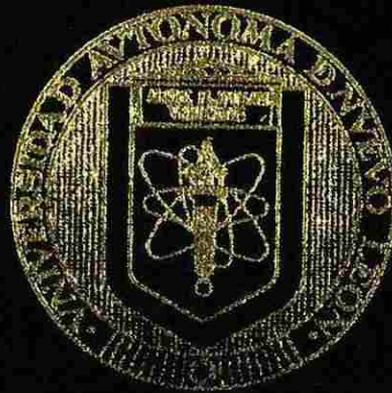


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO



DESARROLLO DE REFRACTARIOS AZS (ALUMINA-
ZIRCONIA-SILICE) UTILIZANDO BALXITA Y
ZIRCON COMO MATERIAS PRIMAS

POR

CLAUDIA ELIZABETH AMARO CORTEZ

TESIS

EN OPCION AL GRADO DE MAESTRO EN
CIENCIAS DE LA INGENIERIA MECANICA
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

CIUDAD UNIVERSITARIA

DICIEMBRE 2004



1020150226



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



DESARROLLO DE REFRACTARIOS AZS (ALUMINA-
ZIRCONIA-SILICE) UTILIZANDO BAUXITA Y
ZIRCON COMO MATERIAS PRIMAS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

POR

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS
CLAUDIA ELIZABETH AMARO CORTEZ

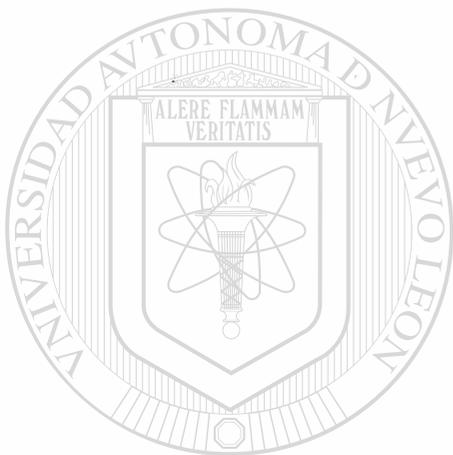
TESIS

EN OPCION AL GRADO DE MAESTRO EN
CIENCIAS DE LA INGENIERIA MECANICA
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

CIUDAD UNIVERSITARIA

DICIEMBRE 2004

995603



TM
Z5853
.M2
FIME
2004
AS

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

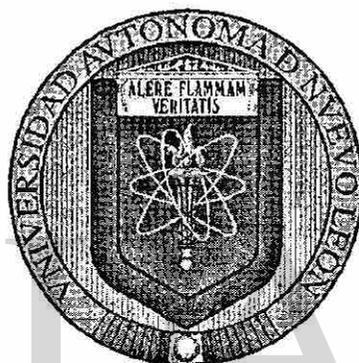
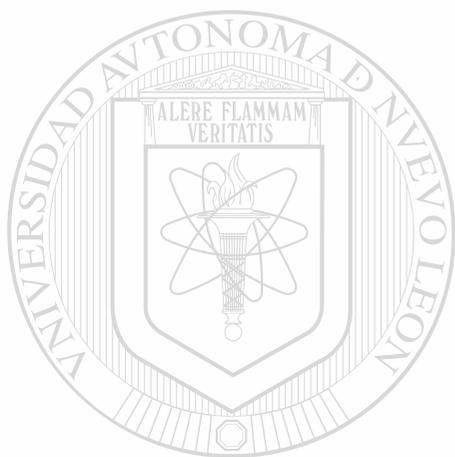


FONDO
TESIS

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA YELECTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**DESARROLLO DE REFRACTARIOS AZS (ALUMINA-ZIRCONIA-SILICE)
UTILIZANDO BAUXITA Y ZIRCÓN COMO MATERIAS PRIMAS**

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

POR

CLAUDIA ELIZABETH AMARO CORTEZ

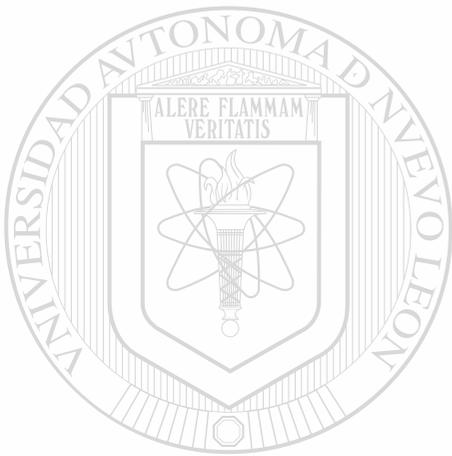
**TESIS
EN OPCION AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA
MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

CIUDAD UNIVERSITARIA DICIEMBRE 2004

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**DESARROLLO DE REFRACTARIOS AZS (ALUMINA-ZIRCONIA-SILICE)
UTILIZANDO BAUXITA Y ZIRCÓN COMO MATERIAS PRIMAS**

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

CLAUDIA ELIZABETH AMARO CORTEZ

**TESIS
EN OPCION AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA
MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

CIUDAD UNIVERSITARIA DICIEMBRE 2004

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSTGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis "Desarrollo de Refractarios AZS (Alúmina-Zirconia-Sílice) utilizando bauxita y zircón como materias primas" realizada por la Ing. Claudia Elizabeth Amaro Cortez sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con especialidad en Materiales.

Comité de Tesis



Asesor

Dra. Ana María Guzmán Hernández


Revisor

Dr. Guadalupe Alan Castillo Rodríguez


Revisor

Dr. Tushar Kanti Das Roy


Vo. Bo.

Dr. Guadalupe Alan Castillo Rodríguez
División de Estudios de Postgrado

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Diciembre de 2004

Dedicatoria

A Dios por la vida, porque por Él todo es posible quitando todo obstáculo que impidiera mi sueño y alcanzar esta meta. Te daré lo mejor de mi vida, te daré lo mejor cada día, todas mis primicias son para Ti.

A mi madre quien ha dado todo lo que una madre podría dar, su amor, comprensión y su ejemplo. A mi padre quien me ha enseñado a esforzarme a dar más de lo mejor de mí. Porque no es sacrificio lo que se hace con amor y siempre confiaron en mí, ambos son los que me motivan a seguir adelante, gracias los quiero.

A Dany mi hermanito, que siempre ha creído en mí, tu madurez me inspira, a Karla mi hermana quien me enseña a no desfallecer a luchar hasta alcanzar mis objetivos.

A mi familia en especial a Tía Blanca, mi abue Conchita y a Marilu (por recordarme mi niñez), a Tía Marina, a Tía Paula y a mis primitas.

Al Pbro. Absalón Vázquez y familia por sus consejos, palabras de aliento, alegría y cariño.

A mis amigos Blanquita, Rafa, Gil, Absy, Pily, Bul, Uziel, Katy, George, Damián, Keren, Grecia, Esther, Paty, Caro, Abby, Abraham, Bere, Saúl, Rush, Alex, Luis, Marrys y Kike, además ustedes son mis angelitos, porque son parte de esto, no podría excluirlas. ("Gracias, nos vemos...")

A mis amigos de maestría del DIMAT que me adoptaron por más de un año, Maira Elizaldi, quien me brindó su amistad, por su solidaridad, no cabe duda que tu amistad es perdurable, a Rodrigo, Orlando, Hugo, Pablo, Luis, Ismael, Diana, Dione, Tere, Mike, Fabiola, Lalo y Edén porque también me ayudaron con sus consejos.

A la Dra. Dora Irma Martínez y al Dr. Rafael Colás por contagiarme con su alegría y optimismo.

A cada persona que me ha ayudado y apoyado en cada paso de mi vida, gracias.

Agradecimientos

Mi gratitud a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León por el apoyo brindado a lo largo de mi carrera y abrirme las puertas confiando en mí dándome los mejores años de mi vida.

Al Dr. Alan Castillo por confiar en mí, por darme la oportunidad encaminándome en mi formación académica y por su apoyo incondicional.

A la Dra. Ana María Guzmán, por su entusiasmo, paciencia y apoyo, porque siempre me oriento, de la cual he aprendido mucho valorando su esfuerzo, por ser más que una excelente asesora, mi amiga.

Al Dr. Tushar por la dedicación para la revisión de este trabajo y su empeño en alcanzar mi meta.

A la empresa Possehl Ramos Arizpe por el material donado, fue más que un granito de arena, al Ing. Rogelio López y al C.P. Ramiro Peña.

A la empresa APM por las facilidades otorgadas para la realización de esta investigación, en especial al M.C. Hilario García Garza por su apoyo incondicional y amistad, al M.C. Juan Gallegos y al Ing. Raymundo Hernández por su paciencia y dedicación.

A CEMEX por prestarme sus instalaciones y laboratorios; al personal de Investigación, la Ing. María Claudia Ramírez Carrero, a la L.Q.I. Cecilia González, M.C. Carlos Castillo Linton y a quien sin su ayuda no habría sido posible, mi amiga L.C.Q. María Luisa Porras.

A la empresa RHI, al Sr. Héctor Calvillo Nava gracias por ser una fuente de información.

Al Postgrado de Química, al Dr. Barbarín, a la Dra. Anabel Álvarez por el gran labor desinteresado para la culminación de esta tesis.

A mis profesores y amigos que compartieron sus conocimientos dejando su filosofía como huella, al Dr. Alvaro Rodríguez, Dr. Octavio Covarrubias, al MC. Daniel Ramírez, al Dr. José Luis Cavazos, Dr. Carlos Lizcano, Dr. Antonio García Loera, M.C. Laura Ortiz, Dr. Zedillo, M.C. Joel Marroquín, Ing. Patiño, a la Dra. Claudia Rodríguez y a la M.C. Claudia López.

A mis compañeros de maestría que aportaron sus experiencias para enriquecerla aún más y por su amistad.

Y a todos aquellos que participaron directa o indirectamente para la realización de la misma, gracias.

PROLOGO

El presente trabajo es la fase final de un proyecto de investigación motivado por los problemas con los que se enfrentan los fabricantes de vidrio al momento de reparar sus hornos de fusión, el cual se ha venido desarrollando desde el año de 1997 en el Programa Doctoral de la FIME y que inició con una tesis doctoral en donde se logró encontrar una formulación refractaria AZS con menor contenido de zirconia que la comercial con la que se observaron indicios de presentar buenas propiedades en contacto con medios agresivos. Sin embargo, quedaron algunos aspectos sin considerar como uso de materias primas alternativas y la optimización de parámetros de sinterización, lo cual se realizó posteriormente en una tesis de maestría.

Finalmente, en la búsqueda de un producto más económico con buenas propiedades en las condiciones agresivas de los procesos de fusión del vidrio, se decidió trabajar con otras alternativas en materias primas y modificando las temperaturas de sinterización en donde los resultados obtenidos fueron más alentadores que en el trabajo inicial, ya que se ha logrado obtener un refractario AZS más económico que el comercial debido a su menor contenido de zirconia y al uso de materias primas alternativas.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

De manera muy personal quiero manifestar la gran satisfacción que es para mi el haber iniciado con este proyecto en el Programa Doctoral de la FIME y verlo finalmente culminado gracias al empeño y dedicación de mi estudiante, con este trabajo de tesis de maestría.

Ana María Guzmán Hernández

INDICE

	Página
Capitulo 1	
Introducción	1
Capitulo 2	
Antecedentes	3
2.1 Definición	3
2.2 Historia	3
2.3 Materias primas	4
2.3.1 Alúmina	5
2.3.2 Bauxita	6
2.3.3 Sílice	8
2.3.4 Zirconio, zircón y zirconia	10
2.4 Refractarios	12
2.4.1 Clasificación de Refractarios	12
2.4.2 Refractarios ácidos	12
2.4.3 Refractarios básicos	13
2.4.4 Refractarios neutros	14
2.4.5 Refractarios especiales	14
2.5 Refractarios en la fusión de vidrio	15
2.5.1 Hornos balsa para botellas y recipientes	16
2.6 Refractarios de AZS	16
2.8 Refractarios de Alúmina-Zircón-Sílice	17
2.9 Refractarios de Bauxita	18
2.10 Corrosión en refractarios	20
Capitulo 3	
Desarrollo Experimental	21

	Página
3.1 Caracterización de materias primas	21
3.1.1 Análisis químico de las materias primas	22
3.1.1.1 Alúmina	22
3.1.1.2 Bauxita	22
3.1.1.3 Arena sílica	23
3.1.1.4 Zircón	23
3.1.1.5 Zirconia	23
3.2 Difracción de Rayos X	24
3.2.1 Alúmina	25
3.2.2 Bauxita	25
3.2.3 Arena sílica	26
3.2.4 Zircón	27
3.2.5 Zirconia	27
3.3 Microscopia Electrónica de Barrido	28
3.3.1 Alúmina	29
3.3.2 Bauxita	30
3.3.3 Arena Sílica	31
3.3.4 Zircón $ZrSiO_4$	32
3.3.5 Zirconia ZrO_2	33
3.4 Formulaciones	34
Capítulo 4	
Análisis y discusión de resultados	37
4.1 Resultados obtenidos por difracción de rayos X de las composiciones sinterizadas durante 5 y 8 horas	38
4.1.1 Fases en las composiciones sinterizadas por 5 horas	38
4.1.2 Fases en las composiciones sinterizadas por 8 horas	39
4.1.3. Análisis comparativo de las composiciones a diferentes tiempos de sinterización	42
4.2 Microscopía electrónica de barrido de las composiciones sinterizadas durante 5 y 8 horas	43

	Página
4.2.1 Composición 1 sinterizada por 5 horas	43
4.2.2 Composición 1 sinterizada por 8 horas	46
4.2.3 Composición 2 sinterizada por 5 horas	48
4.2.4 Composición 2 sinterizada por 8 horas	50
4.2.5 Composición 3 sinterizada por 5 horas	52
4.2.6 Composición 3 sinterizada por 8 horas	54
4.3 Microscopía electrónica de barrido de las composiciones atacadas con vidrio fundido	57
4.3.1 Composición 1 sinterizada por 5 horas	58
4.3.2 Composición 1 sinterizada por 8 horas	61
4.3.3 Composición 2 sinterizada por 5 horas	64
4.3.4 Composición 2 sinterizada por 8 horas	66
4.3.5 Composición 3 sinterizada por 5 horas	69
4.3.6 Composición 3 sinterizada por 8 horas	72
Capítulo 5	
Conclusiones	76
Capítulo 6	
Recomendaciones	77
Bibliografía	78
Lista de Tablas	84
Lista de Figuras	85

RESUMEN

Los materiales refractarios mas utilizados en hornos de fusión de vidrio son los refractarios AZS, los cuales son capaces de permanecer en contacto con vidrio fundido y a muy altas temperaturas. Pero debido al elevado costo de la zirconia se propuso utilizar materias primas como zircón y bauxita.

Así en el presente trabajo se analizaron tres formulaciones de ladrillos refractarios: alúmina-zirconia-sílice (AZS), alúmina-zircón (como fuente de zirconia)-sílice, y bauxita (como fuente de alúmina)-zircón (como fuente de zirconia)-sílice.

Se caracterizaron por las técnicas de microscopia electrónica de barrido y difracción de Rayos X, posteriormente se realizó un ataque con vidrio fundido para analizar la penetración en las mismas, observando como resultados que la formulación, bauxita-zircón-sílice tuvo menor penetración de álcalis provenientes del vidrio fundido.

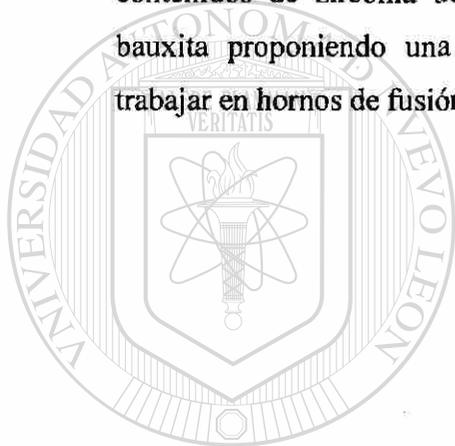
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



OBJETIVO

Optimizar las condiciones de preparación de materiales refractarios AZS con bajos contenidos de zirconia utilizando materias primas más económicas como zircón y bauxita proponiendo una formulación refractaria con propiedades adecuadas para trabajar en hornos de fusión de vidrio.



HIPOTESIS

UANL

La sustitución de zircón y bauxita como materias primas en los refractarios AZS favorecerá la obtención de productos con propiedades semejantes a las de los refractarios comerciales.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

Hoy en día los refractarios son absolutamente esenciales en la industria para la obtención de productos como metales, cemento, vidrio y petróleo. Sin refractarios, muchos procesos de manufactura no podrían llevarse a cabo.

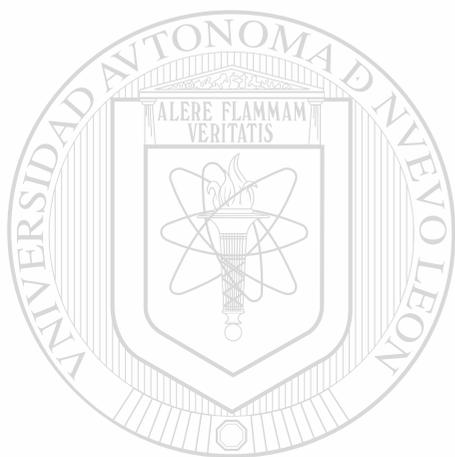
Los materiales refractarios son componentes importantes del equipo utilizado en la producción, refinación y manejo de metales y vidrios; en la construcción de hornos para tratamientos térmicos y en otros equipos de procesos a alta temperatura. Los refractarios deben soportar alta temperatura sin corroerse o debilitarse por el entorno, los efectos de otras condiciones sobre el medio ambiente tienen un papel significativo en el rendimiento en servicio de los refractarios. ⁽¹⁾

Generalmente, estos productos están compuestos por diversas partículas gruesas de óxido aglutinadas con un material refractario más fino, el cual al hornearse proporciona la unión. En algunos casos, los ladrillos refractarios contienen aproximadamente de 19 a 22% de porosidad aparente, a fin de conseguir un mejor aislamiento térmico. Los óxidos más apreciados como refractarios son el Al_2O_3 , el MgO , el SiO_2 , ZrO_2 , CaO y Cr_2O_3 .

En lo que se refiere a los hornos utilizados en la industria del vidrio se han hecho estudios⁽²⁾ con respecto a los productos alúmina-zirconia-sílice (AZS), los cuales indican que estos materiales tienen un tiempo de vida más largo cuando están trabajando en las

condiciones agresivas de los procesos de fusión de vidrio, sin embargo el costo de estos productos es extremadamente alto, por lo que la industria requiere un producto más económico y que presente un alto rendimiento en servicio.

Por este motivo la presente investigación se enfocará al análisis de materias primas más económicas para el desarrollo del mismo.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

CAPITULO 2

ANTECEDENTES

2.1 Definición

Refractarios: Grupo de materiales cerámicos capaces de resistir altas temperaturas durante periodos prolongados manteniendo sus propiedades físicas, mecánicas y resistente a ataques químicos. ⁽³⁾

2.2 Historia

Sin duda el refractario más antiguo utilizado fue el esquisto de mica o roca de sílice. Todas las antiguas fundiciones y forjas de hierro se construyeron principalmente con este material. Muchas de las fundiciones de vidrio se construyeron con piedra. Los crisoles para vidrio, probablemente eran hechos de arcillas inglesas o alemanas, como era el caso de los refractarios antiguos.

A los ladrillos de chamota se les ha dado importancia porque fueron los primeros en utilizar con éxito el caolín puro y refractario, aunque de gran contracción, por el método de la doble cocción. Se afirma que los ladrillos de arcilla se utilizaban en fundiciones de hierro como sustitución de las piedras de sílice.

Los recipientes refractarios para la fusión de vidrio se fabricaban a base de chamota y de arcillas plásticas. Los distribuidores de alimentación de los hornos-balsa para la fusión de vidrio se fabricaban en gran cantidad con mezclas ricas en alúmina, generalmente por coladas de barbotinas de elevada isotropía, muy densas, en moldes de yeso. Los bloques para los hornos- balsa de vidrio se fabrican por colaje o por electrofusión. Aunque los tamaños no están perfectamente estandarizados, los fabricantes generalmente suministran piezas de las dimensiones apropiadas. Los bloques colados se hacen generalmente a base de arcilla calcinada y chamota y dan una estructura densa. Los bloques electrofundidos son de mullita, alúmina o bien de mezclas de sílice-alúmina y zirconia-alúmina-sílice. ⁽⁴⁾

En cuanto a los refractarios AZS son comercialmente disponibles para la industria del vidrio desde 1961. Las primeras referencias se atribuyen a una patente británica y dos patentes de Estados Unidos, asignadas a General Electric Co. Ltd. de Inglaterra, respectivamente en 1952, 1954 y 1958; sin embargo, se sabe que en 1921 se asignó una patente francesa a Buckman y Pritchard Inc. y otra a Saint Gobain en 1936 considerando composiciones sinterizadas de zircón -alúmina y zircón-corindón. Algunos trabajos de Busby, et. al. ⁽⁵⁾ mostraron que los bloques de arcilla presentan mejor resistencia a la corrosión por vidrio con la adición de zircón fino o alúmina y zircón. Por otro lado, se menciona que la resistencia a la corrosión puede estar relacionada con el contenido de zirconia, así como, con otros factores entre los que se pueden considerar la porosidad, impurezas, estructura granular y fases vítreas. Los materiales liga AZS han remplazado a la mullita debido al choque térmico y ataques de vapores alcalinos.

