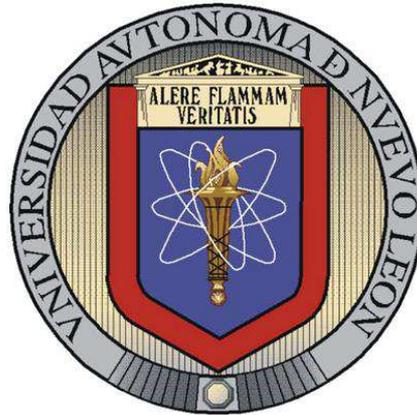


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



ATAQUE CORROSIVO POR VIDRIO FUNDIDO EN  
REFRACTARIOS AZS PRODUCIDOS CON MATERIAS PRIMAS  
ALTERNAS DOPADOS CON NANOPARTÍCULAS DE  $ZrO_2$  Y  $SiO_2$

POR

JAIME ELIHEZER VALADEZ RAMOS

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA  
MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

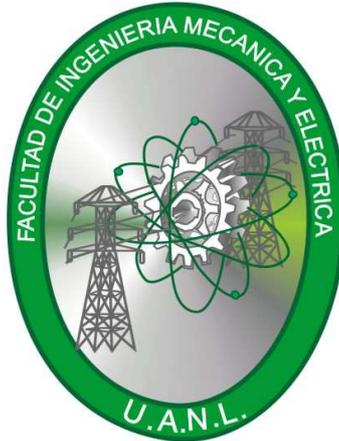
SAN NICOLAS DE LOS GARZA N.L

JUNIO 2014

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



ATAQUE CORROSIVO POR VIDRIO FUNDIDO EN  
REFRACTARIOS AZS PRODUCIDOS CON MATERIAS PRIMAS  
ALTERNAS DOPADOS CON NANOPARTÍCULAS DE  $ZRO_2$  Y  $SIO_2$

POR

JAIME ELIHEZER VALADEZ RAMOS

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA  
MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

SAN NICOLAS DE LOS GARZA N.L

JUNIO 2014

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis “**Ataque corrosivo por vidrio fundido en refractarios AZS producidos con materias primas alternas dopados con nanopartículas de  $ZrO_2$  Y  $SiO_2$** ” realizada por el alumno Jaime Elihezer Valadez Ramos sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

El comité de tesis

---

Asesor

Dra. Ana María Guzmán Hernández

---

Revisor

Dr. Alan Guadalupe Castillo Rodríguez

---

Revisor

Dr. Cristian Gómez Rodríguez

---

Vo. Bo

Dr. Simón Martínez Martínez  
Subdirector de Posgrado

## **DEDICATORIA**

### **A mis padres María Antonia Ramos y Jaime Valdez.**

Por su cariño, comprensión y apoyo sin condiciones ni medida. Gracias por guiarme sobre el camino de la educación. Por confiar en mí aun y cuando me descarrilaba, por dedicarme mi tiempo como yo se los dedico a ustedes y sentirse orgullosos de mi, tanto como yo estoy orgulloso de ser su hijo, por lograr lo que se proponen juntos, por formar una gran familia y por forma a este hombre que les dedica cada uno de sus éxitos.

.

### **A mis hermanas Evanelly y Brenda.**

Por ser las personas que me acompañan en este maravilloso camino llamado vida, y que nuestros padres nos hayan concebido con tanto amor, que yo me esmero por sacarles una sonrisa y cuando lo consigo me siento muy dichoso de saber que son felices.

### **A mi sobrinos Mayte, Gael y Emiliano.**

Que para mí es una alegría abrazarlos y besarlos; tu llevanla alegría a la casa n espero que cuando aprendan a leer, le lean lo que yo he escrito aquí para ustedes

## **AGRADECIMIENTOS**

### **Gracias a mi asesora Ana María Guzmán Hernández**

Por integrarme en el equipo de trabajo y encaminarme en la investigación que me ha dado tanta satisfacción trabajar en ello; por apoyarme en cada momento, y por ser parte de la transformación que tomo mi vida estudiantil.

### **Gracias a la UANL y a cada uno de mis maestros**

Que participaron en mi desarrollo profesional durante mi carrera, sin su ayuda y conocimientos no estaría en donde me encuentro ahora.

### **Gracias a todos mis amigos**

Que estuvieron conmigo y compartimos tantas experiencias, desveladas. Gracias a cada uno por hacer que mi estancia en la FIME no fuera tan pesada; y a los que me ayudaron a llevar a cabo mi proyecto de tesis.

Resumen	1
Objetivo general	4
Objetivos específicos	4
Hipótesis	4

## **CAPITULO I**

### **MARCO TEÓRICO** 5

1.1. Ciencia e Ingeniería de materiales	6
1.1.1. Materiales cerámicos	7
1.1.2. Materias primas	8
1.1.2.1. Alúmina	9
1.1.2.2. Sílice	10
1.1.1.1. Bauxita	11
1.1.1.2. Mullita	11
1.1.1.3. Arcilla	12
1.1.1.4. Zirconia	12
1.1.1.5. Zircón	13
1.2. Procesado de materiales cerámicos	13
1.2.1. Mezclado	14
<b>1.2.2. Prensado</b>	14
1.2.3. Secado	15
1.2.4. Cocción	15
1.3. Refractarios	16
1.3.1. Básicos	17
1.3.2. Ácidos	18
1.3.3. Neutros	18
1.3.4. Propiedades de materiales refractarios	18
1.3.4.1. Punto de fusión	18
1.3.4.2. Densidad de Bulto	19
1.3.4.3. Porosidad	19

1.3.4.4.	Resistencia mecánica en frío	20
1.3.4.5.	Resistencia a la corrosión	20
1.3.5.	Refractarios para la industria del vidrio	20
1.3.5.1.	Refractarios AZS	21
1.3.5.1.1.	Fases en refractarios AZS	22
1.4.	Vidrio	22
1.4.1.	Materias primas del vidrio	23
1.4.2.	Tipos de vidrio	24
1.4.3.	Proceso de producción de vidrio	24
1.4.4.	Hornos de fusión de vidrio	25
1.4.5.	Ataque corrosivo por álcalis sobre el recubrimiento en hornos de vidrio	26
1.4.5.1.	Desgaste en recubrimiento de hornos	27
1.5.	Nanotecnología	28
1.5.1.	Aplicaciones de la nanotecnología	29
1.5.2.	Nanotecnología en materiales refractarios	29

## **CAPITULO II**

### **ANTECEDENTES 30**

## **CAPITULO III**

### **EXPERIMENTACIÓN 36**

3.1.	Dispersión de nanopartículas	38
3.2.	Mezclado	38
3.3.	Prensado	39
3.4.	Sinterizado	40
3.5.	Preparación de muestras para ataque químico	41
3.6.	Preparación de muestras para microscopia	41

# CAPITULO IV

## RESULTADOS

	<b>43</b>
4.1. Análisis químico y visual de la materia prima	45
4.2. Resultados de porosidad y densidad	47
4.3. Difracción de rayos X	49
4.3.1. Difractograma de las muestras BZSZ	49
4.3.2. Difractograma de las muestras MZAS	50
4.4. Resistencia mecánica	51
4.4.1. Prueba de ultima carga	52
4.5. Microscopia electrónica de barrido (Sintonización )	52
4.5.1. Imágenes de la muestra BZSZ25	53
4.5.2. Imágenes de la muestra BZSZ75	53
4.5.3. Imágenes de la muestra BZSZ1.5	54
4.5.4. Imágenes de la muestra BZSZ3	55
4.5.5. Imágenes de la muestra MZAS25	56
4.5.6. Imágenes de la muestra MZAS75	57
4.5.7. Imágenes de la muestra MZAS1.5	58
4.5.8. Imágenes de la muestra MZAS3	59
4.6. Microscopia electrónica de barrido (Ataque químico)	61
4.6.1. Imágenes de la muestra BZSZ25x	61
4.6.2. Imágenes de la muestra BZSZ75x	62
4.6.3. Imágenes de la muestra BZSZ1.5x	62
4.6.4. Imágenes de la muestra BZSZ3x	64
4.6.5. Imágenes de la muestra MZAS25x	64
4.6.6. Imágenes de la muestra MZAS75x	65
4.6.7. Imágenes de la muestra MZAS1.5x	66
4.6.8. Imágenes de la muestra MZAS3x	67
4.6.9. Comparación de mapeos de la penetración de álcalis	68

<b>CAPITULO V</b>	
<b>CONCLUSIÓN</b>	71
<b>CAPITULO VI</b>	
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	73

## Resumen

Hoy en día los investigadores buscan desarrollar materiales más versátiles y más rentables, se han desarrollado materiales específicos que cumplen una determinada función y los hay desde metales, poliméricos y cerámicos; la gama de materiales se ha desarrollado casi a la par debido a que el desarrollo de uno no sería posible sin algún otro material, los metales en particular han sido apoyados por materiales cerámicos, refractarios para ser específicos, que gracias a la resistencia térmica de estos recubrimientos se pueden trabajar metales a temperaturas más elevadas, en cuanto a los materiales cerámicos se han desarrollado componentes electrónicos, superconductores, aislantes, etc. La capacidad de un material y sus reacciones dependen fuertemente del ambiente en el que estén expuestos, pues todo material es susceptible a cambios climáticos, composición, sustancias presentes en el ambiente, etc<sup>1</sup>.

Existe una gama de materiales utilizados como aislantes térmicos que funcionan como una barrera entre el calor y un área determinada, a la vez que permiten mantener el calor resguardado evitando la fuga de energía del medio que se desea hermetizar, estos materiales son conocidos como refractarios y se utilizan para cubrir bóvedas de hornos, contenedores de sustancias corrosivas que gracias su estabilidad química y térmica son materiales con una alta resistencia a la corrosión, cumpliendo su función como recubrimiento.

Aun dentro de los productos definidos como recubrimientos existen diferentes tipos debido a su variedad en propiedades, entre las que se encuentran la resistencia a la abrasión, a los choques térmicos, ataques corrosivos.

En lo que se refiere a hornos de fusión de vidrio los recubrimientos refractarios son expuestos a altas temperaturas, superiores a los 1450°C, debido a que a esta temperatura la mayoría de los vidrios están en su punto líquido, los refractarios además de soportar esta temperatura de trabajo también tiene que soportar el desgaste y ataque químico que enfrenta al estar en contacto con vidrio que se sublima a estas temperaturas, debido a esto se abrió una oportunidad de desarrollo y crecimiento en esta área, después de años de investigación se desarrollaron refractarios especiales para este proceso, lo llamados refractarios AZS, nombre dado por su contenido de Alúmina-Zirconia-Sílice en entre otros, la capacidad de resistir el ataque químico por vidrio fundido es alta si se compara con refractarios comerciales; este comportamiento es debido a la presencia de ciertas fases como mullita y zircón cuyas puntos de fusión y estabilidad son mayores, el precio de un material de esta capacidad tiende a ser elevado, ya que la presencia de zirconia en la tierra no es muy alta, los principales yacimientos se encuentran en Australia, haciendo de este óxido una materia prima de alto costo, la línea de investigación de estos materiales se ha extendido a disminuir el costo de los mismos, reduciendo la cantidad de zirconia agregada y optimizando la formación de fases mediante granulometría, técnicas de mezclado, y algunas materias primas alternas que han funcionado suministrando la cantidad adecuada de los principales componentes con cierta cantidad controlada de impurezas, con lo que también se han obtenido buenos resultados <sup>2</sup>.

En la actualidad y debido al auge en nanotecnología y nanomateriales se intenta incorporar esta línea de investigación a los materiales cerámicos, en este caso refractarios, con el objetivo de incrementar sus propiedades; este tipo de experimentos han sido desarrollados por otros investigadores reportando buenos resultados <sup>3</sup> mejorando el desempeño de los productos cerámicos modificando su microestructura.

En la industria refractaria se han usado nanopartículas de óxido de titanio, óxido de hierro, alúmina, zirconia, sílice, por mencionar algunas; en nuestra investigación implementamos el uso de 2 materias primas alternas bauxita y zircón, ricas en alúmina, sílice y zirconia que fueron agregadas a una mezcla junto con una dispersión de nanopartículas de zirconia y sílice, respetando una formulación optimizada reportada en la literatura <sup>4</sup>; se llevó a cabo una prueba de corrosión que representa el desgaste del material causado por el ataque químico del vidrio y se realizó un análisis cualitativo de fases presentes por medio de un microscopio electrónico de barrido, además de medir la resistencia mecánica en frío, dando como resultado unos refractarios capaces de reemplazar los actuales refractarios AZS con propiedades similares y a un menor costo.

### Objetivo general

Desarrollar materiales refractarios para hornos de fusión de vidrio de composición Alúmina-zirconia-sílice en una relación 43-20-37 respectivamente, capaces de desempeñarse igual o mejor que los refractarios comerciales, obteniendo estos compuestos a partir de materias primas alternas tales como Bauxita, Mullita, Zircón.

### Objetivos específicos

- Desarrollar materiales refractarios AZS a partir de materias primas alternas como bauxita, mullita y zircón
- Cumplir con una formulación reportada en la literatura como óptima para este tipo de refractarios AZS (43-20-37).
- Agregar distintos porcentajes de nanopartículas de sílice y zirconia (0.25, 0.75, 1.5 y 3%) dispersos en isopropanol
- Fabricar muestras cilíndricas de dimensiones 1 in x 2 in y 1 in x1 in para pruebas mecánicas y químicas
- Realizar una prueba de ataque químico por vidrio fundido cumpliendo con la norma ASTM C621-09.
- Determinar fases mineralógicas de los materiales obtenidos mediante Difracción de rayos X
- Analizar mediante microscopía electrónica de barrido las muestras sinterizadas.

### Hipótesis

Los materiales refractarios desarrollados, cuya composición conste de alúmina-zirconia-sílice en una relación 43-20-37 respectivamente, serán capaces de desempeñarse igual o mejor que los refractarios AZS comerciales, habiendo sido fabricados a partir de materias primas alternas tales como bauxita, mullita y zircón, y al haber incorporado nanopartículas de sílice y zirconia.

# CAPITULO I

## MARCO TEÓRICO

Desde tiempos ancestrales los materiales cerámicos han sido utilizados por el ser humano para hacer su vida más fácil, diseñando herramientas y utensilios, siendo esta la capacidad del hombre que lo distingue de los animales, esta capacidad lo ha llevado a inventar objetos que a la fecha son usados, dichos objetos fueron realizados de tierra, agua y ligantes naturales como resina de árbol y en ocasiones excremento de animales, componentes que tienen una funcionalidad similar a la que hoy en día cumplen aditivos, óxidos y aglutinantes usados a nivel industrial que conforman productos cerámicos utilizados en la vida diaria y en algunas aplicaciones industriales.

Los materiales han ido evolucionando al paso del tiempo y a la par del hombre, los beneficios de esta capacidad inventiva del hombre se han reflejado desde sus inicios.

El hombre con la ingeniería ha sabido aprovechar los recursos de este planeta de alguna manera u otra, bien o mal, también ha aprendido de sus errores y ahora con un enorme esfuerzo pone en la balanza su integridad y la del planeta con programas ecológicos. La ingeniería encaminó la invención del hombre por el razonamiento y le ayudó a interpretar y resolver sus problemas, renovando ideas, innovando, optimizando entendiendo los fenómenos que afectaban sus creaciones y sobreponerse a ellos.

Así se crearon varias ramas como la física, química, matemáticas, medicina, sin embargo, algo que perdura y sigue evolucionando es la ingeniería de los materiales, la cual se refiere al estudio de la materia, así como propiedades y aplicaciones de ésta en un ambiente determinado.

### 1.1. Ciencia e Ingeniería de materiales

La ciencia e ingeniería de los materiales está ligada a la búsqueda y uso del conocimiento básico sobre estructura interna, propiedades y procesamiento de materiales, así como la transformación de éstos en productos para uso de la sociedad.

A partir de esto enfocamos nuestra atención a la relación que existe entre las propiedades del material y la estructura de sus elementos.

La estructura de un material es usualmente relacionada al arreglo de sus componentes internos, compuestos por átomos y electrones. Se sabe que todos los materiales están expuestos a estímulos externos que evocan algún tipo de respuesta, ese tipo de respuesta es la propiedad del material.

Las propiedades más importantes de los materiales sólidos deben ser agrupadas en seis diferentes categorías: mecánicas, eléctricas, térmicas, magnéticas, ópticas y químicas; para cada una hay un tipo de estímulo capaz de provocar diferentes respuestas en el material.

- Mecánicas: relacionadas a la deformación por una carga aplicada o fuerza.
- Eléctricas: para la conductividad eléctrica y dieléctrica el estímulo es un campo eléctrico.
- Térmicas: pueden ser representadas en términos de capacidad calorífica o conductividad térmica.
- Magnéticas: demuestra la respuesta de un material a un campo magnético.
- Ópticas: son estimuladas por electromagnetismo o irradiación de luz.
- Químicas: indica la reactividad química del material.

#### 1.1.1. Materiales cerámicos

Los materiales cerámicos son usualmente asociados a una “mezcla de enlaces” una combinación de covalente iónico y a veces metálico. Richerson <sup>5</sup> dice “La mayoría de los materiales que no son metales, plásticos, o derivados de plantas y animales son cerámicos”. Las aplicaciones de estos materiales son diversas, de ladrillo a baldosas a electrónica y componentes magnéticos.

Las funciones de los productos cerámicos son dependientes de su composición química y microestructura, la cual determina sus propiedades, en la figura 1 se muestra una ilustración de algunos productos cerámicos.

En general los materiales cerámicos son típicamente duros y frágiles con baja tenacidad y ductilidad, se comportan usualmente como buenos aislantes eléctricos y térmicos debido a la ausencia de electrones libres conductores, normalmente poseen temperaturas de fusión altas y así mismo una estabilidad química relativamente frente a muchos ambientes agresivos debido a sus fuertes enlaces.



Figura 1 Productos cerámicos

#### 1.1.2. Materias primas

En la mayoría de los productos las materias primas juegan un papel importante en el desarrollo del producto y la calidad del mismo, en el caso de los materiales cerámicos la calidad y pureza de la materia prima suele elevar en cierta forma tanto el valor del producto como su acabado, esto se debe a que los procesos de extracción y refinamiento de éstas, ya que se encuentran mezcladas con algunos otros minerales, restos fósiles, etc.

Obtener la materia prima necesaria es el primer paso en la fabricación de un componente cerámico.

Existen dos Fuentes básicas para las materias primas: materiales que se presentan naturalmente y materiales sintéticos

Los materiales naturales requieren extracción, que a menudo es una industria regional ubicada cerca de cantidades abundantes del depósito natural.

Los materiales que no están presentes en la naturaleza o son raros deben ser sintetizados y describiremos algunos de sus procesos de síntesis, por ejemplo: carburos, nitratos y boratos se vuelven más comunes, pero generalmente caros y requieren procesos especializados.

#### 1.1.2.1. Alúmina

La alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) es producida principalmente de rocas de bauxita tratadas a través del proceso Bayer (figura 2). La producción de aluminio consume cerca del 85% de la bauxita usada y el 15% en algunos usos no metálicos en forma de alúmina y el 5% en forma de bauxita calcinada, lo cual no es transformada en alúmina.

La Alúmina es por mucho el compuesto más básico para la cerámica técnica, debido a que la alúmina presenta excepcional<sup>6</sup> versatilidad como: abrasión, corte, fricción y desgaste, refractariedad, eléctrica, óptica, biomédica, joyería y una lista interminable de atributos.

