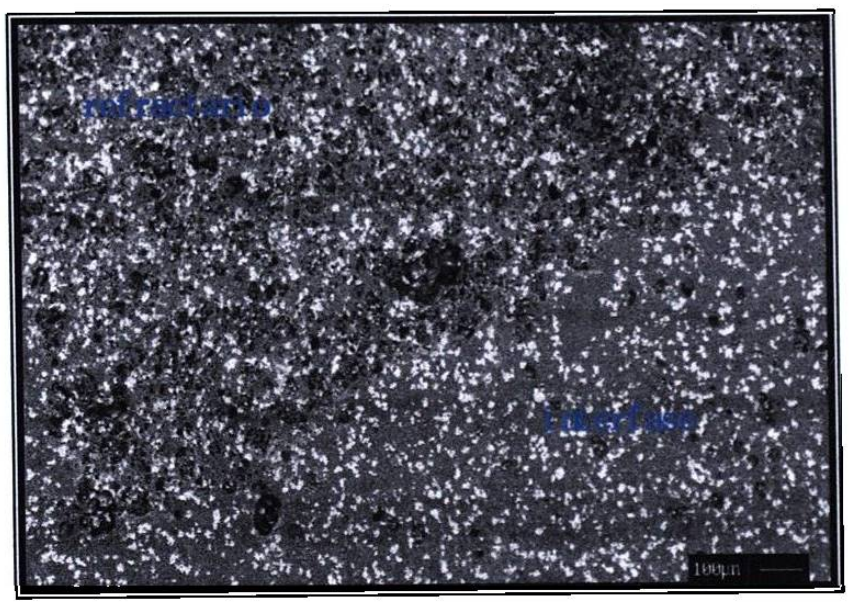

Figura 4.5-11 Micrografía mediante electrones retrodispersados de la interfase vidrio-refractario presentada por la composición AZS sinterizada a 1600°C por 8 horas.

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).

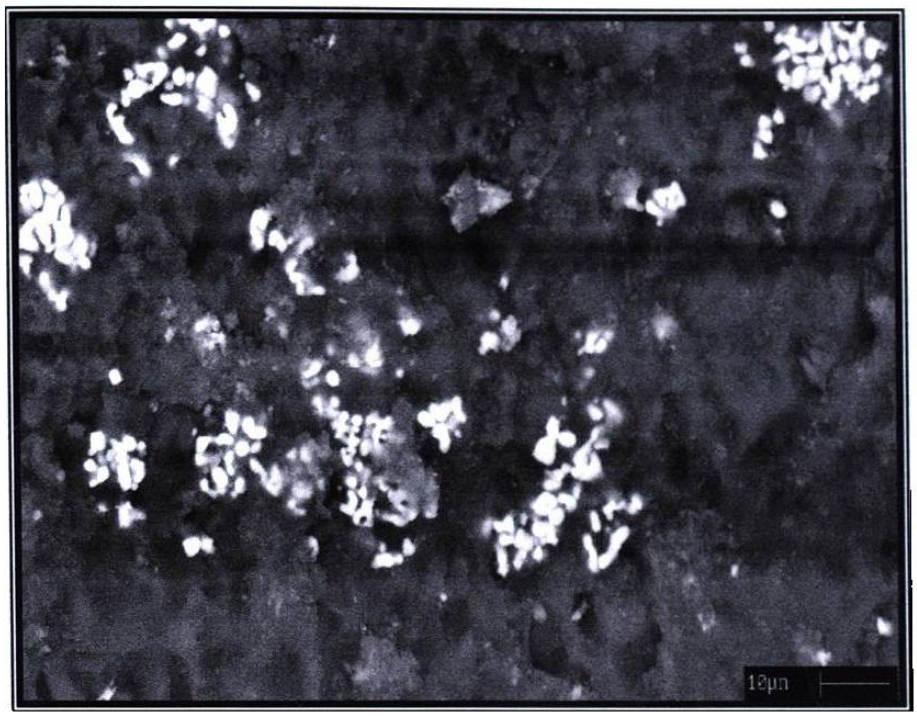

Figura 4.5-12 Micrografía de la interfase vidrio-refractario presentándose aglomerados de zirconia.

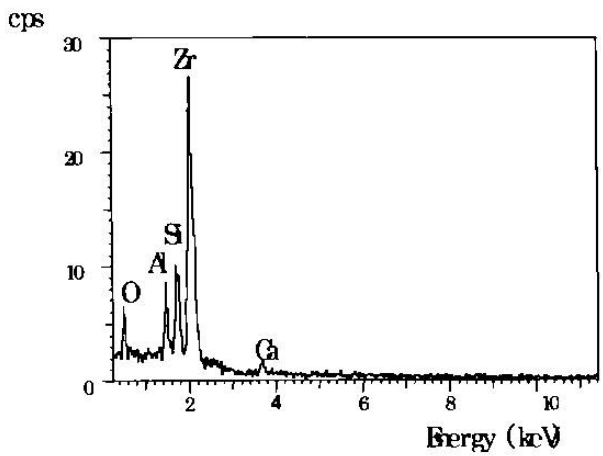

Figura 4.5-13 Espectro mostrando el análisis puntual realizado a los aglomerados.