2.3 Materias Primas

De todos los elementos encontrados en la corteza terrestre, solamente unos pocos de ellos poseen las cualidades de abundancia y capacidad para formar compuestos refractarios estables. Estos son: silicio (Si), aluminio (Al), magnesio (Mg), calcio (Ca), cromo (Cr), zirconio (Zr) y carbono C. Todos ellos forman óxidos útiles: SiO_2 , Al_2O_3 , MgO y ZrO_2 . El óxido de cromo es volátil y el calcio es inestable a la atmósfera; sin

embargo, pueden combinarse con materiales estables, tales como MgO.CaO para formar dolomita, o bien espinela básica, Cr₂O₃.MgO. El carbón puede utilizarse directamente después de una grafitización, o bien combinarse con Si para formar carburo de silicio. ⁽⁶⁾

2.3.1 Alúmina.

Este óxido es, con mucho, el más importante ya que se usa para formar numerosos artículos como núcleos de bujías, tubos de termopar, guías de rosca, asientos de válvula, etc. Se obtiene de la bauxita pero a través de un horno eléctrico, tiene baja conductividad térmica y buena resistencia a la corrosión. El Al₂O₃ se encuentra en muchas composiciones, formas cristalinas y tamaños de partícula, para adaptarse a las diversas operaciones de fabricación.

Alúmina o corindón (Al₂O₃) tiene una densidad aprox. 3.98 g/cm³, las principales impurezas son el Fe₂O₃ y TiO₂. Sin embargo se ha encontrado en ambientes ricos en hierro fragmentos de bauxita superiores al 6% en peso de Fe₂O₃ donde se puede detectar corindón. Se cree que los cristales de corindón ricos en hierro han sido formados a altas temperaturas (≥ 1400°C), más probablemente lejos de la fusión del hierro. Durante el enfriamiento las caras de los cristales del corindón adyacentes al crecimiento en la fusión dan una forma cristalina isométrica (tabular). El contenido de Fe₂O₃, el cual frecuentemente disminuye desde el corazón de los cristales al borde. Posiblemente ocurran dos generaciones de cristales de corindón, corindón primario con bajo contenido de Fe₂O₃ el cual ha sido formado fuera de γ-Al₂O₃ y diásporo por una reacción de estado sólido y corindón secundario con alto contenido de hierro. ⁽⁷⁾

Las impurezas que pueden afectar la refractariedad de estos materiales serán las aportadas por las materias primas en el siguiente orden: ⁽⁸⁾



El contenido de alúmina de un refractario particular puede ser alrededor del 30 al 100%, dependiendo de la naturaleza exacta de las materias primas de las cuales está hecha. El amplio espectro de alúmina-sílice ($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$) en los productos refractarios se muestra en la siguiente tabla: ⁽⁹⁾

Tabla 1. Productos Refractarios de Alúmina-Sílice

Tipo de refractario	Materias primas
Bajo-Media Alúmina (30-50% Al_2O_3)	Silex y semi silex arcillas quemadas, plástica y semiplásticas arcillas quemadas, kaolín y pirofillita
Media-Alta alúmina (50-70% Al_2O_3)	Familia de minerales: Andalucita-kianita-sillimanita, mullita sintética, kaolín y varias arcillas bauxíticas
Alta alúmina (70-90% Al_2O_3)	Bauxita natural- basado en materiales calcinados
Extra alta alúmina (90-100% Al_2O_3)	Alúmina calcinada por proceso Bayer, alúmina tabular y alúmina fundida

2.3.2 Bauxita

La bauxita es una sustancia formada por la desintegración de rocas en condiciones tropicales o subtropicales, proceso durante el cual la sílice es removida dejando el hidróxido de aluminio; si se tiene hierro, permanece como limonita que en grandes cantidades no es recomendable. La bauxita está constituida de bohemita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y/o gibbsita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y ésta puede encontrarse en diferentes proporciones.

La bauxita contiene gran cantidad de óxido de aluminio (del 50 al 70%).

El Comité para el servicio geológico de la American Ceramic Society ha propuesto la siguiente definición: ⁽¹⁰⁾

Arcilla bauxítica es una arcilla que consiste en una mezcla de minerales bauxíticos, tales como gibsita y diásporo, con minerales arcillosos, constituyendo los primeros menos del 50% del total (ya que de lo contrario sería una bauxita arcillosa).

La bauxita para refractarios es calcinada en un horno rotatorio para obtener un producto estable; la bauxita contiene corindón como principal constituyente, mullita y una fase vítrea menor. La bauxita no es un mineral, no tiene un sistema cristalino debido a que es una mezcla de varios minerales.

La mayor parte de refractarios con grado de bauxita usados en Europa y Norte América provienen de Sudamérica (Guyana, Surinam). Sin embargo recientemente las bauxitas de China han comenzado a ser parte importante en la producción de material refractario. ⁽⁷⁾ Estas tienden a tener más corindón que las de Sudamérica. Sin embargo, las muestras de bauxita calentadas a 1500-1550°C indican que el líquido contenido a estas temperaturas es normalmente inferior al 10% en peso. Esta cantidad no parece justificar la baja refractariedad bajo carga, a no ser que ésta sea en la distribución del líquido entre las fases sólidas, más que esta cantidad, la que determine dicho comportamiento. ⁽¹¹⁾

Las bauxitas con grado refractario provienen de bauxitas con bajo contenido de hierro, titanio y álcalis calcinados a temperaturas cercanas a los 1650°C. ⁽¹²⁾ Las impurezas químicas naturales que existen dentro de estas materias primas no son químicamente removidas desde el mineral durante el proceso del producto, como en este caso la bauxita de grado metalúrgico, donde las impurezas son eliminadas por un método cáustico de lixiviación que es conocido comúnmente como el proceso de Bayer. Estos minerales son utilizados en una forma no refinada, como alimentación para la producción de productos terminados.

La presencia de álcalis o alcalinotérreos disminuyen significativamente el cono pirométrico equivalente (PCE) del valor de un material refractario originando una resistencia a la fractura en el producto refractario final. (PCE de 42 para Al_2O_3 pura) ⁽⁹⁾

El comportamiento mecánico de refractarios bauxíticos a elevadas temperaturas es determinado por las características microestructurales, las cuales dependen de dos factores principales: ⁽¹³⁾

- (1) La cantidad y viscosidad de la matriz vítrea (efecto vítreo)
- (2) La dimensión y contacto del cristal con cristal (efecto cristalino)

Alto contenido vítreo y baja viscosidad suelen dar un incremento en el intervalo de rupturas, y un alto grado de liga cristal a cristal, especialmente en la estructura interna.

La bauxita de acuerdo a su uso comercial se clasifica como: abrasiva, para cemento, metalúrgica o refractarios. El 90% de la producción de bauxita es utilizada para la manufactura de alúmina.

Para satisfacer la demanda de operación a alta temperatura de productos de calidad refractaria se requieren alto contenido de alúmina, bajo contenido de hierro, generalmente máximo 2.5% de Fe_2O_3 después de la calcinación. Para tener una temperatura baja de fusión y formación vítrea mínima solamente hay que tener pequeñas cantidades alcalinas presentes en la materia prima. El exceso de titanio tiene una adversidad al impacto sobre las propiedades a alta temperatura sobre formas quemadas y comúnmente debe ser limitado al 4% como máximo en un producto calcinado. El contenido de sílice tiene que ser bajo, pero algunos que exceden el 10% pueden ser aceptables, todavía si está presente principalmente dentro de una arcilla natural y no como cuarzo libre. ⁽¹²⁾

2.3.3 Sílice

Las variedades cristalinas de la sílice son:

- Cuarzo
- Tridimita
- Cristobalita

Cuarzo. La forma de cuarzo de baja temperatura tiene una estructura atómica compuesta por un empaquetamiento en espiral de tetraedros silicio-oxígeno, al calentarlo a 573°C pasa a la forma de alta temperatura. Las formas alotrópicas del cuarzo es α cuarzo y cuarzo β_1 éstas a 573°C ya 870°C respectivamente.

Tridimita. Esta variedad de la sílice se puede obtener del cuarzo y es estable por encima de los 1470°C. De 1150 a 1200°C el cuarzo se transforma en cristobalita.

Cristobalita. Su estructura es más abierta que la del cuarzo, lo cual explica su menor densidad. De 1723°C en adelante ya es fase líquida. ⁽¹⁴⁾

La sílice cristaliza en sistema hexagonal, el mineral silicio constituye el 28.9% de la corteza terrestre, siendo el cuarzo su forma más común, en la tabla No. 2 se presentan las densidades de estas fases a baja y alta temperatura.

Tabla 2. Densidades de las variedades cristalinas del sílice.

Mineral	Densidad	
	Baja temperatura	Alta temperatura
Cuarzo	2.65	2.63
Tridimita	2.27	2.26
Cristobalita	2.33	2.29

La sílice existe en tres formas cristalinas estables y que pueden coexistir, de las cuales el cuarzo es el compuesto más abundante. Cada una de estas tres formas puede presentar dos modificaciones, a diferentes temperaturas, que se designan con las letras griegas α y β con lo que tenemos cuarzo α , cuarzo β , tridimita β , etc. (Figura No. 1) ⁽¹⁴⁾

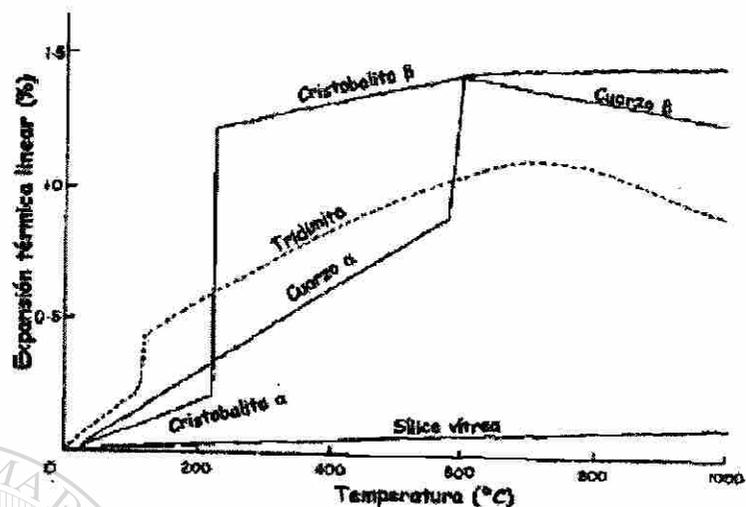


Figura 1 Diferencias en coeficiente de expansión térmica, problemas durante el enfriamiento

2.3.4 Zirconio, zircón y zirconia

Minerales de zirconio.

El mineral común del zirconio se denomina badeleyita (ZrO_2), del cual existen grandes yacimientos en Brasil. El zircón ($ZrSiO_4$) está simplemente difundido en África y una parte en Asia. Ciertas cantidades de zircón se recuperan al concentrar las arenas de la playa. ⁽¹⁵⁾

Existen diversas modificaciones polimórficas del dióxido de zirconio. El mineral natural, llamado badeleyita, es monoclinico. La ZrO_2 monoclinica pura, a menudo llamada "forma C" es estable hasta por encima de $1000^{\circ}C$ (alrededor de $1830^{\circ}F$) en donde se transforma en forma β , que es tetragonal; esta transformación es reversible. La forma tetragonal se transforma irreversiblemente a $1900^{\circ}C$ (aproximadamente $3450^{\circ}F$) en la forma α_2 , que es trigonal. La forma α_2 , se transforma en la forma α_1 , que es también trigonal, a $625^{\circ}C$ ($1160^{\circ}F$), siendo una inversión rápida y reversible. Si se calienta el nitrato, el oxiclورو, el oxilato y ciertos hidróxidos de zirconio, la forma tetragonal se obtiene a temperaturas de alrededor de $600^{\circ}C$ ($1110^{\circ}F$). Esta forma

tetragonal es metaestable y se convierte en la forma monoclinica por calentamiento continuo.

La forma tetragonal se obtiene también si se calienta la zirconia pura en presencia de sílice aproximadamente a la misma temperatura; pero mientras la forma tetragonal obtenida por calentamiento de los compuestos de zirconio, se transforma en la variedad monoclinica si se prosigue el calentamiento, la forma que tiene el soporte de sílice permanece en forma tetragonal hasta 1460°C (2660°F), en la cual se transforma en zircón, $ZrSiO_4$.

Con presencia de ciertos óxidos, como el MgO y el CaO, se obtiene la forma cúbica a una temperatura aproximada de 1700°C (3090°F). Esta forma isométrica no sufre transformación al enfriarse y se obtiene solamente en presencia de impurezas de óxido (cualquier tipo de impurezas actuaría del mismo modo).

El compuesto más útil de zirconio que no sea el óxido es el silicato de zirconio, $ZrSiO_4$, que corresponde al mineral natural zircón. Este mineral es estable hasta 1540°C (2800°F), a cuya temperatura se descompone en ZrO_2 y cristobalita, o bien en ZrO_2 y vidrio de sílice, según demostrado por Curtis y Showman.⁽¹⁶⁾ Entre 1260 y 1540°C (2300° F y 2800°F) tiene lugar una reasociación que progresa lentamente. En la tabla No. 3 se presentan los puntos de fusión de la mullita y zircón.

Tabla 3. Punto de fusión de la mullita y zircón

Compuesto	Formula	Punto de fusión, °C
Mullita	$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	1810
Zircón	$ZrO_2 \cdot SiO_2$	1700*

*Se descompone

Las fusiones de refractarios de alúmina se han venido utilizando desde principios de siglo para obtener grano abrasivo, pero no fue hasta el año 1921 en que Dr. Gordon Fulcher, de la Corning Glass Works, consiguió fundir bloques para refractarios para la industria del vidrio, cuando esta técnica empezó a desarrollarse de modo ostensible. Las composiciones utilizadas generalmente en un principio eran alúmina, cromita-alúmina y mullita; pero Field ⁽¹⁷⁾ patentó un bloque que contenía zirconia, que es un mineral particularmente resistente al vidrio. Esta composición, ampliamente utilizada en las zonas de fusión y refinado, consiste en 32 al 40% de ZrO_2 , del 35 al 50 de Al_2O_3 , y el resto de SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 y álcalis; para la superestructura se utilizaron bloques del 99% de α -alúmina, y en las zonas de refinado se utiliza una composición del 90% de alúmina (parcialmente α y parcialmente β); del 60 al 80% de α -alúmina; del 20 al 30% de Cr_2O_3 se utiliza algunas veces en ciertos lugares, tales como en los tanques para la fabricación de fibra de vidrio.

2.4 Refractarios

Los refractarios son productos comerciales creados para ser resistentes al calor poseen la capacidad de mantener su resistencia cuando son sujetos a elevadas temperaturas variando los esfuerzos mecánicos y ataques químicos por medio de gases o líquidos calientes, sustancias fundidas o semi fundidas. ⁽¹⁸⁾

2.4.1 Clasificación de los refractarios

Los refractarios se clasifican básicamente por su composición y por su aplicación.

2.4.2 Refractarios Ácidos

Los refractarios ácidos comunes incluyen las arcillas de sílice, de alúmina y refractarios de arcilla (una caolinita impura). El sílice puro a veces se utiliza para contener metal derretido. En algunas aplicaciones, el sílice puede ser aglutinado con pequeñas cantidades de óxido de boro, que se funde y produce la unión cerámica.

Cuando a la sílice se le agrega una pequeña cantidad de alúmina, el refractario contiene un microconstituyente eutéctico con punto de fusión muy bajo, y no es adecuado para aplicaciones refractarias por encima de los 1600°C, temperatura que frecuentemente se requiere para fabricar aceros. Sin embargo, cuando se le agregan mayores cantidades de alúmina, la microestructura contiene cantidades crecientes de mullita, $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$, con una alta temperatura de fusión. Estos refractarios de arcilla por lo general son relativamente débiles, pero poco costosos. Contenidos de alúmina superiores al 50% constituyen los refractarios de alta alúmina.⁽¹⁹⁾

2.4.3 Refractarios Básicos

Los refractarios básicos se utilizan para resistir las escorias básicas, y más recientemente debido a su resistencia mecánica a temperaturas elevadas. Los materiales básicos más comunes son magnesia, caliza y cromita, que pueden emplearse conjuntamente o por separado.⁽²⁰⁾

Magnesita (MgCO_3)

El mineral se encuentra en dos tipos de depósitos. Uno se denomina cristalino debido a su contenido en cristales, distribuidos en una gama que comprende desde los más finos a los de un relativo grosor y cuya fractura es de tipo concoideo. El otro tipo se denomina criptocristalino y presenta una granulometría muy fina, sin poseer exfoliación definida. El tipo cristalino se encuentra en depósitos mayores, pero la magnesia criptocristalina está más extendida en la naturaleza.

Se cree que la magnesita de tipo cristalino se ha formado a partir de la dolomita por alteraciones causadas por la precolación de las soluciones de magnesio, que separaban por lixiviación de calcio.

El óxido de magnesio se extrae en la actualidad del agua del mar, de las salmueras y de los depósitos salinos tierra adentro.

La magnesia utilizada en los refractarios se calcina a muerte a temperaturas del orden de 1550 a 2000°C (de 2820 a 3600°F aproximadamente) en hornos de tiro o rotatorios. El producto final, bastante denso, consiste en cristales de periclasa o magnesia (MgO). La magnesia puede fundirse también en un horno de arco eléctrico para formar grandes cristales de periclasa.

El MgO puro tiene un punto de fusión alto, buena refractariedad y buena resistencia al ataque por los entornos que a menudo se encuentran en los procesos de fabricación de acero. Los refractarios de olivina frecuentemente contienen fosferita o Mg_2SiO_4 , también con altos puntos de fusión. Otros refractarios de periclasa pudieran contener CaO o carbono. Típicamente, los refractarios básicos son más costosos que los refractarios ácidos.⁽²⁰⁾

2.4.4 Refractarios Neutros

Estos refractarios, que normalmente incluyen la cromita y la cromita-magnesita, pueden ser utilizados para separar refractarios ácidos de los básicos, impidiendo que uno ataque al otro.⁽²¹⁾

2.4.5 Refractarios especiales

El carbono, o grafito, es utilizado en muchas aplicaciones refractarias, particularmente cuando no hay oxígeno fácilmente disponible. Otros materiales refractarios incluyen la zirconia (ZrO_2), el zircón (ZrO_2-SiO_2) y diversidad de nitruros, carburos y boruros. La mayor parte de los carburos, el TiC y el ZrC no resisten bien la oxidación y sus aplicaciones a alta temperatura son más adecuadas para situaciones de reducción. Sin embargo, el carburo de silicio es una excepción; cuando se oxida el SiC a alta temperatura, se forma en la superficie una capa delgada de SiO_2 , protegiéndolos contra oxidación adicional hasta aproximadamente los 1500°C. Los nitruros y los boruros también tienen temperaturas de fusión altas y son menos susceptibles a la

oxidación. Algunos de los óxidos y los nitruros son candidatos para uso en turborreactores.

Muchos de los óxidos refractarios como la alúmina, la zirconia, la berilia, la magnesia y la toria se obtienen por calcinación de sus carbonatos, hidróxidos, acetatos y otras sales. La calcinación debe regularse de forma que dé lugar a la estructura cristalina deseada para la sinterización en estado sólido. Existen también titanatos, ferritos y otros óxidos electrónicos obtenibles con especificaciones estrictas.⁽²²⁾

En la tabla No. 4 se presentan algunos materiales refractarios con su punto de fusión.

Tabla 4. Puntos de fusión de algunos materiales refractarios

Material	Nombre del mineral	Formula	Punto de fusión °C	°F
Alúmina	Corindón	Al ₂ O ₃	2050	3720
Caliza	Calcita	CaO	2570	4660
Oxido Crómico		Cr ₂ O ₃	2270	4120
Magnesia (oxido magnesico)	Periclasa	MgO	2800	5070
Sílice	Cuarzo	SiO ₂	1723	3133
Zirconia (oxido de zirconio)	Circita	ZrO ₂	2710	4910

2.5 Refractarios en la fusión del vidrio

La fusión del vidrio es un proceso ineficaz, debido a la gran inversión de equipo y combustible utilizado. La fusión se lleva a cabo aplicando calor en la parte superior de la capa de la mezcla vitrificable, que flota sobre otra capa de vidrio ya fundido. La conductividad térmica de la mezcla vitrificable es baja, por lo que sirve como cubierta protectora para evitar que el calor alcance el vidrio fundido que está debajo. Esta capa se mueve pesadamente y necesita mucho tiempo para reaccionar, esto es, disolver completamente los granos de arena y eliminar las burbujas de gas. El resultado es que

solamente pueden fundirse de 200 a 300 lb de vidrio en 24 horas por pie cuadrado de superficie. Compárese estas cantidades con la producción de un horno de acero con una media diaria de 30 toneladas por pie cuadrado. Por todo ello se ve la necesidad de encontrar un método mejor para fundir el vidrio. ⁽²²⁾

2.5.1 Hornos balsa para botellas y recipientes

Los refractarios empleados en los antiguos hornos de este tipo consistían en bloques refractarios silicoaluminosos para los fondos y paredes laterales, sílice para el techo y arcilla refractaria de alta refractariedad para las cámaras de recuperación y recuperadores. El techo se hace de refractario de sílice, pero las partes expuestas al vidrio se hacen con bloques electrofundidos de alúmina, o de alúmina-zirconia-sílice, mientras que el zircón sinterizado se utiliza para pavimentación. Ya que la mullita tiende a descomponerse cuando está sometida al vapor alcalino, los orificios de los quemadores, la pared frontal y la parte superior de las cámaras de recuperación se hacen hoy en día a base de alúmina pura o refractarios básicos, tales como magnesia aglomerada químicamente, fosferita (silicato magnésico) o bien magnesita calcinada. La parte superior de los recuperadores esta hecha generalmente a base de ladrillos básicos, y se instalan los recuperadores contruidos en su totalidad con refractario básico. ⁽²²⁾

2.6 Refractarios de AZS

Los refractarios AZS (alúmina-zirconia-sílice) tienen baja conductividad, alta resistencia eléctrica, uniforme expansión térmica, alta resistencia a la ruptura.