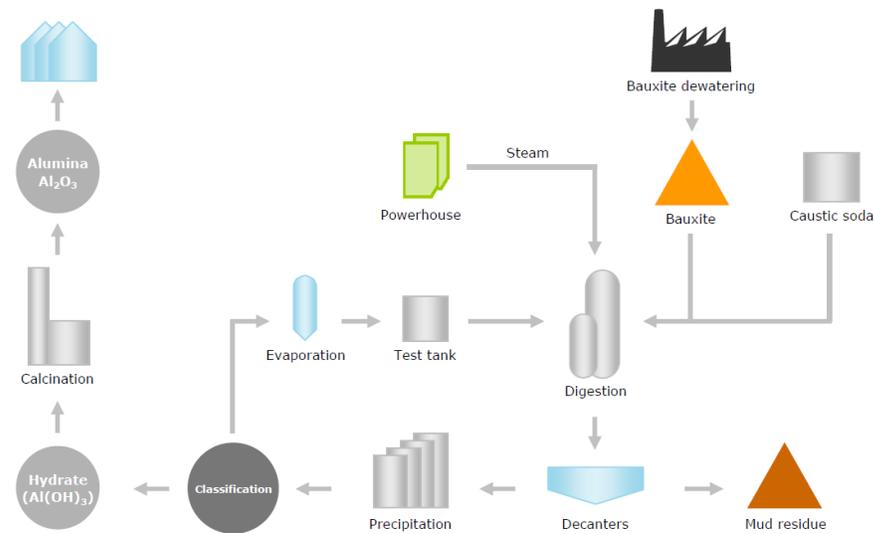


Figura 2 Proceso de extracción de alúmina

### 1.1.2.2. Sílice

Sílice o  $\text{SiO}_2$  es también un compuesto básico para ceramistas y productores de vidrio; el diagrama alúmina-sílice tiene para los ceramistas la misma importancia que el diagrama hierro-carbono para los metalurgistas<sup>7</sup>.

Es una materia prima polimórfica encontrada en la naturaleza en forma amorfa o cristalizada, es la materia prima más usada en la industria cerámica, esto debido a que contribuye significativamente en la resistencia mecánica de piezas en verde.

La sílice es una importante materia prima para los cerámicos, su mayor uso es para la manufactura de vidrio siendo la mayor fuente de sílice la arena. Arena industrial y arena sílica son dos de los términos usados por la industria cerámica para las arenas que tienen un porcentaje alto de  $\text{SiO}_2$ .

#### 1.1.1.1. Bauxita

La bauxita se encuentra en la naturaleza, es un material heterogéneo compuesto principalmente de uno o más minerales de hidróxido de aluminio, además de diversas mezclas de sílice ( $\text{SiO}_2$ ), óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), titania ( $\text{TiO}_2$ ), aluminosilicatos (arcilla, etc.), y otras impurezas en pequeñas cantidades; los principales yacimientos se ubican en zonas tropicales como, Jamaica, Surinam, Guyana, aunque también al sur de Francia en la región de Baux lugar donde debe su nombre; es principalmente usada como mena de aluminio.

La bauxita se clasifica típicamente según su aplicación comercial, tales como abrasivos, cemento, química, metalúrgica, y refractarios. De toda la bauxita extraída, aproximadamente el 85% es convertido a alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) para la producción de aluminio, un 10% adicional es puesto en usos no metálicos como varias formas de alúmina especial, y el 5% restante se utiliza para aplicaciones no metalúrgicas<sup>8</sup>.

#### 1.1.1.2. Mullita

La mullita es el único compuesto cristalizado estable en el diagrama de fase binario de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , no se encuentra en la naturaleza en grandes cantidades excepto en algunos lugares de la isla escocesa de Mull, de donde se deriva su nombre y por lo cual debe producirse sintéticamente<sup>9</sup>.

Tiene muchas propiedades que lo hacen adecuado para aplicaciones de alta temperatura. La mullita tiene un bajo coeficiente de expansión térmica (dándole buena resistencia al choque térmico) y es resistente a la fluencia a alta temperatura. Lo más importante, es que no reacciona fácilmente con el vidrio fundido o con escorias de metal fundido y es estable en hornos con atmósferas corrosivas.

Por lo tanto, se utiliza como revestimiento para hornos y otras aplicaciones refractarias en el hierro, producción de acero e industria del vidrio.

#### 1.1.1.3. Arcilla

La arcilla es un mineral silico-aluminoso hidratado cuya estructura está conformada de un empaque de 2 tipos de capas, la alúmina en un ambiente octaédrico y sílice en una coordinación tetraédrica. Su estructura planar y naturaleza fisicoquímica de su superficie permite a la arcilla formar, junto con agua, suspensiones coloidales y pastas plásticas. Esta característica es ampliamente usada durante la manufactura de silicatos cerámicos debido a que es posible preparar suspensiones estables y homogéneas, ideales para vaciar, así como pastas fáciles de manipular y piezas con buena resistencia mecánica en verde<sup>10</sup>.

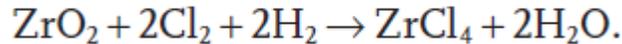
#### 1.1.1.4. Zirconia

Zirconia o  $ZrO_2$  es usada en colores cerámicos, también en conducción iónica, usos mecánicos o en joyería. La zirconia es un óxido con un punto de fusión alto ( $T \approx 2,880^\circ C$ ), el cual solidifica en fase cúbica, pasa por una transformación a los  $2,370^\circ C$  a fase tetragonal y finalmente, debajo de los  $1,170^\circ C$ , se convierte en monoclinica<sup>11</sup>.

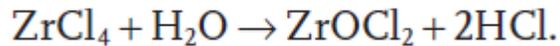
Se sintetiza a partir de zircón con un “demezclado térmico” mediante una reducción carbo-térmica de silicato de zirconio a  $1750^\circ C$ .



En una segunda etapa de proceso, la zirconia se purifica mediante tratamiento con cloruro e hidrógeno de acuerdo a la siguiente ecuación:



Posteriormente, el hidróxido de circonio se calcina para formar óxido de circonio.



#### 1.1.1.5. Zircón

El interés en el zircón ( $\text{ZrSiO}_4$ ) como un cerámico y material refractario se debe a sus excelentes propiedades térmicas tales como una baja expansión térmica, baja conductividad térmica, buena resistencia a la corrosión, como por ejemplo, vidrio fundido, escorias y aleaciones líquidas de metal. Por consecuencia, el zircón ha sido ampliamente usado en aplicaciones como material de construcción en tanques de vidrio en la producción de hierro y acero y como capa protectora para herramientas de acero para moldeo<sup>12</sup>.

#### 1.2. Procesado de materiales cerámicos

La calidad de un producto cerámico está fuertemente ligada a sus métodos de procesamiento debido a los diversos parámetros que se deben controlar para efectuar con éxito la creación de un producto.

Para obtener un producto cerámico en general, el método es muy similar en todos los casos: selección de la materia prima, mezclado, conformado ya sea por prensado, extruido o vaciado, pasando por un secado previo y terminando con un proceso de cocción.

### 1.2.1. Mezclado

El propósito del mezclado es la combinación de los constituyentes de un polvo cerámico para producir un material homogéneo, para este efecto se utilizan también ligantes y plastificantes en el polvo seco; en el procesamiento de la pasta, desfloculantes, agentes tensoactivos, y agentes antiespumantes se añaden para mejorar el proceso.

### 1.2.2. Prensado

El prensado como lo muestra la figura 3 consiste en la compresión de un polvo o gránulos en una matriz rígida (prensado uniaxial) o en un molde flexible (prensado isostático). El prensado es el método más ampliamente usado para el conformado de piezas cerámicas, ya que permite la fabricación de piezas relativamente complejas de rigurosas tolerancias dimensionales y una alta productividad. Una infinita variedad de piezas cerámicas son producidas gracias a la técnica del prensado: baldosas, platos, materiales refractarios, abrasivos, herramientas de corte, también algunos componentes electrónicos, magnéticos y piezas dieléctricas.

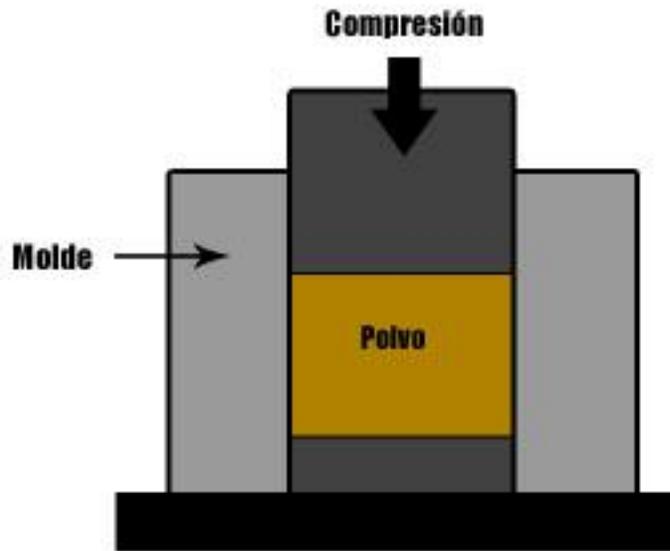


Figura 3 Prensado isostático

#### 1.2.3. Secado

En esta etapa, el producto está conformado pero aún es necesario liberar la humedad que fue usada para su procesamiento, normalmente se usan temperaturas de 80 a 120 °C durante 18 y 24 horas dentro de una cámara, debe ser controlado cuidadosamente para lograr un equilibrio entre reducir al mínimo el tiempo de secado y evitar la diferencias de encogimiento, deformaciones y distorsiones. El método más comúnmente utilizado de secado para cerámica es por convección, en el que se hace circular aire caliente alrededor de las piezas cerámicas <sup>13</sup>.

#### 1.2.4. Cocción

El proceso de cocción o quemado consiste en hacer de la pieza compactada hecha de polvo y ligado mediante polímeros o plastificantes, una sola pieza rígida, mediante la fusión de cada grano y formación de fases que enriquecen las características determinadas para cumplir su uso.

El proceso se lleva a cabo dentro de un horno, ya sea tipo túnel o Bach, a temperaturas que oscilan los 1200° y 1700° dependiendo el tipo de refractario y su duración va de 18 a 32 horas.

Este proceso también se conoce como la sinterización o densificación. En general: (1) cerámica con tamaño de partícula fina sinterizan rápidamente y requieren temperaturas de cocción bajas; (2) cerámica densa en verde sinteriza rápidamente y permanecen densa después del sinterizado con una menor contracción; y (3) cerámica de forma irregular sinteriza rápidamente. Otras propiedades de los materiales que afectan el sinterizado son la energía de superficie de material, coeficientes de difusión, la viscosidad del fluido y energía de enlace.

En la figura 4 se muestra la secuencia del ligamento entre partículas durante la cocción.



Figura 4 Secuencia del ligamento entre partículas durante la cocción

### 1.3. Refractarios

Etimológicamente, “refractario” se deriva de la palabra en latín “refractarius”, que significa, resistir, o reusarse a subyugar. Cuando se aplica aun material se puede interpretar “que resiste altas temperaturas”<sup>14</sup>

Los materiales refractarios son materiales los cuales resisten altas temperaturas. Son básicamente usados en aplicaciones de calor y más que todo en la industria del acero, el cual así mismo representa dos tercios de las aplicaciones de estos. También se utilizan en fundiciones, en la fabricación de metales no ferrosos cemento, vidrio y cerámicos, en petroquímica e industria química.

La mayoría de los productos refractarios son destinados a usarse en condiciones de alta temperatura, lo que los diferencia unos de otros es su aplicación, la cual está definida por la resistencia o compatibilidad química con el material que se esté fabricando y se dividen en 3 tipos básicos, neutros y ácidos.

#### 1.3.1. Básicos

Los refractarios básicos<sup>15</sup> presentan resistencia a las reacciones corrosivas con escorias químicamente básicas, polvo y humo a elevadas temperaturas. Algunos tipos de refractarios básicos han sido desarrollados para exhibir alta resistencia a algunas escorias ácidas.

Se conocen como refractarios básicos los siguientes:

1. Productos basados en magnesita quemada a muerte o magnesia.
2. Productos basados en magnesita quemada a muerte o magnesia en combinación con ciertos porcentajes de óxido de cromo.
3. Magnesita quemada a muerte o magnesia en combinación con espinel.
4. Magnesita quemada a muerte o magnesia en combinación con carbón.
5. Productos Dolomíticos

### 1.3.2. Ácidos

Son aquellos que no son atacados por compuestos ácidos, son fabricados por

materias primas sílico –aluminosas.

Un término general para este tipo de material refractario que contienen un alto contenido de sílice; por ejemplo, refractarios de sílice (más de 92% de  $\text{SiO}_2$ ) y refractarios con base de silicio (78% a 92% de  $\text{SiO}_2$ ). El nombre se deriva del hecho de que la sílice se comporta químicamente como un ácido y a altas temperaturas reacciona con bases tales como la cal o álcalis.<sup>16</sup>

### 1.3.3. Neutros

Son relativamente inertes, En este grupo se incluyen los refractarios de carbón, alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Cromita ( $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ) y Forsterita ( $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ )<sup>17</sup>

### 1.3.4. Propiedades de materiales refractarios

#### 1.3.4.1. Punto de fusión

La mayoría de los materiales refractarios consisten en partículas de alto punto de fusión<sup>18</sup>. En la siguiente tabla se observan algunos puntos de fusión de las materias primas más usadas. Ver tabla 1

Tabla 1 Puntos de fusión de algunos óxidos

Compuesto	Formula	Temperatura de fusión(°C)
Grafito	C	3480
Zirconia	ZrO <sub>2</sub>	2700
Oxido de calcio	CaO	2500
Carburo de silicio	SiC	2300
Alúmina	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2050
Sílice	SiO <sub>2</sub>	1720

#### 1.3.4.2. Densidad de Bulto

Una propiedad muy útil de los refractarios es la densidad de bulto, la cual define la cantidad de material en un determinado volumen. Un incremento de la densidad de bulto en cualquier material refractario incrementa su estabilidad de volumen, su capacidad de retener calor, así como también la resistencia a la penetración de escorias<sup>19</sup>.

#### 1.3.4.3. Porosidad

La porosidad aparente es una medida del volumen de los poros, en el cual un líquido puede penetrar, como un porcentaje del volumen total. Esta es una importante propiedad en los casos en los que el refractario está en contacto con cargas fundidas y escorias. Una baja densidad aparente es deseable para prevenir la fácil penetración. Un gran número de poros pequeños es generalmente preferible que su equivalencia de poros de mayor tamaño<sup>20</sup>.

#### 1.3.4.4. Resistencia mecánica en frío

Nos revela el conocimiento de las propiedades mecánicas en frío del producto, resulta útil para la comparación entre materiales con fines de selección de calidad. Además, permite obtener información acerca del grado de cohesión interna del material, en verde o cocido para evaluar la capacidad estructural de la mezcla, y así estimar su comportamiento durante la instalación y en servicio<sup>21</sup>.

#### 1.3.4.5. Resistencia a la corrosión

Refractarios y estructuras cerámicas son generalmente visualizados como materiales inertes y resistentes a la corrosión, aunque comparados con aleaciones metálicas lo son relativamente, pues incrementando la temperatura y gradientes químicos, mecánicos y físicos, los materiales refractarios se vuelven más propensos a la degradación rápidamente<sup>22</sup>.

Degradación, deterioro, descomposición, y el desgaste son todas las palabras usadas para describir la corrosión de estos materiales. La corrosión de los refractarios y cerámicos suele ser un fenómeno complejo para describir, sin embargo se puede considerar como una combinación de diferentes mecanismos, tales como la disolución y la penetración.

#### 1.3.5. Refractarios para la industria del vidrio

En la industria del vidrio, la cual es muy demandante en cuanto a la selección de los refractarios que pueden ser útiles a la misma, se usan refractarios especiales alúmina-zirconia-sílice los cuales hasta cierto punto soportan el ambiente corrosivo del vidrio líquido. Cabe mencionar que, en una bóveda de un horno de fusión de vidrio (figura 5) el revestimiento se cambia entre los 9 a 12 años<sup>23</sup>.

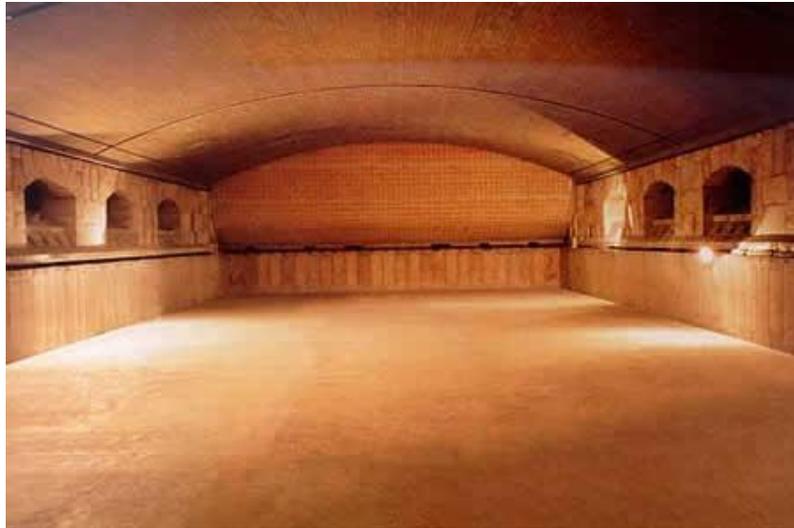


Figura 5 Bóveda de horno continuo de fusión de vidrio

#### 1.3.5.1. Refractarios AZS

Como se ha mencionado anteriormente, el vidrio está compuesto principalmente por sílice, con pequeños porcentajes de álcalis dependiendo del tipo de vidrio, como óxido de sodio, óxido de calcio y óxido de potasio, los cuales en el proceso del vidrio hacen el papel de fundentes, estos mismos son un problema para el recubrimiento del horno ya que comienzan una reacción de corrosión en los refractarios provocando el desgaste de estos y posible desprendimiento de los agregados contaminando el producto final<sup>24</sup>.

El costo de estos refractarios es elevado comparado a los refractarios de sílice, esto se debe al uso de zirconia, mineral cuyo valor comercial es más alto que minerales comunes en la cerámica, encarece el valor de los refractarios AZS (figura 6) pero a su vez los hace funcionales debido a la contribución de formación de fases resistentes a la corrosión.

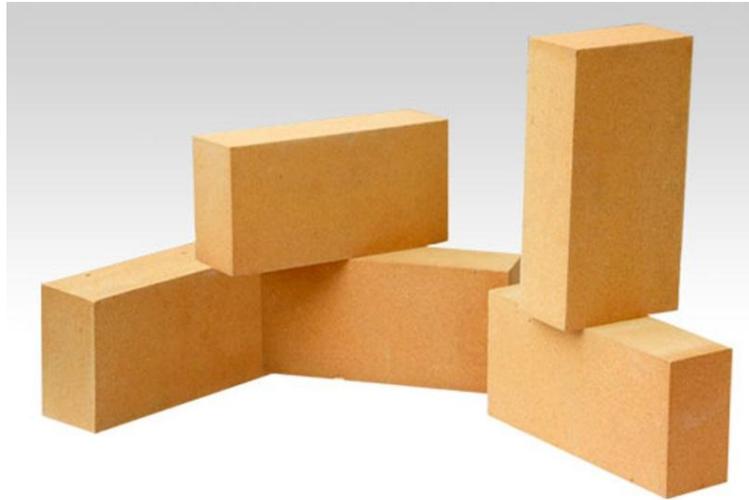


Figura 6 Ladrillos refractarios AZS

#### 1.3.5.1.1. Fases en refractarios AZS

Los refractarios AZS están constituidos por cristales de baddeleyita ( $ZrO_2$ ) y corindón ( $Al_2O_3$ ) enlazados a una fase vítrea para restringir esfuerzos internos generados por el polimorfismo de la  $ZrO_2$ . El óxido de zirconio le da al producto una excelente resistencia a la corrosión por vidrio fundido.

