



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLAS DE HIDALGO**



INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS

**“INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN DE
LA MATRIZ DE UN CONCRETO EN LA
REFRACTARIEDAD DENTRO DEL SISTEMA
 $Al_2O_3-SiO_2-CaO$ ”**

TESIS

**PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO
EN METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

PRESENTA

ING. J. JESÚS GUTIÉRREZ OSORNIO

**ASESOR
DR. JUAN SERRATO RODRÍGUEZ**

MORELIA MICHOACAN, AGOSTO DE 2007

Resumen

Durante las últimas tres décadas el contenido de CaO en los concretos refractarios colables tradicionales era hasta de 20%. Esto generó grandes desventajas al disminuir las propiedades en la refractariedad de los materiales industriales debido a su alto contenido de CaO, además de que al producirlos requerían de mucho agua dando como resultado baja densidad y alta porosidad. Posteriormente surgió el desarrollo de los concretos de bajo y ultrabajo cemento que consiste en reemplazar el contenido de CaO por óxidos de silicio, aluminio, titanio o cromo que mejoran la calidad de los concretos colables incluyendo las propiedades de fluidez. Este trabajo hace un estudio sobre la problemática asociada a la sustitución del cemento cálcico aluminoso por silica coloidal en los concretos refractarios colables mediante diferentes formulaciones de componentes y granulometrías de acuerdo a la ecuación de Furnas para obtener un empaquetamiento óptimo de las partículas que componen las muestras. Estas muestras son preparadas de acuerdo a la especificación de la norma ASTM C862-91, en cuyo proceso se llevan a cabo una serie de reacciones hidráulicas, y posteriormente son sinterizadas en donde se llevan a cabo reacciones de deshidratación y formación de nuevas fases las cuales son las responsables de proporcionar al material las propiedades mecánicas y de refractariedad. Las muestras se caracterizaron mediante las técnicas de SEM, TEM y DRX en donde se logró observar mediante la técnica HAADF-STEM la interacción de la silica coloidal con las partículas de alúmina y de fase cementicia; asimismo se les determinó la densidad y la variación de masa y longitud y se sometió cada uno de los grupos de muestras clasificados como de bajo, ultrabajo y cero cemento a ensayos mecánicos como módulo de Young y microdureza Viker's resultando en menor microdureza las muestras sin silica coloidal. La prueba de refractariedad se realizó mediante la técnica del cono pirométrico equivalente (PCE) y en la que los conos de material bajo estudio permanecieron sin doblarse y lograron soportar temperaturas mayores a 1465°C.

ÍNDICE

	Página
Índice	
Objetivos	
I.- INTRODUCCIÓN	1
II.- REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	3
2.1.- Materiales refractarios	3
2.2.- Pirometría	6
2.2.1.- Utilidad de los conos pirométricos	7
2.2.2.- ¿Porqué usar conos?	7
2.2.3.- Uso de los conos pirométricos	7
2.2.4.- Curvado de los conos	9
2.2.5.- Sistema de tres conos	10
2.2.6.- Selección del tipo de conos	10
2.2.7.- Número de conos e información	10
2.2.8.- Los conos pirométricos como auxiliares en la evaluación de la distribución de temperatura en los hornos cerámicos	11
2.2.9.- Usos típicos de los distintos números de conos	12
2.3.- Consumo de los concretos refractarios	12
2.3.1.- Casos de las ollas de colada	12
2.3.2.- Concretos refractarios en siderurgia	13
2.4.- Nuevas demandas	19
2.5.- Desarrollo de los refractarios silico-aluminosos.	19
2.5.1.- Formulación y modelos de compactación	19
2.5.2.- Elección de la matriz	21
2.5.3.- Materiales cementantes	21
2.5.4.- La sustitución del cemento aluminato de calcio por silica	22
2.5.5.- Clasificación de los cerámicos refractarios colables: (ASTM C 401-91)	23
2.6.- Los cementos	24
2.6.1.- Constituyentes básicos de los cementos	24
2.6.2.- Clasificación	26
2.6.3.- Hidratación y fraguado del cemento refractario	28
2.7.- Microestructura y resistencia mecánica del cemento hidratado	31
2.7.1.- Evolución del cemento aluminoso y de los concretos con la temperatura	32
2.7.2.- Resistencia a la corrosión	36
2.8.- Caracterización de los concretos refractarios	37
2.8.1.- Propiedades termomecánicas	37
2.8.2 Propiedades físicas	39
2.8.2.1. Densidad y porosidad	39
2.8.2.2. Microdureza.	40
2.8.2.2.1. Definiciones de dureza	40
2.8.2.2.2.- Resistencia a la indentación	40
2.8.2.2.3.- Ensayo de microdureza	41

2.8.2.2.4.- La prueba de dureza Vickers	41
2.8.2.2.5.- Ecuaciones utilizadas para la medición de la microdureza Vickers.	41
2.8.2.3. Módulo de Young	42
2.9.- Fabricación de concretos de bajo y ultrabajo cemento	44
2.10.- Silica (SiO ₂)	46
III.- DESARROLLO EXPERIMENTAL	51
3.1.- Materiales usados en la fabricación del concreto	52
3.1.1.- Elaboración de concretos refractarios colables	53
3.2. Determinación de la temperatura de maduración de los concretos refractarios basado en la escala de conos pirométricos equivalentes (PCE)	56
3.3.- Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM)	58
3.4.- Caracterización por microscopía electrónica de transmisión (TEM)	59
3.5.- Caracterización por DRX	59
3.6.- Procedimientos para la caracterización física de las muestras de concretos refractarios colables de diferentes composiciones	59
3.6.1. Determinación de densidad y porosidad aparente	59
3.6.2.- Determinación de la variación de longitud	60
3.6.3.- Determinación de la variación de masa	61
3.7.- Procedimientos para la caracterización mecánica de las muestras	61
3.7.1.- Determinación de microdureza Vicker's	61
3.7.2.- Determinación del módulo de Young	62
IV.- RESULTADOS Y DISCUSION	64
4.1.- Formulación de los concretos refractarios colables	64
4.2.- Evolución microestructural del concreto	64
4.2.1.- Fractografía de las muestras de concretos refractarios colables	64
4.2.2.- Estudio nanoestructural de la matriz del concreto	68
4.2.3.- Difracción de rayos X	77
4.3.- Resultados de la determinación de la refractariedad de las muestras	78
4.4.- Caracterización física de las muestras	82
4.4.1.- Resultados de densidad de las muestras de concreto refractario	82
4.4.2.- Resultados de la diferencia de longitud de las muestras de concreto refractario	83
4.4.3.- Resultados de la diferencia de masa de las muestras de concreto refractario	84
4.5.- Caracterización mecánica de las diferentes muestras de concretos	85
4.5.1.- Resultados de microdureza Vicker's	85
4.5.2.- Resultados de módulo de Young	86

V.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	87
---	-----------

REFERENCIAS	89
--------------------	-----------

ÍNDICE DE FIGURAS

1.- Diagrama de equilibrio Al_2O_3 - SiO_2 - CaO	4
2.- Esquema de una olla de colada	13
3.- Diagrama de equilibrio SiO_2 - CaO - Al_2O_3	15
4.- Diagrama de equilibrio SiO_2 - CaO - FeO	16
5.- Diagrama de equilibrio SiO_2 - CaO - Fe_2O_3	17
6.- Diagrama de equilibrio SiO_2 - FeO - Fe_2O_3	18
7.- Diagrama de equilibrio de la clasificación de los cementos	26
8.- Diagrama de la formación y condiciones de las fases cementicias	34
9a.- Comportamiento típico de los materiales cerámicos ante la prueba mecánica de deformación elástica (módulo de Young)	43
9b.- Efecto de la temperatura sobre el módulo elástico de diferentes materiales cerámicos	44
10a.- Micrografía de un concreto aluminato cálcico (CAC)	45
10b.- Micrografía de un CAC mostrando una fase cristalina típica de resistencia (CA_6)	45
11.- Presentaciones polimorfas de la sílica y sus transformaciones	47
12.- Expansión térmica de las fases SiO_2	48
13.- Estrategia experimental para la elaboración de concretos refractarios colables	51
14.- Moldes de acero inoxidable para barras de concreto refractario colable	54
15.- Horno eléctrico de alta temperatura	55
16.- Perfil de calentamiento de las muestras de concretos colables	55
17.- Diagrama del procedimiento para la elaboración de concretos refractarios colables de acuerdo a la especificación de la norma ASTM-C 862-91	56
18.- Horno de alta temperatura para pirometría	57
19.- Pirómetro óptico usado para determinar la temperatura instantánea	58
20.- Equipo Grindosonic™ para la determinación del módulo de Young	63
21.- Formulación experimental de concretos refractarios colables en cantidades crecientes de SiO_2 sustituyendo al cemento cálcico	65
22.- Micrografías en (SEM) en campo claro con diferentes relaciones SiO_2/CaO	66
23.- Microestructura en (SEM) y microanálisis de un concreto de bajo cemento	67
24.- Micrografía en (SEM) mostrando placas hexagonales de un concreto de bajo cemento y microanálisis de la fase hexagonal	68
25.- Micrografías en (SEM) haciendo comparación de la fase CA_2 de las muestras de concreto con la literatura	64