La unión AZS ha demostrado ser mas resistente al borato de sodio y a los vapores condensados de fluoruro de sodio que los materiales de tipo mullítico. En contraste al zircón, la liga AZS tiene alta resistencia a la ruptura. ⁽²³⁾

En sustitución de bauxita con materiales base zirconia-corindón y mullita en la fase líquida formada durante el proceso de sinterización hace que la zirconia se aglomere y

forme agregados con microporos alrededor de ella el cual es benéfico para mejorar la resistencia a los choques térmicos.⁽²⁴⁾

Dopando con alúmina se decrementa la fracción de fase ZrO_2 monoclinica y se estabiliza la fase ZrO_2 tetragonal o cúbica, formando diferentes soluciones de ZrO_2/Al_2O_3 .⁽²⁵⁾

Estudios recientes sobre AZS presentan nuevas formulaciones con baja cantidad de ZrO_2 (20%) con buenas propiedades mecánicas, térmicas y en especial económicamente ya que la ZrO_2 es muy cara, soportando condiciones agresivas como el vidrio fundido.^(26, 27)

Duvierre et. al.⁽²⁸⁾ compararon zirconia fundida y AZS fundida atacándolas con vidrio fundido, los resultados mostraron que la mayor resistencia a la corrosión fue AZS fundida debido a que el área refractaria en contacto con el vidrio fundido no afecta la estructura del material y la presencia de alúmina en la interfase impide la corrosión en los refractarios AZS. En el caso de los refractarios con zirconia fundida incrementa el contenido de óxido de sodio en el vidrio comportándose agresivamente y disolviendo la zirconia.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

2.8 Refractarios de Alúmina-Zircón-Sílice

Algunos estudios señalan que la inclusión del zircón como materia prima favorece la obtención de mullita. Tanto el AZS como el Alúmina-Zircón-Sílice tienden a la formación de la interfase vidrio fundido zona caliente del refractario evitando la penetración por vidrio.⁽²⁹⁾

Katoh et. al.⁽³⁰⁾ realizaron pruebas de desgaste de ladrillos superdensos de zircón, los cuales resultaron ser más resistentes que los ladrillos densos de zircón. Algunas pruebas de desgaste del refractario en contacto con vidrio durante 700 horas a 1500°C en un horno eléctrico, indicaron que, para restringir la penetración de vidrio en ladrillos

densos, es necesario tener una liga directa para evitar que los granos se separen y haya flujo de vidrio.

Es importante mencionar que la descomposición del $ZrSiO_4$ inicia a $1350^\circ C$ y la formación de mullita ocurre a $1450^\circ C$.⁽³¹⁾ Su composición es de ZrO_2 67.1% y de SiO_2 de 32.9% funde incongruentemente a $1685^\circ C$ formando una solución sólida de ZrO_2 más líquido, funde completamente cerca de $2650^\circ C$.⁽³²⁾

2.9 Refractarios de Bauxita

Las bauxitas calcinadas de grado refractario han sido en la última década uno de los materiales que mayor incremento han experimentado en su consumo, Actualmente, estos materiales son por tonelaje la primera materia prima refractaria importada en numerosos países de Europa Occidental, en Estados Unidos y Japón.⁽³³⁾ Los materiales refractarios están conformados con un 85% Al_2O_3 , presentan ciertas ventajas apreciables semejantes a base de mullita o de alúminas calcinadas:

- ❖ Son materiales de refractariedad potencial equivalentes a los de mullita o alúmina ($1840^\circ C$)
- ❖ Su costo es muy inferior al de los materiales de mullita o alúmina.
- ❖ Su costo energético para la fabricación de un material conformado a base de bauxita es menor que en el caso de los materiales de alúmina o mullita.
- ❖ Presentan un conjunto de buenas propiedades refractarias, tales como: excelente resistencia al choque térmico, punto de fusión elevado, excelente comportamiento frente a la penetración de fundentes, etc.⁽³³⁾

Sin embargo estos materiales presentan, en su utilización, una baja refractariedad bajo carga y posvariación de dimensiones.

Esta baja refractariedad bajo carga de las bauxitas refractarias grado refractario suele atribuirse a la presencia de una fase líquida a alta temperatura, como consecuencia de las impurezas presentes en estos materiales, fundamentalmente TiO_2 y Fe_2O_3 .⁽³³⁾

La resistencia de ladrillos depende de la composición mineralógica, la estructura de los granos de impureza y la unión en la matriz, así los cambios en estos parámetros en bauxitas refractarias pueden ser evaluadas, por ejemplo:

- ❖ Una adición de pequeñas cantidades de álcalis (la cual puede decrementar la calidad del refractario), puede ayudar en la expansión o reducción de granos bauxíticos. El efecto de los álcalis eliminando la expansión e incrementando la densificación de alta alúmina.
- ❖ Incrementando la pureza de la matriz a través del uso de materia prima más pura, aumentando el contenido de mullita con una mejor distribución del contenido de alúmina de la carga en los granos y las partes de la matriz.

Esto puede proveer granos de bauxita con buen soporte bajo cargas.⁽³⁴⁾

Caballero y De Aza⁽³⁵⁾ mencionan que a tratamientos superiores a 1600°C , cualquier granulometría permite obtener una densidad más que suficiente para los materiales bauxíticos y que eran factores microestructurales determinan las características físico-químicas y mecánicas de estos materiales, sin embargo, se generan cantidades apreciables de fase líquida que, si bien por un lado facilita la terminación de las reacciones en los materiales de mayor granulometría, por otro lado da lugar a una disminución de la resistencia mecánica de todos los materiales.

Zhong et. al.. mencionan la sustitución de bauxita por alúmina observando que un incremento en la bauxita la estructura del material se refuerza y existe una transición gradual desde una pérdida original de la estructura de corindón hasta una estructura densa principalmente de mullita y los cristales de mullita comienzan a desarrollarse mejor. Sin embargo, al mismo tiempo una cantidad de fase vítrea tiende a incrementarse gradualmente el cual suele crear un efecto de debilidad.⁽³⁶⁾

2.10 Corrosión en refractarios

- ❖ El mecanismo de corrosión de los materiales refractarios no deben causar reacción que se disuelva en el vidrio, como inclusiones, nudos vítreos, etc.
- ❖ El contacto entre el refractario y el vidrio, en particular como resultado de elementos agresivos en el material refractario, no debe causar fenómenos de inclusiones gaseosas en el vidrio.
- ❖ El mecanismo de corrosión en los materiales debe mostrar relativamente baja cinética.⁽³⁷⁾



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



CAPITULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Caracterización de materias primas

La caracterización de las materias primas (alúmina, bauxita, sílice, zircón y zirconia) se realizó por medio de análisis químico, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido, para lo cual se hizo un muestreo tomando una cantidad representativa de cada una de ellas. En la tabla No. 5 se mencionan las características de las materias primas.

Tabla 5. Características generales de las materias primas

Materia Prima	Tamaño de partícula (μm)	Observaciones
Alúmina	Menor a 75	Polvo blanco
Bauxita	Menor a 75	Cafe
Arena sílica	Menor a 75	Partículas beige
Zircón	Menor a 75	Gris
Zirconia	Menor a 75	Polvo blanco

3.1.1 Análisis químico de las materias primas.

3.1.1.1 Alúmina

El análisis químico de la alúmina se realizó por medio de espectrometría de absorción atómica y análisis gravimétrico, cuyos resultados se muestran en la Tabla No.6

Tabla No. 6 Composición química de la alúmina

Compuesto (% en peso)	Valor obtenido
Alúmina (Al_2O_3)	99
Dióxido de Silicio (SiO_2)	< a 0.50
Oxido de Magnesio (MgO)	0.009
Oxido Férrico (Fe_2O_3)	0.51
Oxido de Calcio (CaO)	0.021

3.1.1.2 Bauxita

Los refractarios de grado bauxítico son preparados de bauxitas que tienen bajo hierro, titanio y contenidos alcalinos ⁽¹⁾ la cual puede ser observada en la tabla No. 7 la muestra fue fundida y lixiviada en ácido. Los metales se determinaron por absorción atómica.

Tabla No. 7 Composición química de la bauxita.

Compuesto (% en peso)	Valor obtenido
Alúmina (Al_2O_3)	75.0
Oxido Férrico (Fe_2O_3)	1.26
Dióxido de Silicio (SiO_2)	9.84
Oxido de Calcio CaO	0.18
Oxido de Sodio Na_2O	3.34
Oxido de Titanio TiO_2	6.36
Otros	4.00

3.1.1.3 Arena sílica

En la tabla No. 8 se presenta el análisis químico de la arena sílica:

Tabla No. 8 Análisis químico de la arena sílica

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

3.1.1.4 Zircón.

Se puede ver el análisis químico del zircón en la tabla No. 9.

Tabla No. 9 Análisis químico del zircón

Compuesto	Valor obtenido (% peso)
SiO ₂	30
ZrO ₂	66
Al ₂ O ₃	2.30
Fe ₂ O ₃	0.50

3.1.1.5 Zirconia.

La zirconia ZrO₂ tiene un grado de pureza del 99.9% la cual puede observarse en la tabla No. 10.

Tabla No. 10 Análisis químico de la zirconia

Compuesto	Valor obtenido (%peso)
ZrO ₂	99.9
SiO ₂	<a 0.50
TiO ₂	0.06
Al ₂ O ₃	0.02

3.2 Difracción de Rayos X

Existen muchos métodos disponibles para la identificación cuantitativa y cualitativa de los minerales arcillosos.

Las sustancias no-moleculares sólo pueden considerarse completamente caracterizadas si se conoce: forma del sólido (monocristal, policristalino, número, tamaño, forma y distribución de las partículas cristalinas), estructura del cristal, defectos cristalinos (tipo, número y distribución), impurezas y su distribución. Todo ello se consigue mediante la utilización conjunta de técnicas de difracción, microscopía y espectroscopía, así como análisis térmico, mediciones magnéticas, etc. ⁽³⁸⁾

El método de difracción de rayos X, si se utiliza con preparaciones adecuadas de las muestras, permite distinguir con certeza la mayoría de los minerales arcillosos.

La aplicación fundamental de la Difracción de Rayos X 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 radiación. Es una técnica consistente en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal. El haz se escinde en varias direcciones debido a la agrupación de átomos y da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal. ⁽³⁸⁾

La caracterización por DRX se llevó a cabo en un difractómetro marca SIEMENS modelo D5000.

3.2.1 Alúmina

En el difractograma obtenido por la técnica de DRX (Figura No.2) se observan las reflexiones hkl características (tarjeta ASTM 46-1212) en los ángulos 2θ , de estas reflexiones las principales son a 35.2, 43.5, y 57.3 (en orden descendente de intensidad), estos ángulos 2θ manifiestan que la alúmina analizada como materia prima es la fase corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) una fase altamente estable a altas temperaturas, esta alúmina presenta una pureza del 99%.

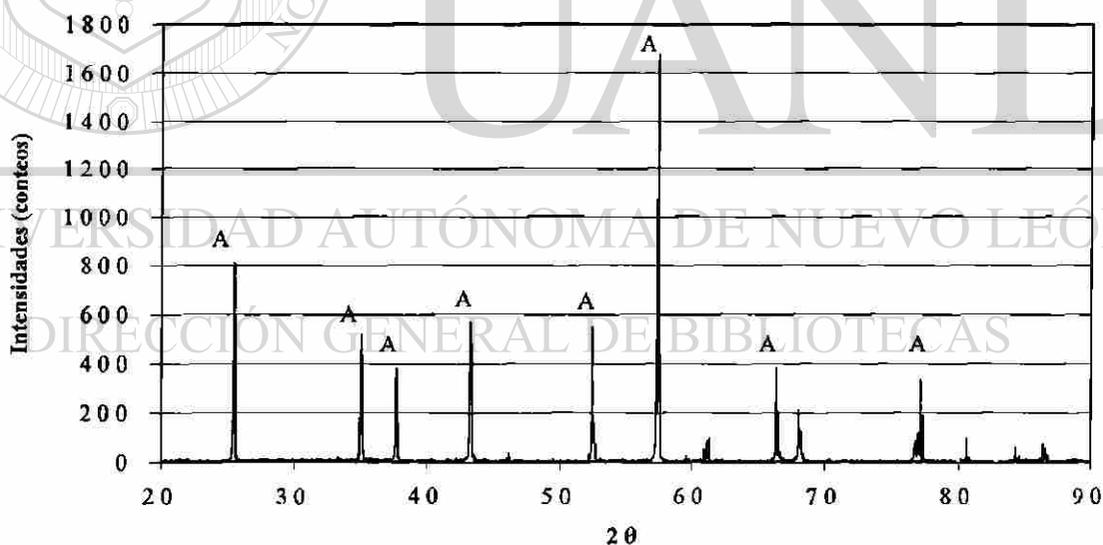


Figura No. 2 Difracción de rayos X de la α -alúmina, A=alúmina

3.2.2 Bauxita

En el difractograma obtenido para la bauxita (Figura No. 3) se puede observar las reflexiones hkl características del corindón (tarjeta ASTM 46-1212) en los ángulos 2θ : 35.2, 43.5 y 57.3; para la mullita (tarjeta 15-0776) en los ángulos 2θ : 26.2, 25.96 y

40.12, para el rutilo (tarjeta ASTM 21-1276) estas reflexiones hkl se presentan en los ángulos 2θ : 27.4, 36.1 y 54.2 (en orden descendente de intensidad).

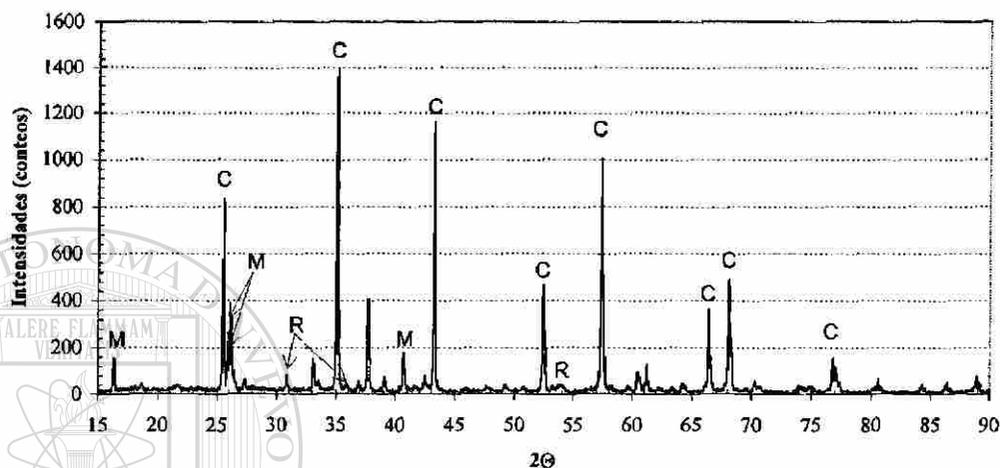


Figura No. 3 Difracción de rayos X de la bauxita, C=Corindón, M=Mullita y R=Rutilo

3.2.3 Arena sílica

En el difractograma de rayos X obtenido para la arena sílica (Figura No.4) se observan las reflexiones hkl, siendo los principales ángulos 2θ de 26.5, 20.9 y 50 (tarjeta ASTM 33-1161) relacionadas con la fase α -cuarzo del SiO_2 .

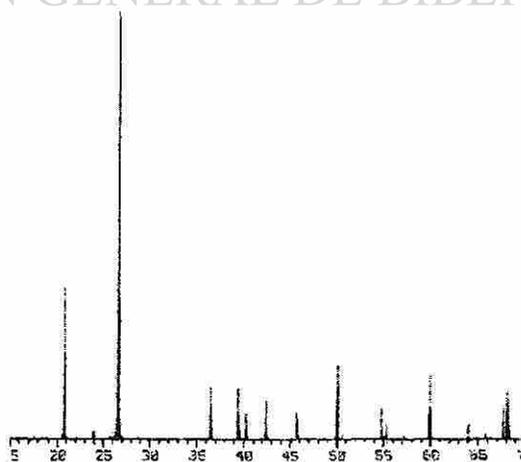


Figura No. 4 Difracción de rayos X de la arena sílica

3.2.4 Zircón

En el difractograma se rayos X practicado a una muestra de zircón (Figura No. 5), se observan las reflexiones características hkl en los ángulos 2θ de 26.98, 35.6 y 53.4 de acuerdo al patrón de comparación ASTM 72-0402 (figura No. 5)

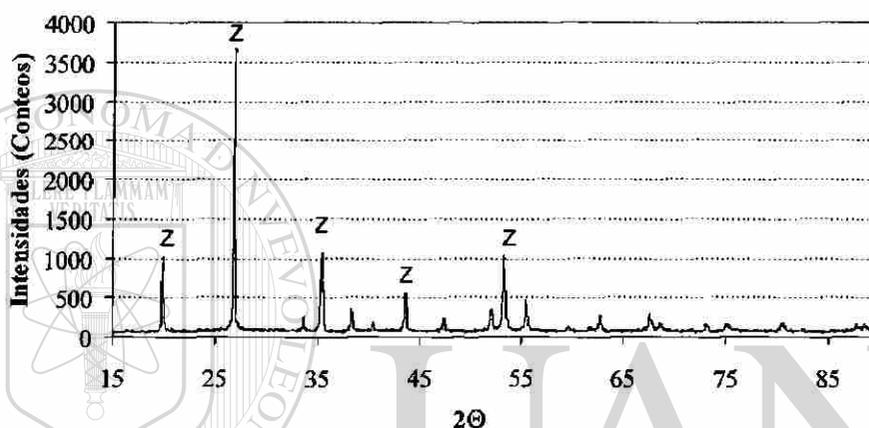


Figura No. 5. Difracción de rayos X de zircón.

3.2.5 Zirconia

La zirconia tiene un grado de pureza de 99.9%, en el difractograma obtenido por la técnica de difracción de rayos X indica la presencia de zirconia en la fase monoclinica (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 No. 6).

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 a alúmina reacciona en estado sólido para la formación de fases refractarias.⁽³⁹⁾

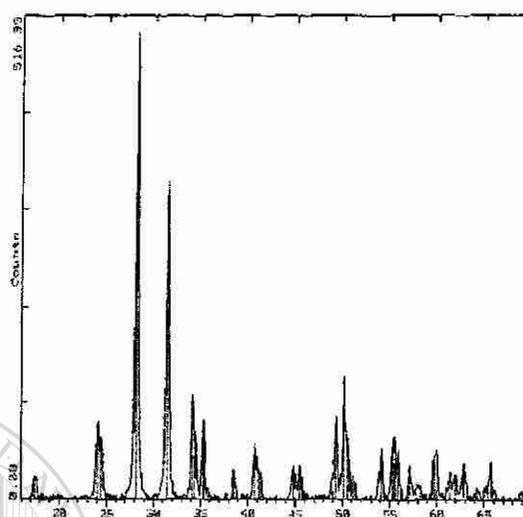


Figura No. 6. Difracción de rayos X de zirconia de 99.9% de pureza.

3.3 Microscopia Electrónica de Barrido

La Microscopia Electrónica de Barrido es una de las técnicas más versátiles para la visualización y el análisis de las características microestructurales de muestras sólidas, debido, principalmente, a su elevada resolución (alrededor de 2nm) y a su gran profundidad de campo, lo que permite una visualización tridimensional.⁽⁴⁰⁾

Un microscopio electrónico de barrido crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por una pantalla. Los electrones del haz pueden dispersarse de la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones perdidos y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados del espécimen. Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 100.000 veces o más.⁽⁴⁰⁾

El microanalizador de sonda de electrones, un microscopio electrónico que cuenta con un analizador de espectro de rayos X, puede analizar los rayos X de alta energía que produce el objeto al ser bombardeado con electrones. Dado que la identidad de los diferentes átomos y moléculas de un material se puede conocer utilizando sus emisiones de rayos X, los analizadores de sonda de electrones no sólo proporcionan una imagen ampliada de la muestra, como hace un microscopio electrónico, sino que suministra también información sobre la composición química del material ⁽⁴⁰⁾

El equipo con el que se realizó la evaluación es un microscopio electrónico de barrido marca Leica S440.

3.3.1 Alúmina

Por microscopio electrónico de barrido (MEB), en modo de electrones secundarios se observa la microestructura diferentes ampliaciones de una muestra representativa de alúmina tabular utilizada como materia prima detectando una forma romboédrica del α - Al_2O_3 , con un promedio de tamaño de grano de $300\mu\text{m}$, (Figura No. 7a y b); por otro lado, en la figura No. 8 se presenta el análisis químico correspondiente a la alúmina obtenido por EDS.



Figura No. 7 Alúmina tabular de izq. a der. (a) 1000X; (b) 5000X

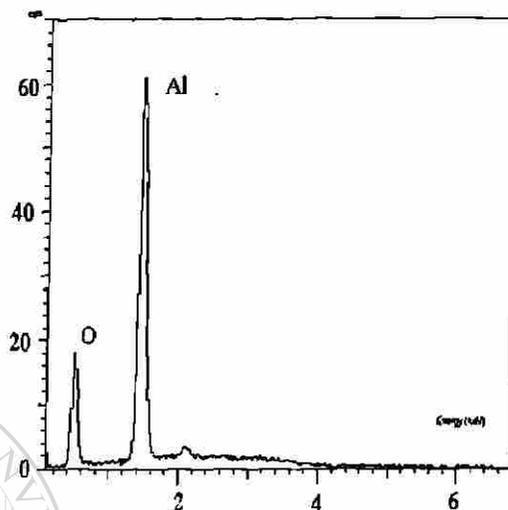


Figura No.8 Análisis químico correspondiente al polvo de alúmina

3.3.2 Bauxita

En la figura No. 9 se presenta las micrografías correspondientes a la bauxita, en donde se pueden observar los granos de forma nodular o redondos con un tamaño aproximado de 10 a 20 μm . Mientras que en la figura No. 10 se puede observar el espectro correspondiente a su composición química obtenida por medio del EDS.