#### 1.4. Vidrio

El vidrio fue ampliamente utilizado en el pasado en sus formas naturales, tales como la obsidiana, el vidrio comenzó a ser fabricado por el hombre hace más de 9000 años. Se sabe que el primero fue desarrollado en el medio oriente alrededor de 7000 a.C., y que en el año 1500 a.C. fueron fabricadas las primeras botellas de vidrio en Egipto<sup>25</sup>.



Figura 7 Molde para botellas de vidrio

La definición de este material ha tomado diferentes caminos pero nosotros nos enfocaremos en la propuesta por la American Society for testing and materials que lo define como: Material inorgánico que se ha enfriado a una condición rígida sin cristalizar, compuesto de  $\text{SiO}_2$ . En la figura 7 se muestra un molde para botellas de vidrio, una técnica ampliamente usada.

#### 1.4.1. Materias primas del vidrio

Las materias primas utilizadas para la producción de vidrio tienen una composición química constante, granulación óptima, porcentaje mínimo de humedad. Las materias primas son de arena de sílice, sodio, calcita, dolomita y feldespatos.

Los vidrios están compuestos por diversos elementos que cumplen con alguna tarea en específica, por mencionar 2 de los más importantes:

Vitrificantes: en su mayoría sílice, cerca del 60% del vidrio, se obtiene de arena sílica cuyo contenido de sílice debe ser mayor al 98.5% y un tamaño de grano de 0.8mm, las fases que presenta suelen ser cuarzo, cristobalita y tridimita.

Fundentes: compuestos inorgánicos generalmente óxidos que crean un desequilibrio en los enlaces de la sílice provocando la ruptura de varios enlaces y reduciendo el punto de fusión del vidrio<sup>26</sup>.

#### 1.4.2. Tipos de vidrio

El vidrio sódico cálcico es el más común (90% del vidrio fabricado) y el tipo de vidrio más barato, por lo general contiene 60-75% sílice, 12-18% óxido de sodio y 5-12% cal, tiene baja resistencia a altas temperaturas y cambios bruscos de temperatura y una resistencia a químicos corrosivos aceptable.

El vidrio de borosilicato (pyrex) tiene una alta resistencia a los cambios de temperatura y a la corrosión química por lo que es utilizado en tuberías, focos, cristales fotocromáticos, faros, utensilios de laboratorio, así como en utensilios de cocina<sup>27</sup>.

Vidrio de sílice fundida es dióxido de silicio puro en estado no cristalino y es muy difícil de fabricar, por lo que es el más caro de todos los vidrios, puede soportar temperaturas de operación de hasta 1200 ° C durante períodos cortos.

#### 1.4.3. Proceso de producción de vidrio

El proceso de producción del vidrio consta en mezclar sus materias primas que son sílice y caliza e introducirlos en un horno donde se someten a una temperatura superior a los 1400 °C, en el cual los enlaces de oxígeno y silicio son rotos debido a un desequilibrio causado por iones de Ca y Na, estos son liberados por la caliza usada como fundente, después de ser perfectamente homogenizada la mezcla pasa a ser conformados en el producto final, como botellas mediante la técnica de soplado o vidrio plano mediante flotación en una bañera de estaño, una vez obtenida la forma de producto pasa al recocido que consiste en mantener el producto caliente a 500 °C en

un enfriamiento lento para evitar grietas e imperfecciones en el producto final<sup>28</sup>.

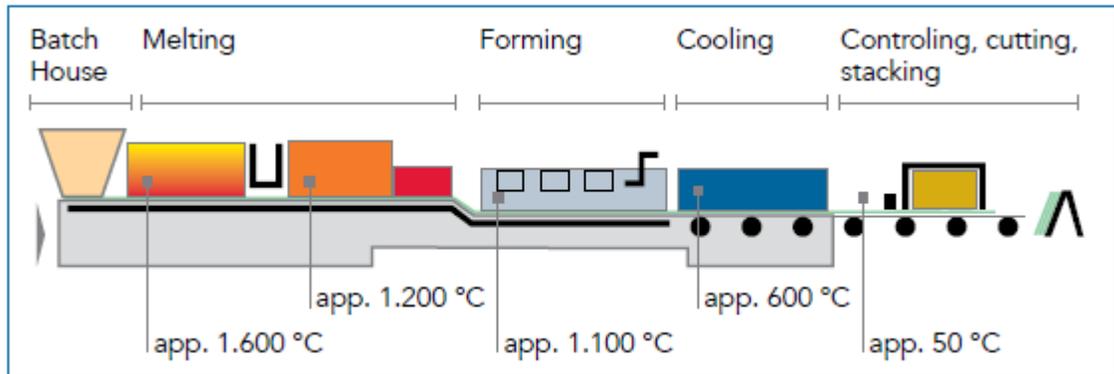


Figura 8 Proceso de producción de vidrio

#### 1.4.4. Hornos de fusión de vidrio

Los hornos de fusión empleados en la industria del vidrio más utilizados son hornos de fusión de llamas o regeneradores que recirculan el aire caliente que sale de la bóveda para aumentar la temperatura de la llama; cuentan con una superficie de 1100 m<sup>2</sup> y 8000 t de refractario. Los hornos pueden ser continuos o discontinuos tipo batch.

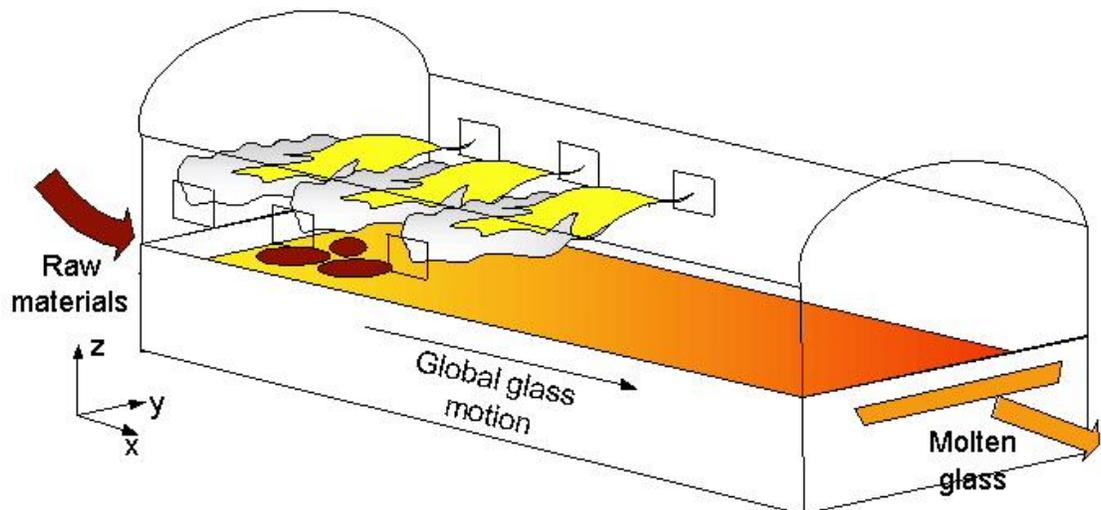


Figura 9 Hornos de fusión de vidrio

La formulación se introduce continuamente (para el vidrio estándar: 70% de sílice, 14% de carbonato de sodio y 10% de caliza), que es humedecido para evitar la liberación de polvo durante el transporte de los silos hacia el horno. Debido al aire contenido en la mezcla, los paquetes flotan sobre la superficie del baño y se calientan por una llama encima del polvo y el baño de vidrio fundido por debajo. La alta temperatura comienza diferentes reacciones que finalmente se convierten en una mezcla fundida (“vidrio fundido”) capaz de vitrificar durante su enfriamiento en la salida del horno.

#### 1.4.5. Ataque corrosivo por álcalis sobre el recubrimiento en hornos de vidrio

La interacción vidrio fundido y refractarios en la industria de los tanques de fusión de vidrio tiene un gran impacto en la calidad del vidrio. Debido a la interacción del vidrio fundido con los materiales refractarios se generan diferentes tipos de defectos como piedras, nudos, líneas y burbujas. Se estima que, dependiendo del producto específico y la calidad del vidrio requerida, hasta 10% de la producción industrial de vidrio en los hornos de funcionamiento continuo es rechazada debido a estos tipos de defectos<sup>29</sup>.



Figura 10 Incrustación de zirconio en el vidrio como contaminante

#### 1.4.5.1. Desgaste en recubrimiento de hornos

El desgaste en el recubrimiento de las paredes de los hornos de fusión de vidrio viene de la reacción corrosiva de los álcalis que actúan como fundentes y, a pesar del contenido de zirconia que incrementa su capacidad de resistir la corrosión, debilitan los enlaces de oxígeno de la sílice de la misma manera que actúan sobre el vidrio atacando el material refractario degradándolo y despojándolo de algunas partículas, las cuales se embeben en el vidrio contaminando el producto reduciendo su calidad estética y debilitando su resistencia mecánica.



Figura 11 Refractario corroído

## 1.5. Nanotecnología

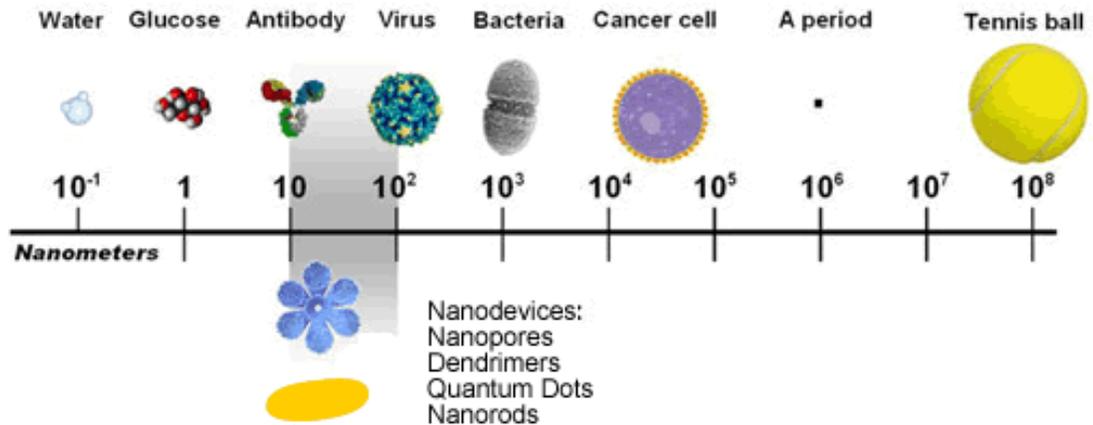


Figura 12 Comparación de dimensiones

La nanotecnología trata con pequeñas estructuras o materiales de pequeño tamaño. La dimensión típica se extiende de subnanómetros a algunos cientos de nanómetros. Un nanómetro (nm) es una milmillonésima parte de un metro, o  $10^{-9}$  m.

Materiales en la escala micrométrica exhiben propiedades físicas similares que en escala macrométrica; aunque, materiales en la escala nanométrica pueden presentar propiedades físicas distintivamente diferentes a escalas macrométricas. Los materiales en este rango de tamaño exhiben algunas propiedades específicas notables; una transición de átomos o moléculas a una escala mayor toma lugar en este rango de tamaño<sup>30</sup>. Por ejemplo, los cristales en la escala nanométrica tienen un punto de fusión bajo (la diferencia puede ser tan grande como  $1000^{\circ}\text{C}$ ), ya que el número de átomos o iones de la superficie se convierte en una fracción significativa del número total de átomos o iones y la energía superficial juega un papel significativo en la estabilidad térmica; se tienen dos enfoques para la síntesis de nanomateriales y fabricación de nanoestructuras: top-

down (desgaste o molienda) y bottom-up (formación de moléculas controladas algún agente y auto ensambladas).

#### 1.5.1. Aplicaciones de la nanotecnología

La nanotecnología ofrece una muy amplia gama de potenciales aplicaciones en la fabricación de circuitos microelectrónicos, sensores, dispositivos piezoeléctricos, celdas de combustible, recubrimientos para la pasivación de superficies contra la corrosión, y como catalizadores tanto como nuevos materiales. Las aplicaciones de nanoestructuras y nanomateriales se basan en (i) las propiedades físicas peculiares de materiales nanométricos, por ejemplo. nanopartículas de oro utilizado como colorante inorgánico para introducir colores en el vidrio y como catalizador de baja temperatura, (ii) la gran superficie, tales como óxido de titanio mesoporoso para las celdas fotoelectroquímicas y nanopartículas de diversos sensores.

#### 1.5.2. Nanotecnología en materiales refractarios

Los refractarios basados en materiales nanoestructurados son productos tecnológicos emergentes en diversas aplicaciones de la industria del acero y el cemento. Los beneficios engloban mejoras en las propiedades mecánicas, resistencia al abrasión, resistencia a la corrosión, resistencia térmica, estabilidad dimensional y, en algunos casos, un procesamiento más rápido. Los materiales nanoestructurados tienen una actividad de sinterización muy alta. Esto se produce porque una gran parte de los átomos están en la superficie de la partícula, estas características convierten los materiales nanoestructurados en un buen “Aditivo” de sinterización, disminuyendo la temperatura de cocción de refractarios<sup>31</sup>.

## CAPITULO II

### ANTECEDENTES

En el proyecto de tesis de Van Dijk <sup>32</sup> de 1994 se detallan los defectos originados por la interacción de vidrio fundido con refractarios AZS originando defectos durante la fabricación de diversos productos de vidrio, tales como las burbujas, las partículas y los “knots”.

- Burbujas son inclusiones gaseosas en el vidrio.
- Partículas son las inclusiones de material sin fundir o recristalizado en el vidrio.
- Knots son partículas vítreas de una composición química diferente en comparación con el vidrio con un índice de refracción diferente, lo

que provoca que una partícula puede estar compuesta de cristales de zirconia, nefelina y leucita.

Existe un gran número de posibles fuentes de defectos del vidrio, en cuanto a las partículas las siguientes son las más comunes:

- Contaminación de las materias primas.
- Contaminación de vidrio reciclado

Para las burbujas de las siguientes fuentes son comunes:

- La fusión primaria de materia prima.
- Proceso de afinado incompleta.
- Reacciones de la masa fundida con materiales refractarios y metales.
- Partes móviles (por ejemplo, agitadores, émbolo, tubo o globo) en el alimentador.
- Burbujas, procedente de partículas orgánicas.

Hong Li <sup>33</sup> compara la corrosión sobre refractarios AZS de 2 tipos de vidrio  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  y  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , resaltando que el óxido de calcio es más corrosivo en los refractarios AZS confirmando la formación de 2 fases mediante la reacción de dicho álcali y el refractario.

En la figuras 13 y 14 se presenta la difracción de rayos X de las muestras antes y después de haber sido atacada por CAS. La Figura 13 muestra que las fases presentes en el ladrillo AZS antes de la corrosión son corindón, badeleyita y mullita, mientras que la Figura 14 correspondiente a la zona atacada del ladrillo están presentes las fases anortita, gehlenita y fase vítrea.

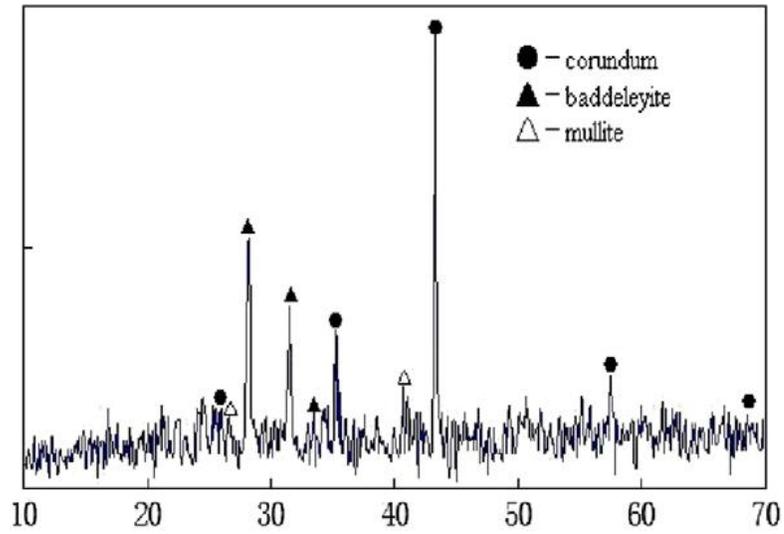


Figura 13 Antes de la corrosión

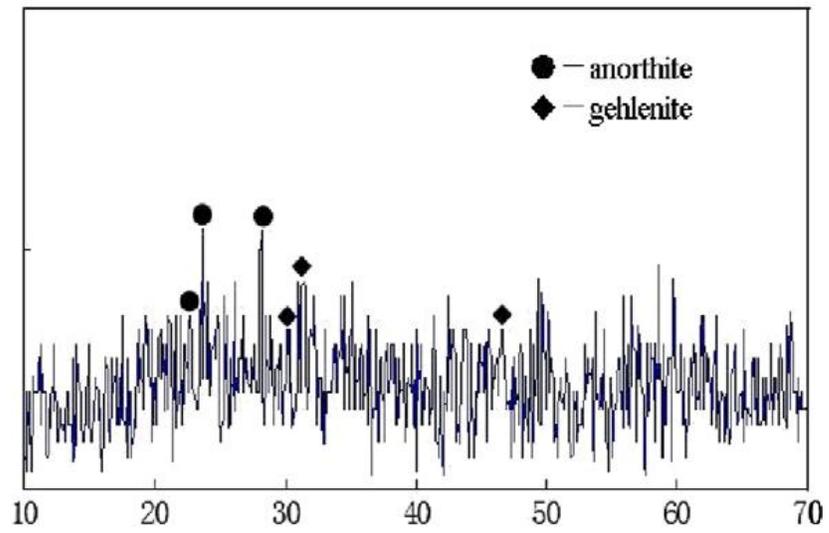


Figura 14 Después de la corrosión

A. M. Guzmán <sup>34</sup> y colaboradores desarrollaron una nueva formulación de refractarios AZS con diferentes cantidades de  $ZrO_2$  con el propósito de incrementar las características, propiedades y las condiciones de trabajo en los hornos de fusión de vidrio y, al mismo tiempo, reducir los costos de este tipo de refractarios.

La diferencia entre las materias primas es su tamaño de partícula, la arena de sílica presenta un tamaño de partícula aproximado de 150 micras, mientras que la sílica fume está por debajo de las 45 micras, también se detecta la presencia de zircón y mullita, las cuales son fases altamente refractarias y que pueden proporcionar excelentes propiedades para el producto final.

Concluyendo que el tamaño de partícula de los componentes de las materias primas contribuye a la formación de fases y puede ayudar a obtener una matriz refractaria.

La investigación de F. Davila <sup>35</sup> está enfocada a encontrar una formulación óptima para los refractarios AZS/43-20-37, modificando tanto parámetros de la materia prima como del proceso, tales como la composición, el grado de compactación, la temperatura y el tiempo de reacción. Las formulaciones fueron evaluadas de acuerdo al deterioro que mostró el producto en contacto con vidrio fundido, determinando la importancia que tiene el factor de tamaño de partícula (homogeneidad) entre las materias primas para la formación de fases.

El mecanismo de ataque por el vidrio fundido es la disolución de la fase alúmina-sílice (Figura 15) con la formación de una nueva fase vítrea con la formación de una red de dendritas a partir de la zirconia que ayuda a detener dicho ataque.