26.- Nanoanálisis elemental y nanografía en (TEM) que muestra la interfase de silica coloidal y cemento	70
27.- Nanografías, nanoanálisis de Si, Al y Ca, mostrando la presencia de mullita	71
28.- Distribución de las nanofases en la matriz de un concreto refractario	72
29.- Mapeo elemental de Si, Al y Ca en fase cementicia	72
30.- Perfil de concentraciones de Si, Al y Ca en la interfase alúmina-silica	73
31.- Nanografía de una partícula de alúmina	74
32.- Nanoanálisis correspondiente a los puntos señalados en la nanografía de la partícula de alúmina	74
33.- Nanografía de una partícula de alúmina calcinada	75
34.- Linescan a través de la fase silica y de la fase mullita	76
35.- Fase de aluminato de calcio aglutinando partículas de alúmina calcinada submicrónica	76
36.- Difractogramas de rayos X de LCC antes de ser sinterizadas	77
37.- Difractogramas de rayos X de LCC después de ser sinterizadas	78
38.- Localización en un diagrama de equilibrio $Al_2O_3-SiO_2-CaO$ de las fases formadas durante la sinterización	80
39.- Conos pirométricos después del primer proceso de quema	81
40.- Conos pirométricos después del tercer y último proceso de quema	81
41.- Densidad verdadera y aparente de las muestras de concreto refractario colable	82
42.- Diferencia de longitud de las barras de concreto refractario colable	83
43.- Diferencia de masa de las barras de concreto refractario colable	84
44.- Microdureza de las muestras de concreto refractario en unidades Vicker's	85
45.- Módulo de Young para muestras de concreto refractario colable	86

ÍNDICE DE TABLAS

I.- Temperaturas equivalentes para conos pirométricos Orton™	9
II.- Clasificación de concretos refractarios en función de su composición	14
III.- Características y propiedades de la SiO_2	49
IV.- Formulaciones para la preparación de concretos de bajo cemento (LCC), ultrabajo cemento (ULCC) y cero cemento (Z-C)	53
V.- Relación de los conos comerciales del último proceso de quema	78
VI.- Relación de los conos en investigación y su contenido de SiO_2 en el último proceso de quema	79

OBJETIVOS

Objetivo general

Investigar la problemática asociada a la sustitución del cemento cálcico aluminoso en concretos refractarios colables.

Objetivos específicos

1) Encontrar las condiciones de procesamiento óptimas para generar una microestructura con bajos contenidos de cemento y alta resistencia mecánica.

2) Caracterizar la microestructura resultante usando técnicas de microscopía electrónica.

3) Comparar microestructura y propiedades resultantes de concretos con y sin cemento.

I.- INTRODUCCIÓN

Los refractarios son “la columna vertebral de la industria de las altas temperaturas” porque son esenciales para todos los procesos de manufactura, tanto para procesos químicos como para procesos térmicos. Los materiales refractarios tienen un enorme impacto económico, simplemente la vida como la vivimos actualmente, no sería igual sin los materiales refractarios (Semler, 2005). Entre todas las industrias pesadas consumidoras de materiales refractarios como la siderurgia, la química, la metalurgia no ferrosa, la industria del cemento, del vidrio o de la cerámica; las que van a la cabeza son las del hierro y del acero con dos terceras partes del consumo mundial (Lee and Moore, 1998; Kataoka, 1995). Los resultados obtenidos por la industria refractaria están estrechamente ligados a la buena salud de la industria siderúrgica. Cada evolución o modificación tecnológica (a nivel de los procedimientos metalúrgicos) influye en el volumen de los materiales refractarios utilizados y necesita de una adaptación permanente de las materias primas en los hornos para el desarrollo de materiales de uso diario con mejor desempeño (Whiteley, 1990; Dickson, 1986). En los últimos años, el incremento de la productividad ha sido posible gracias al aumento de vida útil de las instalaciones a base de materiales refractarios reduciendo su consumo en la industria del acero principalmente. La producción del acero es cada vez más técnica debido al uso adecuado de estos materiales con una mejor aplicación. Uno de los materiales refractarios más importantes en la industria metalúrgica es el concreto. La vida útil de los cerámicos refractarios depende en gran parte de la capacidad de un material para soportar las altas temperaturas sin sufrir deformaciones significantes ni corrosión. Además unos de los propósitos de las últimas décadas para lograr un mejor desempeño de los materiales cerámicos ha sido la reducción del líquido formado a temperaturas elevadas en los refractarios colables (Studart et al., 2002), ya que originalmente los refractarios colables se unían con un cemento aluminato cálcico el cual contenía alrededor de 20% de CaO (Daspoddar et al., 2003). La formación de fase líquida en la matriz en las condiciones de trabajo afectaba

significativamente al desgaste debido a la temperatura y a la resistencia a la corrosión de los refractarios colables. Las fases en el punto eutéctico, con frecuencia se forman en estos colables debido a la reacción entre SiO_2 y CaO . En las últimas tres décadas se han obtenido importantes logros en refractariedad reduciendo la cantidad de CaO , disminuyendo el contenido del cemento aluminato cálcico en los componentes del refractario. Debido al bajo contenido de ligas hidráulicas los concretos de bajo y ultrabajo cemento generalmente contienen grandes cantidades de polvos finos y ultrafinos que pueden mejorar el empaquetamiento de las partículas y de ahí que se logre obtener una resistencia mecánica mejorada en el refractario colable antes de ser quemado. La silica generalmente es incorporada adicionando microsilica o silica coloidal y el CaO es adicionado en el cemento. La microsilica es esencial para la formación de mullita y ésta mejora las propiedades a altas temperaturas, (Stuart et al., 1999). La reducción del contenido de cemento ha sido uno de los procedimientos usuales para mejorar la resistencia al desgaste por temperatura, la resistencia a la corrosión y obtener una mayor refractariedad de los concretos colables.

II.- REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1.- Materiales refractarios.

La refractariedad es la capacidad que tienen los materiales de mantener su identidad física y química a altas temperaturas, en el medio ambiente y en condiciones de uso y su función es la de contener el calor.

Los refractarios monolíticos con composición localizada en la región rica en sílica del diagrama ternario de equilibrio de las fases $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$ presentan una alta refractariedad debido a sus altas temperaturas de fusión. Los aluminatos de calcio presentes en el cemento se hidratan y proporcionan resistencia mecánica del concreto refractario a baja temperatura. A temperaturas intermedias la destrucción de la red de hidratos del cemento induce a una caída de las propiedades mecánicas del concreto. A temperaturas más elevadas, los compuestos anhidros reaccionan con la alúmina para producir monoaluminato de calcio (CA), dialuminato de calcio (CA_2) y finalmente el hexaaluminato de calcio (CA_6), ésta última fase mejora la resistencia a la corrosión de los refractarios aluminosos. El diagrama de equilibrio de la figura 2.1 es importante en relación con las condiciones de formación y equilibrio de fases en cementos aluminocálcicos.

A principios del siglo veinte, los materiales refractarios se presentaban bajo la forma de ladrillos quemados. Actualmente, las aplicaciones industriales necesitan cada vez más de materiales no conformados y elaborados por otros métodos. También, se observa un cambio fundamental en la amplia gama de los refractarios como los materiales conformados que son reemplazados progresivamente por los no conformados que son comúnmente llamados materiales monolitos (Banerjee, 1999). Las proporciones de estas dos grandes familias varían de un país a otro (Estados Unidos y Japón están más avanzados

en esta tecnología que los países europeos) y cada uno ha tomado conciencia de las ventajas fundamentales que representa la tecnología de los monolitos.

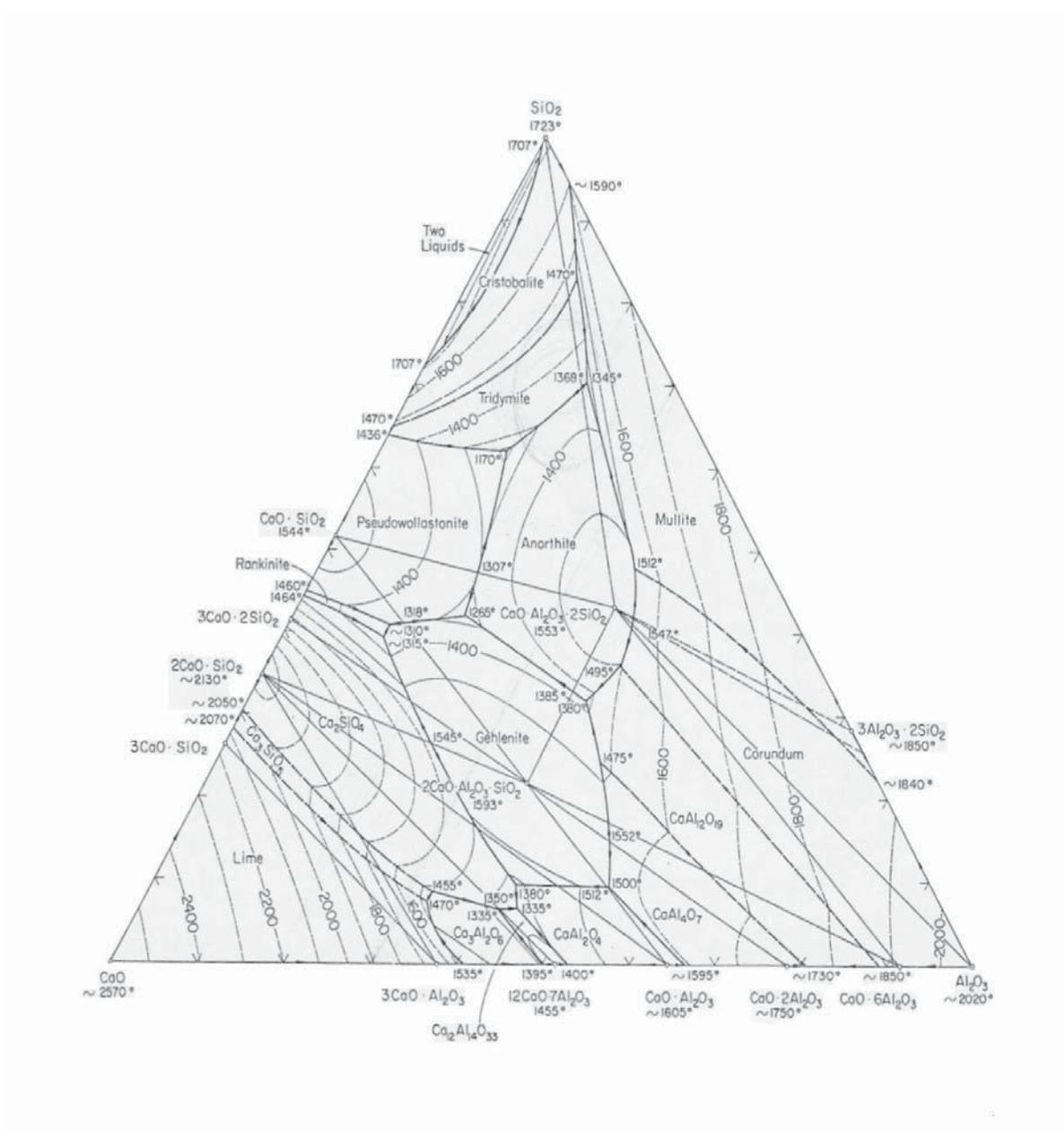


Figura 2.1.- Diagrama de equilibrio $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$ mostrando la alta refractariedad en regiones de alta concentración de SiO_2 y de Al_2O_3 , así como fases líquidas de silicoaluminatos de baja temperatura.