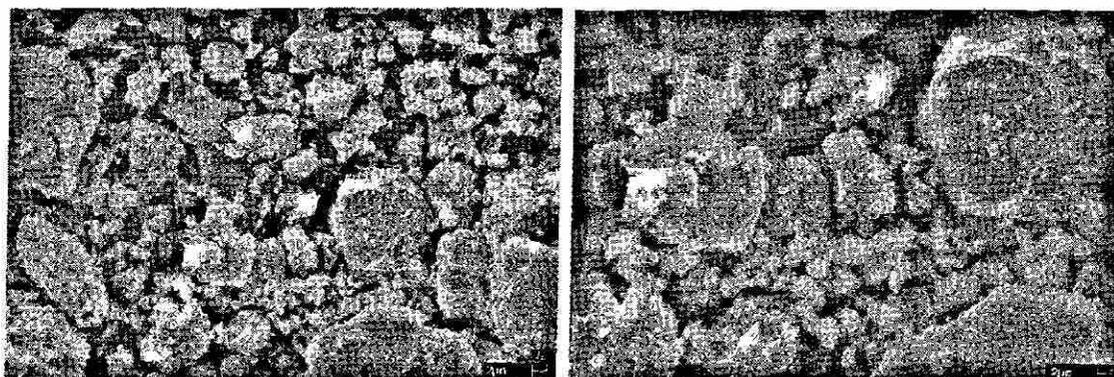


Figura No. 9 Bauxita mostrando la estructura nodular de izq. a der. (a) 5000X; (b)

10000X

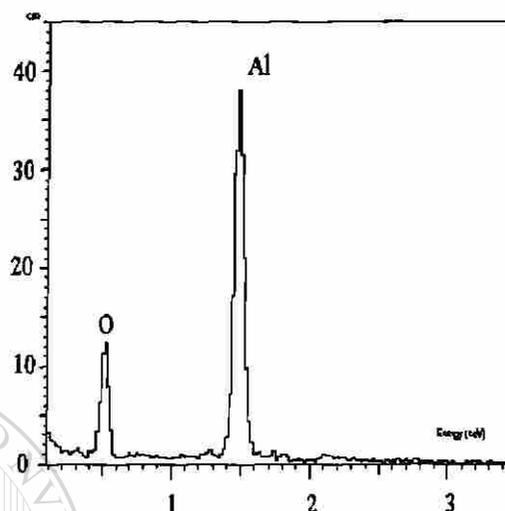


Figura No.10 Análisis químico correspondiente a la bauxita

3.3.3 Arena sílica

Se observa una forma esférica característica de las partículas de α -SiO₂ que corresponde a un tamaño de partícula alrededor de 150 μ m (malla Tyler 100), (Figura No. 11), aunque cabe mencionar que para la preparación de formulaciones se molió para obtener unos granos más finos de tamaño de partícula aproximado de 75 μ m, en la figura No. 12 se presenta el análisis químico.

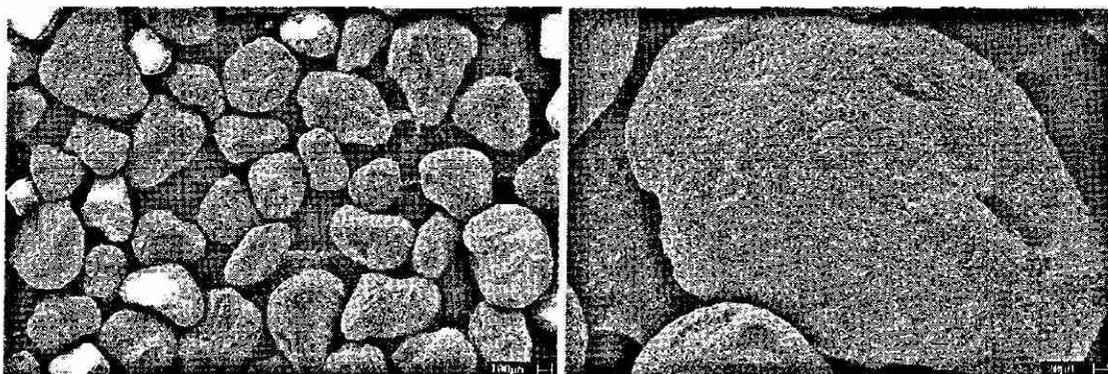


Figura No. 11 Arena sílica de izq. a der. (a) 100X; (b) 500X

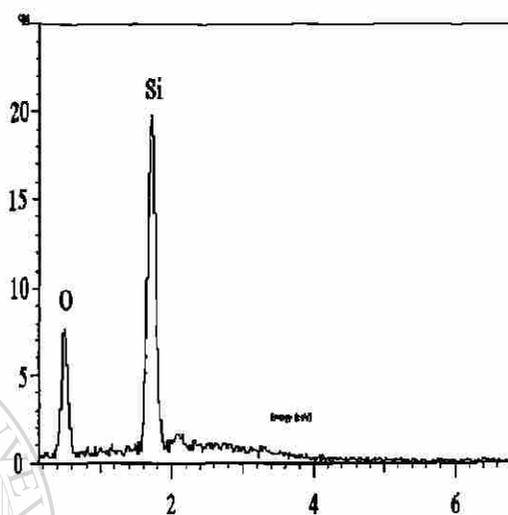


Figura No.12 Análisis químico correspondiente a la arena sílica

3.3.4 Zircón $ZrSiO_4$

En la figura No. 13 se muestran la microestructura de los cristales del zircón con formas redondas de 5 μ m aproximadamente, en la figura No. 14 se muestra el análisis químico.

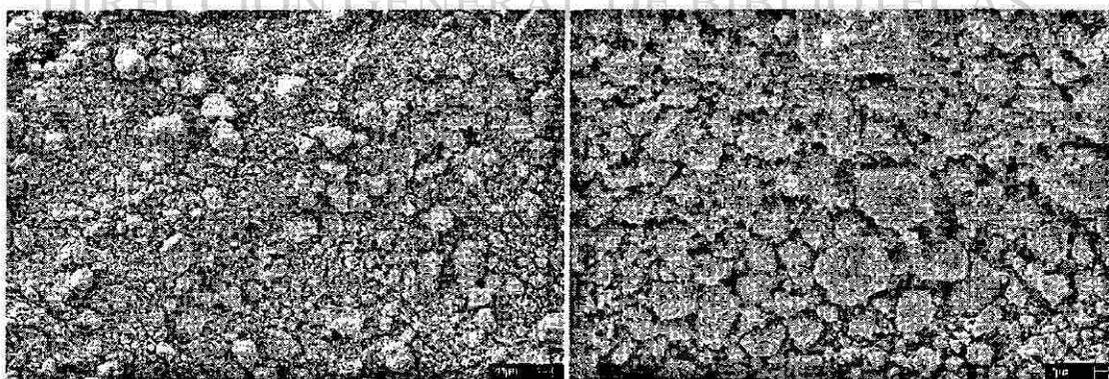


Figura No. 13 Microfotografías de los cristales de $ZrSiO_4$ de izq. a der. (a) 1000X; (b) 5000X

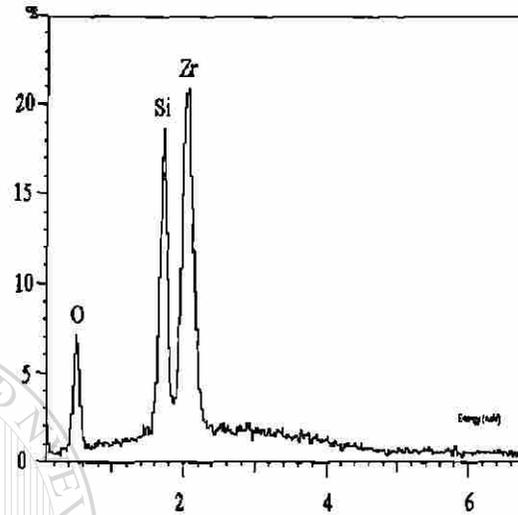


Figura No.14 Análisis químico correspondiente al zircón

3.3.5 Zirconia ZrO_2

En la figura No. 15 se observan los cristales monoclinicos aglomerados de la zirconia con un tamaño de grano aproximado de 4 a 6 μm , la figura No. 16 corresponde al análisis químico obtenido por EDS.

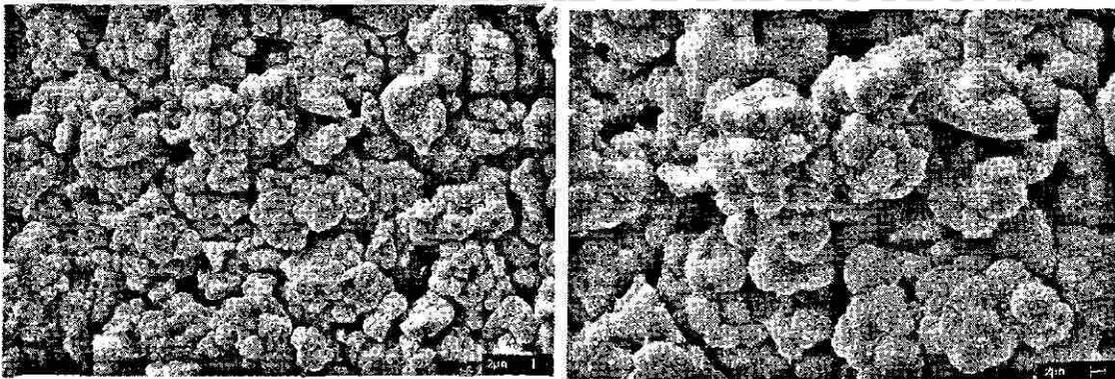


Figura No. 15 Se observan cristales monoclinicos de ZrO_2 de izq. a der. (a) 5000X; (b) 10000X

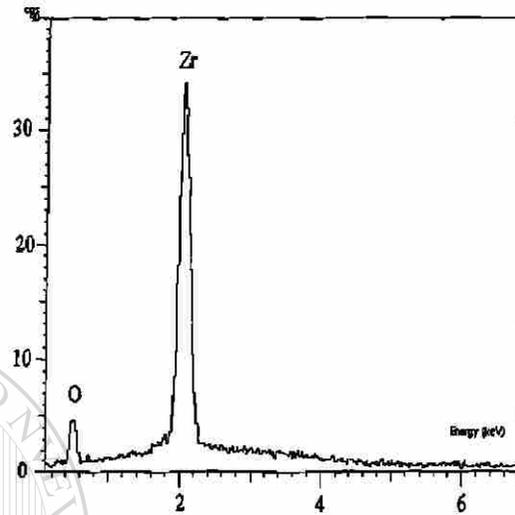


Figura No.16 Análisis químico correspondiente a la zirconia

3.4 Formulaciones

El procedimiento consistió en preparar tres mezclas de 100 gr. cuyas composiciones en porcentaje en peso se presentan en la tabla No. 11. En la figura No. 17 se muestran las formulaciones en polvo.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Tabla No. 11 Formulaciones de las materias primas

Composición	Alúmina (99% Al_2O_3)	Bauxita (75% Al_2O_3)	Zirconia (99.9% ZrO_2)	Zircón (66% ZrO_2)	Arena Silica (99% SiO_2)
1	43	--	20	--	37
2	43	--	--	29.5	27.5
3	--	48	--	29.5	22.5

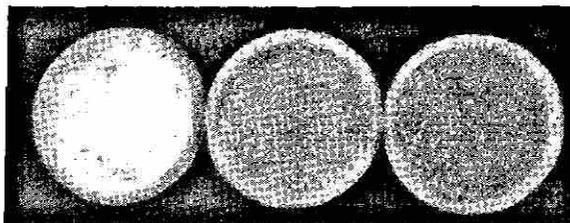


Figura No. 17 Muestras de las composiciones, AZS, Alúmina-Sílice-Zircón y Bauxita
(de Izq. a der.)

Para lograr mayor homogeneidad de cada mezcla se agregó acetona y posteriormente se dejaron secar en un horno a 110°C por 24 hrs., después se compactaron en forma de pastillas por prensado uniaxial con una carga entre 10 MPa y 12 MPa y se sinterizaron en un horno marca Lindberg/Blue con una velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta alcanzar los 1600°C durante 5 y 8 hrs. respectivamente para después dejarlas enfriar hasta temperatura ambiente dentro del horno.

Posteriormente se cortaron las pastillas, una sección se molió para analizarse por DRX y la otra se pulió en la cara transversal para ser analizada en el MEB. Después se realizó un ataque de vidrio fundido de acuerdo a la Norma ASTM C 874-77⁽³⁰⁾ y que consiste en:

- ✓ Cortar probetas de los refractarios en prueba de 3 cm de diámetro con un espesor de 8 mm.
- ✓ Realizar una perforación cilíndrica de 6 mm de diámetro y 3 mm de profundidad.
- ✓ La perforación se rellena con vidrio sódico cálcico.
- ✓ Las probetas se quemaron en un horno marca Thermoline modelo 46200 durante un periodo de 4 horas a una temperatura de 1450°C.

✓ Después del quemado, se determina la adherencia del vidrio a la probeta, en donde se toma el siguiente criterio:

- ❖ Adherencia nula = pastilla totalmente suelta
- ❖ Adherencia moderada = pastilla débilmente adherida
- ❖ Adherencia fuerte = pastilla casi fusionada al ladrillo

Una vez que se analiza la adherencia se realiza un corte transversal considerando la cara caliente en contacto con el vidrio fundido, y cara fría el extremo de la muestra para observar la penetrabilidad en ella.

En la tabla No. 12 se muestra su composición química del vidrio que se utilizó para realizar la prueba estática.

Tabla No. 12 Composición química de vidrio sódico-cálcico

Compuesto	Valor obtenido (%p)
Potasio	0.226
Aluminio	0.92
Calcio	7.14
Magnesio	0.16
Sílice	71.16
Sodio	7.80

La evaluación de las muestras atacadas se llevó a cabo mediante la técnica de MEB marca FEI Phillips X-Sight para determinar la penetración y ataque del vidrio fundido en la microestructura del material.

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las composiciones sinterizadas a 1600°C durante 5 y 8 horas respectivamente (Tabla No. 10) fueron caracterizadas por DRX para determinar la formación de fases a diferentes tiempos (figura No. 18) y por MEB para determinar si se presenta liga o unión entre los granos de Al_2O_3 , SiO_2 y ZrO_2 , así como la porosidad de cada muestra.

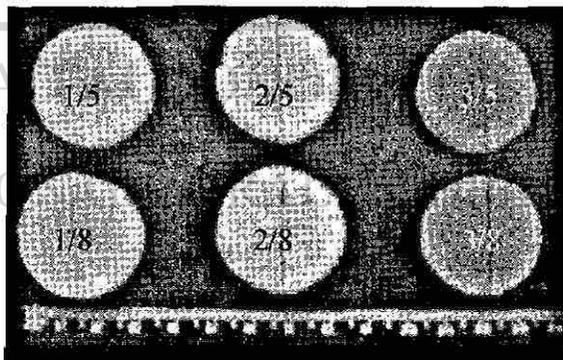


Figura No. 18 Pastillas de las composiciones sinterizadas.

En la tabla No. 13 se presentan los resultados en las densidades y cambio lineal o volumétrico obtenidos para cada una de las composiciones sinterizadas a 1600°C. La comparación de los valores de densidad obtenidos para cada composición señala que la formulación que contiene bauxita como fuente de alúmina tiene mayor densidad ya

quemada, lo cual indica mayor densificación de las fases formadas durante la sinterización.

Tabla No. 13 Densidades correspondientes de las pastillas en verde, sinterizadas y cambio lineal.

Composición	Densidad en verde	Densidad quemado		5 Horas cm	8 Horas cm
		5 Horas gr/cm ³	8 Horas gr/cm ³		
1	2.4592	2.453	2.485	0.7359	0.974
2	2.1512	2.064	2.418	0	0
3	2.062	2.707	2.836	1.4369	1.4373

4.1 Resultados obtenidos por difracción de rayos X de las composiciones sinterizadas durante 5 y 8 horas a 1600 °C

4.1.1 Fases en las composiciones sinterizadas por 5 horas.

En la tabla No. 14 se presentan las fases por difracción de rayos X en las composiciones sinterizadas por 5 horas, en donde se puede apreciar que en la composición 1 se formaron las fases badeleyita, corindón, cristobalita, mullita y zircón, en la composición 2 no se detecta badeleyita lo cual es importante ya que no se tendrán problemas de cambios volumétricos por la transición de zirconia monoclinica o tetragonal y en la composición 3 no se presenta cristobalita, que al igual que la badeleyita no sufrirá cambios volumétricos. Es importante mencionar la presencia de zircón y mullita en los productos sinterizados debido a que contribuyen a incrementar las propiedades refractarias de los productos ver figuras No. 19, 21 y 23. En cuanto a las intensidades se puede observar que la fase de zircón se presenta con mayor proporción en las tres composiciones mientras que la fase de mullita se presenta con más intensidad en la composición 3.

Tabla No. 14 Fases encontradas por DRX en las muestras sinterizadas a 1600°C por un tiempo de 5 horas e intensidades más representativas.

Fases en la Composición	Intensidades		
	1	2	3
Badeleyita	*	--	*
Corindón	*	*	*
Cristobalita	*	*	--
Mullita	*	*	*
Zircón	*	*	*

Fases en la Composición	Intensidades		
	1	2	3
Badeleyita	294	--	174
Corindón	628	479	125
Cristobalita	474	196	--
Mullita	187	187	479
Zircón	1103	1330	845

4.1.2 Fases en las composiciones sinterizadas por 8 horas.

En la siguiente tabla (No. 15) se presentan las fases encontradas en las composiciones sinterizadas durante 8 horas a 1600°C en donde se puede observar que en la composición 1 que se presentan las mismas fases de la sinterización por 5 horas como la badeleyita, corindón cristobalita, mullita y zircón, en la composición 2 tampoco se detectan badeleyita la forma natural de la zirconia⁽⁴²⁾ o cristobalita, lo que hace suponer que hay una fase vítrea como se mencionó anteriormente en el capítulo 2 en las características del sílice⁽⁴³⁾ y en la composición 3 no se presenta el corindón ni la cristobalita, lo que significa que la fase del corindón y la cristobalita se transformaron en mullita.⁽⁴³⁾ También se muestran las intensidades más relevantes donde podemos observar que la fase con más intensidad es nuevamente el zircón y la fase de mullita se presenta en mayor proporción en la composición 3. (Figuras No. 20, 22 y 24)

Tabla No. 15 Fases encontradas por DRX en las muestras sinterizadas a 1600 °C por un tiempo de 8 horas e intensidades más representativas.

Fase	Composición			Intensidades		
	1	2	3	1	2	3
Badeleyita	*	--	*	127	--	457
Corindón	*	--	--	402	454	--
Cristobalita	*	--	--	143	--	--
Mullita	*	*	*	168	182	823
Zircón	*	*	*	1036	1203	865

A continuación se presentan las difracciones de cada una de las composiciones sinterizadas a 5 y 8 horas respectivamente.