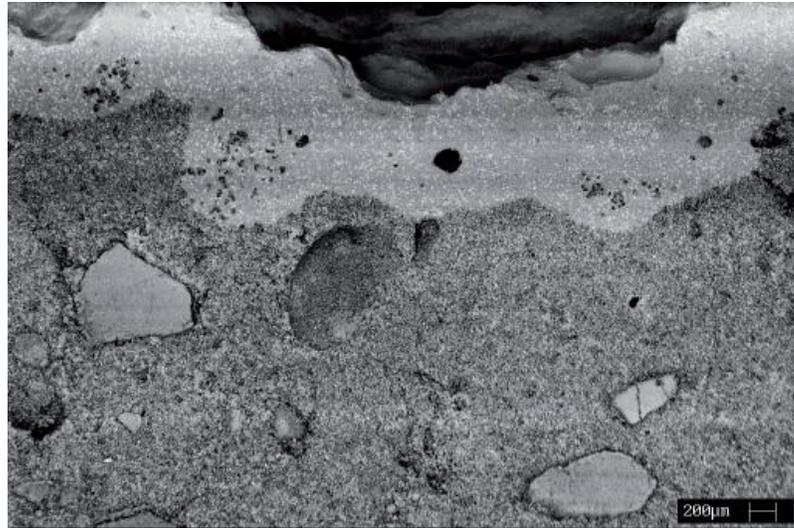


Figura 15 Pastilla sinterizada después de realizar la prueba

Esta publicación de N. Dieter <sup>36</sup> hecha en el 2006 en Alemania por un Centro Desarrollador de Materiales en Alemania hace la caracterización de las propiedades de la Alúmina endurecida con Zirconia, tomando como materia prima la mezcla normal luego una mezcla a escala micrométrica y, por último una a escala nanométrica. Se preparó una mezcla con la materia prima normal, luego se tomó una muestra con partículas promedio de  $0.4 \mu\text{m}$  y, por último se preparó una mezcla con nanopartículas de  $12 \text{ nm}$ .

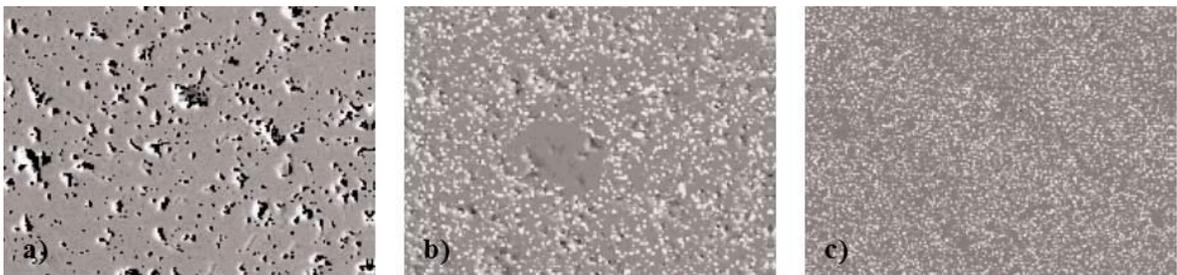


Figura 16 a) Muestra sin dopar b) Muestra con micropartículas c) Muestra con nanopartículas

Esta investigación da soporte a investigaciones anteriores, que indican que el implementar partículas menores a  $< 1 \mu\text{m}$  incrementa las propiedades mecánicas, se encontró que a diferencia de la mezcla a escala micrométrica una pequeña porción de nano zirconia es necesaria para incrementar las propiedades mecánicas y es evidente en el decremento de porosidad que se muestra en la figura 16.

## CAPITULO III

# EXPERIMENTACIÓN

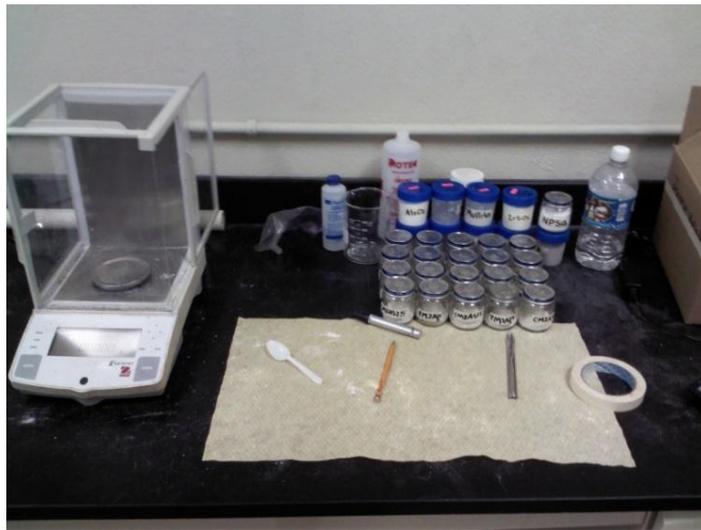


Figura 17 Preparación de muestras

La experimentación se llevó a cabo bajo condiciones de laboratorio y material adecuado para la tarea a realizar.

Se fabricaron 40 muestras de refractario AZS producido a base de zircón, mullita, bauxita, alúmina, sílice, nanopartículas de zirconia y nanopartículas de sílice, tomando en cuenta la formulación optimizada de Dávila del toro<sup>9</sup> AZS mencionada anteriormente.

Se prenombraron 2 mezclas principales BZS y MZA, siglas derivadas de su composición

BZSZ: Bauxita, Zircón, Sílice y nanopartículas de Zirconia

MZAS: Mullita, Zircón, Alumina y nanopartículas de Silice

A estas 2 composiciones se les agregaron diferentes concentraciones de nanopartículas de zirconia, 0.25, 0.75, 1.5, 3 % en peso con respecto al óxido de zirconio en las muestras BZSZ, y nanopartículas de sílice con respecto al óxido de silicio en las muestras MZAS, ver tabla 2 y tabla 3

Tabla 2 Formulación de muestras MZA

Composiciones en muestras MZAS				
Materia	% en peso			
	MZAS25	MZAS75	MZAS1.5	MZAS3
Mullita	53.45	52.31	50.59	47.16
Zircón	34.28	34.28	34.28	34.28
Alúmina	14.7	15.32	16.24	18.08
NP SiO <sub>2</sub>	0.25	0.75	1.5	3

Tabla 3 Formulación de muestras BZS

Composiciones en muestras BZSZ				
Materia	% en peso			
	BZSZ25	BZSZ75	BZSZ1.5	BZSZS3
Bauxita	48.4	48.4	48.4	48.4
Zircón	33.85	33	31.73	29.19
Sílice	21.75	22.1	22.62	23.66
NP ZrO <sub>2</sub>	0.25	0.75	1.5	3

Se fabricaron 2 pastillas de cada muestra con medidas de 1 pulgada de diámetro por 1 cm de alto aproximadamente, para realizar la caracterización mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos-X (DRX), así como para realizar una prueba de desempeño frente a un ataque por vidrio fundido de acuerdo con la

norma ASTM C621 – 09 y evaluar por microscopia electrónica de barrido.

### 3.1. Dispersión de nanopartículas

El método de dispersión de las nanopartículas se determinó mediante un experimento de precipitación de diferentes concentraciones de nanopartículas en isopropanol.

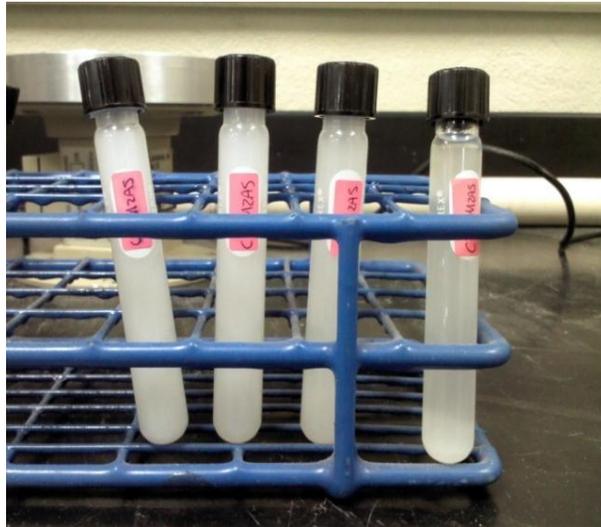


Figura 18 Prueba de dispersión

Se monitoreó la precipitación de las nanopartículas por 10 días para determinar la calidad de la dispersión en dicha sustancia.

### 3.2. Mezclado

Se mezclaron los componentes de cada formulación previamente a la adición de nanopartículas, se dispersó el porcentaje de nanopartículas indicado para cada formulación en 20 ml de isopropanol mediante ultra sonido por 10 minutos después fueron agregadas, mezcladas durante un minuto y puestos a secar durante 2 días.

### 3.3. Prensado



Figura 19 Prensa hidráulica

El prensado de las muestras se llevó a cabo en una prensa hidráulica a 193 MPa sosteniendo esta presión por 2 minutos y desmontando lentamente; En la figura 20 se muestran algunas de las muestras obtenidas.

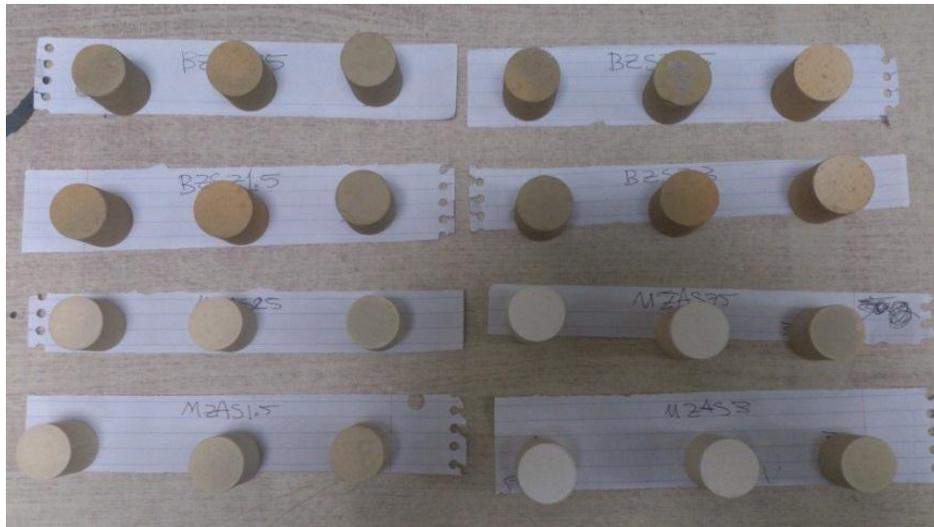


Figura 20 Muestras obtenidas

### 3.4. Sinterizado

El proceso de sinterización se llevó a cabo dentro de un horno eléctrico, a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min hasta alcanzar 1600 °C y sosteniendo esta temperatura durante 5 horas con enfriamiento lento dentro el horno, la gráfica del proceso se muestra en la figura 21



Figura 21 Grafica de sintonización

### 3.5. Preparación de muestras para ataque químico

Las muestras después de sinterizadas fueron evaluadas con una prueba de desempeño simulando un ataque corrosivo por vidrio fundido en concordancia con la norma ASTM C621-09, la cual consistió en colocar 0.5 gr de vidrio sódico-cálcico sobre la muestra, calentarla en el horno con una velocidad de 10°C/min hasta alcanzar una temperatura de 1450°C y sosteniendo dicha temperatura por 4 horas, seguido de un enfriamiento lento dentro del horno. Ver figura 21

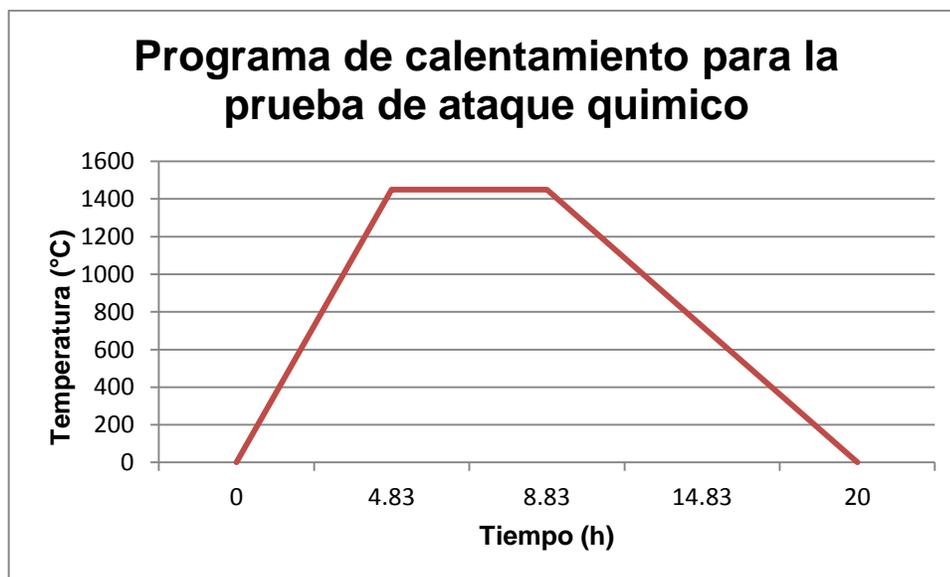


Figura 22 Grafica de calentamiento para la prueba de ataque químico

### 3.6. Preparación de muestras para microscopia

La evaluación de las muestras sinterizadas y atacadas por MEB se llevó a cabo en muestras preparadas petrográficamente, lo cual consiste en el montaje en frío de una parte de la muestra en una resina epóxica, desbaste con lijas de carburo de silicio de 80, 120, 320, 500, 800 y 1200 y finalmente un desbaste o pulido fino con ayuda de un paño y pasta de diamante de 0.5 micras

Para lograr ser observadas en el microscopio electrónico de barrido fueron recubiertas por grafito.

## **CAPITULO IV**

### **RESULTADOS**

Después de elaboradas todas las formulaciones para cada una de las muestras y realizadas las pruebas pertinentes, se compilaron los datos mostrándolos en una serie de gráficas para una evaluación más exhaustiva y detallada, a continuación se muestran los resultados, así como su análisis.

Los resultados visibles de las muestras fueron un cambio de color debido a la desgasificación pasando de un color oscuro a aclararse algunos tonos.

En la tabla 4 y 5 se presentan las dimensiones de las muestras obtenidas

Tabla 4 Dimensiones de pastillas fabricadas

<b>Muestra</b>	<b>h (cm)</b>	<b>d (cm)</b>	<b>w (g)</b>
PBZSZ25	1.58	2.55	20.84
PBZSZ25X	1.59	2.56	20.9
PBZSZ75	1.65	2.50	22.00
PBZSZ75X	1.49	2.56	20.13
PBZSZ1.5	1.56	2.53	21.02
PBZSZ1.5X	1.58	2.53	20.94
PBZSZ3	1.53	2.54	20.30
PBZSZ3X	1.47	2.53	19.64
PMZAS25	1.47	2.38	19.81
PMZAS25X	1.56	2.37	20.35
PMZAS75	1.34	2.45	17.84
PMZAS75X	1.55	2.42	20.23
PMZAS1.5	1.58	2.41	20.6
PMZAS1.5X	1.45	2.39	19.22
PMZAS3	1.41	2.41	18.49
PMZAS3X	1.52	2.42	19.91

Tabla 5 Dimensiones de cilindros fabricados

<b>Muestra</b>	<b>h (cm)</b>	<b>d (cm)</b>	<b>w (g)</b>
1CBZSZ25	3.18	2.48	41.97
2CBZSZ25	3.03	2.51	40.38
3CBZSZ25	3.18	2.52	42.25
1CBZSZ75	3.08	2.53	41.82
2CBZSZ75	3.35	2.61	42.35
3CBZSZ75	3.08	2.54	41.32
1CBZSZ1.5	3.20	2.52	41.90
2CBZSZ1.5	3.10	2.58	41.89
3CBZSZ1.5	3.12	2.54	41.56
1CBZSZ3	3.40	2.60	42.45
2CBZSZ3	3.19	2.53	41.78
3CBZSZ3	3.10	2.54	41.73
1MZAS25	2.79	2.35	34.55
2MZAS25	2.67	2.36	34.99
3MZAS25	2.93	2.36	39.56
1CMZAS75	3.39	2.49	41.84
2CMZAS75	3.31	2.47	41.62
3CMZAS75	2.88	2.40	39.08
1MZAS1.5	2.96	2.37	39.68
2MZAS1.5	3.07	2.35	40.51
3MZAS1.5	2.83	2.37	37.40
1CMZAS3	3.48	2.49	43.53
2CMZAS3	3.09	2.47	39.30
3CMZAS3	2.75	2.38	36.59

#### 4.1. Análisis químico y visual de la materia prima

La materia prima usada en este proyecto fue provista por empresas locales, en el caso de las nanopartículas adquiridas en el mercado comercial internacional, tanto su análisis químico con su aspecto físico se presentan en la tabla 6

Tabla 6 Análisis químico de materias primas

<b>Composición de materias primas</b>					
	Alúmina	Sílice	Zirconia	Otros	Características
Bauxita	88.83	5.08	-	5.99	Polvo gris de tamaño de malla 325, de una sensación seca al tacto
Zircón	-	39.69	58.34	1.97	Polvo blanco con tonos grises de malla 325 consistencia seca
Mullita	53.2	43.3		3.5	Polvo color beige de tamaño de malla 325
Alúmina	99	-	-	1	Polvo blanco con una granulometría de malla 325, con tendencia a aglomerarse de consistencia húmeda
Sílice	-	97	-	3	Polvo blanco de tamaño de malla 325 propenso a aglomerarse
Zirconia	-	-	99	1	Polvo de tonalidad verde de tamaño de malla 325, de una sensación seca al tacto
ZrO <sub>2</sub> NP	-	-	99	1	Polvo blanco de tamaño de partícula 20 nm muy electrostático.
SiO <sub>2</sub> NP	-	99	-	1	Polvo blanco de tamaño de partícula 20 nm, muy electrostático

La composición del vidrio sódico-cálcico utilizado en la prueba de ataque químico se presenta en la Tabla 7.

Tabla 7 Análisis químico de vidrio sódico-cálcico

Vidrio Sódico-Cálcico						
SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Características
%	%	%	%	%	%	Polvo blanco de tamaño de malla 325
71.16	7.8	0.16	7.14	0.92	0.226	

4.2. Resultados de porosidad y densidad

Algunas de las propiedades físicas documentadas sobre las muestras elaboradas son los cambios y diferencias en la porosidad y la densidad que obtienen dichas en relación al porcentaje de nanopartículas agregado a la mezcla.