La producción de materiales refractarios monolitos aparece en Japón en 1950 y hasta en 1965 toma fuerza. Estos materiales previstos inicialmente para las reparaciones de pequeñas superficies y regiones poco solicitadas, están reemplazando poco a poco a los materiales conformados. En 1976, la producción de monolitos representa ya el 33% del volumen total de los refractarios (37% los Estados Unidos). Esta proporción aumentó hasta alcanzar un 45% en 1988. (Kamei, 1989). Ahora, en Japón se estima que el 60% de los productos refractarios son monolitos utilizados en todas las zonas de las instalaciones (Lee and Moore, 1998). Es por eso que en algunos puntos críticos los materiales conformados son todavía preferidos a los materiales monolitos. Esta tendencia no es verificada para Europa, donde la parte de los materiales conformados es todavía mayoritaria.

El término monolito encierra a todos los materiales que no se les da una forma definida antes de su aplicación y que constituyen una entidad por sí sola. Con frecuencia se confunden los términos monolito y concreto. Pero el primero no implica a los materiales convencionales conformados y quemados antes de ser usados. Los granos utilizados son generalmente los mismos que para los productos conformados. La naturaleza de los ligantes es muy diferente en el reciente desarrollo en este dominio (aluminatos, silicatos y fosfatos) permitiendo en la actualidad un desarrollo masivo de materiales monolitos.

Se distinguen tres grandes familias de los materiales monolitos:

- 1.- Los productos colables (mezcla la materia seca y agua, colados en un molde)
- 2.- Los productos proyectables (la mezcla puede ser proyectada con la ayuda de lanzas neumáticas)
- 3.- Los productos plásticos (mezcla a base de arcilla que puede ser aplicada sobre las paredes) (Lee and Moore, 1998).

Los materiales monolitos poseen la ventaja de ser más flexibles en su uso. (Nishikawa, 1984; Harbison-Walker, 1992) ya que son quemados en sitio desde su primer uso cuando son instalados. Éstos pueden tener formas complejas, o de gran tamaño gracias a la diversidad de soportes existentes y además, necesitan de una mano de obra menos numerosa y menos calificada. No teniendo así ya más problemas engendrados por la presencia de la dilatación de juntas entre ladrillo y ladrillo, ya que son los puntos débiles de la estructura desde el punto de vista de la corrosión. Por el contrario, la ausencia de tales juntas no permite la relajación de contracciones de origen térmico, ya que son las que puedan engendrar fisuras masivas en el revestimiento. Las propiedades termodinámicas de los materiales refractarios se miden por medio de muestras representativas. Las dimensiones de estas muestras, así como sus condiciones requeridas están dadas por normas. Generalmente las dimensiones requeridas son más importantes que la de los materiales cerámicos clásicos. El tamaño de grano en los refractarios puede alcanzar hasta algunos milímetros.

En términos de propiedades mecánicas, los concretos refractarios muestran gran similitud con los concretos ordinarios del cemento Pórtland. Por el contrario, las características mecánicas pueden tener diferencias especialmente a temperaturas superiores a 1000°C. Es necesario considerar que a estas temperaturas la fase vítrea introduce una cierta plasticidad.

2.2.- Pirometría

Los conos pirométricos son dispositivos pirométricos que se usan para medir el “trabajo térmico” durante la quema de materiales cerámicos. El cono pirométrico descrito por Dodd y Murfin en 1994 es una pirámide con base triangular y de forma y tamaño definidos, el cono se forma de una mezcla uniforme y proporcionada cuidadosamente de materiales cerámicos que cuando se calienta bajo condiciones establecidas se doblará la parte superior del cono hasta tocar la altura a la que se encuentra su base. Los conos se hacen en series, el intervalo de temperatura

entre los conos sucesivos es generalmente de 20° C, las series más conocidas en el mercado son los Conos Seger (Alemania), Conos Orton (E.U.) y los Conos Staffordshire (Reino Unido). En el presente trabajo los conos utilizados para las pruebas de refractariedad fueron los Conos Orton.

2.2.1.- Utilidad de los conos pirométricos.

Los conos son útiles porque pueden determinar cuando la quema ya está completa. Si se suministró suficiente calor al horno cerámico. Y si hay una diferencia de temperatura en el horno o si ha ocurrido un problema durante la quema.

2.2.2.- ¿Por qué usar conos?

La quema de cerámica es muy semejante al horneado, con la diferencia de que las temperaturas son mayores. Las piezas cerámicas pueden ser quemadas en un cierto rango de temperaturas. Algunos productos tienen un rango amplio de quema, mientras que el de otros productos es limitado. Quemar a una temperatura un poco menor requiere que la pieza permanezca en el horno cerámico por más tiempo, tal como cuando se cocina algún platillo. Toma tiempo para que la pieza absorba todo el calor necesario para que esté al gusto deseado. A la absorción de calor se le conoce como "trabajo térmico". Cuando la cantidad de trabajo térmico para la quema de dos piezas es la misma, las piezas se verán idénticas, aún si una de ellas es quemada a una temperatura mayor por un tiempo más breve y la otra es quemada a una temperatura más baja por un tiempo más prolongado. Ya que los conos miden el trabajo térmico, todos los fabricantes recomiendan un número de cono al cual deberá ser quemado determinado producto.

2.2.3.- Uso de los conos pirométricos

Los conos son usados como conos indicadores, colocados en un estante del horno cerca de la pieza a la que se quiere conocer su trabajo térmico. El cono se curva cuando se forma vidrio y éste se vuelve blando. La composición del cono y

la cantidad de calor, determinan cuánto vidrio se ha formado. Un cono indicador se dobla debido a la acción de la gravedad sobre él mismo, por lo cual la altura y el ángulo de montaje son importantes. A mayor altura o a mayor inclinación al comienzo, mayor será la acción de la gravedad, causando un curvado prematuro. Por esta razón, Orton™ desarrolló los conos indicadores autosostenidos que tienen una altura y un ángulo de montaje fijo. Típicamente toma 15 a 25 minutos para que el cono se doble, dependiendo del número del cono. El cono se dobla lentamente al principio y más rápidamente una vez que alcanza la mitad de su camino. Cuando la punta del cono llega a un punto al mismo nivel que la base, se considera que la quema es apropiada. A continuación se muestra una tabla que relaciona los números de cono con su temperatura equivalente:

Tabla 2.I. Temperaturas equivalentes para los conos pirométricos Orton™.

**Temperature Equivalents (°C)
For Orton Pyrometric Cones**

Cone	Self Supporting Cones						Large Cones				Small
	Regular			Iron Free			Regular		Iron Free		Regular
	15	40	150	15	60	150	60	150	60	150	300
	<i>Heating Rate °C/hour (last 100° C of firing)</i>										
022		588	590				N/A	N/A			630
021		600	617				N/A	N/A			643
020		628	638				N/A	N/A			666
018	658	678	695				676	693			723
018	686	715	734				712	732			752
017	705	738	763				736	761			784
016	742	772	796				769	794			825
015	750	791	818				788	818			843
014	757	807	838				807	836			870
013	807	837	861				837	859			880
012	843	861	882				858	880			900
011	857	875	894				873	892			915
010	891	903	915	871	886	893	898	913	884	891	919
09	907	920	930	899	919	928	917	928	917	926	955
08	922	942	956	924	946	957	942	954	945	955	983
07	962	978	987	953	971	982	973	985	970	980	1008
06	981	998	1013	969	991	998	995	1011	991	996	1023
05½	1004	1015	1025	990	1012	1021	1012	1023	1011	1020	1043
05	1021	1031	1044	1013	1037	1046	1030	1046	1032	1044	1062
04	1046	1063	1077	1043	1061	1069	1060	1070	1060	1067	1098
03	1071	1088	1104	1066	1088	1093	1086	1101	1087	1091	1131
02	1078	1102	1122	1064	1105	1115	1101	1120	1102	1113	1148
01	1092	1119	1138	1101	1123	1134	1117	1137	1122	1132	1178
1	1109	1137	1154	1119	1139	1148	1126	1154	1137	1146	1184
2	1112	1142	1164				1142	1162			1190
3	1115	1152	1170	1130	1154	1162	1152	1168	1151	1160	1196
4	1141	1162	1183				1160	1181			1209
5	1159	1186	1207				1184	1205			1221
5½	1167	1203	1225				1201	1223			N/A
6	1185	1222	1243				1220	1241			1255
7	1201	1239	1257				1237	1255			1264
8	1211	1249	1271				1247	1269			1300
9	1224	1260	1280				1257	1278			1317
10	1251	1285	1305				1282	1303			1330
11	1272	1294	1315				1283	1312			1336
12	1295	1306	1326				1304	1324			1355
13*	1310	1331	1348				1321	1346			N/A
14*	1351	1365	1384				1388	1366			N/A

2.2.4.- Curvado de los conos.