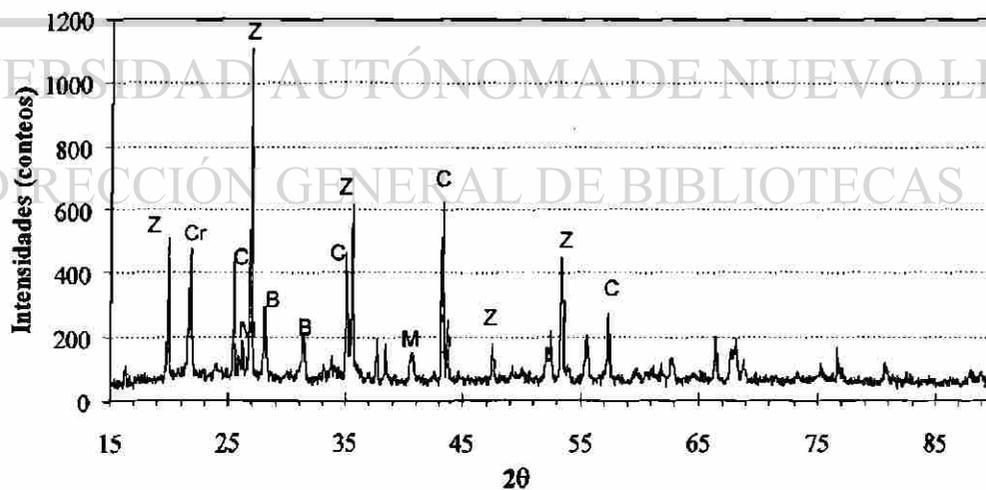


Figura No.19 DRX composición 1 sinterizada por 5 horas, B= badeleyita, C= corindón, Cr= cristobalita, M= Mullita y Z= Zircón

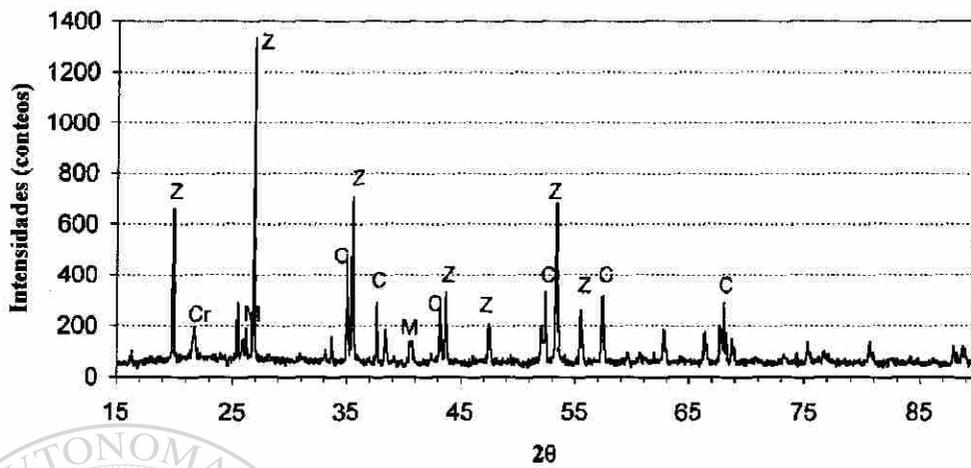


Figura No.20 DRX composición 1 sinterizado por 8 horas B= badeleyita, C= corindón, Cr= cristobalita, M= Mullita y Z= Zircón

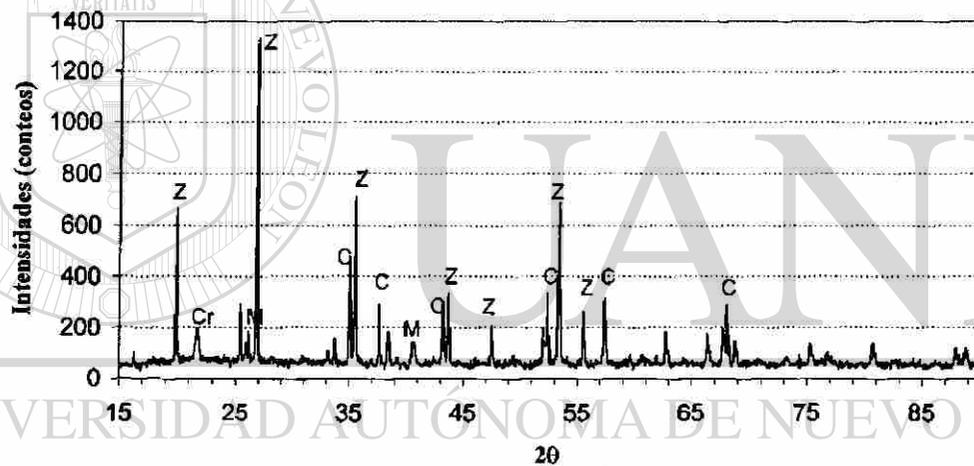


Figura No.21 DRX composición 2 sinterizado por 5 horas, C=Corindón, Cr=Cristobalita, M=Mullita y Z=Zircón

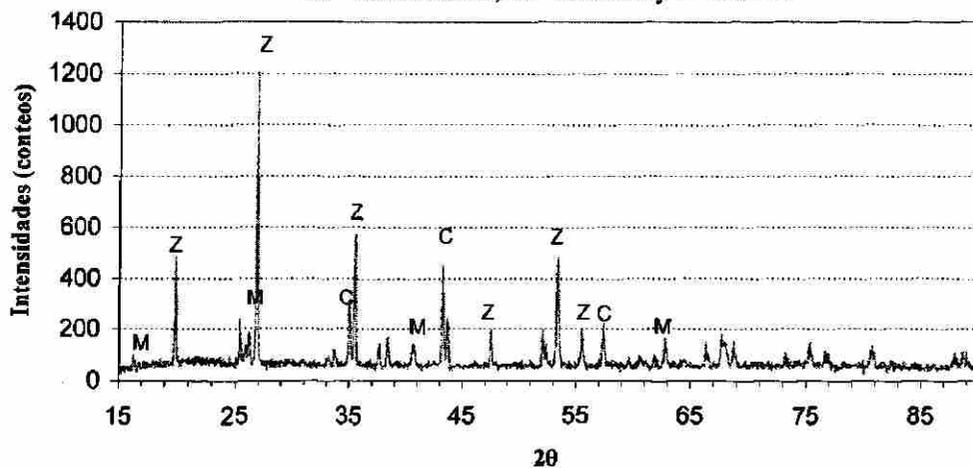


Figura No.22 DRX composición 2 sinterizado por 8 horas C=Corindón, M=Mullita, Z=Zircón

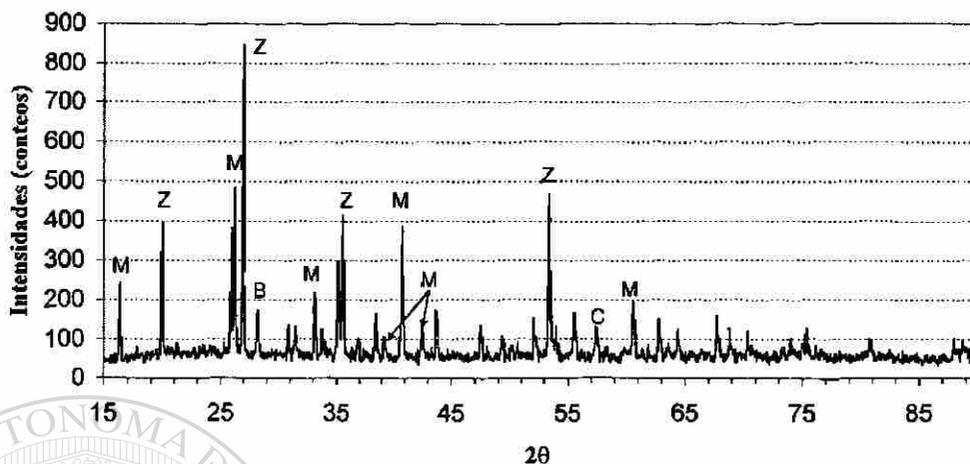


Figura No.23 DRX composición 3 sinterizado por 5 horas, B=Badeleyita, C=Corindón, M=Mullita y Z=Zircón

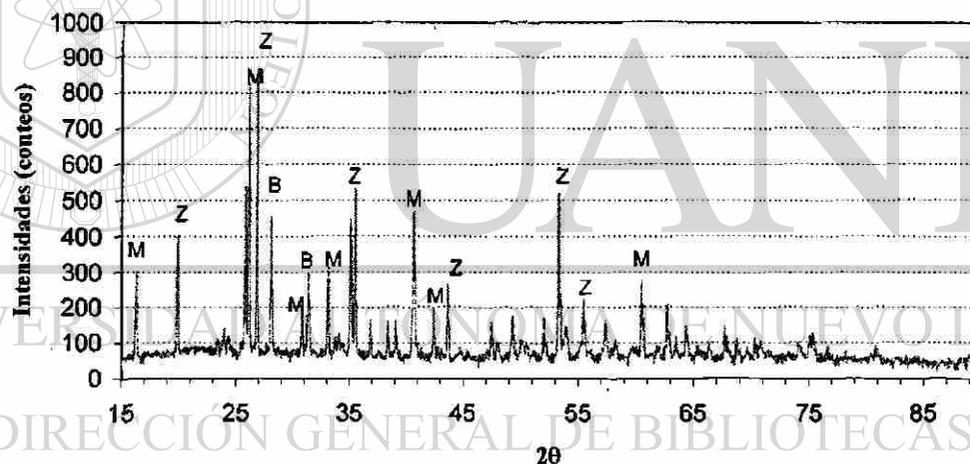


Figura No.24 DRX composición 3 sinterizado por 8 horas, B=Badeleyita, M=Mullita, Z=Zircón

4.1.3. Análisis comparativo de las composiciones a diferentes tiempos de sinterización

Se hacen comparaciones entre las composiciones de acuerdo con las tablas No. 14 y 15, en la composición 1 podemos observar las fases badeleyita, corindón, cristobalita, mullita y zircón conforme aumenta el tiempo de sinterización de 5 a 8 horas, la badeleyita y la cristobalita van disminuyendo.

En la comparación de las difracciones de rayos X de la composición 2 de 5 y 8 horas, teniendo como fases corindón, cristobalita, mullita y zircón en la composición de 8 horas ya no se tiene cristobalita.

En las composiciones 3 de 5 y 8 horas se observan las fases badeleyita, corindón, mullita y zircón, debido al aumento de tiempo de exposición (8 horas) se incrementa la velocidad de reacción para la formación de estas fases y ya no aparece el corindón.

Según Nan, Yonghe et al ⁽⁴⁴⁾, a la temperatura de 1600°C el corindón desaparece, solamente existe la fase cristalina mullita. El hecho que Al_2O_3 y SiO_2 no desaparezcan a la misma temperatura puede sugerir que la Al_2O_3 reacciona con SiO_2 en la fase líquida formando así mullita secundaria. La estructura de la red de la mullita se forma alrededor de los 1500°C. Es por eso que en la composición sinterizada por 8 horas ya no se presenta la fase del corindón, la fase de mullita es muy dependiente de la temperatura de sinterización.

Se puede observar que en la composición de bauxita hay un decremento gradual de corindón que corresponde a un incremento en la fase mullítica ⁽⁴⁵⁾

En particular la composición 3 es la que tiene una reflexión mas intensa en comparación a las composiciones 1 y 2 de las fases mullita y zircón, de acuerdo a las figuras No. 23 y 24.

4.2 Microscopía electrónica de barrido de las composiciones sinterizadas durante 5 y 8 horas.

4.2.1 Composición 1 sinterizada por 5 horas

Por medio del microscopio electrónico de barrido se puede ver la microestructura de esta composición (figura No.25), en donde se observa una granulometría uniforme, una buena distribución de los granos, en (1) de color grisáceo es una fase AZS rica en sílice,

y con el EDS (espectrómetro de dispersión de energía) se obtiene el análisis químico (figura No. 26), la fase con granos blancos es AZS rica en zirconia (2), ver análisis químico en la figura No. 27 y otra fase con granos en forma irregular o de pequeñas agujas de mullita (3), ver análisis químico en la figura No. 28. Los porcentajes en pesos se pueden observar en la Tabla No. 16.

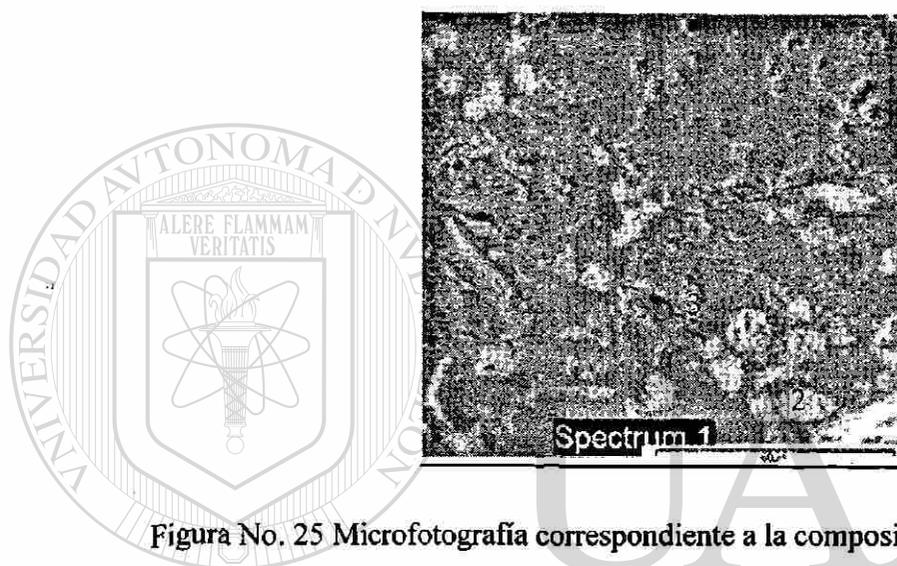


Figura No. 25 Microfotografía correspondiente a la composición No. 1 sinterizada por 5 horas (1000X)

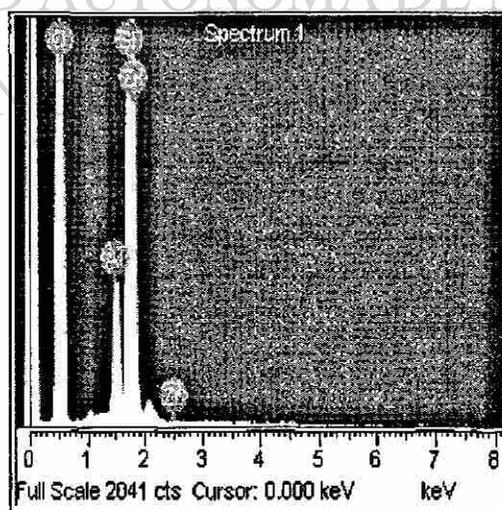


Figura No. 26 Análisis químico correspondiente a la fase AZS rica en sílice

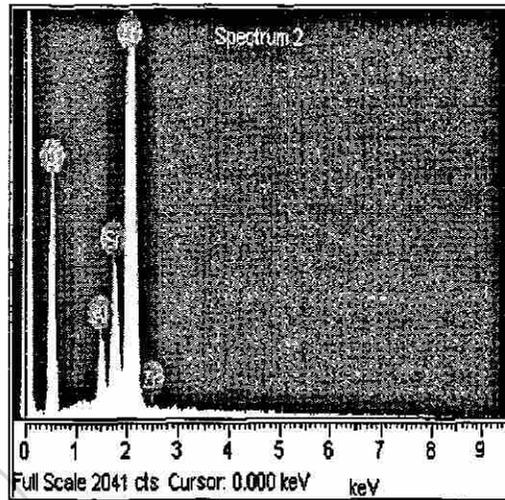


Figura No. 27 Análisis químico de los granos blancos

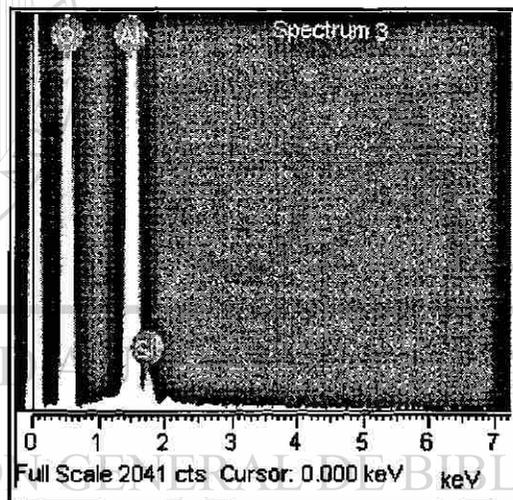


Figura No. 28 Análisis químico de las agujas

Tabla No. 16 Porcentaje en peso de los elementos.

Elemento	Porcentaje en peso de los elementos		
	1	2	3
O	55.23	34.95	51.24
Al	6.07	2.34	46.33
Si	34.95	5.47	2.43
Zr	3.76	57.24	—

4.2.2 Composición 1 sinterizada por 8 horas

En la figura No. 29 se puede observar granulometría uniforme presentando de acuerdo a su respectivo EDS con granos blancos correspondientes a AZS (1), puede observarse su análisis químico en la figura No. 30, la fase gris correspondiente a AZS rica en sílice (2) (análisis químico en la figura No. 31); agujas irregulares de mullita con granos embebidos de zirconia (3) y de acuerdo a su EDS en la figura No. 32, en cuanto a la zona más oscura corresponde a un poro (4).

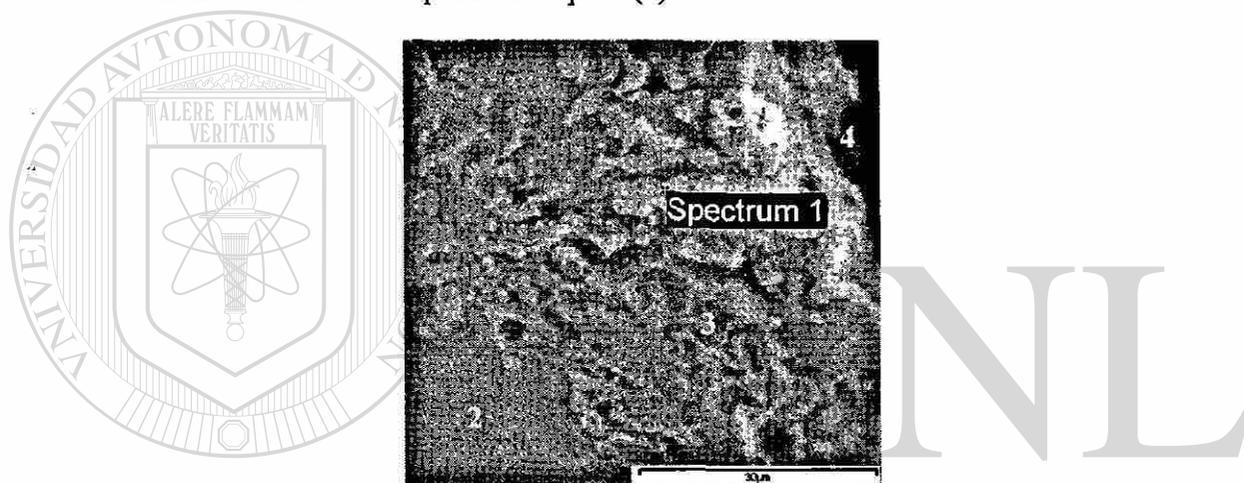


Figura No. 29 Microfotografía de la pastilla sinterizada composición 1 por 8 horas a)

2000 X

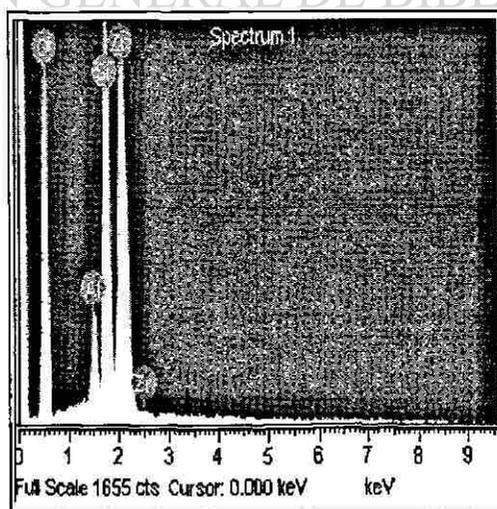


Figura No. 30 Análisis químico de los granos blancos

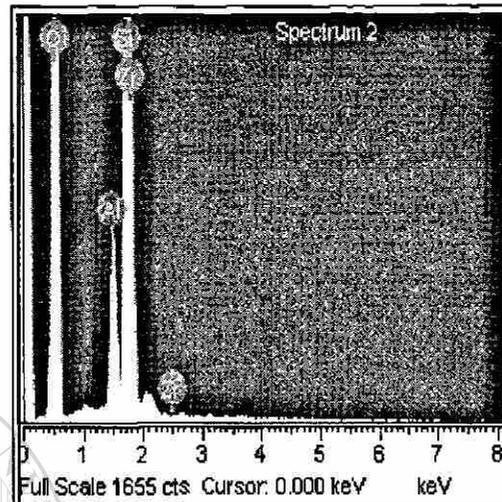


Figura No. 31 Análisis químico de la zona gris

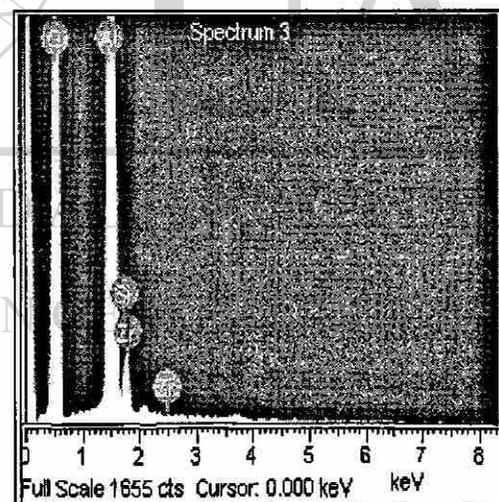


Figura No. 32 Análisis químico de pequeñas agujas

En la tabla No. 17 se presenta los porcentajes en peso de los elementos de la composición I sinterizado por 8 horas.

Tabla No. 17 Porcentaje en peso de los elementos.

Elemento	Porcentaje en peso de los elementos		
	1	2	3
O	40.17	55.08	51.65
Al	3.10	6.31	43.83
Sr	15.08	35.98	3.20
Zr	41.64	2.63	1.32

4.2.3 Composición 2 sinterizada por 5 horas

La microestructura correspondiente a la composición 2 se puede observar en la figura No. 33, en donde se presenta una fase vítrea de color gris de AZS (1), cuyo análisis químico obtenido se muestra en la figura No. 34, granos blancos correspondientes a una fase AZS (análisis químico en la figura No. 35) y se muestran indicios de granos irregulares ricos en alúmina y mullita (3) (ver análisis químico en la figura No. 36); en la región identificada como 4 se observa la porosidad de la muestra. En la tabla No. 18 se presenta los porcentajes en peso de los elementos.

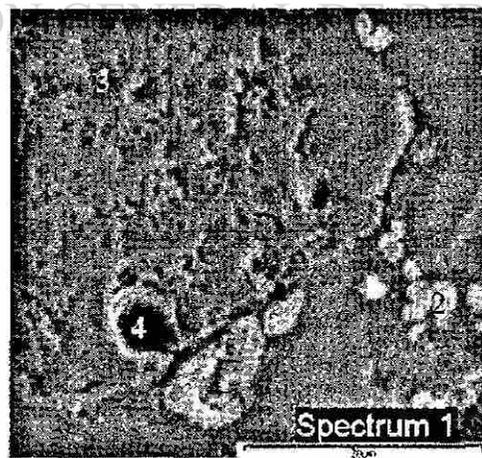


Figura No. 33 Microfotografía de la composición 2 sinterizada por 5 horas, 2000X

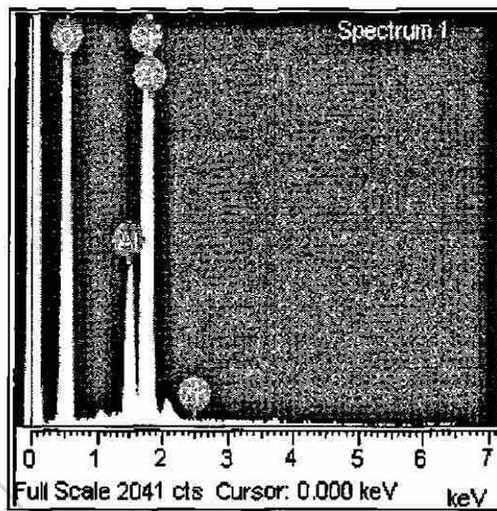


Figura No. 34 Análisis químico de la zona gris

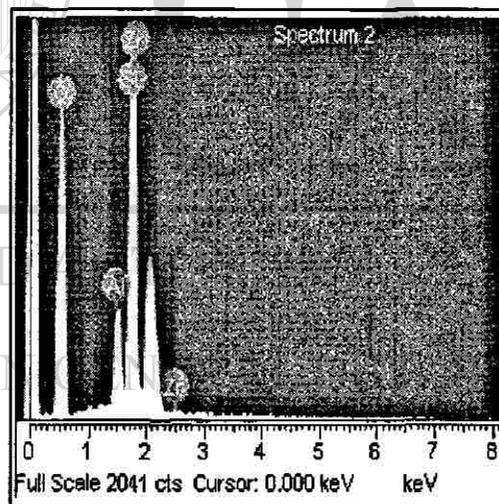


Figura No. 35 Análisis químico de los granos blancos.