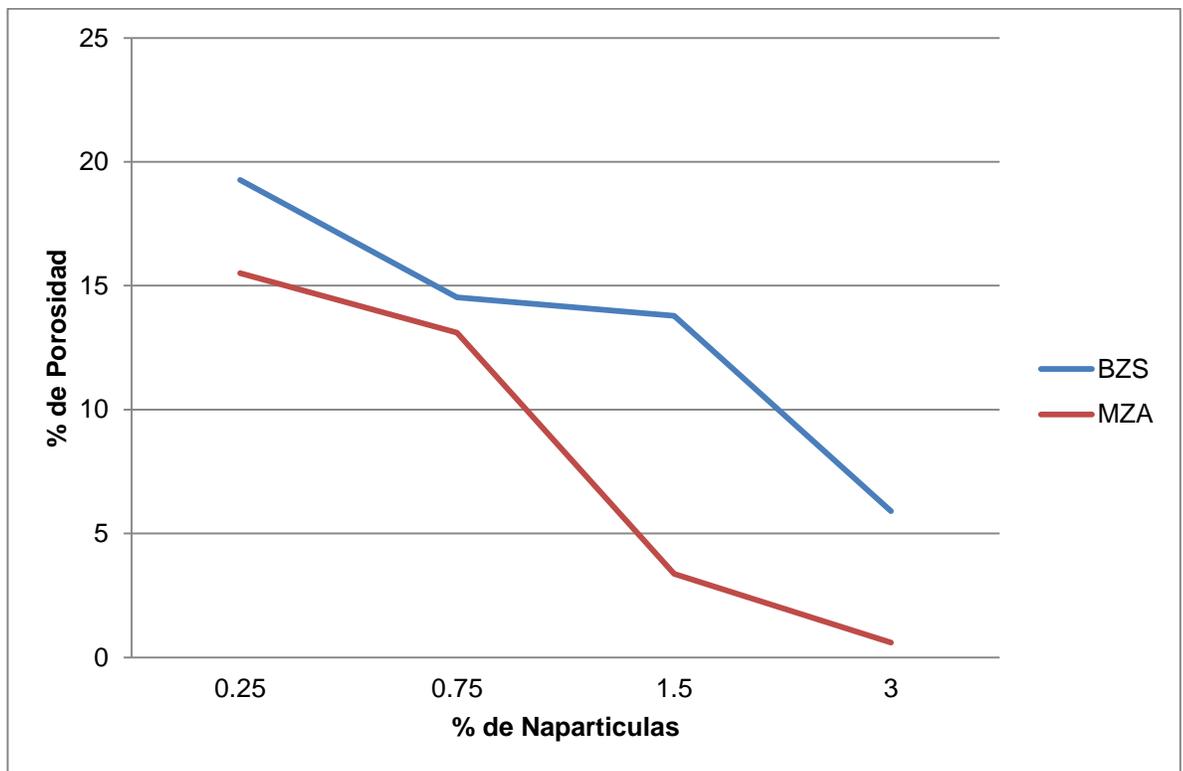


Figura 23 Resultados de porosidad

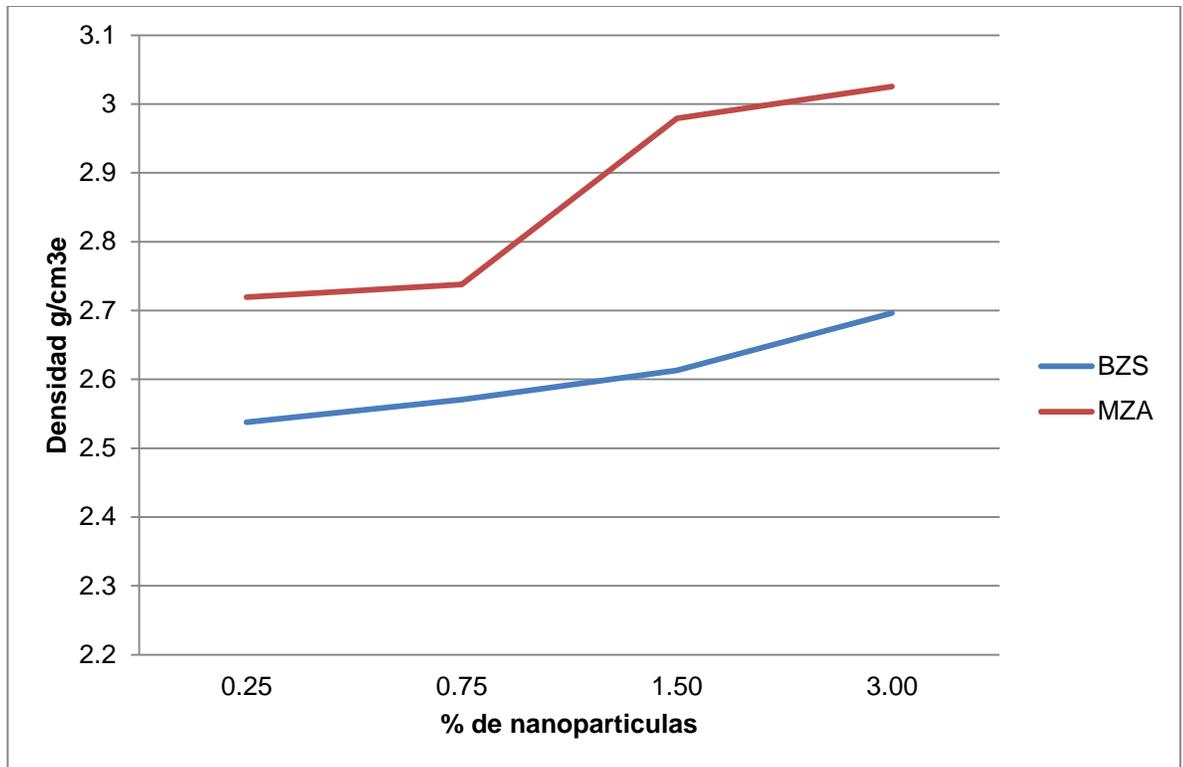


Figura 24 Resultados de densidad

Los resultados se mostraron variables de una mezcla a otra pero con tendencias positivas disminuyendo gradualmente las porosidades y densificando el material.

En promedio las muestras perdieron un 10% de su peso después del proceso de cocción debido a la desgasificación y descomposición de ciertos agentes presentes en la mezcla y su volumen fue en decremento un 10%.

La densidad de las muestras aumenta al incrementar la concentración de nanopartículas y, en consecuencia la porosidad disminuye (ver figuras 23 y 24), lo cual puede deberse a la nucleación de las nanopartículas ocupando ciertos huecos.

### 4.3. Difracción de rayos X

Los resultados de difracción obtenidos mostraron un crecimiento variado de fases refractarias en los 2 tipos de muestras, fases como zircón y mullita fueron encontradas en diferentes intensidades en todas las combinaciones de muestras y las intensidades de estas fueron cambiando según la mezcla de materias primas. Los cambios de estas afectaron la capacidad de resistecnia del material y su estabilidad química.

#### 4.3.1. Difractograma de las muestras BZSZ

En el difractograma mostrado en la figura 25 se puede observar que las fases presentes en muestras sinterizadas son Mullita identificada por reflexiones hkl características en los ángulos  $2\theta$  de 26.2, 26 y 16.5 en orden descendiente de intensidades, zircón (en los ángulos  $2\theta$  de 26.98, 35.6 y 53.4), así como zirconia como baddeleyita (ángulos  $2\theta$  de 28, 31.5 y 50)

El análisis comparativo de las muestras con los diferentes porcentajes de nanopartículas de zirconia señala que se obtuvo un equilibrio de fases en la muestra BZSZ1.5.

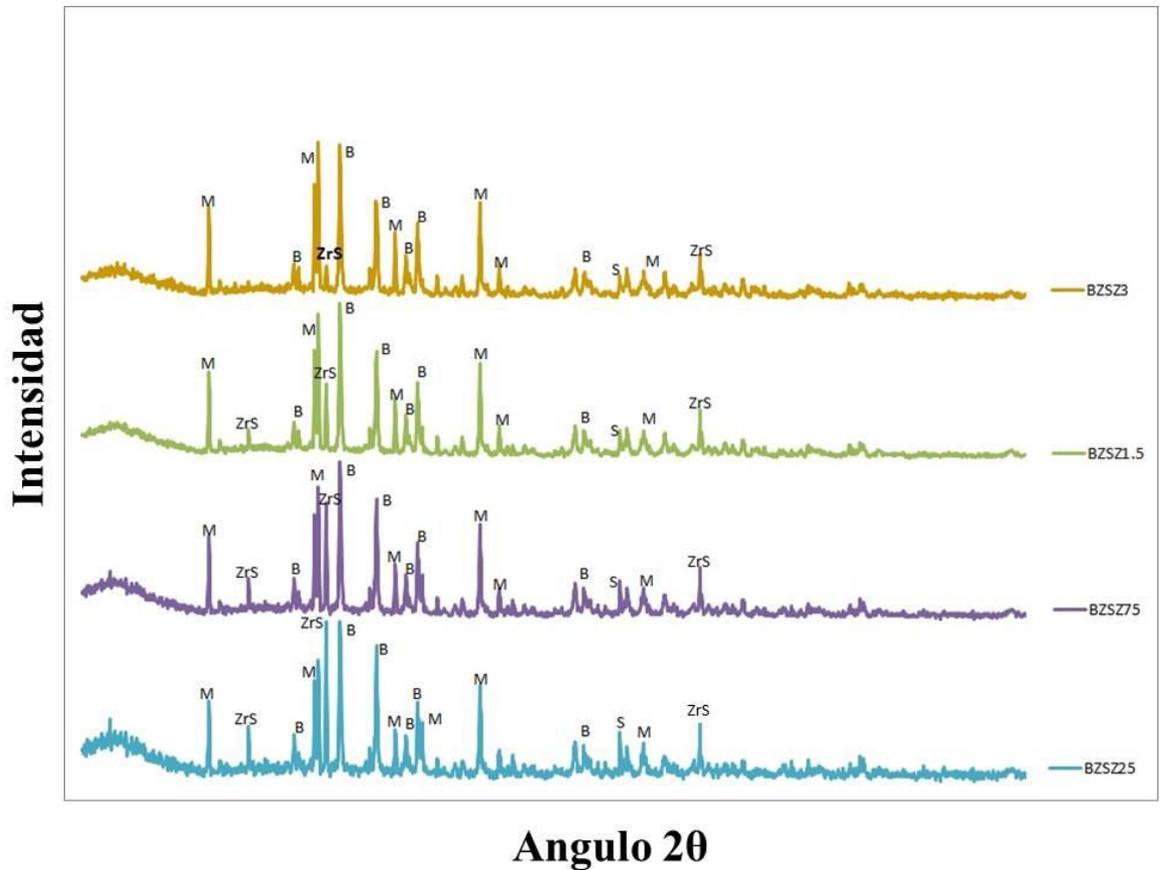


Figura 25 Difracción de muestras tipo BZSZ

#### 4.3.2. Difractograma de las muestras MZAS

Los resultados de difracción de las mezclas con nanopartículas de sílice, se reveló un incremento en mullita debido a la nucleación de sílice y alúmina libre, la fase zircón se mantuvo predominante en todas las mezclas de este tipo lo cual se ve reflejado en las pruebas de corrosión

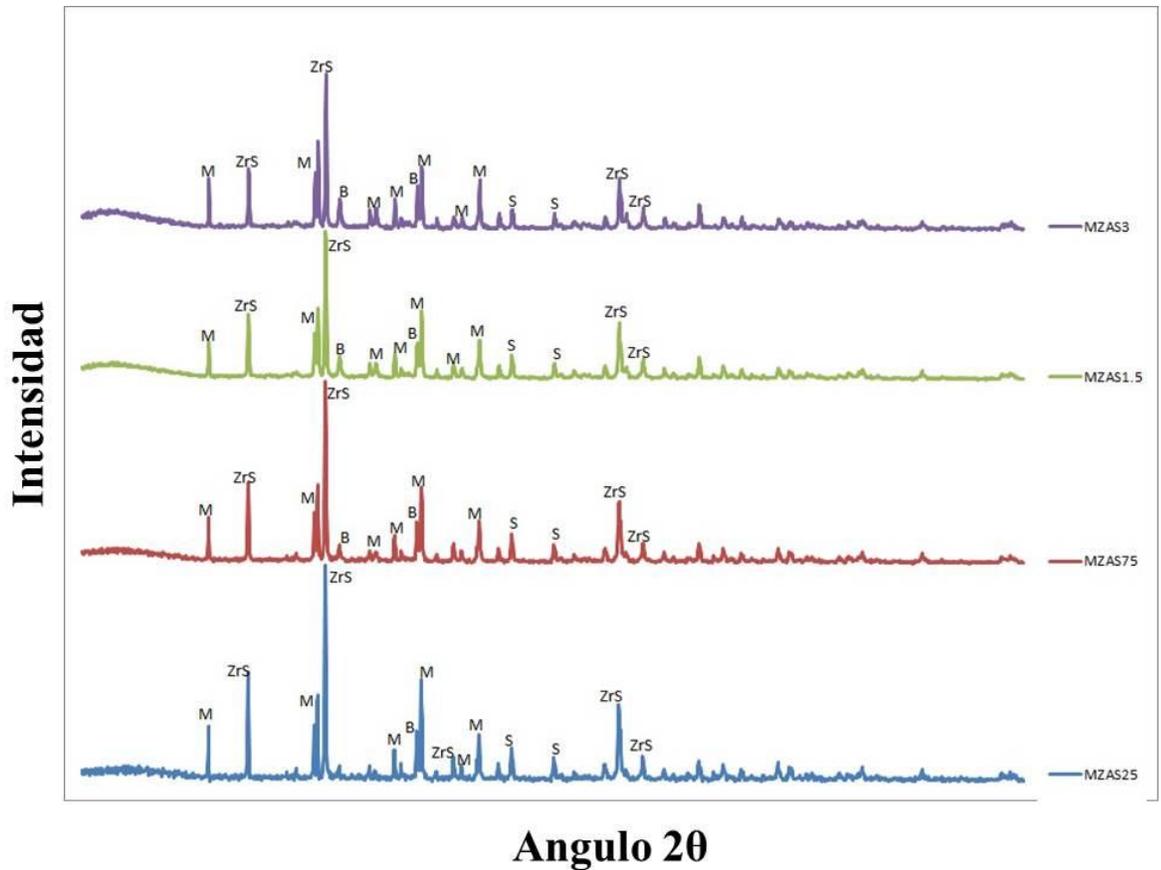


Figura 26 Difracción de muestras tipo MZAS

#### 4.4. Resistencia mecánica

En resistencia mecánica las muestras en general mostraron una tendencia a incrementarse conforme a la cantidad de nanopartículas añadidas a la mezcla, las muestras de MZAS se posicionaron en niveles superiores a las muestras BZSZ salvo a los especímenes de MZAS con 0.75% de nanopartículas que bajo su resistencia, lo cual puede ser atribuido a un desequilibrio de fases y la falta de mullita en la estructura.

4.4.1. Prueba de ultima carga

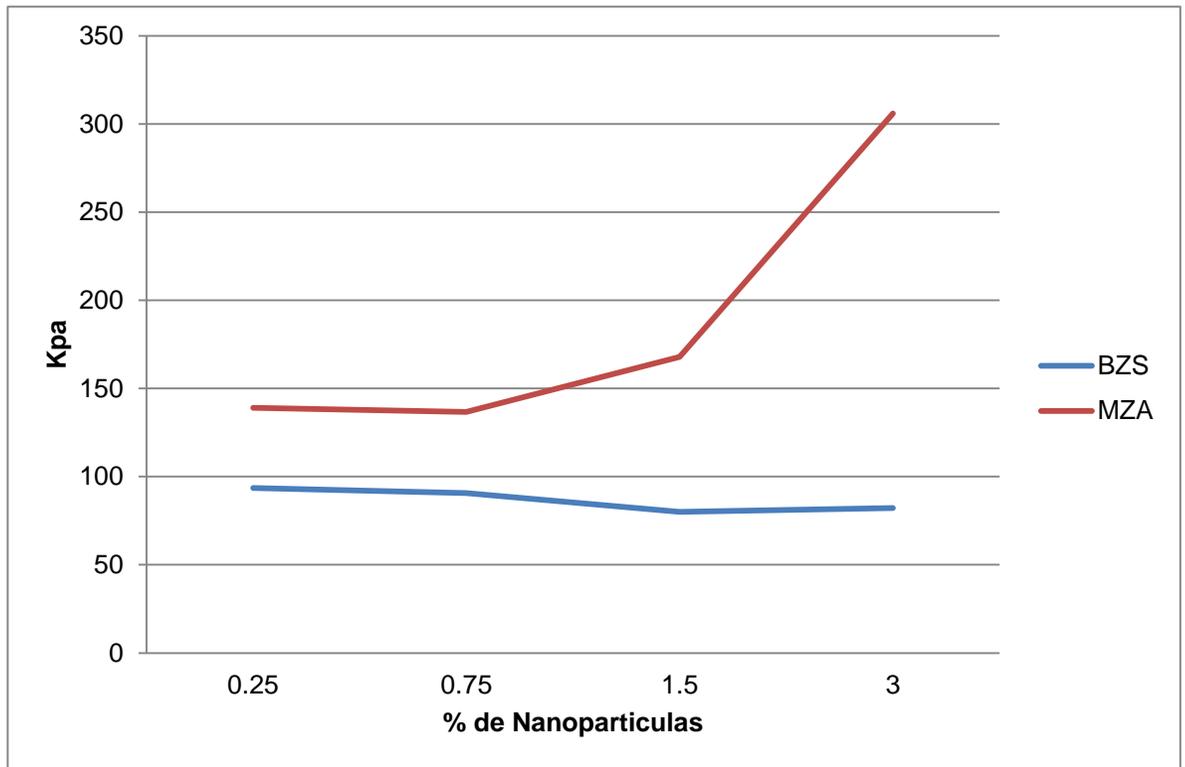


Figura 27 Grafica de última carga

4.5. Microscopia electrónica de barrido (Sinterization )

La microscopia electrónica de barrido se llevó a cabo mediante dos técnicas, electrones secundarios y electrones retro-dispersados se emplearon de diferente forma para la inspección de las muestras observando la distribución de fases y topografía.

En general se encontró una buena distribución de fases en todas las muestras con diferentes tamaños de grano.

#### 4.5.1. Imágenes de la muestra BZSZ25

En la figura 28 que corresponde a la muestra BZS con 0.25% en peso de nanopartículas de zirconia se puede observar una microestructura homogénea presentada a diferentes ampliaciones 100x, 200x, 1000x, 4000x, las partículas blancas corresponden a Zircón, las grises a la fase mullita y la matriz oscura de silice

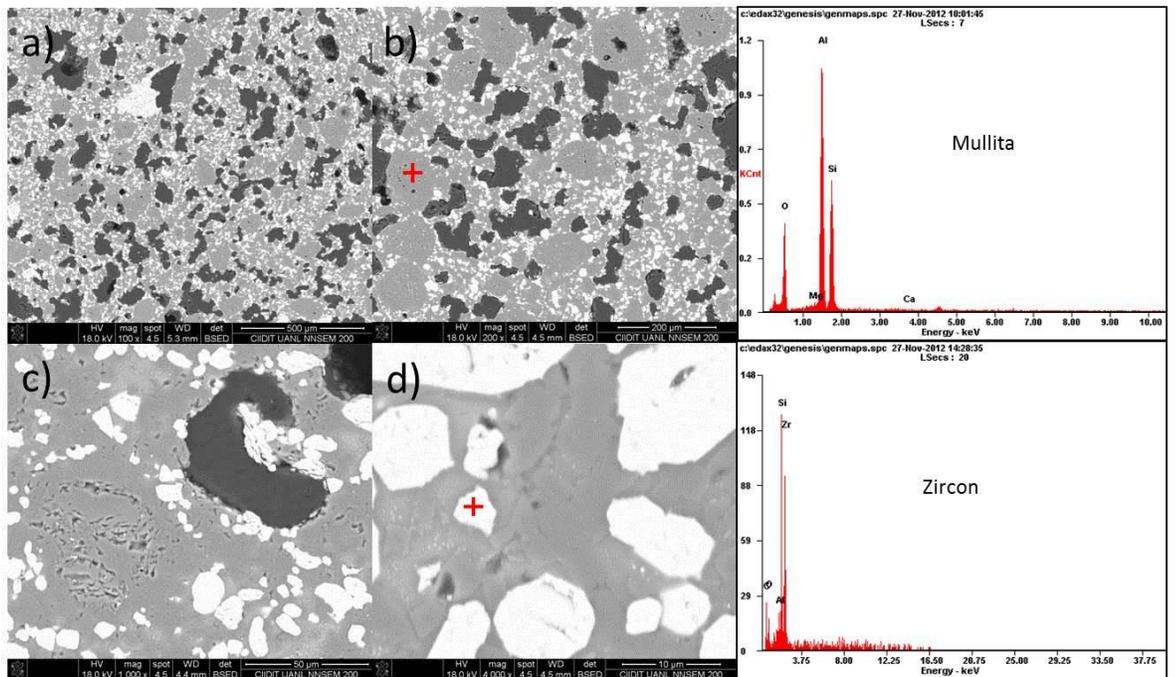


Figura 28 Imágenes de la muestra BZSZ25

#### 4.5.2. Imágenes de la muestra BZSZ75

En la figura 29 que corresponde a la muestra BZS con 0.75% en peso de nanopartículas de zirconia se puede observar una microestructura homogénea presentada a diferentes ampliaciones 100x, 500x, 500x, 2000x, se puede observar diferencia de una formación mas fina y distribución de fases sobre la muestra respecto a la otra muestra.