La temperatura, el tiempo y algunas veces la atmósfera, afectan la posición de curvado final de un cono, siendo la temperatura la variable predominante. Se refiere a la temperatura como una temperatura equivalente, ya que las condiciones reales de quema pueden variar de las condiciones existentes a las cuales los conos fueron estandarizados originalmente. Si el rango de temperaturas es conocido, puede determinarse una temperatura equivalente determinada por la medición de la posición final de curvado del cono por medio de gráficas. Los conos autosostenidos duplican su comportamiento de curvado con una desviación estándar de 2.4 grados angulares o menos de $\pm 2^{\circ}\text{C}$.

2.2.5.- Sistema de tres conos.

Muchos de los productos usados en la actualidad, necesitan ser cocidos dentro de un rango de dos conos. El sistema de tres conos puede ser usado para determinar la uniformidad de temperatura, para monitorear económicamente un horno y para verificar el desempeño o bien su controlador electrónico.

El sistema de tres conos consiste en tres conos numerados consecutivamente:

- Cono guía - un número de cono menos caliente que el cono de quema
- Cono indicador de quema
- Cono guarda - un número de cono más caliente que el de quema.

Por ejemplo: Conos O17, O18, O19 o bien, conos 5, 6, 7.

2.2.6.- Selección del tipo de cono

2.2.7.- Número de los conos e información

Orton™ fabrica conos desde O22 hasta conos 42. Los conos O22 requieren la menor cantidad de calor para deformarse o doblarse. Durante la quema, los conos se ablandan y funden a medida que se les calienta. Los conos usados sobre los soportes del horno cerámico se doblan debido a los efectos de la gravedad que tira hacia abajo la punta del mismo. La curvatura indica que el cono y la pieza a ser quemada han recibido una cantidad específica de calor. Cuanto mayor es el número del cono, mayor es la cantidad requerida de calor para que se doble. Los conos originales eran numerados desde el 1 hasta el 20. Cuando fueron desarrollados los conos de menores temperaturas, la serie descendente fue denominada con un "0" delante del número (01, 02, 03, etc.). Los números de los conos 022 a 01 son para rangos inferiores de temperatura.

2.2.8.- Los conos pirométricos como auxiliares en la evaluación de la distribución de temperatura en los hornos cerámicos

La mayoría de los hornos cerámicos presentan diferencias de temperatura entre la parte superior y la inferior. La diferencia depende del diseño del horno, la edad de los elementos de calefacción, la distribución de la carga en el horno y el número de cono al cual el horno está quemando. Usualmente, los hornos tienen una diferencia de temperatura mayor si se usan conos con números que contengan cero al inicio de la numeración del cono.

Hay que colocar conos en los soportes en la parte baja, media y alta del horno para determinar cuanta diferencia existe durante la quema. Después de la quema, hay que observar los tres conos. Si el cono guía del soporte de la parte baja del horno se ha doblado solamente hasta la mitad del camino, significa que la pieza se ha quemado a un cono y medio más bajo. Un cono guía colocado en el soporte de la parte alta del horno que se doble hasta la mitad del camino indica que la pieza fue quemada medio cono más caliente y que existe una diferencia de dos conos entre la parte inferior y superior del horno. Si se encuentra alguna diferencia, se deben hacer cambios en la forma de estibar y quemar las piezas en

el horno para reducir tal diferencia. Los conos miden el trabajo calórico, la cantidad de trabajo útil que recibe el cuerpo por encima de su temperatura de umbral. La temperatura de umbral es el punto donde comienzan a ocurrir los cambios que desarrollan las propiedades del material quemado. El comportamiento del doblado del cono y la temperatura están íntimamente relacionados. Cada cono tiene un rango de quema en el cual se dobla en su totalidad. Generalmente, cuanto más rápida sea la quema, mayor será la temperatura necesaria para doblar el cono, mientras que horneadas más lentas necesitan una temperatura menor para doblarlo. Los conos del número 1 al 42 son para rangos de temperaturas más altos.

2.2.9.- Usos típicos de los distintos números de conos

Números O22 - O11. Usados en la quema de piezas decoradas con sobrecubiertas, brillos, esmaltes, calcomanías, fundido de vidrio, bajo-relieve y decoración. El rango de temperatura es aproximadamente de 1090-1550°F (590-850°C).

Números O10 - 3. Se presentan como una serie roja que contiene hierro y como una serie libre de hierro para uso en atmósferas reducidas. Estos conos son usados en la quema de cuerpos de cerámica, azulejos de pared, vidriados, y algunos productos cerámicos estructurales. El rango de temperatura es de aproximadamente 1600-2150° F (890-1170°C).

Números 4 – 12. Usados en la quema de porcelana, baldosas cerámicas, vajillas, stoneware, y materiales refractarios. El rango de temperatura es de aproximadamente 2175-2345°F (1180-1340°C).

Números 13 – 42. Se utilizan en la quema de productos industriales a 3659°F (2015°C).

2.3.- Consumo de los concretos refractarios.

2.3.1.- Casos de las ollas de colada.

Actualmente, las ollas de colada son el lugar estratégico del tratamiento secundario del acero en las acerías modernas, la mayor parte del consumo de los refractarios se encuentra en las ollas de colada, los tratamientos que ahí se llevan a cabo son esencialmente basados en la circulación del flujo gaseoso (oxígeno o gas neutro) y la introducción de una lechada en la superficie del baño fundido. Al acero se le quitan las impurezas no deseables o bien se le agregan elementos de aleación. Estas ollas son de acero y el interior es cubierto de una aleación de capas refractarias que juegan el papel de aislantes o bien de anticorrosivos; miden alrededor de 2 a 3 metros de diámetro y de 3 a 4 metros de altura.

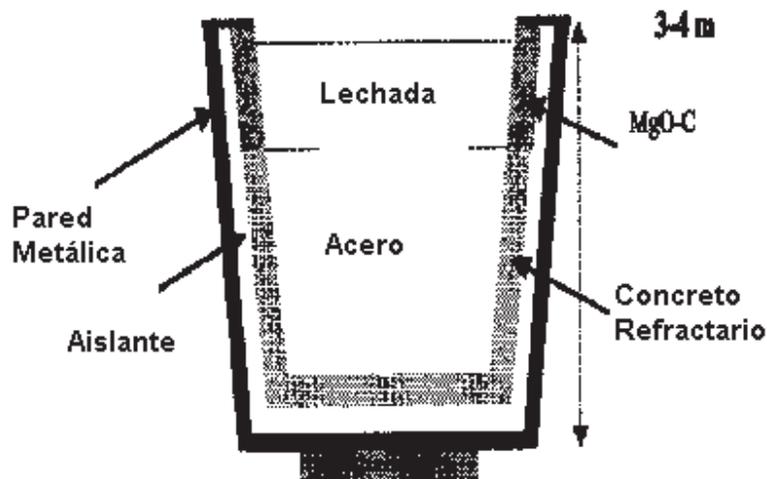


Figura 2.2.- Esquema de una olla de colada (Simonin, 2000)

2.3.2.- Concretos refractarios en siderurgia.

En las ollas, las dos grandes tendencias tecnológicas son la elevación de la temperatura de los baños fundidos y el aumento del tiempo de residencia. Los materiales refractarios utilizados son de dos tipos, en la línea de las escorias se

encuentran generalmente los materiales de bajo magnesio-carbono, y en la parte de contacto con el metal a fundir se encuentran los materiales silico-aluminosos, la dolomita o los productos de alto contenido de alúmina.

Se hace frente a los problemas de residuos tóxicos de algunos refractarios, como los productos de cromo que son poco a poco remplazados por que son catalogados demasiado peligrosos para la salud. (Hauck, 1994). Los productos de zirconio son igualmente sustituidos debido a su costo demasiado elevado.

TABLA 2.II. Clasificación de concretos refractarios en función de su composición (Mendoza, 2003)

DENOMINACIÓN	CONTENIDO DE ALUMINA (%)	TEMPERATURA MÁXIMA (°C)
CONCRETOS DE ALUMINA	>90	>1700
CONCRETOS DE ALTA ALUMINA	60 A 90	1500 – 1700
CONCRETOS DE BAJA ALUMINA	<42	1200 – 1500
CONCRETOS DE SILICE	<1	1200
CONCRETOS DE ESPINEL (MgO·Al ₂ O ₃)	50 – 90	>1700
CONCRETOS DE SiC	Lo más bajo posible	1200 – 1500
CONCRETOS DE ZIRCONIA	Lo más bajo posible	>1700
CONCRETOS BASICOS (MgO)	Lo más bajo posible	>1500

A continuación se muestran diferentes diagramas de equilibrio en los que se encuentra la composición, el número de fases existentes y temperatura a la que se encuentran las diferentes fases de los concretos refractarios colables. En la figura

2.3 el diagrama de equilibrio de las fases $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ muestra en la parte superior las fases producto (cristobalita y tridimita) debido a las composiciones y condiciones a las que fueron tratados las materias primas. La figura 2.4 muestra el diagrama de equilibrio de las fases $\text{SiO}_2\text{-CaO-FeO}$ en donde las composiciones de los concretos refractarios son ricos en SiO_2 y muy pocas cantidades de CaO y con trazas de FeO , por lo que las fases formadas son la cristobalita y tridimita en mayor y menor cantidad respectivamente. La figura 2.5 muestra el diagrama de equilibrio de las fases $\text{SiO}_2\text{-CaO-Fe}_2\text{O}_3$ en el cual reaccionan los reactivos para formar las fases correspondientes a la parte superior de este diagrama, es decir en el vértice de la SiO_2 . La figura 2.6 muestra un diagrama de equilibrio de las fases $\text{SiO}_2\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3$, en el que muestra la fase cristobalita que es formada a partir del 50% de SiO_2 y en el presente trabajo se tiene un exceso de SiO_2 en relación con las fases FeO y Fe_2O_3 , por lo que la fase cristobalita es formada debido a las condiciones a las que fueron tratadas las materias primas.