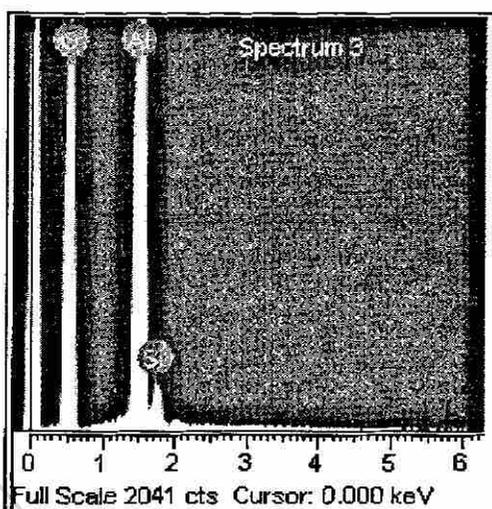


Figura No. 36 Análisis químico de los granos irregulares

Tabla No. 18 Porcentaje en peso de los elementos.

Elemento	Porcentaje en peso de los elementos		
	1	2	3
O	53.55	44.81	49.73
Al	7.54	4.81	46.83
Si	35.20	21.46	3.44
Zr	3.71	28.91	--

4.2.4 Composición 2 sinterizada por 8 horas

En la figura 37 se puede observar que en esta composición los granos del material están bien distribuidos y presenta una fase gris correspondiente a AZS (1), ver figura No. 38, los granos blancos corresponden a la fase de AZS rica en zirconia (EDS en la figura No. 39), la zona con figuras irregulares corresponden a la mullita y alúmina (análisis químico en la figura No. 40, en (4) se observa porosidad de la muestra.

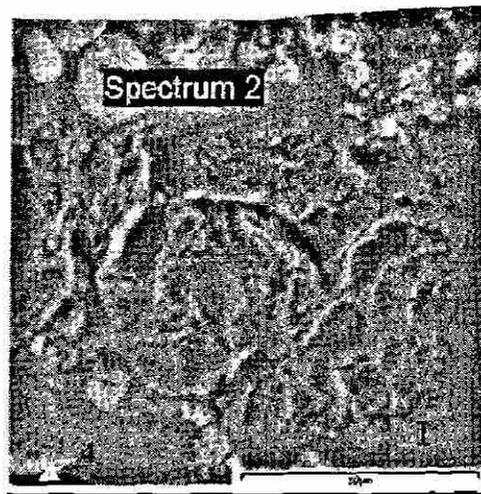


Figura No. 37 Microfotografía de la composición 2 sinterizada por 8 horas 2000X

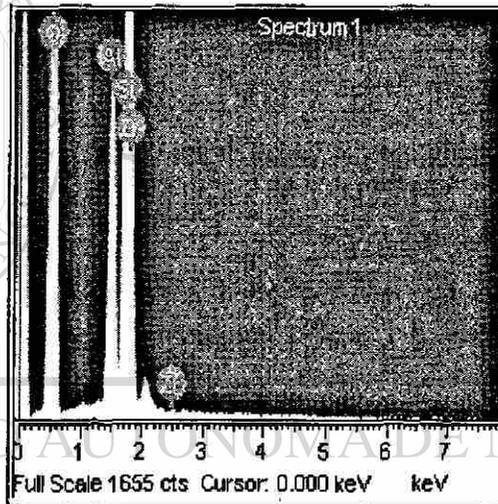


Figura No. 38 Análisis químico del área gris

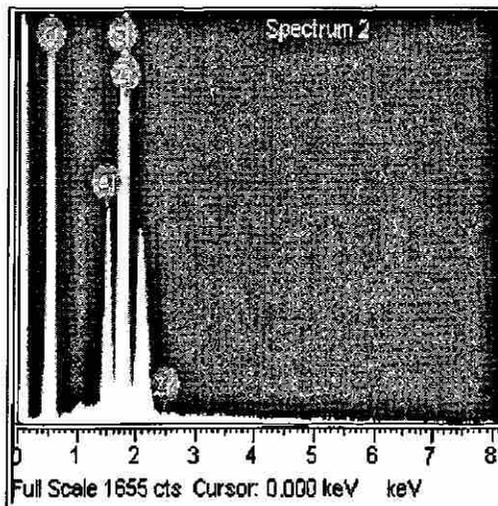


Figura No. 39 Análisis químico de los granos blancos

150226

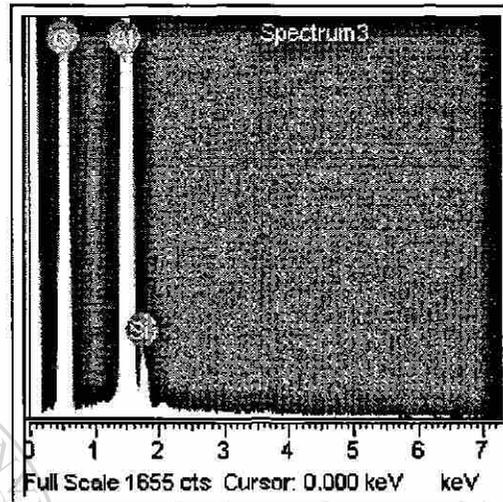


Figura No. 40 Análisis químico de las formas irregulares
En la siguiente tabla (No. 19) se puede ver los porcentajes en peso de los elementos.

Tabla No. 19 Porcentaje en peso de los elementos.

Elemento	Porcentaje en peso de los elementos		
	1	2	3
O	54.61	49.16	52.17
Al	10.91	6.55	44.63
Si	30.92	22.90	3.20
Zr	3.56	21.39	--

4.2.5 Composición 3 sinterizada por 5 horas

En la figura No. 41 se muestra la composición 3, presentando granos blancos de alúmina-zirconia-sílice (ver análisis químico en la figura No. 42), la fase de color gris con puntos blancos corresponde a AZS con titanio y hierro embebidos (2), ver su análisis químico en la figura No. 43, por otro lado, también se detecta la presencia de algunos poros (3).

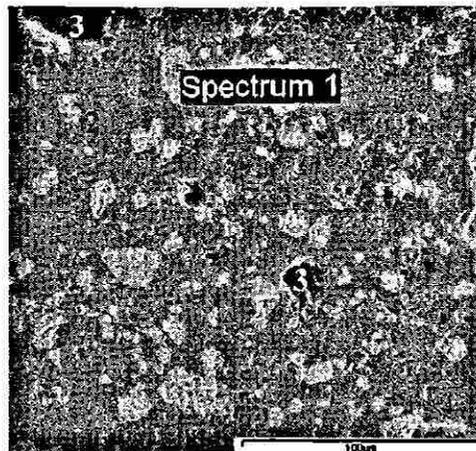


Figura No. 41 Microfotografía de la composición 3 sinterizada por 5 horas a 500X

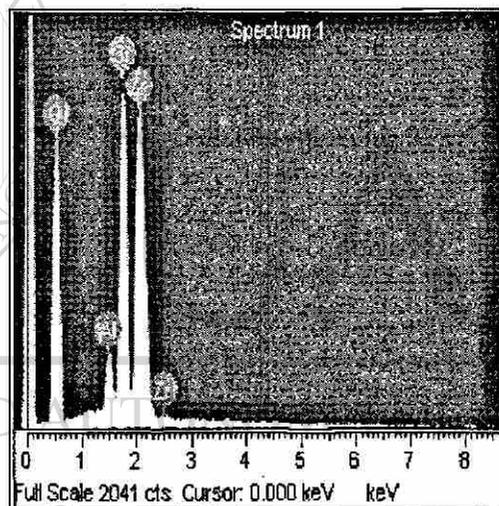


Figura No. 42 Análisis químico de los granos blancos

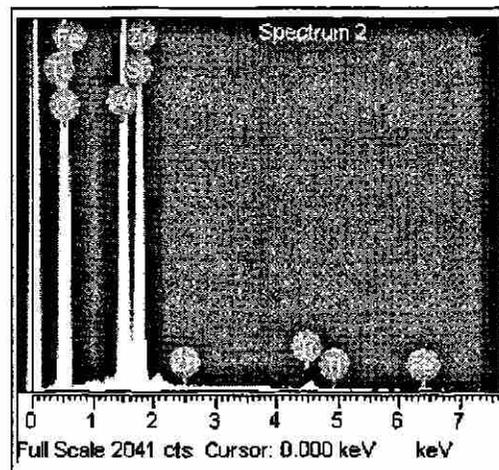


Figura No. 43 Análisis químico de la zona gris con pequeños puntos blancos

En la siguiente tabla (No. 20) se puede ver los porcentajes de las fases de la composición 3 sinterizado por 5 horas.

Tabla No. 20 Porcentaje en peso de los elementos.

Elemento	Porcentaje en peso de los elementos	
	1	2
O	40.40	53.22
Al	2.23	20.81
Fe	--	1.31
Si	--	20.66
Ti	13.98	1.84
Zr	43.38	2.16

4.2.6 Composición 3 sinterizada por 8 horas

En la figura No. 44 se puede ver en la micrografía que la composición tiene buena distribución de granos, se presenta mullita con granos embebidos de titanio y hierro (1), su análisis químico se presenta en la figura No. 45, con granos blancos correspondientes a una fase AZS (2) (análisis químico en la figura No. 46); se presentan granos más blancuzcos de AZS con titanio (3) ver su respectivo análisis químico (figura No. 47), además se puede apreciar una fase gris con puntos blancos con algunas impurezas de titanio, sodio y calcio (4), recordando que los principales constituyentes de la bauxita son Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , Na_2O , CaO con pequeñas cantidades de Zr, Y, Th, U y tierras raras. ⁽⁴⁶⁾ (análisis químico en la figura No. 48).

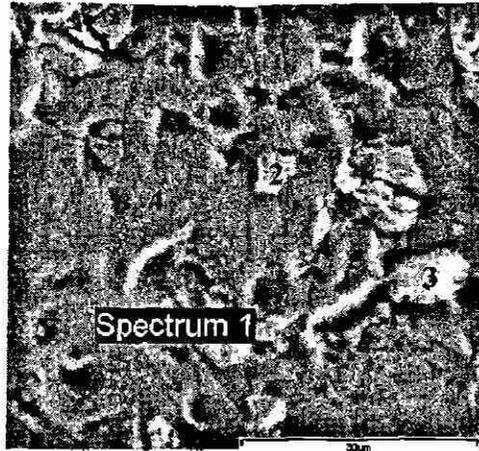


Figura No. 44 Microfotografía de la composición 3 sinterizada por 8 horas, 2000 X

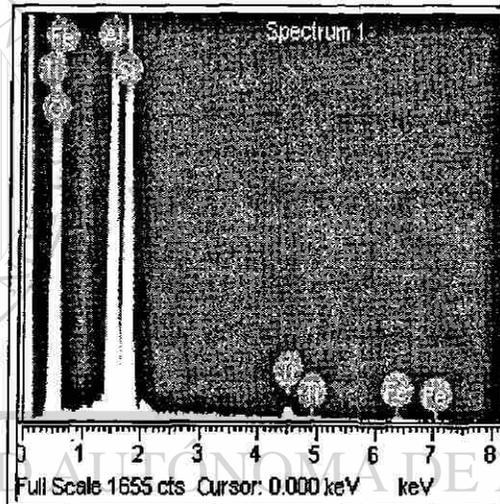


Figura No. 45 Análisis químico de la fase gris

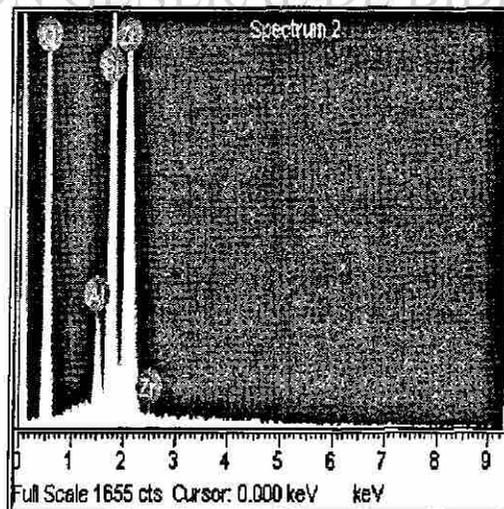


Figura No. 46 Análisis químico de granos blancos.

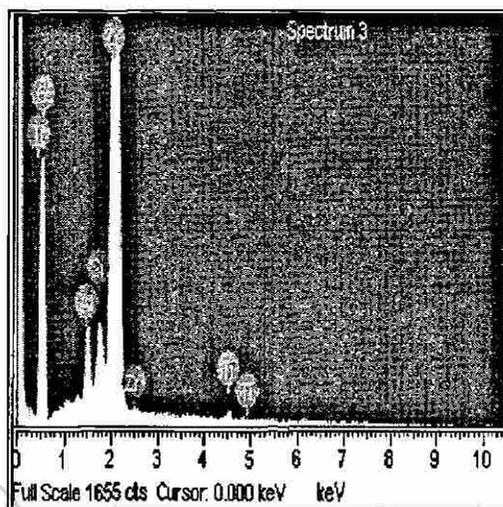


Figura No. 47 Análisis químico de granos blancuzcos.

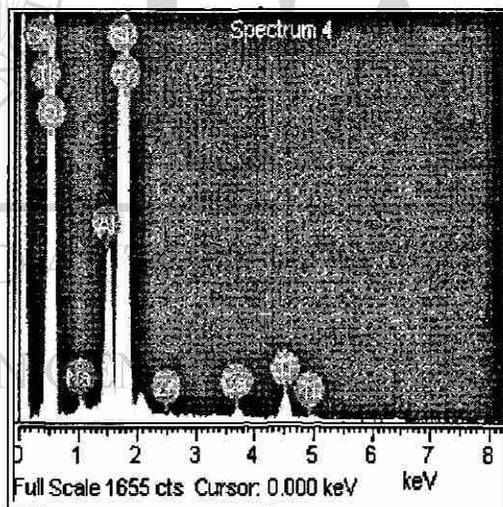


Figura No. 48 Análisis químico de la fase gris con puntos blancos

En la siguiente tabla (No. 21) se puede ver los porcentajes en peso de los elementos de la composición 3 sinterizado por 8 horas.

Tabla No. 21 Porcentaje en peso de los elementos.

Element	Porcentaje en peso de los elementos			
	1	2	3	4
O	54.51	40.48	34.22	34.93
Al	20.81	2.81	2.48	5.91
Fe	2.22	--	--	--
Ca	--	--	--	1.21
Na	--	--	--	0.50
Si	20.63	1.99	1.99	30.37
Ti	1.82	--	1.04	4.43
Zr	--	42.26	60.27	2.65

4.3 Microscopía electrónica de barrido de las composiciones atacadas con vidrio fundido.

Una vez caracterizadas las muestras, se atacaron con vidrio a una temperatura de 1450° C durante 4 horas (Norma ASTM C874-77), simulando el proceso de fusión del vidrio para determinar penetración en cada una de las pastillas (figura No. 49 y 50)

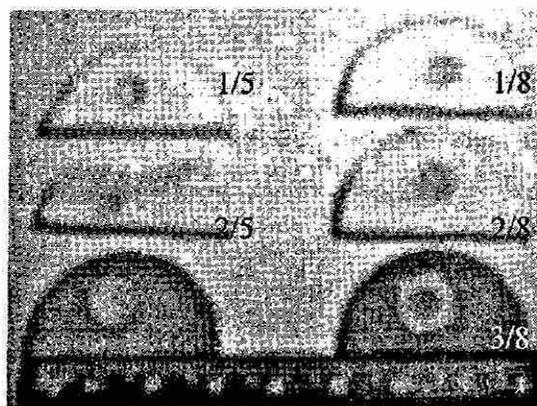


Figura No. 49 Pastillas atacadas con vidrio a 1450° C durante 4 horas.



Figura No. 50 Corte transversal de las pastillas

Posteriormente se hizo un corte transversal de las pastillas y de acuerdo a una inspección visual todas las pastillas presentan adherencia fuerte, después cada corte se pulió para su observación por MEB marca INCA X-Sight Oxford Int. FEI LFD bajo vacío.

4.3.1 Composición 1 sinterizada por 5 horas

La composición 1 sinterizada por 5 horas se presenta en las siguientes micrografías (figura No. 51, 52, 53) obtenidas con electrones secundarios en donde se observa la región en contacto con el vidrio (cara caliente), ver figura No. 51, con baja porosidad debido a la penetración del vidrio fundido con calcio y sodio embebidos lo cual se detecta por EDS (figura No. 54) que tiene una fase AZS, calcio y sodio, conforme se avanza a la cara intermedia (figura No. 52) no se observan indicios de álcalis (calcio o sodio) correspondientes a la composición del vidrio sódico-cálcico, se detecta mayor porosidad a medida que se avanza hacia el extremo inferior (cara fría) (figura No. 53), cuyo análisis químico se puede ver en la figura No. 55.

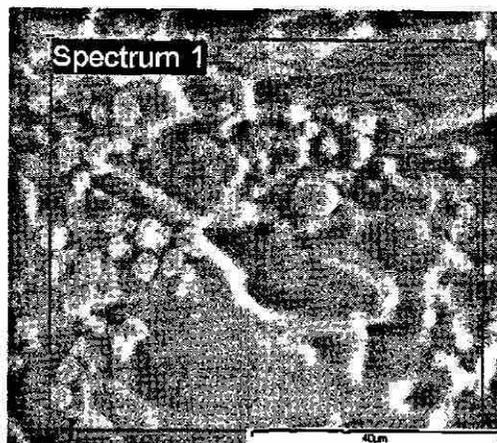


Figura No. 51 Microfotografía de la composición 1 sinterizada por 5 horas, respecto a la región en contacto con el vidrio, 3000X

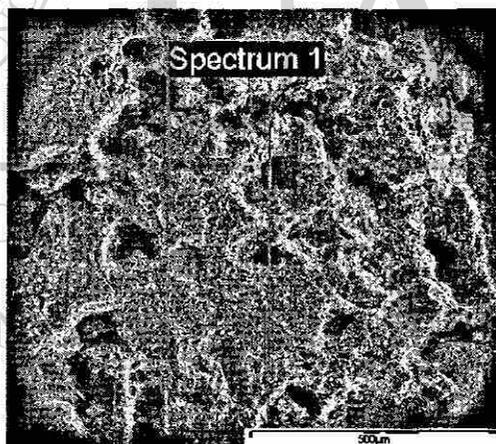


Figura No. 52 Microfotografía de la composición 1 sinterizada por 5 horas, cara intermedia 250X

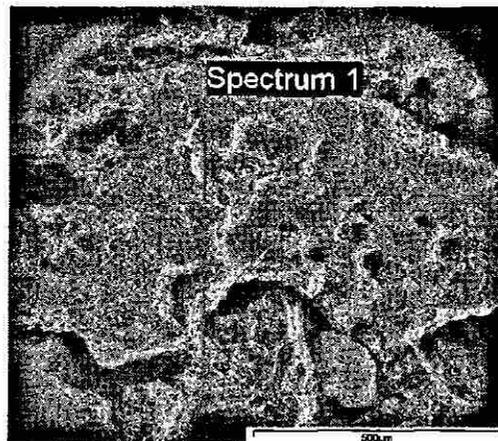


Figura No. 53 Microfotografía de la composición 1 sinterizada por 5 horas del extremo inferior (cara fría) 250X

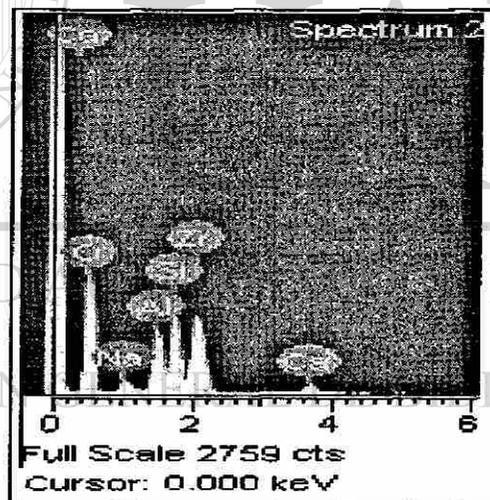


Figura No. 54 Análisis químico de la microestructura del área en contacto con el vidrio observando la presencia de la fase AZS, además de calcio y sodio provenientes del ataque del vidrio fundido

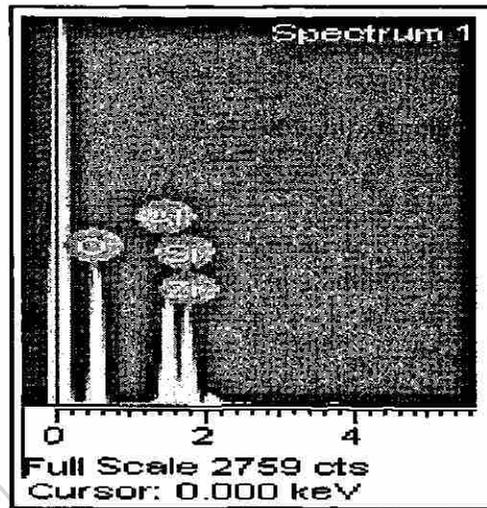


Figura No. 55 Representando el análisis químico de la cara fría con la fase AZS

4.3.2 Composición 1 sinterizada por 8 horas

Las micrografías que se muestran en las figuras No. 56, 57 y 58, corresponden a la composición 1 sinterizada por 8 horas, en donde se puede observar la región en contacto con el vidrio (cara caliente, figura No. 56) con menor porosidad, se detecta la presencia de calcio y sodio provenientes de la composición del vidrio (figura No. 59) y además una fase de alúmina-zirconia-sílice (AZS). En la figura No. 57 se muestra la cara intermedia; conforme se va avanzando los poros son más frecuentes hasta llegar al extremo inferior (cara fría, figura No. 58), en donde al igual que en la cara intermedia no se detecta calcio ni sodio provenientes de la penetración del vidrio, prevaleciendo la fase AZS (figura No. 60).