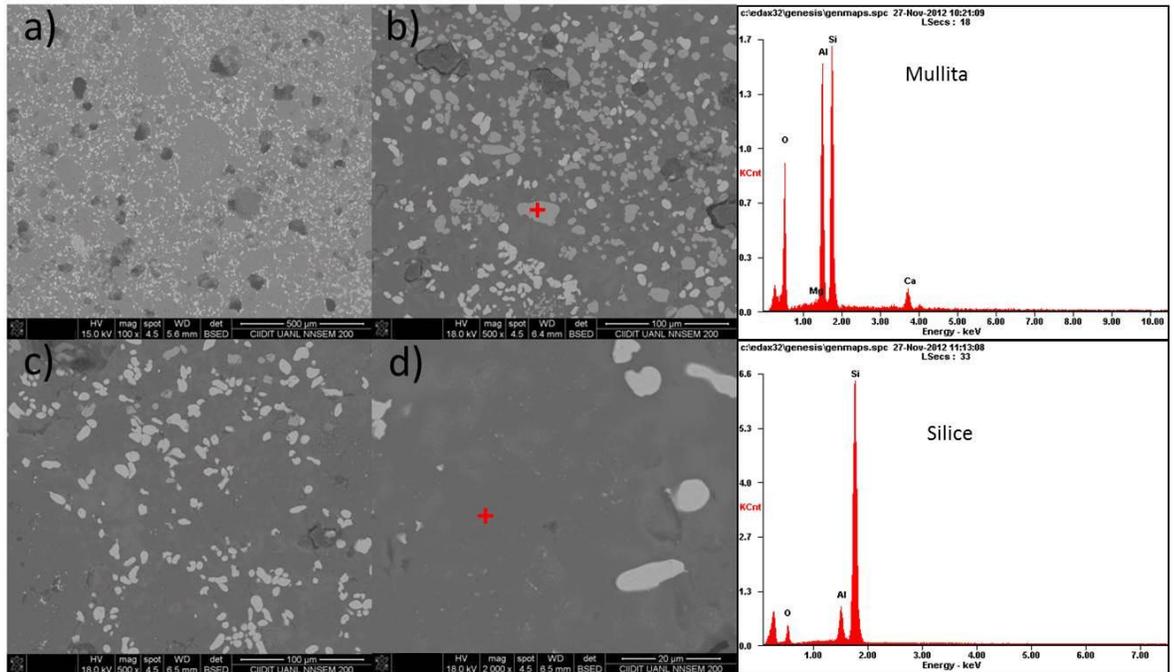


Figura 29 imágenes de la muestra BZSZ75

#### 4.5.3. Imágenes de la muestra BZSZ1.5

En la figura 30 que corresponde a la muestra BZS con 1.5% en peso de nanopartículas de zirconia se puede observar una microestructura homogénea con la fase zircón como predominante presente en las cuatro imágenes a diferentes ampliaciones 250x, 500x, 1000x, 1000x.

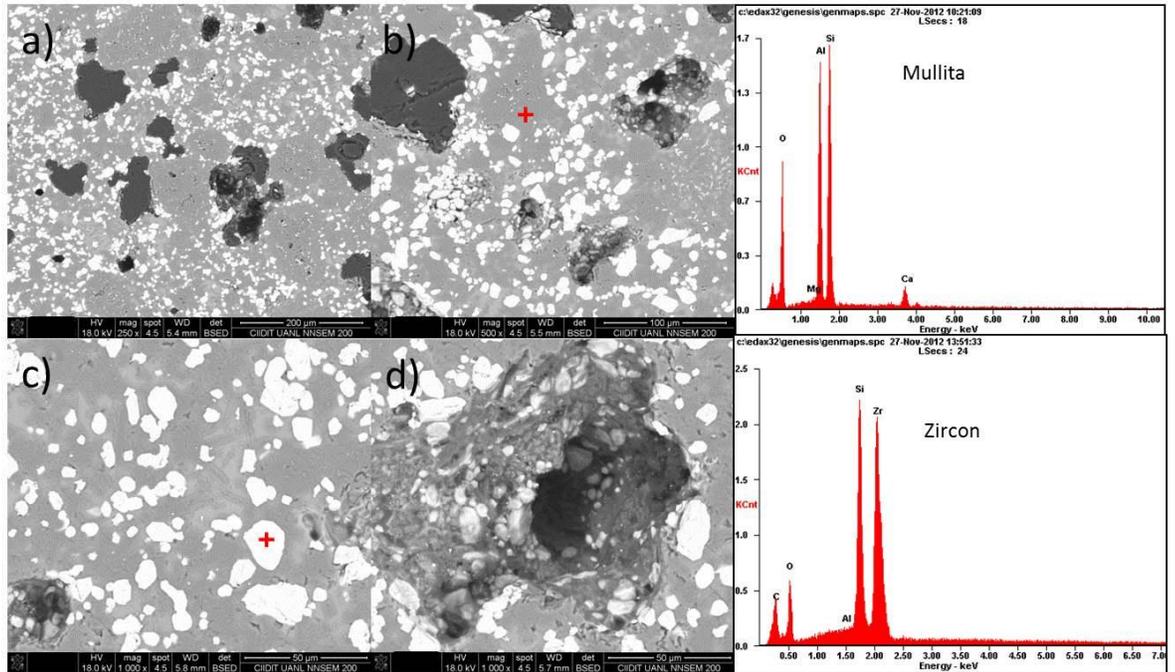


Figura 30 Imágenes de la muestra BZSZ1.5

#### 4.5.4. Imágenes de la muestra BZSZ3

En la figura 31 que corresponde a la muestra BZS con 3% en peso de nanopartículas de zirconia se nota la presencia de las fases mullita y zircón a diferentes ampliaciones 100x, 1000x, 1000x, 2000x, distribuidas en homogeneidad por toda la muestra.

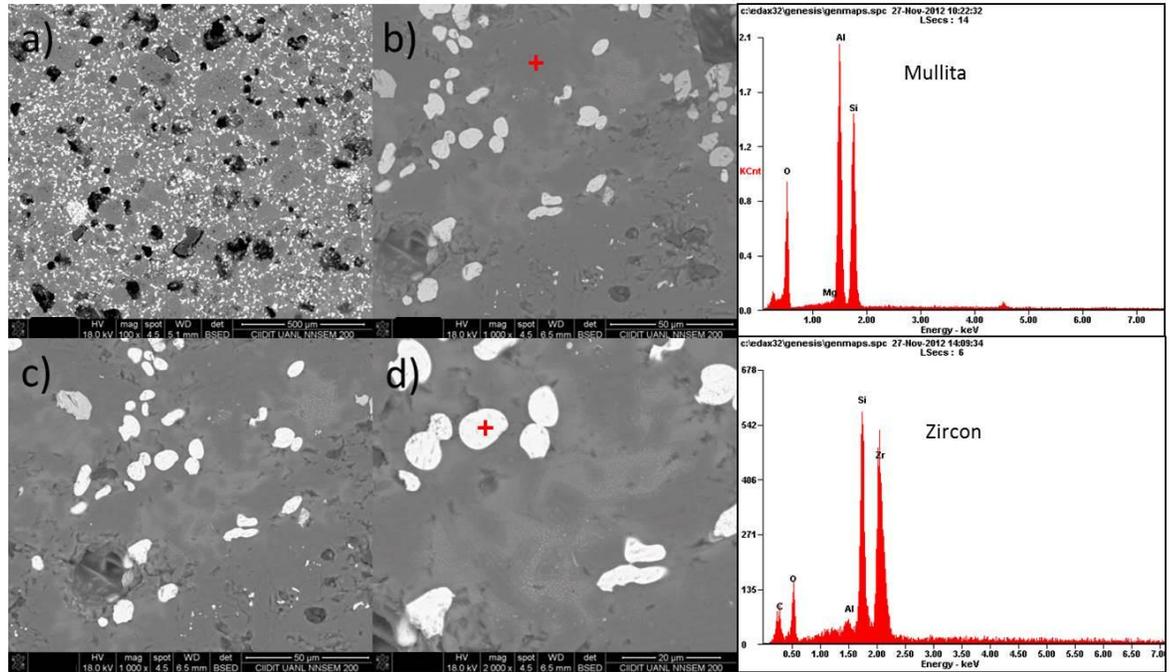


Figura 31 Imágenes de la muestra BZSZ3

#### 4.5.5. Imágenes de la muestra MZAS25

En la figura 32 que corresponde a la muestra MZA con 0.25% en peso de nanopartículas de sílice se observa en su microestructura presentada a diferentes ampliaciones 500x, 1000x, 2000x, 4000x, la presencia de zircón y mullita, distribuidas en todo la muestra.

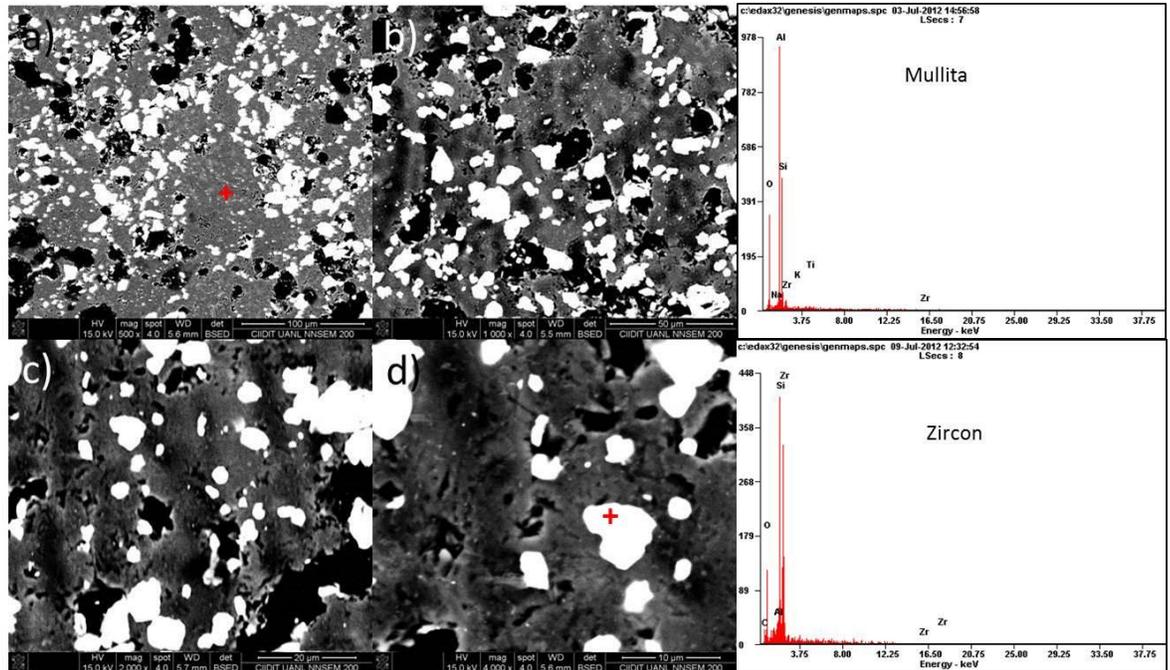


Figura 32 Imágenes de la muestra MZAS25

#### 4.5.6. Imágenes de la muestra MZAS75

En la figura 33 tenemos la muestra tipo MZA con 0.75% en peso de nanopartículas de sílice, en diferentes ampliaciones 100x, 500x, 1000x, 2000x, en la cual se observa una alta presencia de zircon distribuido en toda la muestra acompañado de mullita y algo de alúmina libre.

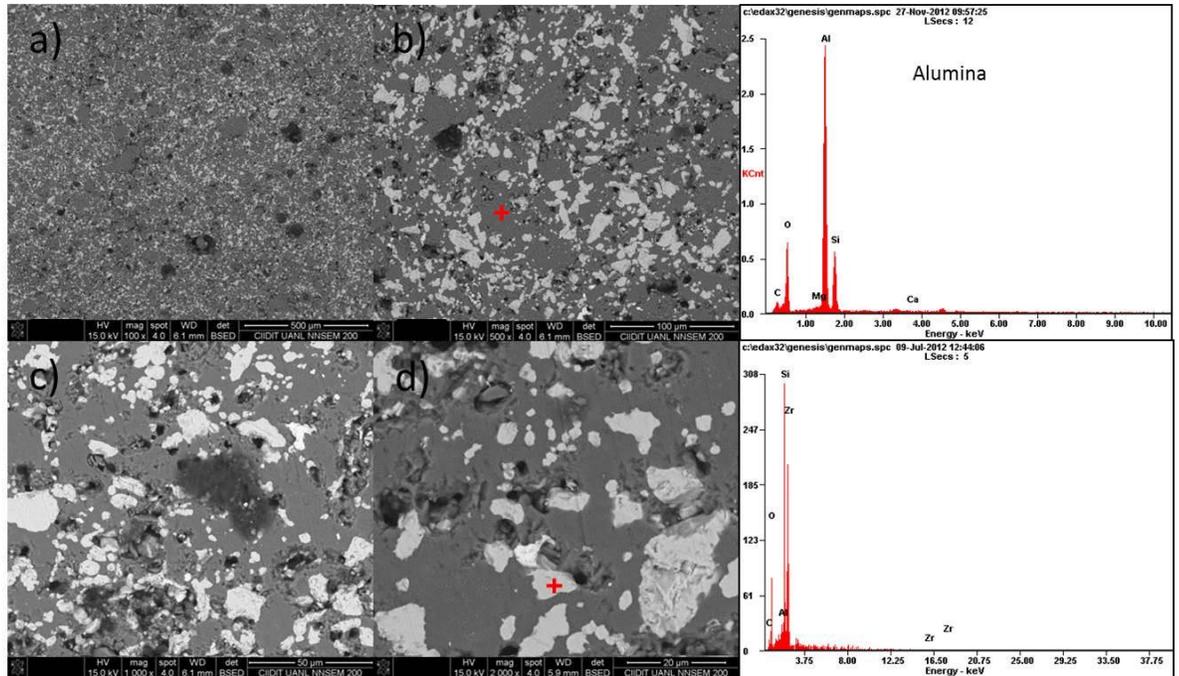


Figura 33 Imágenes de la muestra MZAS75

#### 4.5.7. Imágenes de la muestra MZAS1.5

En la figura 34 que corresponde a la muestra MZA con 1.5% en peso de nanopartículas de sílice, se observa una microestructura presentada a diferentes ampliaciones 500x, 1000x, 2000x, 4000x, con altos índices de zircón y mullita, algo de zirconia libre como baddeleyita distribuidas en todo la muestra.

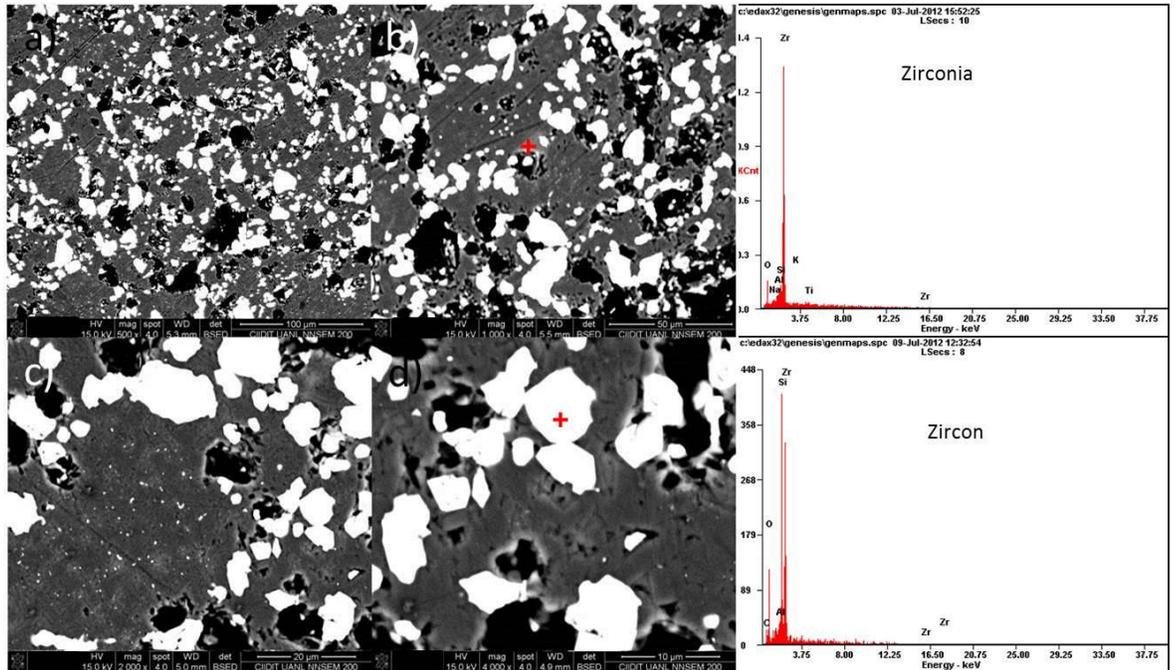


Figura 34 Imágenes de la muestra MZAS1.5

#### 4.5.8. Imágenes de la muestra MZAS3

En la figura 33 tenemos la muestra tipo MZA con 3% en peso de nanopartículas de sílice, se obtuvo una microestructura presentada a 100x, 500x, 1000x, 4000x, se encontró algo de sílice libre, en su mayoría mullita y zircón, con una microestructura homogénea y buena distribución.

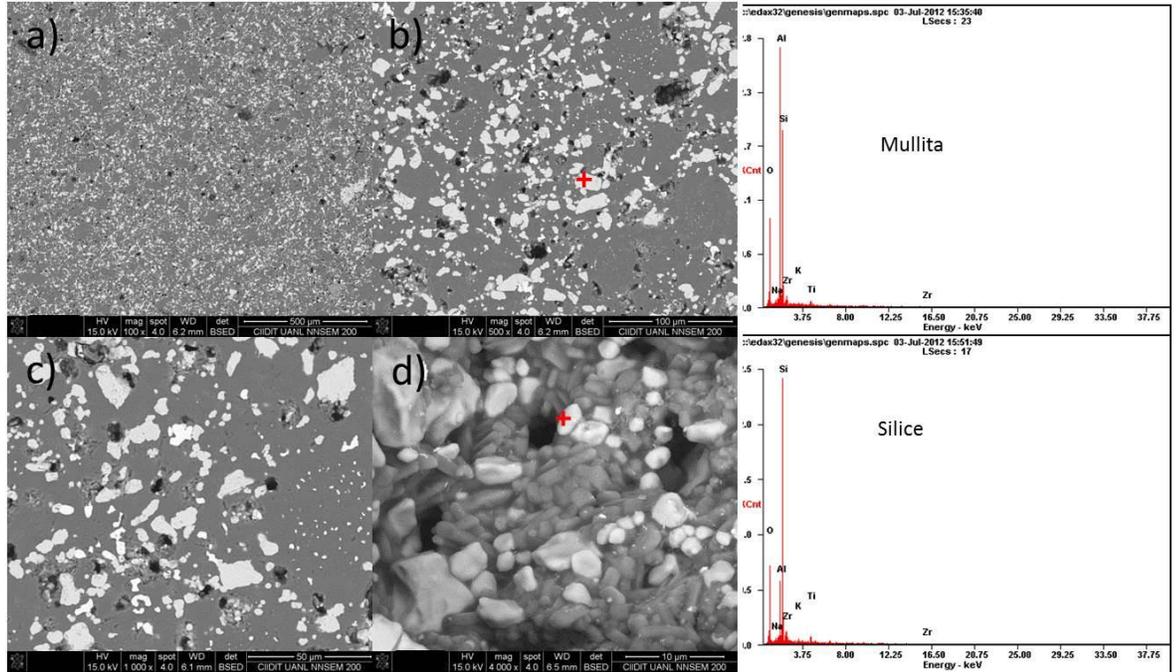


Figura 35 Imágenes de la muestra MZAS3

#### 4.6. Microscopia electrónica de barrido (Ataque químico)

Se observó el avance la capa de vidrio sobre el refractario así como el deterioro y desintegración de las fases afines, formación de microestructuras dendríticas causadas por la corrosión del vidrio. Y una penetración variable del vidrio sobre la muestra, terminando este en la superficie con un acabado poroso debido al escape de gases de reacción entre los refractarios y el vidrio.