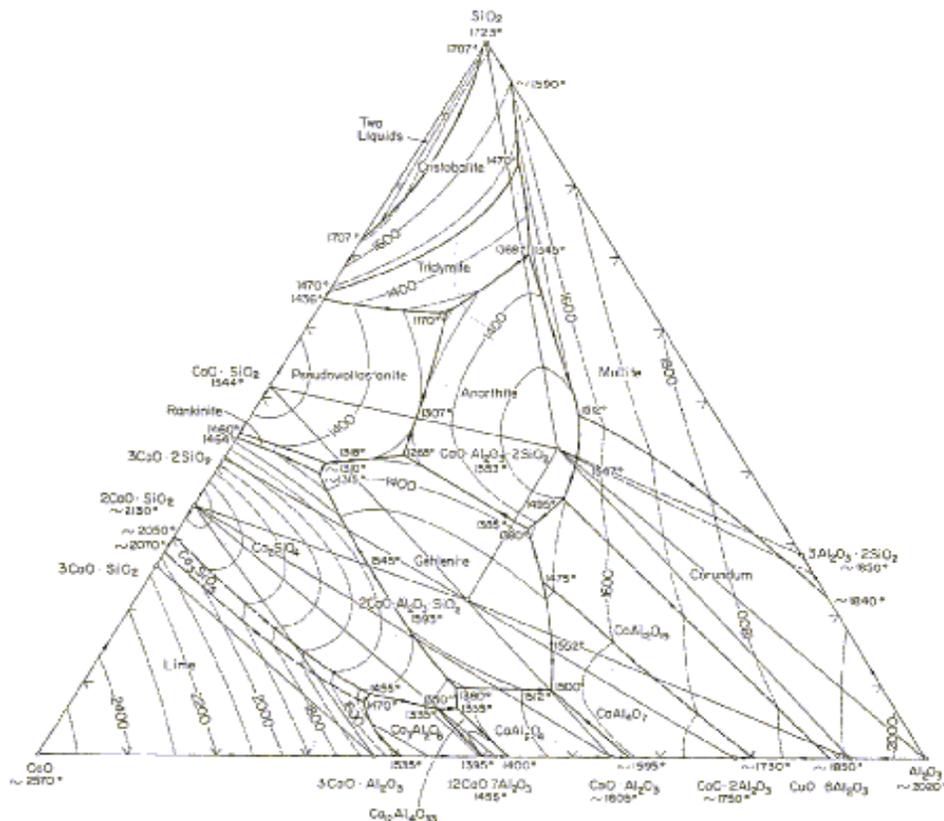


Figura 2.3. Diagrama de equilibrio de las fases $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$.

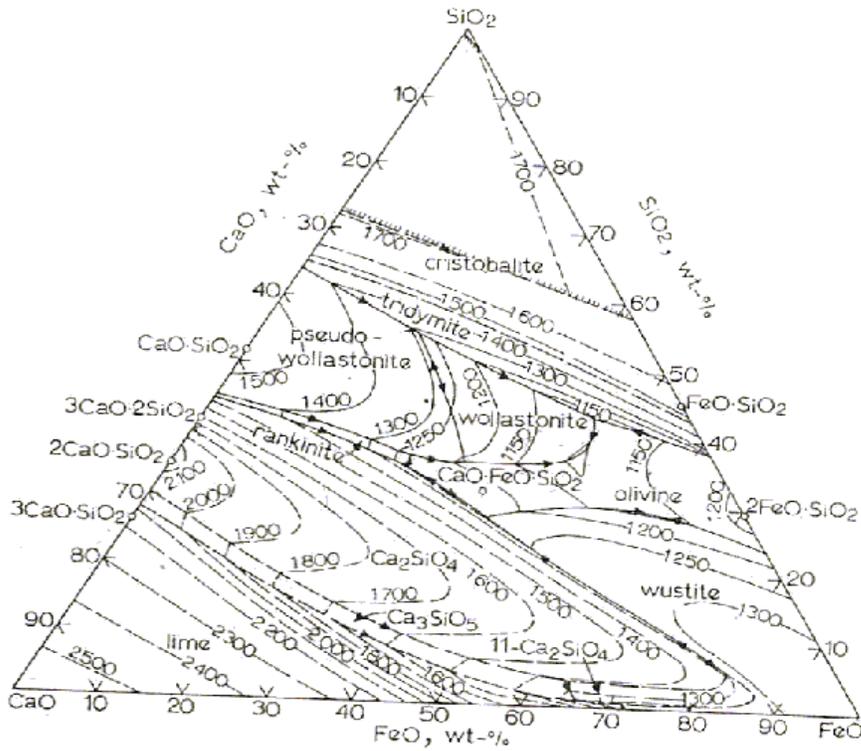


Figura 2.4. Diagrama de equilibrio de las fases SiO₂-CaO-FeO.

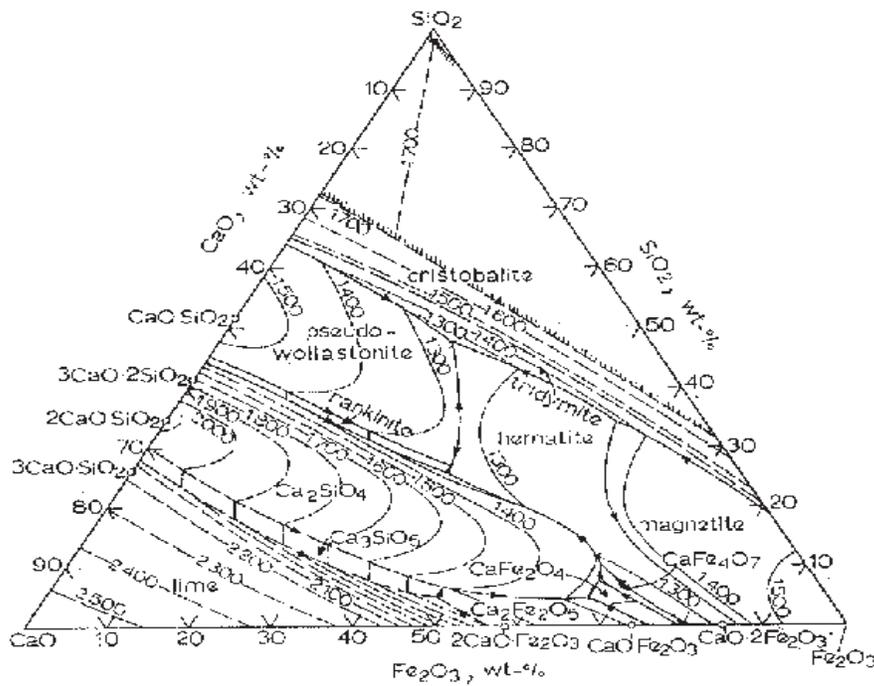


Figura 2.5.- Diagrama de equilibrio de las fases SiO₂-CaO-Fe₂O₃.

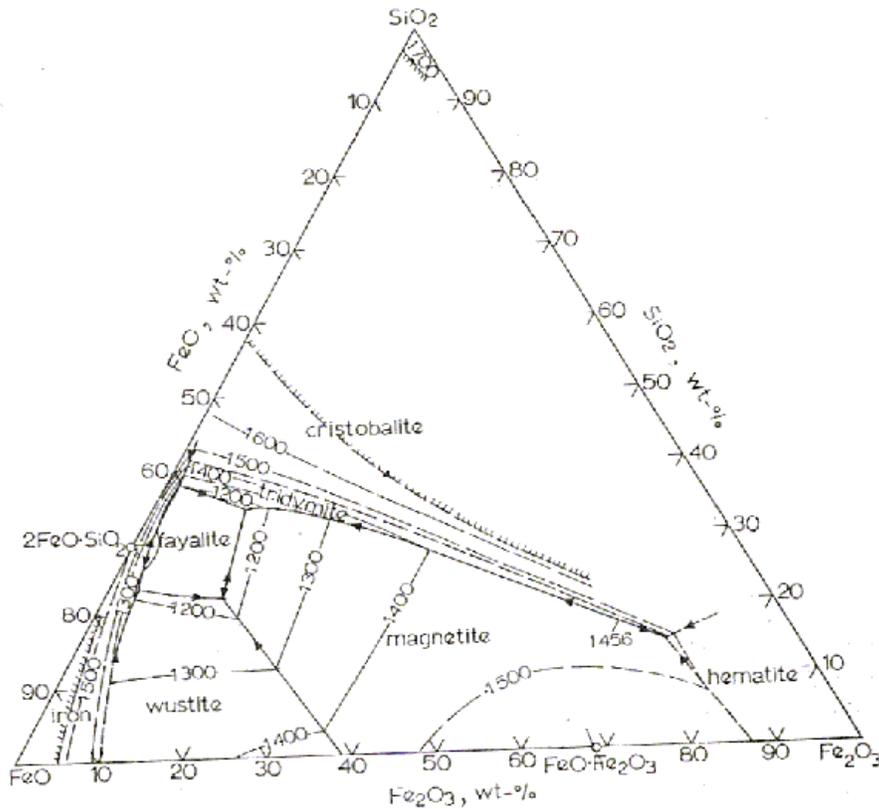


Figura 2.6.- Diagrama de equilibrio de las fases $\text{SiO}_2\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3$

El desgaste de los refractarios en las ollas de colada depende del tipo de material utilizado y de las condiciones de uso. En general el desgaste es causado por la combinación de varios requerimientos dependientes de la temperatura y se pueden citar los principales mecanismos que son: la abrasión, la erosión, el "spalling" (debido a la fatiga y a los choques térmicos) y la corrosión.