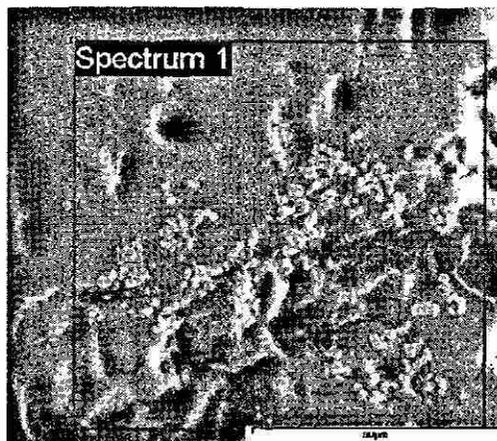


Figura No. 56 Microfotografía de la composición 1 sinterizada por 8 horas, región en contacto con el vidrio (cara caliente) a 1600X

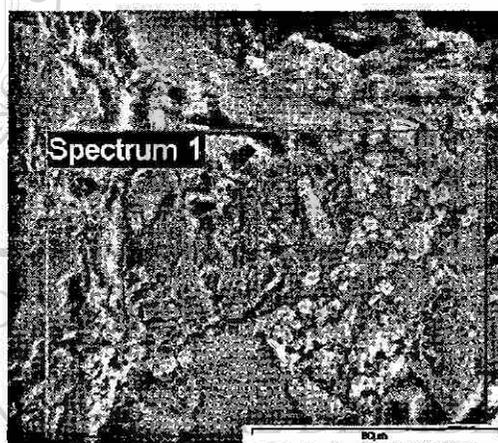


Figura No. 57 Microfotografías de la composición 1 sinterizada por 8 horas, cara intermedia 1600X

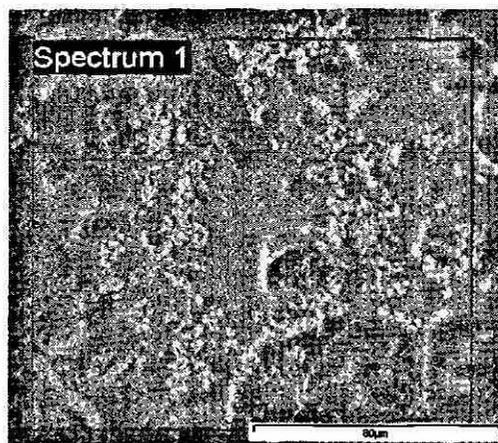


Figura No. 58 Microfotografías de la composición 1 sinterizada por 8 horas, cara fría
1600X

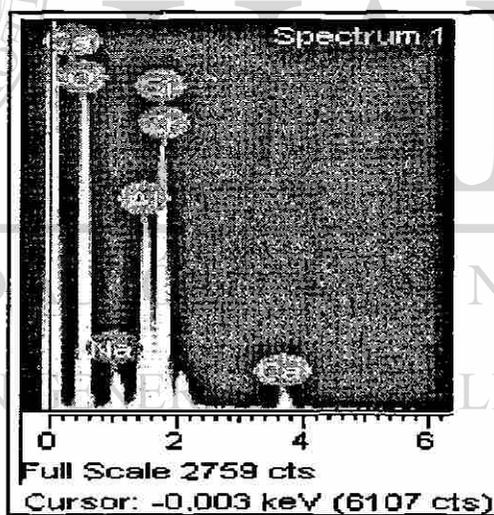


Figura No. 59 Análisis químico de la región en contacto con el vidrio

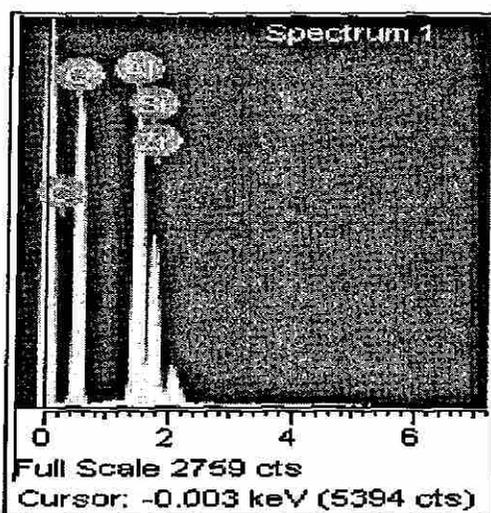


Figura No. 60 Mostrando el análisis químico de la cara fría

En comparación con la composición 1 sinterizada por 5 horas se puede observar que existe mayor penetración de calcio y sodio que en la composición de 8 horas, de acuerdo con sus respectivos EDS. En las caras intermedias y frías, en ambas composiciones, no se presentan el calcio ni el sodio.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

4.3.3 Composición 2 sinterizada por 5 horas

En las figuras Nos. 61, 62, 63 se pueden observar las micrografías de la composición 2 sinterizadas por 5 horas, la figura No. 61 (correspondiente a la cara caliente) muestra el ataque que hace el vidrio al penetrar en la muestra de acuerdo con el análisis químico (figura No. 64) se encuentran calcio, sodio y AZS; mientras que, en la figura No. 62 se muestra la cara intermedia en donde se puede considerar que disminuye la penetrabilidad del vidrio, debido a que no se detectan calcio o sodio provenientes del vidrio; algo semejante puede observarse en la cara fría (figura No. 63) en donde se detecta la fase de AZS (figura No. 65) y mayor porosidad.

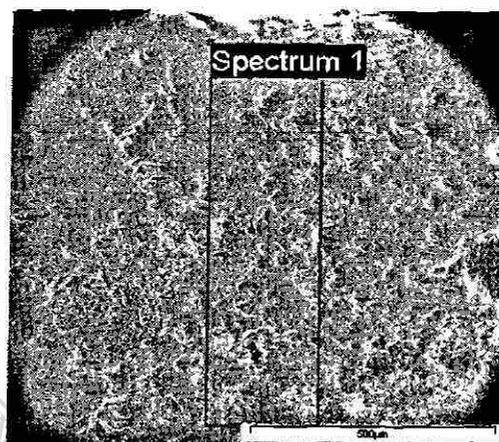


Figura No. 61 Microfotografía de la composición 2 sinterizada por 5 horas, cara caliente 250X

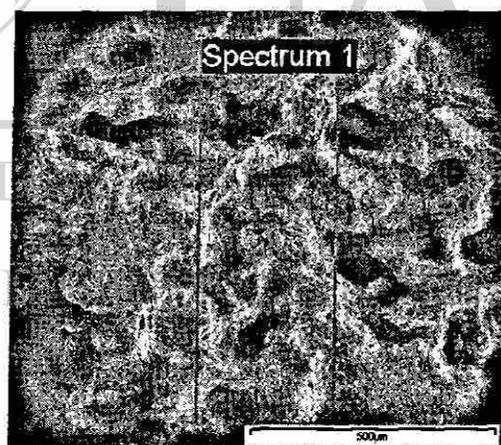


Figura No. 62 Microfotografía de la composición 2 sinterizada por 5 horas, cara intermedia 250 X

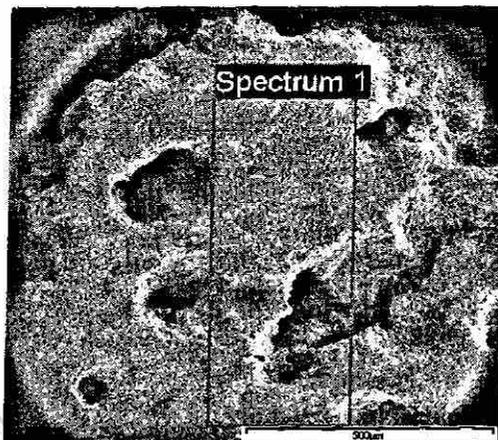


Figura No. 63 Microfotografía de la composición 2 sinterizada por 5 horas, cara fría
250X

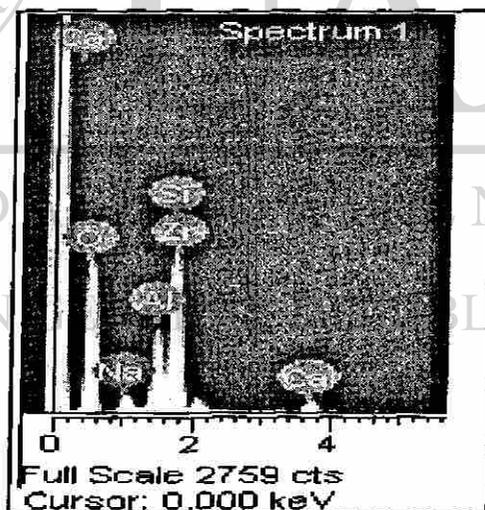


Figura No. 64 Mostrando el análisis químico de la cara caliente con la presencia de calcio, sodio y la fase AZS.

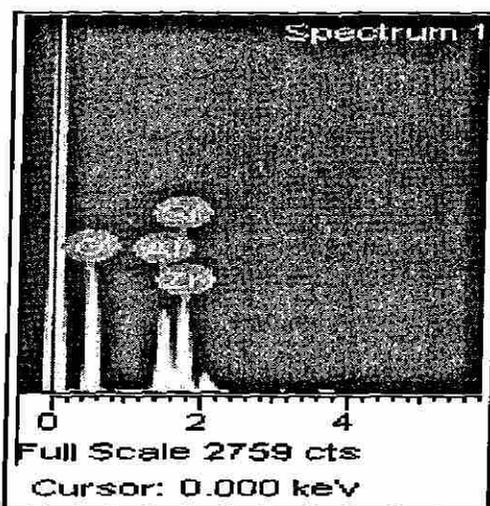


Figura No. 65 Mostrando el análisis químico de la cara fría detectando la fase AZS.

4.3.4 Composición 2 sinterizada por 8 horas

En la figura No. 66 se muestra la región correspondiente a la cara caliente en donde se observa el ataque del vidrio fundido y la mayoría de los poros cubiertos por este material (en la figura No. 68 se encuentra su análisis químico indicando calcio y sodio presentes además de la fase AZS), en la figura No. 67 se muestra la microestructura de la cara intermedia presentando mayor porosidad y de acuerdo con el EDS (figura No. 69) no se detecta sodio pero si se detecta una pequeña cantidad de calcio, en cambio en la misma figura, en el área inferior identificada como 2 ya no se detecta calcio solo la fase AZS según su análisis químico, (figura No. 70), lo anterior se observa hasta llegar a la cara fría con una microestructura similar.

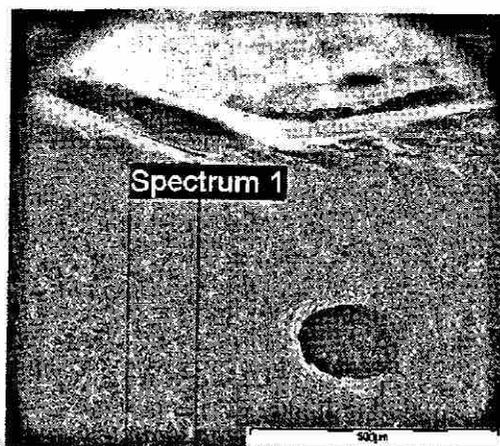


Figura No. 66 Microfotografía de la composición 2 sinterizada por 8 horas, cara caliente

250X

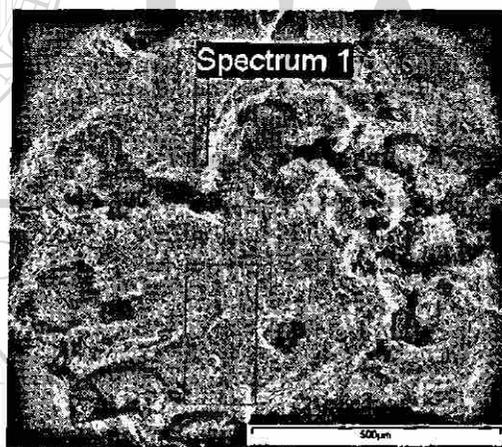


Figura No. 67 Microfotografía de la composición 2 sinterizada por 8 horas, cara intermedia 250 X

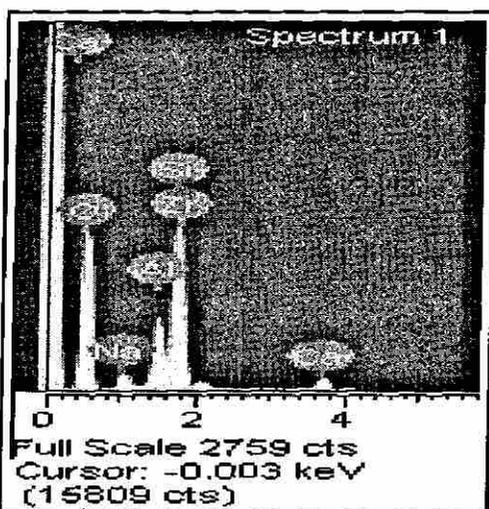


Figura No. 68 Análisis químico de la composición 2 sinterizado por 8 horas, cara caliente, con sodio, calcio y la fase AZS presentes.

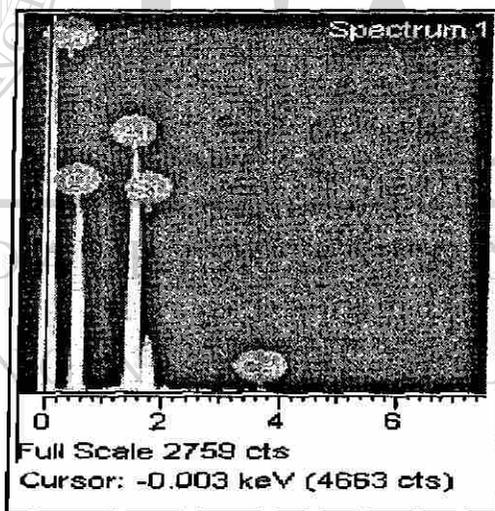


Figura No. 69 Análisis químico de la cara intermedia, solo calcio y la fase AZS presentes.

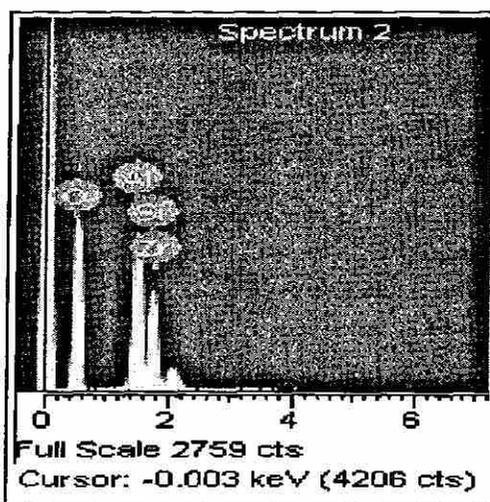


Figura No. 70 Análisis químico de la cara intermedia .

En comparación de la composición 2 sinterizado por 5 horas en la cara caliente se presentan calcio, sodio y AZS de acuerdo al análisis químico presentado por el EDS en proporciones muy similares, en la cara intermedia no presenta calcio ni sodio en cambio en la composición sinterizada por 8 horas no presenta sodio pero si calcio, en ambos tiempos en las caras frías no hay presencia ya de calcio ni sodio.

4.3.5 Composición 3 sinterizada por 5 horas

En la figura No. 71 se muestra la interfase con la cara caliente, presentando baja porosidad debido penetración de vidrio fundido según se detecta por la presencia de calcio, sodio y la fase AZS (figura No. 74), en la figura 72 se ve la cara caliente con más porosidad, según el EDS no aparece calcio ni sodio pero se encuentran las fases de rutilo (proveniente de las impurezas de la bauxita) y AZS (figura No. 75), en la figura No. 73 se puede observar la microestructura de la cara fría y como lo indica su EDS solo aparece la fase AZS ver la figura No. 76.

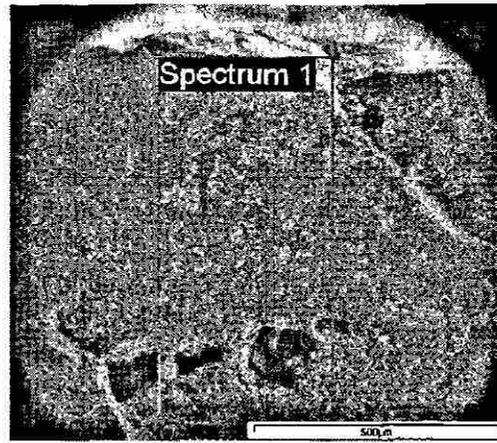


Figura No. 71 Microfotografía de la composición 3 sinterizada por 5 horas, interfase en contacto con vidrio, 250X

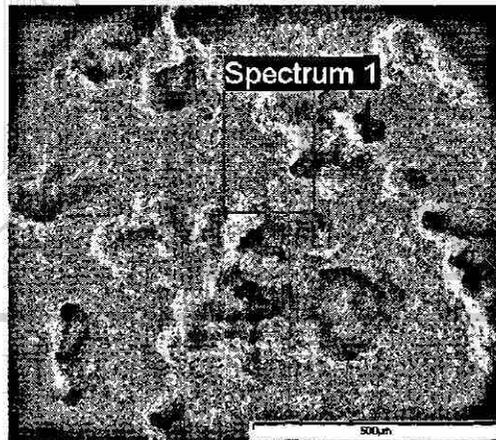


Figura No. 72 Microfotografía de la microestructura correspondiente a la cara caliente, 250X

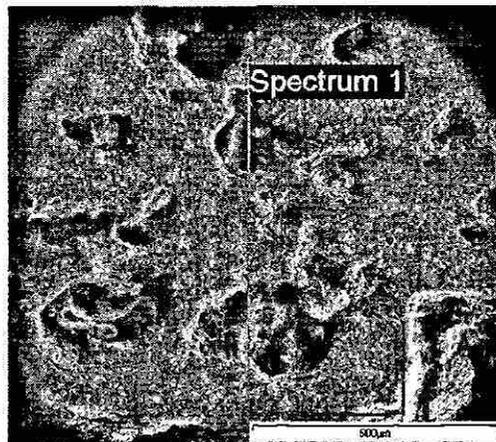


Figura No. 73 Microfotografías de la composición 3 sinterizada por 5 horas, cara fría 250X

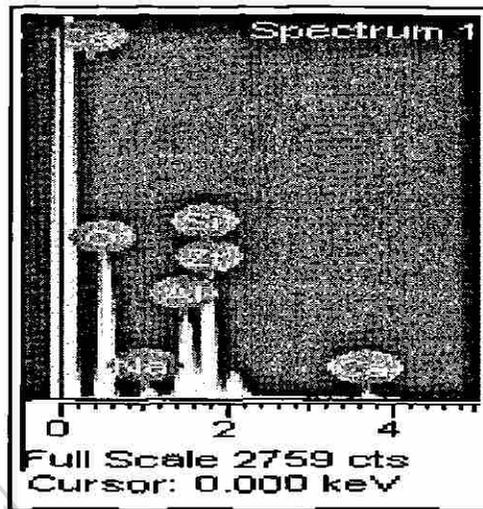


Figura No. 74 Análisis químico de la microestructura de la interfase

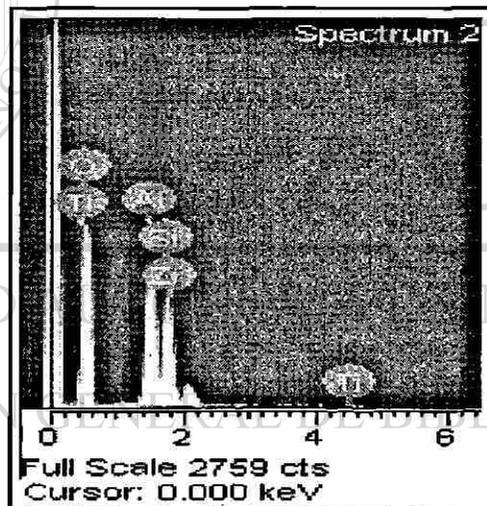


Figura No. 75 Análisis químico de la composición 3 sinterizado por 5 horas, cara caliente.

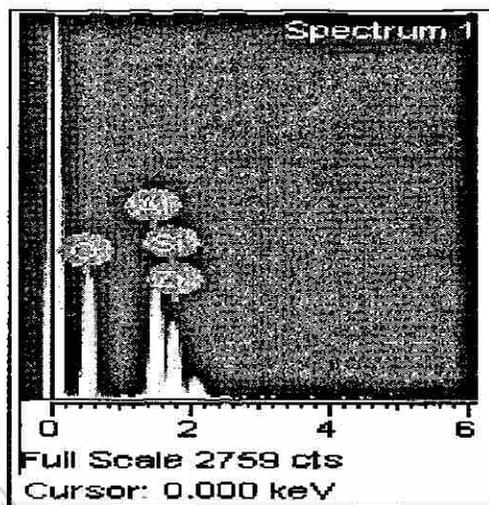


Figura No. 76 Análisis químico de la composición 3 sinterizado por 5 horas, cara fría.