##### 4.6.1. Imágenes de la muestra BZSZ25x

Formaciones dendríticas debido a la degradación causada por los álcalis presentes en el vidrio se pueden observar en la figura 36.

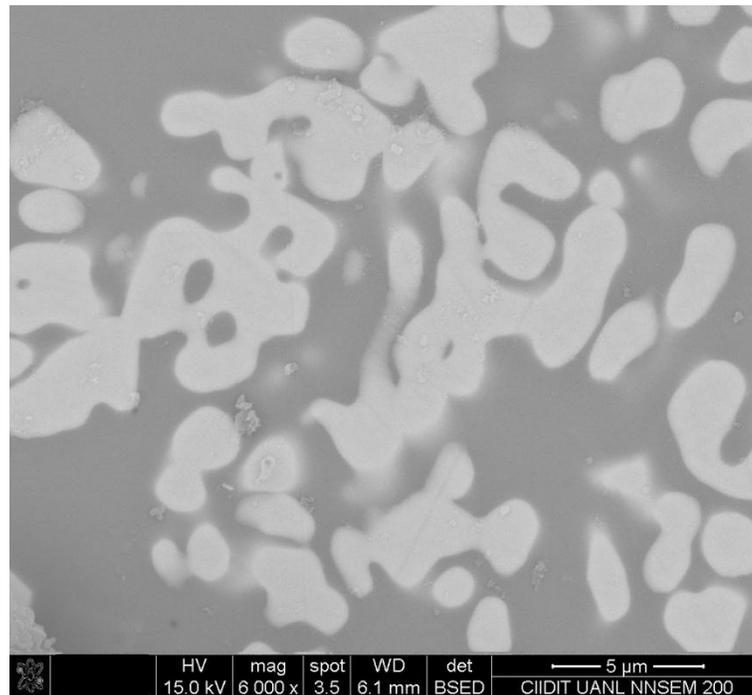


Figura 36 Imágenes de la muestra BZSZ25x

#### 4.6.2. Imágenes de la muestra BZSZ75x

En la figura 37 se puede observar el avance del vidrio hacia el refractario degradando el material

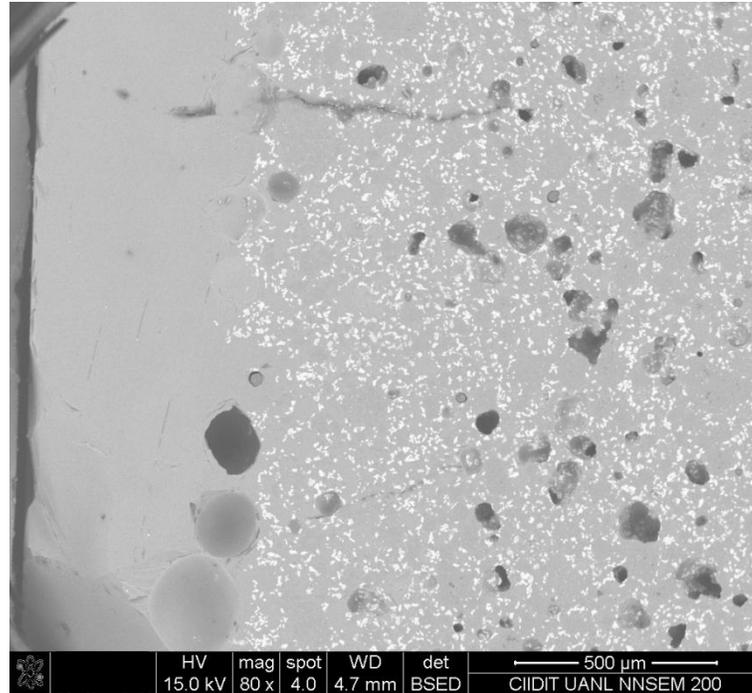


Figura 37 Imágenes de la muestra BZSZ75x

#### 4.6.3. Imágenes de la muestra BZSZ1.5x

Las muestras resultaron con un cierto nivel de hermetismo en cuanto a la penetración del vidrio ya que todas formaron una capa con la que detenían la penetración del mismo (ver figura 38).

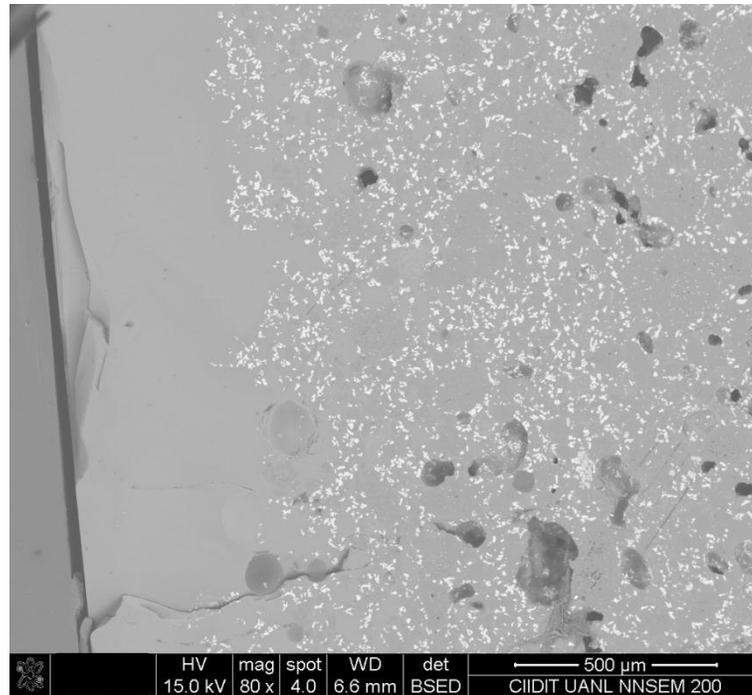


Figura 38 Imágenes de la muestra BZSZ1.5x

#### 4.6.4. Imágenes de la muestra BZSZ3x

En la figura 39 se puede observar la capa de vidrio que se mantuvo algún porcentaje fuera del refractario.

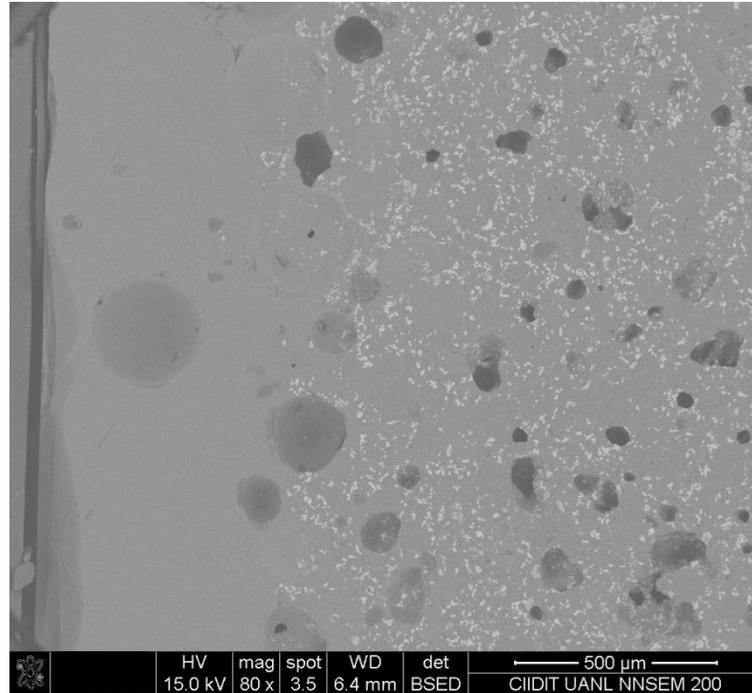


Figura 39 Imágenes de la muestra BZSZ3x

#### 4.6.5. Imágenes de la muestra MZAS25x

La penetración de vidrio sobre el material se muestra en la figura 40 con la evidencia de porosidad causada por la corrosión, en donde las partículas blancas corresponden a zircon y el borde oscuro al vidrio.

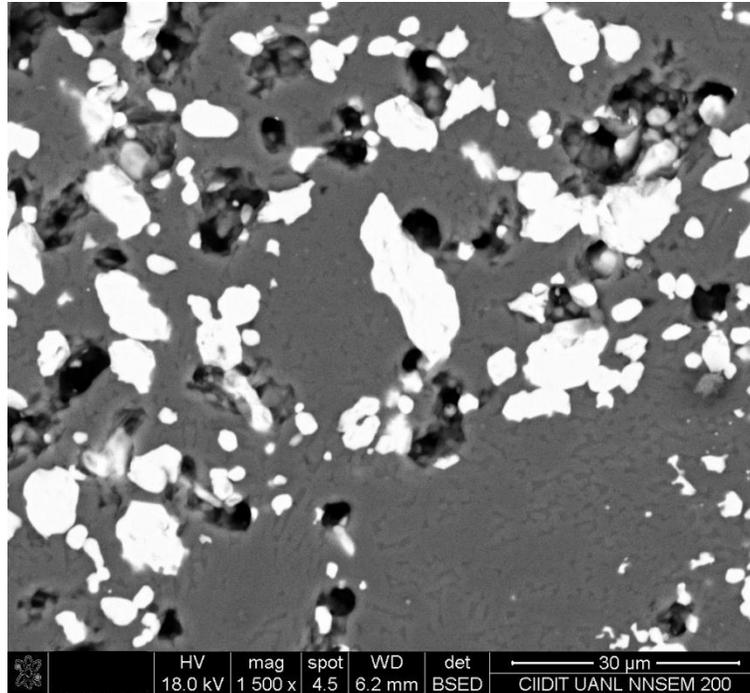


Figura 40 Imágenes de la muestra MZAS25x

#### 4.6.6. Imágenes de la muestra MZAS75x

La formación de dendritas como se muestra en la figura 41 es atribuida a la reacción de los álcalis con la sílice y alúmina libres presentes en el refractario.

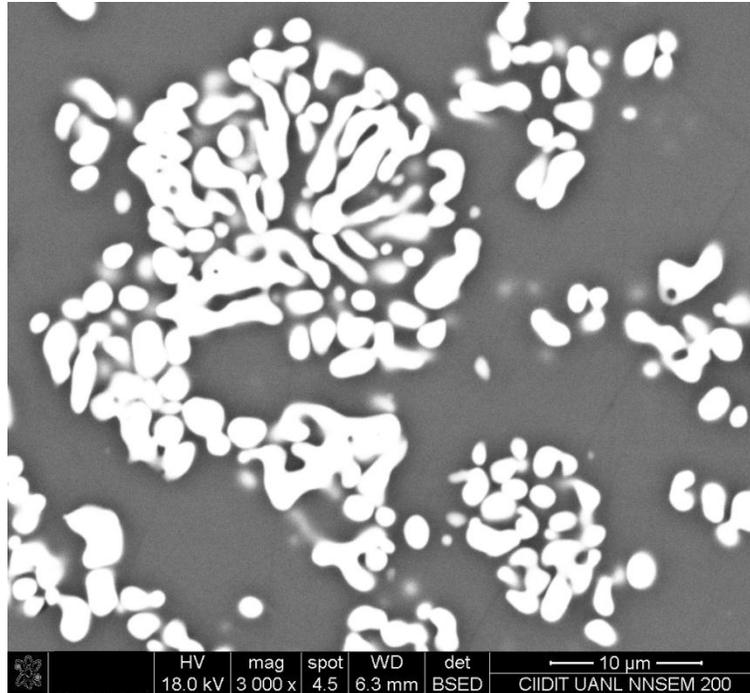


Figura 41 Imágenes de la muestra MZAS75x

#### 4.6.7. Imágenes de la muestra MZAS1.5x

El vidrio de igual forma se mantuvo en la superficie solo algún porcentaje menor pudo penetrar en el material degradándolo (ver figura 42).

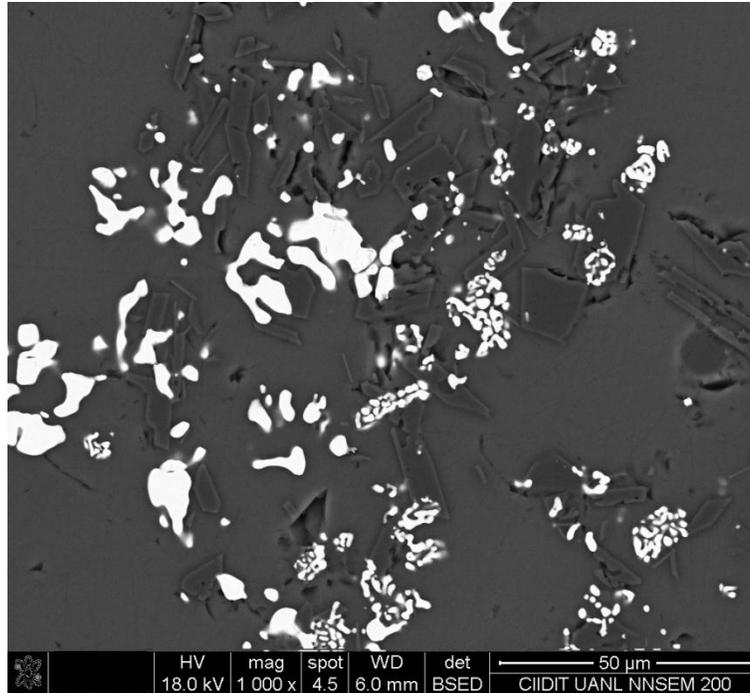


Figura 42 Imágenes de la muestra MZAS1.5x

#### 4.6.8. Imágenes de la muestra MZAS3x

En la figura 43 se puede observar la formación de una capa sobre la cara caliente, área la cual el refractario entra en contacto con el vidrio, esta a su vez actúa como una capa protectora

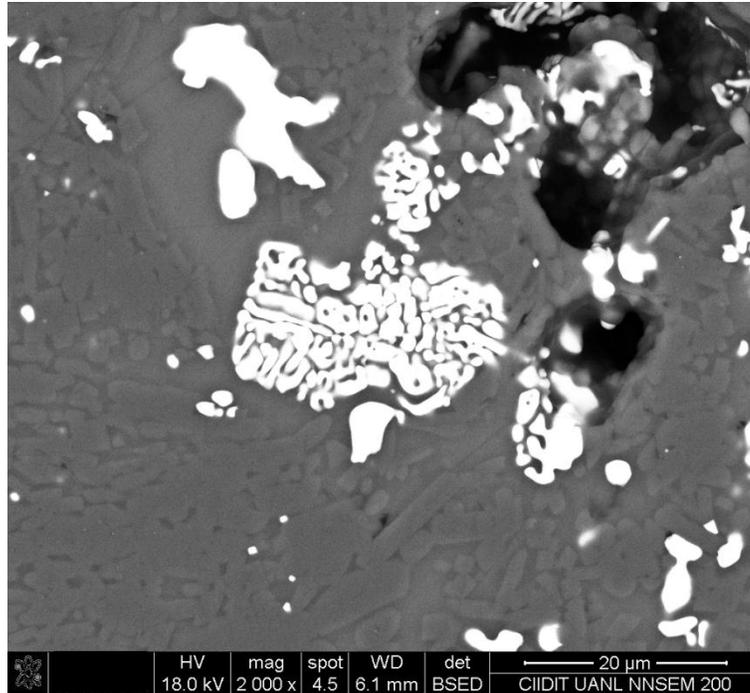


Figura 43 Imágenes de la muestr MZAS3x

#### 4.6.9. Comparación de mapeos de la penetración de álcalis

Los resultados de la penetración de álcalis determinada por medio del análisis EDS muestran el avance del calcio dentro del material, el cual se va disminuyendo gradualmente desde el borde hacia el interior de la muestra y conforme al tipo de muestra.

En las figuras 44 y 45 se presentan los mapeos realizados para las formulaciones XBZSZ y XMZAS en donde se observa las diferencias de las penetraciones de álcalis, resaltando que en los tipos de muestras las series de 1.5 y 3 % de sus respectivas nanopartículas en peso mostraran una presencia menor de álcalis hacia su interior.