2.4.- Nuevas demandas

Los aceros de bajo y ultrabajo carbono requieren afinamiento presurizado con un mínimo de elementos en la pared refractaria o de compuestos de carbono en el baño fundido. La tendencia actual es la de limitar al máximo la presencia de aluminosilicatos de calcio reemplazándolos por microsilica o por partículas muy

finas de alúmina. Algunos fabricantes proponen todavía productos ricos en sílica (por ejemplo la andalucita) con menor durabilidad, pero a precios relativamente bajos.

La tendencia también se dirige hacia las materias primas cada vez más puras. El uso de ligantes o ligas hidráulicas permite utilizar mayormente a los materiales monolíticos; por ejemplo, los cementos aluminosos propuestos en el mercado soportan temperaturas que pueden alcanzar 1700°C.

2.5.- Desarrollo de los refractarios silico-aluminosos.

2.5.1.- Formulación y modelos de compactación

De manera general, el desarrollo de sistemas silico-aluminatos de calcio opera en el marco de los materiales monolitos con ligantes hidráulicos. Se hará un enfoque en la formulación de concretos refractarios aluminosos que se obtienen generalmente por medio de modelos de compactación. Las dos ecuaciones clásicas que describen la distribución de las partículas son la de Furnas y Andreassen (Myhre, 1996). El principio de Furnas corresponde a la adición de partículas cada vez más finas y el principio de Andreassen a la adición de partículas cada vez más grandes. Los dos principios conllevan a los mismos resultados. La ecuación de Andreassen generalmente es más utilizada debido a su simplicidad. El autor propuso una ecuación para obtener una compactación máxima a partir de una distribución continua del tamaño de las partículas.

$$CPFT = (d / D)^q$$

CPFT = volumen acumulado de partículas

d = tamaño de las partículas

D = tamaño máximo de las partículas

q = coeficiente de distribución, que caracteriza el tamaño de la distribución.

Para obtener un apilamiento óptimo, Andreassen propuso que el valor del exponente (q) debería ser entre $1/3$ y $1/2$. Si el exponente aumenta, la proporción de granos grandes también aumenta, se obtienen resultados contrarios si el exponente disminuye. Si trazamos $\log \text{CPFT} = f(\log d)$ el valor de q representa la pendiente de la curva. El problema principal de este principio es que la distribución es infinita sin un mínimo de tamaño de las partículas, lo que es incoherente con la realidad.

Algunos años más tarde, Dinger y Funk modificaron la ecuación original de Andreassen, introduciendo un tamaño mínimo de las partículas d_m y propusieron un valor de $q = 0.37$ para obtener una compactación máxima

$$\text{CPFT} = (d^q - d_m^q / D^q - d_m^q) \quad (\text{Dinger and Funk, 1993})$$

Para los concretos refractarios compuestos de agregados en donde el tamaño varía desde algunos micrones hasta algunos milímetros, un valor de 0.37 favorece a un comportamiento dilatante; sin embargo, un valor inferior provoca una acumulación excesiva de partículas finas, reduciendo la fluidez de la mezcla. El intervalo ideal es pues entre 0.2 y 0.37 .

La elección de materias primas (cantidad y distribución de tamaño de grano) para elaborar un material monolítico juega un papel fundamental en las propiedades reológicas, en su superficie específica, su morfología y la distribución de su porosidad. La elección del coeficiente q y los valores mínimos y máximos de tamaños de grano se deben efectuar considerando todos estos parámetros.

2.5.2. Elección de la matriz

El desarrollo de los materiales refractarios y el mejoramiento de sus propiedades en particular de la corrosión, pasa necesariamente por la formulación de una matriz adecuada que encierre granos de tamaño más grande. En efecto, la unión de finos que constituyen la matriz tiene una superficie específica más importante

que la unión de granos gruesos. Es pues en esta región en donde se efectúan todas las reacciones, con la lechada y el metal fundido.

La matriz reacciona con un agente corrosivo para dar una nueva fase estable frenando así la penetración en el material. La más débil solubilidad de la matriz combinada a la más fuerte velocidad de reacción de los granos, hace que se obtenga en definitiva una degradación más lenta y más uniforme del material en general. Se puede subrayar el papel predominante del hexaaluminato de calcio que contribuye a una buena resistencia a la corrosión. También se considera que es en la matriz donde se llevan a cabo las reacciones y por lo tanto en donde el material adquiere las propiedades mecánicas del concreto refractario y que los granos tienen principalmente un papel de refuerzo.

2.5.3.- Materiales cementantes

El cemento es un material capaz de desarrollar propiedades adhesivas y cohesivas, una vez que se llevan a cabo las reacciones apropiadas, que hacen posible unir a los fragmentos de mineral para producir una masa continua y compacta. Existe una amplia gama de materiales cementantes, pero las dos clases más importantes son los cementos cálcicos y los ligantes bituminosos. La acción cementante o de unión, se logra a través de una reacción química en donde se involucra la calcia o compuestos de cal. Los cementos hidráulicos tienen una propiedad especial de fraguado y endurecido. Los componentes clave y esenciales de estos cementos son la calcia y la silica, en presencia de agua. La calcia o los compuestos de calcia-silica reaccionan para formar un producto final que contiene silicatos de calcio hidratados.

El cemento Pórtland, hasta hoy en día, es el cemento hidráulico más usado para propósitos de construcción. El origen del término "Pórtland" se le atribuye a Joseph Aspdin, un albañil inglés, quién en 1824 patentó al hacer piedra artificial, llamando a su producto cemento Pórtland debido a que el mortero se hizo con cantera del color de las rocas de la isla de Pórtland. La producción industrial de

este producto se alcanzó hasta la última parte del siglo XIX. Como material para su uso en la construcción, el cemento Pórtland es una sustancia en polvo muy fino, generalmente es de color gris oscuro, compuesto de varios minerales cristalinos artificiales, los más importantes son los silicatos de aluminio y de calcio. Los compuestos silicatos de calcio reaccionan con el agua para producir nuevos componentes capaces de comunicar la calidad de la roca con la mezcla.

2.5.4.- La sustitución del cemento aluminato de calcio por sílica

Desde hace unas décadas los materiales refractarios colables tradicionales se unían con cemento aluminato cálcico que contenía hasta un 20% en peso de CaO. Pero debido a la formación de fase líquida a bajos puntos de fusión en el sistema $Al_2O_3-SiO_2-CaO$ las propiedades a altas temperaturas fueron afectadas significativamente (Studart et al., 1999). Además se requería de demasiada agua al momento de mezclado dando como resultado productos con alta porosidad y baja densidad (Daspoddar et al., 2003). Debido a estas desventajas (y las que se listan a continuación) surgió el desarrollo de los cementos colables de bajo y ultrabajo cemento que consiste en reemplazar el CaO por polvos de óxidos de aluminio, silicio, titanio o cromo que mejoran la calidad de los concretos refractarios colables incluyendo las propiedades de fluidez.

DESVENTAJAS PARA LOS CONCRETOS REFRACTARIOS COLABLES

- Mayor tiempo de secado para evitar grietas (para los LCC)
- Son más costosos los de alúmina pero no los de microsílica.
- Existe la formación de anortita y gehlinita a altas temperaturas (1400 – 1500°C), debido a ello surgió el colable de ultrabajo cemento (ULCC).

VENTAJAS DEL USO DE SILICA COLOIDAL EN LOS CONCRETOS REFRACTARIOS COLABLES DE BAJO Y ULTRABAJO CEMENTO

- Mejoramiento de propiedades a mayores temperaturas
- Mayor resistencia a choque térmico.

- El uso de la sílica coloidal convierte el colable en autoflujo.
- Mejoramiento de las propiedades en frío y en caliente.
- La sílica coloidal no es ligante orgánico.
- El tiempo de secado es menor.

2.5.5.- Clasificación de los cerámicos refractarios colables: (ASTM C 401-91)

1.- Colables convencionales: CAC (colable aluminosilicato cálcico)

Contenido de CaO > 2,5 wt-%.

2. Colables de bajo cemento: LCC (colable de bajo cemento)

Contenido de CaO de 1 - 2,5 wt-%.

3. Colables de cemento ultra-bajo: ULCC (colable de ultra bajo cemento)

Contenido de CaO de 0,2 -1,0 wt-%.

4. Colables sin cemento: Z-C (colable de cero cemento)

Contenido de CaO < 0,2 wt-%

2.6.- Los cementos

El término “cemento” generalmente se refiere a un material en polvo, seco y sin reaccionar, y también este término se aplica al producto de la reacción que sirve como ligante en el mortero o concreto. El tamaño de las partículas es desde 0.5 micrones y en la actualidad pueden llegar a tener un diámetro de hasta 80 micrones. La velocidad de endurecimiento, la resistencia alcanzada, la durabilidad y otras propiedades, se controlan a un grado considerable por la proporción relativa de los compuestos esenciales y también por su finura. El desarrollo de

propiedades deseadas también está influenciado por las condiciones ambientales (temperatura y disponibilidad de agua) durante el proceso de endurecimiento.

2.6.1.- Constituyentes básicos de los cementos.

El conocimiento de los constituyentes comunes de los cementos es importante para entender su naturaleza y comportamiento.