4.3.6 Composición 3 sinterizada por 8 horas

En la figura No. 77 se muestra la interfase con la cara caliente en donde se puede apreciar menor porosidad, y por medio de EDS se detecta la presencia de calcio y sodio (figura No. 79), conforme se avanza hacia la cara fría, después de esta interfase ya no se detectó la presencia de calcio ni sodio, por lo que se puede decir que existe menor penetrabilidad. En la figura No. 78 se presenta la microestructura de la cara fría en donde ya no se detectan calcio o sodio provenientes del vidrio, las fases presentes son rutilo y AZS (análisis químico en la figura No. 80)

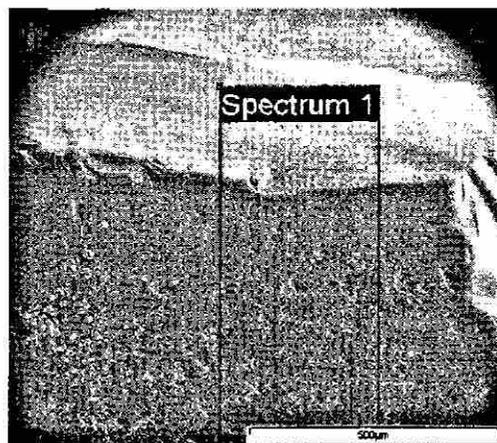


Figura No. 77 Microfotografía de la composición 3 sinterizada por 8 horas, interfase

250X

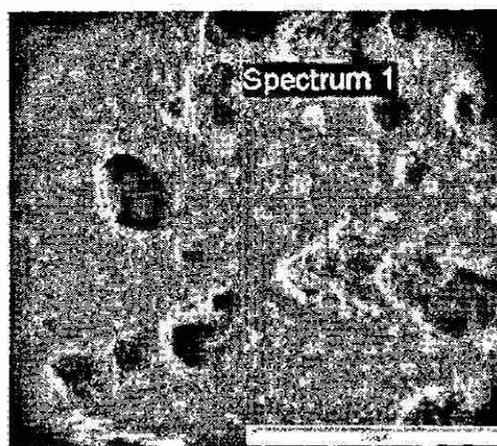


Figura No. 78 Microfotografía de la composición 3 sinterizada por 8 horas, cara fría
250X

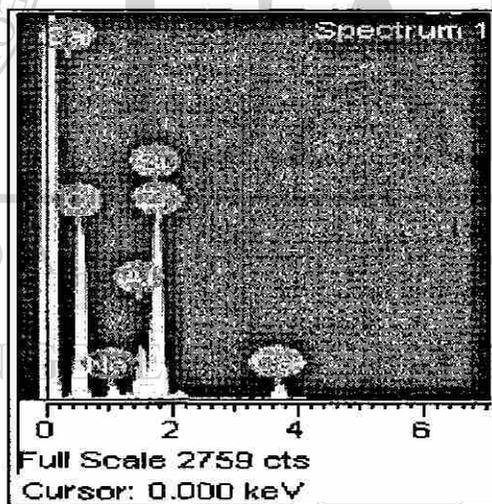


Figura No. 79 Análisis químico de la composición 3 sinterizado por 8 horas, interfase

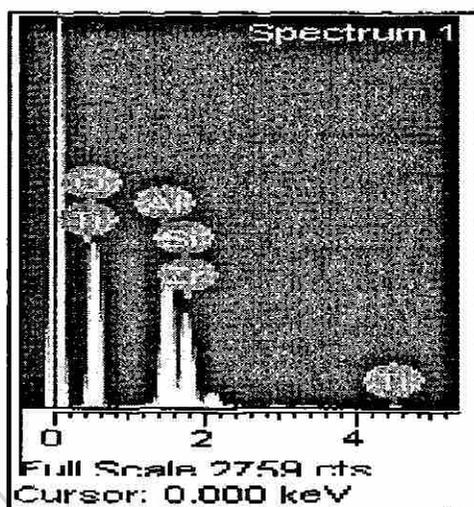


Figura No. 80 Análisis químico de la composición 3 sinterizado por 8 horas, fría

Con respecto a la composición 3 de 5 horas se observa baja penetrabilidad en la cara caliente, con baja proporción de calcio y sodio.

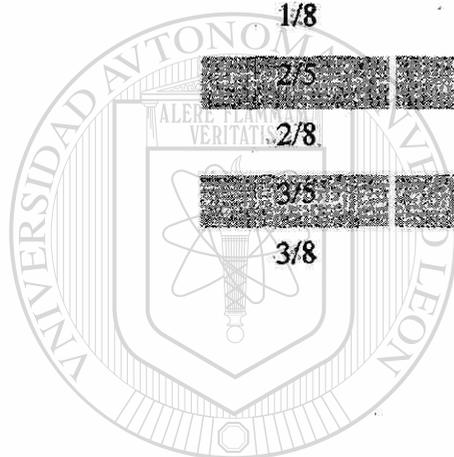
En comparación con las tres composiciones podemos decir que de acuerdo a su densidad (Tabla No. 13) la composición 3 es más densa, lo cual indica menor porosidad y menor penetrabilidad por materiales fundidos como se pudo observar en el análisis por MEB.

En general, se puede decir de la inspección visual que todas las composiciones presentan adherencia fuerte.

En la tabla No. 22 se presenta una comparación de la penetración por vidrio fundido entre las formulaciones sinterizadas a 5 y 8 horas a 1600 °C durante la prueba estática. Dicha comparación se basa en el análisis químico obtenido por EDS para cara caliente; si se considera el sodio en las composiciones, ya que el calcio está presente en la composición 3 que proviene de la bauxita, se puede decir que hubo menor penetrabilidad en la muestra 3 sinterizada tanto a 5 horas como a 8 horas a comparación de las composiciones 1 y 2.

Tabla No. 22 Comparación de análisis químico obtenido por EDS en cara caliente

Composición	Aluminio	Calcio	Oxígeno	Silicio	Sodio	Zirconio
Valor obtenido (% peso)						
1/5	9.48	4.12	51.55	29.28	3.31	2.28
1/8	11.80	2.41	51.01	24.35	3.05	7.37
2/5	10.81	4.16	50.52	25.73	2.59	6.39
2/8	9.68	4.63	52.24	27.67	2.60	3.19
3/5	11.44	2.49	50.70	20.30	1.33	13.73
3/8	6.88	5.54	55.25	28.20	1.86	2.27



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



CAPITULO 5

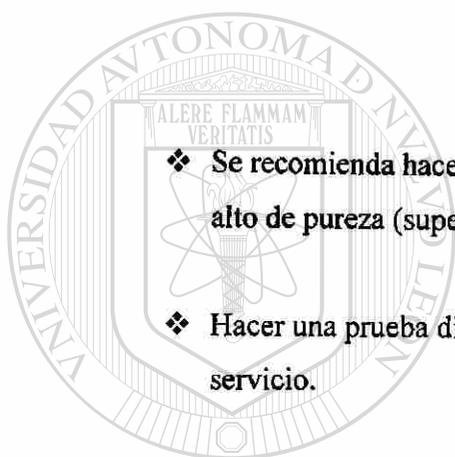
CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos se puede concluir lo siguiente:

- a) En las composiciones sinterizadas tanto a 5 como a 8 horas se observa una microestructura inalterada con buena liga entre las partículas de las materias primas a excepción de la cara caliente en donde se detecta formación de productos de bajos puntos de fusión debido a la penetración de vidrio fundido.
- b) El análisis comparativo de los productos sinterizados indica que la composición con bauxita presenta mayor resistencia a la penetración por vidrio fundido debido a que su densidad es mayor.
- c) El uso de bauxita y zircón representa una buena alternativa como materia prima en la fabricación de productos refractarios base AZS debido a la presencia de fases refractarias como mullita que proporciona mayor resistencia al ataque.

CAPITULO 6

RECOMENDACIONES



- ❖ Se recomienda hacer pruebas con otras bauxitas refractarias con un grado más alto de pureza (superior al 75% Al_2O_3).
- ❖ Hacer una prueba dinámica para evaluar el comportamiento del refractario en servicio.

UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



BIBLIOGRAFIA

(1) Refractories Manual, American Foundrymen's Society, Inc., Des USA (1994), p. 1

(2) Thomas E. A., Patel D. G. and Brandt W. F.: "Bonded AZS Refractories for Glass Processing", Journal of the Canadian Ceramic Society, 53, 1984, p. 51

(3) ASM Handbook Engineered Materials Handbook Ceramics and Glasses, 4, p. 12

(4) Babcock & Wilcox Co. High Alumina body for glass Feeder Parts, British Patent 999, 635, 1965

(5) Thomas E. A., op. cit.

(6) Norton F.H., "Refractarios", Ed. Barcelona Blume, 1972, p. 71

(7) Schneider Hartmut, Seifert-Kraus Ulrike, and Majdic Aleksander: "Microchemistry of Refractory-Grade Bauxites", Ceramic Bulletin, 61 [7], 1982, p. 741-745

(8) http://www.segemar.gov.ar/p_cientifico/mullita.htm

(9) Sehnke Errol D., U.S. Bureau of Mines, U.S.A.: "Refractory-Grade -Bauxite: An Overview-1993", UNITECR'93 CONGRESS Sao Paulo-Brazil, p. 658-670

(10) Norton, F. H., op. cit., p.72

- (11) Caballero A., Valle F. J., De Aza S. and Castillo S.: "Constitution of Calcined Refractory-Grade Bauxites: An Interpretation", *Ceramics International*, 11, [2], 1985, p. 45-50
- (12) Sehnke Errol D., *op. cit.*
- (13) Zhong Xiangchong, Sun Gengcheng, and Yin Rushan : "Relationship of Creep Properties of Bauxite Refractories with Microstructure", *Institute of Refractories Research Luoyang, China, Ceramic Science and Engineering*, p. 314-323
- (14) Askeland: D. R. : "Ciencia e Ingeniería de los Materiales", ISBN, ITP, 3^a ed, Ed. Internacional Thompson. (1998), p. 405
- (15) Norton, F. H., *op. cit.*, p. 94
-
- (16) Curtis, C. E., y Showman H. G., "Investigation of the Thermal Dissociation, Reassociation, and Sintesis of Zircon", *J.A. Ceram. Soc.*, 36, 1953, p. 190
- (17) Field, T.E.: Cast Refractory Product, U.S. Patent 2, 271, 366, 1939
- (18) Sehnke Errol D., *op. cit.*
- (19) *Refractories Manual*, *op. cit.* p. 9-12
- (20) *Ibid.*, p. 10
- (21) *The Refractories Institute*, p. 6
- (22) Norton F. H., *op. cit.* p. 248

- (23) Thomas E. A. op. cit.
- (24) Zhong W. B., Sun G.C., Zong X.C.: "The effect of bauxite substitution on high temperature strength properties of zirconia-corundum mullite material", Luoyang Institute of Refractories Research, China, UNITECR'93 CONGRESS Sao Paulo-Brazil, p. 643-651
- (25) Srdic, V. and Winterer M., "Aluminium-doped zirconia nanopowders: chemical vapor synthesis and structural analysis by rietveld refinement of X-ray diffraction data", *Che. Mater.* 15, p.2668-2674, 2003
- (26) Guzmán Ana Ma.,: "Sinterización de Materiales Refractarios base Alúmina-Zirconia-Sílice", Tesis de Doctorado, UANL, 2003
- (27) Guzmán, A.M., Rodríguez, P., Sereno, E., "Development of AZS Refractories for the glass industry", *Adv. In Tech. of Mat. And Mat. Proc. J.(ATM)*, 6[1] p. 69-76, 2004
- (28) Duvierre Gerard, Boussant-Roux Yves, Nelson Mike, : "Fused Zirconia or Fused AZS: Which Is the Best Choice?", *Ceram.Eng.Sci.Proc.*,20[1], p. 65-80, 1999
- (29) Dávila Fabiola, "Optimización de la formulación AZS 43-20-37", Tesis de Maestría, UANL, 2003
- (30) Katoh T., Ichikawa K., Fujiwara T., Nobuhara K., "Developments of Dense Bricks for Glass Fiber Furnaces", XXVIIIth International Colloquium on Refractories, Aachen, 1986, p. 388-407

(31) Rocha, E. y Balmori, H., "Desarrollo microestructural de mullita-ZrO₂ obtenida por sinterización-reacción", Depto. Ing. Metalúrgica, ESIQIE-IPN, México. XX Encuentro de Investigación Metalúrgica, V Congreso Internacional de materiales, Instituto Tecnológico de Saltillo 4,5,6 Nov. 1998

(32) Refractories manual, *op. cit.* p. 12

(33) Caballero A., De Aza S. : "Evaluación de las propiedades refractarias y termomecánicas de las bauxitas", Instituto de Cerámica y Vidrio, C.S.I.C. Arganda del Rey (Madrid), Instituto de Cerámica y Vidrio Publicación anual, p. 121-127, 1984

(34) Nash I., Abdel-Kader F.M. and Embabi, H.K., : "Properties of some High Alumina Refractories Obtained from Different Alumina Sources", *Ceramics International*, 7, [2], 1981

(35) Caballero A., De Aza, S., "Efecto del grado de molienda sobre la Microestructura y propiedades de las bauxitas refractarias", *Bol. Soc. Esp. Cera. Vidr.*, 27 (1988) 2, 81-88

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

(36) Zhong W., *op. cit.*

(37) Duvierre Gerard, *op. cit.*

(38) Skoog, D.A., West, D.M., *Análisis Instrumental*". Ed. Interamericana, México, p. 349-359, 1983

(39) ASM Handbook, *op. cit.* p. 775, 776

(40) Goldstein, J.I., Newbury, D.E. et. Al., "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis", Plenum Press, 1992

- (41) Norma ASTM C874-77:Prueba estática
- (42) Primachenko Vladimir V., Dr.; Galchenko, Tatyana G. : “The Development of Sintered Blocks on the Basis of Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂ System instead of Fused Casted Blocks for Lining in the Glass Melting Furnace”, p. 227-229
- (43) Chesters J. H. : “Steelplant Refractories” ,p. 241 1963
- (44) Nan L. , Youghe L., Xitang W., Xiaemei G. and Changming K. : “Composition, microstructure and application of bauxite based on mineral separation”, Iron and Steel University, Wuhan, China. UNITECR’93 CONGRESS, Sao Paulo- Brazil, p. 652-656
- (45) Zhong W., *op. cit.*
- (46) Yalcin Nevin, Sevinc Vahdettin : “Utilization of bauxite waste in ceramic glazes”, Sakarya University, Arts and Sciences Faculty Chemistry Department, Serdivan, Sakarya 54180, Turkey, Ceramics International 26 p. 485-493, 2000

LISTA DE TABLAS

Tabla	Descripción	Página
1	Productos Refractarios de Alúmina-Sílice	6
2	Densidades de las variedades cristalinas del sílice	9
3	Puntos de fusión de mullita y zircón	11
4	Puntos de fusión de algunos materiales refractarios	15
5	Características generales de las materias primas	21
6	Composición química de la alúmina	22
7	Composición química de la bauxita	22
8	Análisis químico de la arena sílica	23
9	Análisis químico del zircón	23
10	Análisis químico de la zirconia	24
11	Formulaciones de las materias primas	34
12	Composición química de vidrio sódico-cálcico	36
<hr/>		
13	Densidades correspondiente a las pastillas ya sinterizadas	38
14	Fases encontradas por DRX en las muestras sinterizadas a 1600°C por un tiempo de 5 horas e intensidades más representativas	39
15	Fases encontradas por DRX en las muestras sinterizadas a 1600°C por un tiempo de 8 horas e intensidades más representativas	40
16	Porcentaje en peso de los elementos	45
17	Porcentaje en peso de los elementos	48
18	Porcentaje en peso de los elementos	50
19	Porcentaje en peso de los elementos	52
20	Porcentaje en peso de los elementos	54
21	Porcentaje en peso de los elementos	57
22	Comparación de análisis químico obtenido por EDS en cara caliente	76

LISTA DE FIGURAS

Figura	Descripción	Página
1	Diferencias en coeficiente de expansión térmica, problemas durante el enfriamiento	10
2	Difracción de rayos X de la α -alúmina	25
3	Difracción de rayos X de la bauxita, C=Corindón, M=Mullita y R=Rutilo	26
4	Difracción de rayos X de la arena sílica	26
5	Difracción de rayos X de zircón	27
6	Difracción de rayos X de zirconia de 99.9% de pureza	28
7	Alúmina tabular de izq. a der. (a) 500X; (b) 5000X	29
8	Análisis químico correspondiente al polvo de alúmina	30
9	Bauxita mostrando la estructura nodular de izq. a der. (a) 5000X (b) 10000X	30
10	Análisis químico correspondiente a la bauxita	31
11	Arena sílica de izq. a der. (a) 100X; (b) 500X	31
12	Análisis químico correspondiente a la arena sílica	32
13	Microfotografías de los cristales de $ZrSiO_4$ de izq. a der. (a) 1000X; (b) 5000X	32
14	Análisis químico correspondiente al zircón	33
15	Se observan cristales monoclinicos de ZrO_2 de izq. a der. (a) 5000X; (b) 10000X	33
16	Análisis químico correspondiente a la zirconia	34
17	Muestras de las composiciones, AZS, ASZs y Bauxita	35
18	Pastillas de las composiciones sinterizadas	37
19	DRX composición 1 sinterizado por 5 horas	40
20	DRX composición 1 sinterizado por 8 horas	41
21	DRX composición 2 sinterizado por 5 horas	41
22	DRX composición 2 sinterizado por 8 horas	41
23	DRX composición 3 sinterizado por 5 horas	42

Figura	Descripción	Página
24	DRX composición 3 sinterizado por 8 horas	42
25	Microfotografía correspondiente a la composición No. 1 sinterizada por 5 horas 1000X	44
26	Análisis químico correspondiente a la fase AZS rica en sílice	44
27	Análisis químico de los granos blancos	45
28	Análisis químico de las agujas	45
29	Microfotografía de la pastilla sinterizada composición 1 por 8 horas a) 2000 X	46
30	Análisis químico de los granos blancos	46
31	Análisis químico de la zona gris	47
32	Análisis químico de pequeñas agujas	47
33	Microfotografía de la composición 2 sinterizada por 5 horas, 2000X	48
34	Análisis químico de la zona gris	49
35	Análisis químico de los granos blancos	49
36	Análisis químico de los granos irregulares	50
37	Microfotografía de la composición 2 sinterizada por 8 horas 2000X	51
38	Análisis químico del área gris	51
39	Análisis químico de los granos blancos	51
40	Análisis químico de las formas irregulares	52
41	Microfotografía de la composición 3 sinterizada por 5 horas a 500X	53
42	Análisis químico de los granos blancos	53
43	Análisis químico de la zona gris con pequeños puntos blancos	53
44	Microfotografía de la composición 3 sinterizada por 8 horas, 2000 X	55
45	Análisis químico de la fase gris	55
46	Análisis químico de granos blancos	55
47	Análisis químico de granos blancuzcos	56
48	Análisis químico de la fase gris con puntos blancos	56
49	Pastillas atacadas con vidrio a 1450° C durante 4 horas	57
50	Corte transversal de las pastillas	58

Figura	Descripción	Página
51	Microfotografía de la composición 1 sinterizada por 5 horas, respecto a la región en contacto con el vidrio, 3000X	59
52	Microfotografía de la composición 1 sinterizada por 5 horas, cara intermedia 250X	59
53	Microfotografía de la composición 1 sinterizada por 5 horas del extremo inferior (cara fría) 250X	60
54	Análisis químico de la microestructura del área en contacto con el vidrio observando la presencia de la fase AZS, además de calcio y sodio provenientes del ataque del vidrio fundido	60
55	Representando el análisis químico de la cara fría con la fase AZS	61
56	Microfotografía de la composición 1 sinterizada por 8 horas, región en contacto con el vidrio (cara caliente) a 1600X	62
57	Microfotografías de la composición 1 sinterizada por 8 horas, cara intermedia 1600X	62
58	Microfotografías de la composición 1 sinterizada por 8 horas, cara fría 1600X	63
59	Análisis químico de la región en contacto con el vidrio	63
60	Mostrando el análisis químico de la cara fría	64
61	Microfotografía de la composición 2 sinterizada por 5 horas, cara caliente 250X	65
62	Microfotografía de la composición 2 sinterizada por 5 horas, cara intermedia 250 X	65
63	Microfotografía de la composición 2 sinterizada por 5 horas, cara fría 250X	66
64	Mostrando el análisis químico de la cara caliente con la presencia de calcio, sodio y la fase AZS	66
65	Mostrando el análisis químico de la cara fría detectando la fase AZS	67
66	Microfotografía de la composición 2 sinterizada por 8 horas, cara caliente 250X	68

Figura	Descripción	Página
67	Microfotografía de la composición 2 sinterizada por 8 horas, cara intermedia 250 X	68
68	Análisis químico de la composición 2 sinterizado por 8 horas, cara caliente, con sodio, calcio y la fase AZS presentes	69
69	Análisis químico de la cara intermedia, solo calcio y la fase AZS presentes	69
70	Análisis químico de la cara intermedia	70
71	Microfotografía de la composición 3 sinterizada por 5 horas, interfase en contacto con vidrio, 250X	71
72	Microfotografía de la microestructura correspondiente a la cara caliente, 250X	71
73	Microfotografías de la composición 3 sinterizada por 5 horas, cara fría 250X	71
74	Análisis químico de la microestructura de la interfase	72
75	Análisis químico de la composición 3 sinterizado por 5 horas, cara caliente	72
76	Análisis químico de la composición 3 sinterizado por 5 horas, cara fría	73
77	Microfotografía de la composición 3 sinterizada por 8 horas, interfase 250X	73
78	Microfotografía de la composición 3 sinterizada por 8 horas, cara fría 250X	74
79	Análisis químico de la composición 3 sinterizado por 8 horas, interfase	74
80	Análisis químico de la composición 3 sinterizado por 8 horas, fría	75