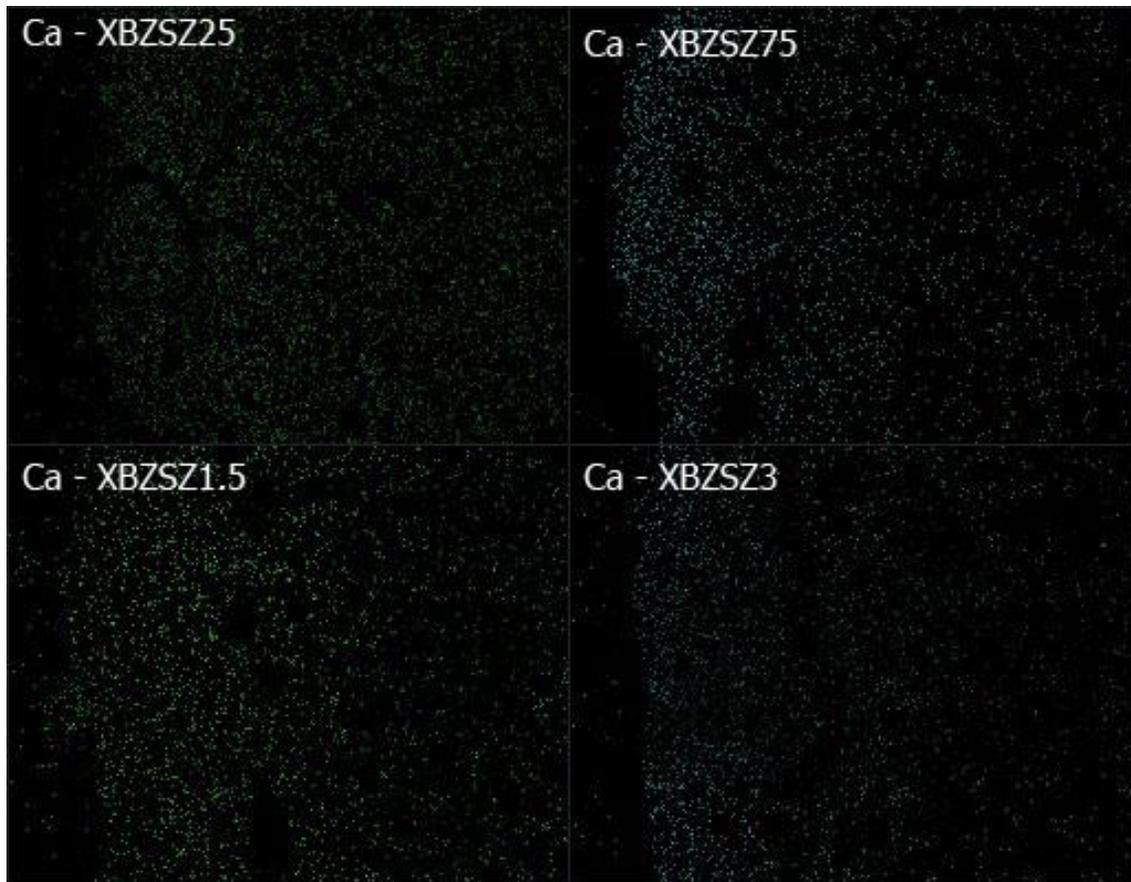


Figura 44 Mapeos de la penetración de álcalis en muestras XBZSZ

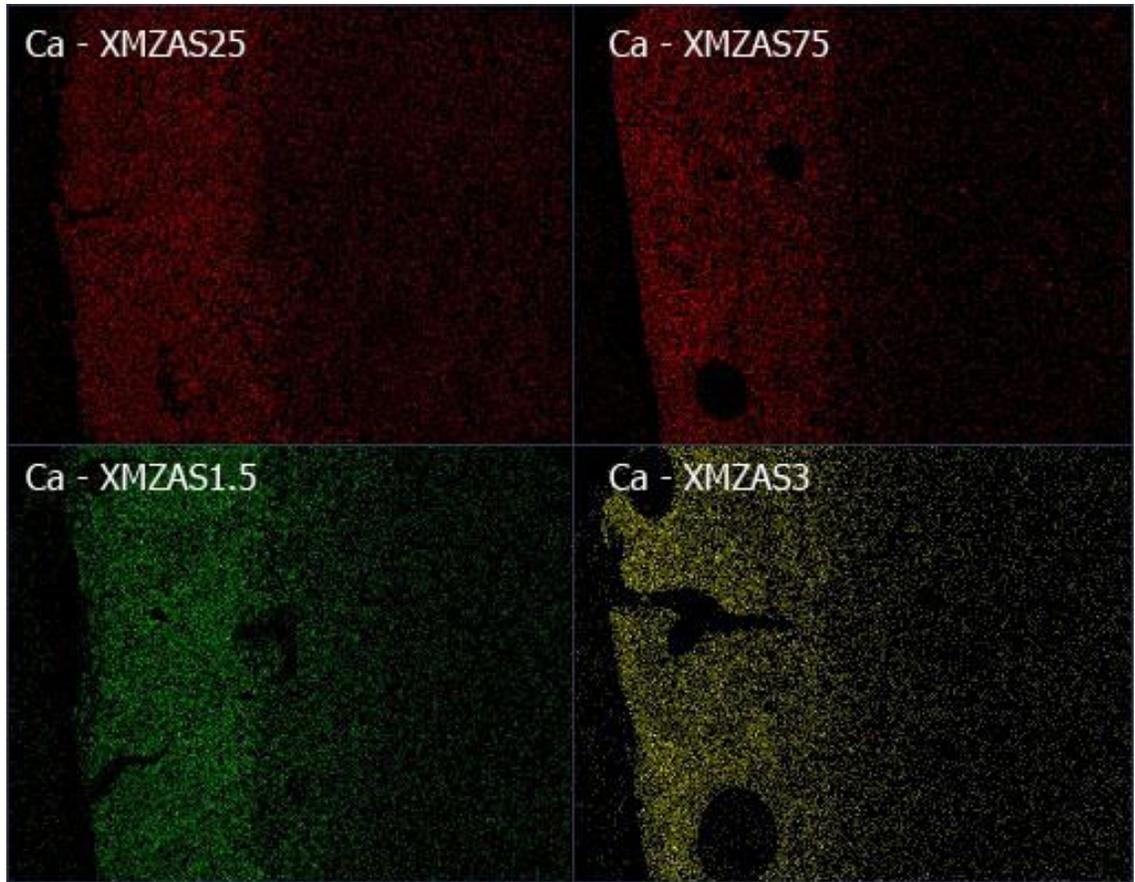


Figura 45 Mapeos de la penetración de álcalis en muestras XMZAS

## CAPITULO V

# CONCLUSIÓN

En base a los resultados obtenidos se puede concluir que:

- a) En la mayoría de las muestras se observa una microestructura con buena liga entre sus componentes.
- b) La formación de fases con punto de fusión bajo se presentan en las zonas afectadas por la corrosión del vidrio formando una capa
- c) Los difractogramas muestran la presencia de fases altamente resistentes a la corrosión como zircón y mullita y su incremento en porcentaje dependiendo la mezcla, las muestras tipo MZA desarrollaron un alto contenido de zircón, sin embargo las muestras con 1.5 y 3 % de sílice sostienen un equilibrio entre

zircón y mullita, lo cual lo vuelve más hermético a la penetración por álcalis.

- d) El uso de materias primas alternas provee de dichas fases al material y reduciendo su costo
- e) La nanotecnología aplicada a refractarios AZS es factible, se demostró que la nucleación de fases favorables se incrementa con la presencia de nanopartículas, y con esto el avance de los álcalis es más limitado.

## CAPITULO VI

### BIBLIOGRAFÍA

1. DONALD R. ASKELAND, “CIENCIA E INGENIERÍA DE LOS MATERIALES”; UNIVERSIDAD DE MISSOURI; 3RA EDICIÓN, THOMSON, EN ESPAÑOL
2. E.A. THOMAS, D.G. PATEL AND W.F. BRANDT; “BONDED AZS REFRACTORIES FOR GLASS PROCESSING”; REFRACTORIES CORPORATION; CINCINNATI, OHIO.
3. D. V. KUZNETSOV “NANOMATERIALS IN REFRACTORY TECHNOLOGY” REFRACTORIES AND INDUSTRIAL CERAMICS; SEPTEMBER 2010, VOLUME 51, ISSUE 2, PP 61-63

4. FABIOLA DÁVILA DEL TORO; “FORMULACIÓN OPTIMIZADA DEL REFRACTARIO AZS/43-20-37”; PROGRAMA DE DOCTORADO EN INGENIERÍA EN MATERIALES; INGENIERÍAS OCTUBRE 2006, VOL. IX, NÚM. 33.
5. DAVID RICHEYSON “THE MAGIC OF CERAMICS” JOHN WILEY & SONS:SECOND EDITION; 2012
6. U.S. BUREAU OF MINES, “DICTIONARY OF MINING, MINERAL, AND RELATED TERMS”, SECOND EDITION, PAG 106
7. U.S. BUREAU OF MINES, “DICTIONARY OF MINING, MINERAL, AND RELATED TERMS”, SECOND EDITION, PAG 2910
8. U.S. BUREAU OF MINES, “DICTIONARY OF MINING, MINERAL, AND RELATED TERMS”, SECOND EDITION, PAG 265
9. U.S. BUREAU OF MINES, “DICTIONARY OF MINING, MINERAL, AND RELATED TERMS”, SECOND EDITION, PAG 2079
10. U.S. BUREAU OF MINES, “DICTIONARY OF MINING, MINERAL, AND RELATED TERMS”, SECOND EDITION, PAG 611
11. S. SOMIYA, MAKIO NAITO ; “HANDBOOK OF ADVANCED CERAMICS” ELSEVIER INC; CHAPTER 2, RAW MATERIALS, PAG 92

12. U.S. BUREAU OF MINES, “DICTIONARY OF MINING, MINERAL, AND RELATED TERMS”, SECOND EDITION, PAG 3653
13. WILLIAM D. CALLISTER; “CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES”; EDITORIAL REVERTE; 2 EDICIÓN; EN ESPAÑOL, 1998
14. A. BHATIA, B.E; “OVERVIEW OF REFRACTORY MATERIALS” PDHONLINE; 2011, PAGE 2
15. A. BHATIA, B.E; “OVERVIEW OF REFRACTORY MATERIALS” PDHONLINE; 2011, PAGE 9
16. U.S. BUREAU OF MINES; “DICTIONARY OF MINING, MINERAL, & RELATED TERMS” SECOND EDITION, PAG 36
17. A. BHATIA, B.E; “OVERVIEW OF REFRACTORY MATERIALS” PDHONLINE; 2011, PAGE 9
18. BUREAU OF ENERGY EFFICIENCY, “INSULATION AND REFRACTORIES”; PAG 129
19. BUREAU OF ENERGY EFFICIENCY, “INSULATION AND REFRACTORIES”; PAG 129
20. BUREAU OF ENERGY EFFICIENCY, “INSULATION AND REFRACTORIES”; PAG 129
21. BUREAU OF ENERGY EFFICIENCY, “INSULATION AND REFRACTORIES”; PAG 130

22. M. RIGAUD; “CORROSION OF REFRACTORIES AND CERAMICS”;  
UHLIG’S CORROSION HANDBOOK, THIRD EDITION, 2011, PAG  
387.
23. M. RIGAUD; “CORROSION OF REFRACTORIES AND CERAMICS”;  
UHLIG’S CORROSION HANDBOOK, THIRD EDITION, 2011, PAG  
394.
24. V. GOTTARDI; “REFRACTORIES FOR THE GLASS INDUSTRY”  
JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS 80 (1986) 93-102
25. GUARDIAN GLASSTIME; “BASIC TYPES OF GLASS” PAG. 21
26. J. C. GARAY; “EFECTO DE LA INSERCIÓN DE NANOPARTÍCULAS  
CRISTALINAS EN LA TENSIÓN A LA FRACTURA DE VIDRIO  
SODICO-CÁLCICO” UANL-FIME; 2011
27. NAVARRO, OP. CIT.
28. MENDOZA RESENDEZ, MARIA ELENA, “INGENIERÍA Y CIENCIA.  
ESTUDIO DE LAS TRANSFORMACIONES TÉRMICAS EN LA  
ELABORACIÓN DE UN VIDRIO SODICO-CÁLCICO PARA  
ENVASES”, UNIVERSIDAD EAFIT, COLOMBIANA. NUM 006,  
DICIEMBRE, 2007, PP. 91-105
29. P. WOLLANTS, “DEGRADATION MECHANISMS OF BASIC  
REFRACTORY MATERIALS DURING THE SECONDARY REFINING  
OF STAINLESS STEEL IN VOD LADLES” KATHOLIEKE  
UNIVERSITEIT LEUVEN; 2001

30. GUOZHONG CAO, "NANOSTRUCTURES AND NANOMATERIALS, SYNTHESIS, PROPERTIES, AND APPLICATIONS" IMPERIAL COLLEGE PRESS, 2004
31. ÁLVARO NIEDERSBERG CORREIA LIMA , "NANOMATERIALS FOR APPLICATIONS IN REFRACTORY MATERIAIS" SPRINGER, 2011, PP. 133-140
32. F. A. VAN DIJK "GLASS DEFECTS ORIGINATING FROM GLASS MELUFUSED CAST AZS REFRACTORY INTERACTION" DRUK: WIBRO DISSCRTATIEDRUKKRIJ, HELMOND.
33. HONG LI "CORROSION OF ELECTROCAST AZS REFRACTORIES BY CAS GLASS-CERAMICS MELTING" JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS 354 (2008) 1418-1423
34. \*A.M. GUZMAN, \*P. RODRIGUEZ AND \*\*E. SERENO; "DEVELOPMENT OF AZS REFRACTORIES FOR THE GLASS INDUSTRY"; \*FIME, \*\* HARBISON WALKER REFRACTORIES; MEXICO.
35. FABIOLA DÁVILA DEL TORO; "FORMULACIÓN OPTIMIZADA DEL REFRACTARIO AZS/43-20-37"; PROGRAMA DE DOCTORADO EN INGENIERÍA EN MATERIALES; INGENIERÍAS OCTUBRE 2006, VOL. IX, NÚM. 33
36. D. NIKOLAY, ET AL., "MANUFACTURING AND PROPERTIES OF ZTA-CERAMICS WITH NANOSCALED ZRO2," CFI-CERAM FORUM INT, VOL. 83, PP. E35-37, APR 2006

37. ANGUS ROCKETT, "THE MATERIALS SCIENCE OF SEMICONDUCTORS"; UNIVERSITY OF ILLINOIS; SPRINGER, FIRST EDITION
38. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS
39. 1HTTP://WWW.HCENERGIA.COM/BOLETINHC/INCIERNO2007/ANALISIS.HTM
40. M. H. BOCNEGRA BERNAL, S. DIAZ DE LA TORRE; "PHASE TRANSITION IN ZIRCONIUM DIOXIDE AND RELATED MATERIALS FOR HIGH PERFORMANCE ENGINEERING CERAMICS"; CIMAV, DIVISION DE MATERIALS CERAMICS, JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 37, 2002.
41. PEINGFEI HE, TAIN J. LU, WILLIAM J. CLEGG; "THE CRACKING OR ZIRCONIA REFRACTORY TUBES UNDER HOT SHOCK"; JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 35 (2000).
42. DUVIERRE, GERARD; ZANOLI, M.; E. SERTAIN, "FUSED CAST AZS ADAPTED FOR SUPERSTRUCTURE APPLICATIONS IN TODAY'S GLASS FURNACES", CERAMIC ENGINEERING AND SCIENCE PROCEEDINGS, GLASS INDUSTRY, 12, (3-4), (1991), PAG. 249.
43. FREDERICCI, C. MORELLI, M. R., "CORROSION OF AZS AND AZ CRUCIBLES IN CONTACT WITH A BLAST FURNACE SLAG BASED GLASS", MATERIALS RESEARCH BULLETIN, (2000), VOL. 35; NUM.14-15, PAGES: 2503 -2514.

44. PRIMACHENKO VLADIMIR V, DR. GALCHENKO TATYANA G, UKRANIAN RESEARCH INSTITUTE OF REFRACTORIES NAMED AFTER A.S. BEREZNOJ, UKRAINE. “THE DEVELOPMENT OF SINTERED BLOCKS ON THE BASIS OF SYSTEM INSTEAD OF FUSED CASTED BLOCKS OF THE LINING IN THE GLASS MELTING FURNACE”.
45. MODERN REFRACTORY PRACTICE, HARBISON WALKER REFRACTORIES AND CANADIAN REFRACTORIES, FIFTH EDITION (1992).
46. KLINGER, W. ZIMMERMANN, H. GENTSCH, D. MELZER, ”UNITECR PROCEEDINGS”-(1999), 6TH , PAGES: 190- 192
47. D. I. RYZHENKOV, V. V. LEVINA, AND É. L. DZIDZGURI, NONOMATERIALS; TEACHING AID [IN RUSSIAN], LABORATORIA ZNANII, BINOM, MOSCOW (2008).
48. 2. A. M. GARBERS-CRAIG, “HOW COOL ARE REFRACTORY MATERIALS,” J. SOUTH AFRICAN INST. OF MINING AND METALLURGY, 108, 1 – 19 (2008).
49. 3. A. SABERI, ET AL., “IMPROVING THE QUALITY OF NANOCRYSTALLINE MGAL<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SOINEL COATING ON GRAPHITE BY A PRIOR OXIDATION TREATMENT ON THE GRAPHITE SURFACE,” J. EUR. CERAM. SOC., 28, 2011 – 2017 (2008).
50. 4. S. MUKHOPAHYAY, ET AL., “IMPROVEMENT OF CORROSION RESISTANCE OF SPINEL-BONDED CASTABLES TO CONVERTER SLAG,” CERAMICS INTERNAT., 35, 373 – 380 (2009).

51. 5. S. GHOSH, ET AL., "MICROSTRUCTURES OF REFRACTORY CASTABLES PREPARED WITH SOL-GEL ADDITIVES," CERAM. INTERNAT., 29, 671 – 677 (2003).
52. P.W. FENG HE, STUDY ON THE TECHNOLOGY AND STRUCTURE OF CAO-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- SiO<sub>2</sub> GLASS-CERAMIC, WUHAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, WUHAN, 1997. GLASS-CERAMIC, ACADEMIC PRESS, BRITAIN, 1979.
53. HONG LI, JINSHU CHENG, LIYING TANG, J. WUHAN UNIV. TECHNOL. 24 (3) (2002) 10.
54. JINSHU CHENG, HONG LI, LIYING TANG, J. WUHAN UNIV. TECHNOL. 24 (9) (2002) 18.
55. TOMOKO UNO, TOSHIHIRO KASUGA, SHIN NAKAYAMA, AM. CERAM. SOC. 76 (1993) 539.
56. FUXI GAN, ADVANCED GLASS TECHNOLOGY, SHANGHAI SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS, SHANGHAI, 1990.
57. CLAUSSEN, N.: FRACTURE TOUGHNESS OF AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> WITH AN UNSTABILIZED ZRO<sub>2</sub> DISPERSED PHASE. J. AM. CERAM. SOC. 59 (1976) 49
58. BECHER, P.F.: TRANSIENT THERMAL STRESS BEHAVIOR IN ZRO<sub>2</sub>-TOUGHENED AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. J. AM. CERAM. SOC. 64 (1981) 37
59. CHAIM, R.: PRESSURELESS SINTERING ATZ AND ZTA CERAMIC COMPOSITES. J. MATER SCI. 27 (1992) 5597
60. LANGER, F.F., HIRLINGER, M.: HINDERANCE OF GRAIN GROWTH IN AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> BY ZRO<sub>2</sub> INCLUSIONS. J. AM. CERAM. SOC. 67 (1984) 164
61. KERKWIJK, B. ET AL.: TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF NANOSCALED ALUMINA-ZIRCONIA COMPOSITES. WEAR 225 (1999) 1293
62. S. ZHANG AND W. E. LEE, "SPINEL-CONTAINING REFRACTORIES"; PP. 215-57 IN REFRACTORIES HANDBOOK, EDITED BY C. A. SCHACHT. MARCEL DEKKER INC., NEW YORK, NY, 2004.

63. Y. C. KO AND J. T. LAY, "THERMAL EXPANSION CHARACTERISTICS OF ALUMINA-MAGNESIA AND ALUMINA-SPINEL CASTABLES IN THE TEMPERATURE RANGE 8001-16501C," J. AM. CERAM. SOC., 83 [11] 2872-4 (2000).
64. E. KOCH AND C. WAGNER, "FORMATION OF  $Ag_2Hg_4$  FROM  $AgI$  AND  $HgI_2$  BY REACTION IN THE SOLID STATE," Z. PHYS. CHEM., B34 [3/4] 317-21 (1936).
65. R. E. CARTER, "MECHANISM OF SOLID-STATE REACTION BETWEEN MAGNESIUM OXIDE AND ALUMINUM OXIDE AND BETWEEN MAGNESIUM OXIDE AND FERRIC OXIDE," J. AM. CERAM. SOC., 44 [3] 116-20 (1961).
66. Z. NAKAGAWA, N. ENOMOTO, I. YI, AND K. ASANO, "EFFECT OF CORUNDUM/ PERICLASE SIZES ON EXPANSION BEHAVIOR DURING SYNTHESIS OF SPINEL"; PP. 379-86 IN UNITECR'95, PROCEEDINGS OF UNIFIED INTERNATIONAL TECHNICAL CONFERENCE ON REFRACTORIES, (KYOTO, JAPAN, 1995), EDITED BY S. ASANO. THE TECHNICAL ASSOCIATION OF REFRACTORIES, TOKYO, JAPAN, 1995.
67. F. A. CARDOSO, ET AL., "EFFECT OF CURING TIME ON THE PROPERTIES OF CAC BONDED REFRACTORY CASTABLES," J. EUR. CERAM. SOC., 24, 2073 - 278 (2004).
68. FENG HE, STUDY ON THE TECHNOLOGY AND STRUCTURE OF  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  GLASS-CERAMIC, WUHAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, WUHAN, 1997.
69. NORTH WEST LIGHT INDUSTRY COLLEGE, GLASS TECHNOLOGY, CHINA LIGHT INDUSTRY PRESS, BEIJING, 2000.
70. BOCHENG WU, THE BASE OF GLASS MANUFACTURE TECHNOLOGY, CHINA LIGHT INDUSTRY PRESS, BEIJING, 1999.
71. RUSSEL AD, HUGO WB. ANTIMICROBIAL ACTIVITY AND ACTION OF SILVER. PROG MED CHEM 1994;31:351- 70.
72. SONDI I, SALOPEK-SONDI B. SILVER NANOPARTICLES AS ANTIMICROBIAL AGENT: A CASE STUDY ON E. COLI AS A MODEL FOR GRAM-NEGATIVE BACTERIA. J COLLOID INTERFACE SCI 2004;275:177 - 82.
73. U.S. BUREAU OF MINES; "DICTIONARY OF MINING, MINERAL, & RELATED TERMS" SECOND EDITION