Calcia. Químicamente la calcia es el óxido de calcio, CaO . Para referirse a la presencia de otros compuestos en los cuales el calcio es un elemento clave, por ejemplo el cemento de alto calcio, es uno en el cual el contenido de silicatos de calcio característico es relativamente alto. Como material comercial, la calcia puede ser suministrada en la forma de óxido de calcio CaO , o cal hidratada Ca(OH)_2 .

Sílica. Químicamente la sílica es el dióxido de silicio, SiO_2 . La sílica ocurre en la naturaleza en forma cristalina, como cuarzo y una variedad de formas amorfas e hidratadas, tales como el ópalo. Mientras que el cuarzo, es una forma altamente estable de la sílica. Algunas otras formas de sílica bajo condiciones apropiadas pueden reaccionar, aunque a condiciones atmosféricas normales, reaccionan muy lentamente con óxidos de álcali y de cal. Un amplio número de materiales que se encuentran en la superficie terrestre contienen silicatos. El arreglo estructural básico de átomos en la red cristalina de los silicatos es un grupo de cuatro átomos de oxígeno alrededor de un átomo de silicio unidos para formar cadenas, hojas u otras estructuras cristalinas las cuales caracterizan a una gran variedad de materiales de silicio. Los minerales sintéticos más importantes en el cemento Pórtland son los silicatos, como lo son también los productos correspondientes a las reacciones de hidratación de los cementos hidráulicos.

Alúmina. Químicamente la alúmina es óxido de aluminio, Al_2O_3 (algunas veces es llamada sesquióxido de aluminio, por la relación de la combinación del oxígeno y otro elemento de $1\frac{1}{2}$). Puede ocurrir naturalmente como corindón mineral. La asociación de aluminio con oxígeno con algún otro elemento, en

arreglo de red cristalina característica genera a los aluminatos. Importantes minerales naturales de aluminio, son los minerales arcillosos, estos materiales proporcionan la silica en la manufactura de los cementos hidráulicos, por ejemplo la caolinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Hierro. Dependiendo de su valencia o número de oxidación, el hierro puede combinarse con oxígeno para formar óxido ferroso, u óxido férrico. El mineral más importante del hierro es la hematita FeO , así como la limonita hidratada $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Magnesia. Químicamente la magnesia es el óxido de magnesio, MgO . El mineral es llamado periclasa, los compuestos de magnesio encontrados en los cementos hidráulicos se derivan de carbonatos de magnesio en las materias primas, como la dolomita $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$.

Álcalis. Los óxidos alcalinos o álcalis, Na_2O y K_2O con frecuencia están presentes en los cementos hidráulicos en muy poca cantidad provenientes de compuestos de sodio y potasio de ocurrencia como impureza de las materias primas naturales.

2.6.2.- Clasificación

Durante los últimos 30 años, el rápido desarrollo de los cementos refractarios aluminosos ha conducido al uso de un gran número de aplicaciones industriales. Los diversos procesos que determinan sus propiedades no son todavía bien conocidos, quizás porque no entran en la categoría de los cementos tradicionales.

En el diagrama ternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ de la figura 2.7, se distinguen tres grandes categorías de cementos hidráulicos (Parker, 1982; Briebach, 1972).

Grupo 1: Está formado por los cementos Pórtland, utilizados para la construcción civil. Otro tipo de cementos Portland más resistentes a los compuestos sulfurados, difieren de la composición clásica, con diferentes proporciones de las fases C_3S , C_3A , $\beta\text{-C}_2\text{S}$, y C_4AF . Este tipo de cementos son

menos caros, pero presentan cambios de fases poco controlables, más que la formación de cal libre. Y tienen aplicaciones muy limitadas a altas temperaturas a causa de su gran contenido de sílice.

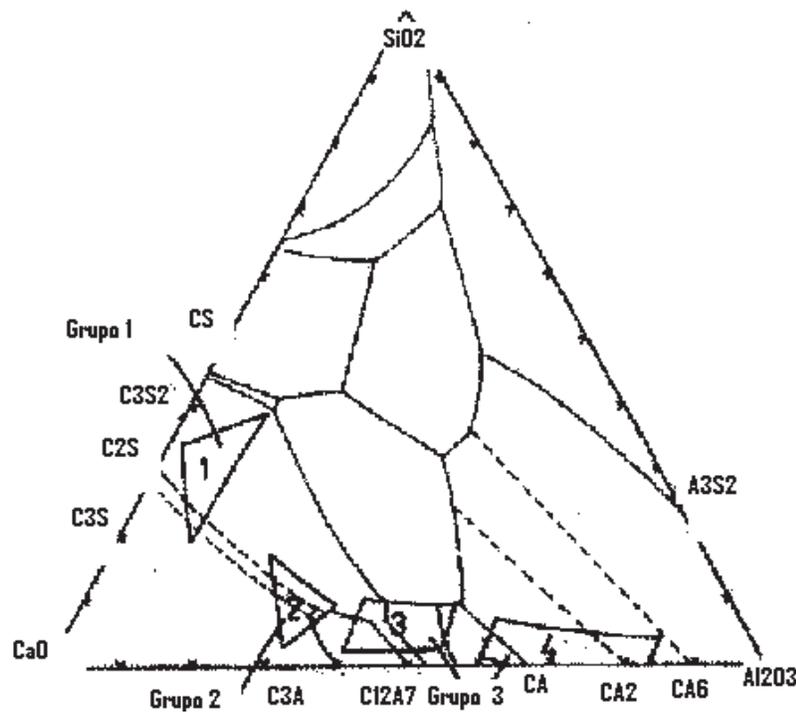


Figura 2.7.- Diagrama de equilibrio $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$ mostrando la formación de compuestos intermedios y campos primarios de fases cementicias.

Grupo 2: Está compuesto de cementos fundidos. Este nombre indica su modo de fabricación, por fusión conjunta de materias primas. Estos cementos aparecieron durante la Primera Guerra Mundial, y sus propiedades de endurecimiento rápido y de buena refractariedad fue lo que rápidamente llamó la atención, pero presentaron numerosas debilidades mecánicas que tienden a la prohibición de las aplicaciones estructurales (Parker and Sharp, 1982). Su uso como material refractario es limitado teóricamente, por la temperatura de la formación primaria de la fase líquida del subsistema $\text{CA-C}_2\text{S-C}_{12}\text{A}_7$ (1335°C) o a una temperatura menor de 1250°C en presencia de impurezas de hierro, correspondiente al subsistema $\text{CA-C}_2\text{S-C}_{12}\text{A}_7\text{-C}_4\text{AF}$ (Martínez, 1983). Su

contenido relativamente alto en alúmina puede permitir su uso como el de los concretos refractarios hasta los 1400°C.

Grupo 3: Está formado por los cementos refractarios que están compuestos de aluminatos de calcio con altos puntos de fusión. La formación de la fase líquida primaria se lleva a cabo a más de 1500°C en el diagrama $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ (Osborn, 1960). La fase hidráulica más importante es el monoaluminato de calcio (CA). Estos materiales son fáciles de instalar y de rápido fraguado; en la actualidad son muy usados en la composición de concretos refractarios ya que pueden soportar temperaturas muy elevadas.

2.6.3.- Hidratación y fraguado del cemento refractario

En un diagrama binario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, se encuentran numerosos aluminatos de calcio más o menos ricos en alúmina, y estos son de acuerdo a los contenidos de alúmina creciente: CA_3 , C_{12}A_7 , CA, CA_2 y CA_6 (C_3A no aparece en los cementos aluminosos más que en uno de los constituyentes del cemento Pórtland). La refractariedad de estos cementos aumenta con el contenido de α -alúmina. A medida que se hidrata un cemento, suceden numerosos cambios físicos y químicos influenciando así sus propiedades ulteriores. La naturaleza y la proporción de las fases hidratadas formadas, varían fuertemente con la temperatura, la relación agua/cemento, la composición química de la mezcla de los aluminatos de calcio y la distribución granulométrica de los polvos. Todos estos parámetros tienen un papel importante sobre las propiedades fisicoquímicas y mecánicas del cemento. Además, el control de estos parámetros permite optimizar las propiedades del concreto. Las fases más reactivas son C_{12}A_7 , CA y después CA_2 ya que ni las fases CA_6 ni la α -alúmina reaccionan con el agua (De Aza, 1997).

a) Hidratación de la fase CA (monoaluminato de calcio)

El monoaluminato de calcio es la fase mayoritaria de los cementos con alto contenido de alúmina. Cuando se mezcla con el agua se forma una suspensión en la cual las partículas sólidas de CA comienzan a disolverse, saturando así el agua con iones de Ca^{+2} y Al^{+3} . Las relaciones de solubilidad entre la cal, la alúmina y el agua en función de la temperatura son relativamente bien conocidas (Turriziani, 1964) cuando la saturación aparece comienza la nucleación y posteriormente el crecimiento de los cristales de aluminato de calcio hidratados y también de hidratos de aluminio, permitiendo así una nueva disolución de CA anhídrica en la solución. Este mecanismo de disolución-precipitación da lugar a la formación de microestructuras resistentes formadas por el entrelazamiento de los cristales de los hidratos. Se forma igualmente un gel de alúmina durante la hidratación.

La hidratación del CA relativamente compleja y da lugar a numerosos compuestos hidratados. A temperaturas menores de 20°C se forma un hidrato hexagonal CAH_{10} que se transforma en hidrato cúbico C_3AH_8 a 30°C . Entre estas dos temperaturas, se forma otro hidrato hexagonal C_2AH_8 dando así C_3AH_6 a temperaturas superiores.

Las proporciones relativas de estas fases dependen de varios factores como la temperatura, el tiempo de hidratación, y la relación agua/cemento. En el caso particular del gel de alúmina y de la gibsita cristalina AH_3 las reacciones indicadas no son únicas ya que se pueden formar otros compuestos intermedios tales como C_3AH_8 , C_3AH_{12} o C_3AH_x . De manera general, al cabo de las 24 horas la pasta de CA hidratada a 20°C contiene principalmente CAH_{10} con un poco de C_2AH_8 y gel de alúmina. A 30°C contiene poco de CAH_{10} y mucho más de C_3AH_6 . Hay que tomar en cuenta que si se forman pequeñas cantidades de CAH_{10} y de C_2AH_8 , estos hidratos se transforman a partir de C_3AH_6 y del gel de alúmina. Éste fenómeno conocido por el nombre de conversión es lento a 20°C pero se acelera con la temperatura.

b) Hidratación de la fase CA₂ (dialuminato de calcio)

Se presenta generalmente en menor proporción que la fase CA, la fase CA₂ tiene mayor importancia que los cementos ricos en alúmina y puede alcanzar hasta 50% del peso total. Forma los mismos compuestos hidratados que la fase CA pero, por su estequiometría diferente da lugar a más gibsita y gel de alúmina. Como para la fase CA, los hidratos formados dependen de la temperatura y del tiempo de hidratación asimismo de su relación agua/cemento.

La diferencia más significativa entre CA y CA₂ es su reactividad. Durante mucho tiempo se consideró como no reactiva, CA₂ es reconocida hoy en día como participante de las reacciones de hidratación, ciertamente de manera menos rápida que CA pero da lugar a los mismos productos.

c) Hidratación de la fase C₁₂A₇

Se presenta en menor proporción alrededor del 10%, este aluminato rico en cal no es estable teóricamente en condiciones perfectamente anhidras y se escribe generalmente como Ca₁₂Al₁₄O₃₂(OH)₂. Como siempre se encuentra en condiciones normales de trabajo se admite esta presencia en el sistema alúmina calcia, es muy reactivo con el agua lo que se traduce por un fraguado rápido, que participa en el desarrollo de la resistencia mecánica que se adquiere en cantidades suficientes. Su fuerte contenido en cal favorece la formación de C₂AH₈ temperatura ambiente en grandes proporciones con relación al hidrato CAH₁₀. A temperaturas más elevadas, se forma C₃AH₆ y pocas cantidades de gibsita cristalina o amorfa.

d) Hidratación de un cemento aluminoso

En la hidratación de una mezcla de aluminatos de calcio, la presencia de la fase más reactiva tiene efecto catalizador sobre las otras, debido a la naturaleza exotérmica de las reacciones de hidratación. Actualmente, no se conoce con

exactitud el papel que juegan las diferentes fases sobre la hidratación. Algunos autores afirman que la fase CA_2 no se hidrata sin la presencia de una pequeña cantidad de la fase CA mientras que otros afirman haber encontrado hidratos CAH_{10} a partir de la pasta de CA pura (Tseung, and Carruthers, 1963; Parker and Sharp, 1982). Otro autor, (George, C. M., 1980) comparó las diferencias de tiempo de fraguado entre la fase CA pura y la mezcla $C_{12}A_7$ -CA, confirmando así el papel de $C_{12}A_7$ que juega como catalizador. Estudios recientes igualmente han demostrado que la velocidad de hidratación de las fases CA y CA_2 dependía de su proporción relativa, de la presencia o ausencia de alúmina libre, de su naturaleza, de su proporción y de su finura. Los fenómenos de hidratación aún no son controlados (Mohmel et al., 1997).

En resumen, la fase CA es la más activa hidráulicamente pero se buscan los cementos cada vez más refractarios con contenidos cada vez más elevados de la fase CA_2 . Se puede utilizar también la fase $C_{12}A_7$ que es la que acelera la hidratación y el endurecimiento. Sin olvidar la fase del hexaaluminato que es la que le suma importantes propiedades al material.

2.7- Microestructura y resistencia mecánica del cemento hidratado

La microestructura del cemento hidratado juega un papel importante sobre la del cemento quemado a altas temperaturas, por el contrario parece influenciar fuertemente las propiedades mecánicas a bajas temperaturas, pero no tiene relación directa con la resistencia a altas temperaturas. Dicho de otra manera, un cemento resistente a baja temperatura no dará forzosamente un cemento resistente a altas temperaturas. Actualmente la explicación del desarrollo de la resistencia mecánica de un cemento está todavía sujeta a discusión. Son bien conocidos el módulo elástico y la resistencia porque están ligados a la porosidad, pero la morfología general es un factor preponderante de las propiedades mecánicas. Los valores más altos de resistencia mecánica son obtenidos con los materiales bien cristalinos y densos. Inversamente, a cantidades iguales de agua,

son los productos menos densos los que procuran la porosidad macroscópica menor.

Numerosos factores como la relación agua/cemento, la cantidad de agua y la temperatura influyen en la morfología del cemento hidratado. Así la fase CAH_{10} se presenta bajo la forma que pequeños cristales con un pequeño valor de la relación agua cemento, y cuando este valor es elevado se obtiene una multitud de agujas prismáticas. La fase C_2AH_8 cristaliza en plaquetas hexagonales mientras que la fase C_3AH_6 cristaliza en el sistema cúbico, la gibsita produce plaquetas según la relación agua/cemento, entre todos estos cristales el gel de alúmina es la fase amorfa que parece llenar los intersticios. La resistencia mecánica es mayor en la etapa de conversión del cemento entre los 20 y 110°C.

Numerosas teorías tienden explicar la pérdida de resistencia mecánica en términos de cambios en la estructura cristalina que acompaña la conversión de los cementos aluminosos. Algunos autores afirman que los cristales cúbicos de la fase C_3AH_6 son menos resistentes que los pequeños cristales hexagonales CAH_{10} porque contienen más dislocaciones en su estructura (Chatterji, 1982). Otros piensan que los cristales de la fase C_3AH_6 no lograron la estructura estable contrariamente a la fase CAH_{10} . Otros todavía atribuyen la pérdida de resistencia mecánica al gel de alúmina que sólo actúa como liga cuando cristaliza. Por el contrario, Majumdar y Chatterji demuestran como una pasta de CA/CAH_{10} puede adquirir toda su resistencia sin la presencia de este gel (Chatterji, S. 1968). Estudios recientes (Nonnet et al., 1999) muestran que el módulo elástico de los concretos aluminosos disminuye en la etapa de conversión desde la fase CAH_{10} a la fase C_3AH_6 entre las temperaturas ambiente y 150°C. Por el contrario, como ésta conversión se acompaña de una liberación de moléculas de agua, las partículas del cemento aluminoso CA todavía anhídridas se van a hidratar a su entorno: existe un ligero aumento el módulo elástico entre 150 y 200°C.

En conclusión, la conversión de numerosos hidratos cristalinos y del gel de alúmina transforma la morfología de la pasta del cemento y la de su porosidad. Algunos autores afirman que estas transformaciones aumentan la porosidad (grandes diferencias de densidad entre los cristales) que son las responsables de

la pérdida de resistencia mecánica. Otros autores lo atribuyen al fenómeno de conversión y de transformación del gel de alúmina.

2.7.1.- Evolución del cemento aluminoso y de los concretos con la temperatura

a) Formación de las fases

Muchos autores han estudiado los cambios de fase que se operan en el cemento aluminoso cuando es quemado (Givan et al., 1975; Gajda and Mac Gee 1997; Nonnet et al., 1999). Pero recientemente, un análisis más fino se propuso por A. De Aza a partir de medidas de la densidad, de pérdida de masas y de dilatometría. Encontrando así a cada fenómeno que interviene en los procesos de deshidratación. Este principio es nuevo en el campo de los cementos y es más estudiado que aquellos estudios de ingeniería civil. Sabemos que la dilatación de una muestra y su densidad real pueden variar en el mismo sentido, y en sentido contrario se puede observar una contracción de la muestra con una disminución de densidad debido a las diversas reacciones químicas.

A partir de los hidratos metaestables CAH_{10} y C_2AH_8 se forman la fase C_3AH_6 y la gibsita $Al(OH)_3$ más estable, de conversión lenta a bajas temperaturas y más rápida a $80^\circ C$. La cinética depende evidentemente de la temperatura. El hidrato CAH_{10} y el gel de alúmina se deshidratan alrededor de $100^\circ C$ y la fase C_2AH_8 hacia $200^\circ C$. Estos hidratos se transforman en C_3AH_6 y gibsita. Este proceso está acompañado de una contracción y de una disminución apreciable de la densidad, consecuencias del paso de la fase hexagonal a la fase cúbica y del gel de alúmina en gibsita cristalina. Estos se descomponen entre los 300 y $400^\circ C$ para formar aluminatos de calcio amorfo, de alúmina amorfa y de diáspora ($AlO.OH$). Este proceso es nuevamente acompañado de una fuerte contracción y de una disminución apreciable de la densidad. Entre 400 y $900^\circ C$ la diáspora se descompone y da un gel de alúmina que asegura la nucleación de la fase $C_{12}A_7$.

Se observa una ligera contracción y la pequeña disminución de la densidad. Si existe cal hidratada, ésta se transforma en cal libre a 440°C y reacciona con la alúmina para dar todavía más $C_{12}A_7$. La alúmina está presente en el cemento pero puede provenir de igual manera de los polvos finos en la composición del concreto. A los 1000°C, CA reacciona con la alúmina para dar CA_2 que a su entorno se combina con alúmina hacia los 1300°C para dar como resultado la fase CA_6 , que es una fase muy estable con propiedades interesantes (resistencia a la corrosión del acero, resistencia al choque térmico, gran resistencia mecánica a temperaturas elevadas) (Givan et al., 1975). A los 1100°C la sinterización inicia en fase sólida, mientras que a 1300°C ya es una frita en fase líquida la que conduce a una fuerte contracción del material y a un aumento de densidad. A más alta temperatura, la unión entre las partículas de alúmina y de la fase CA_6 llega a ser mayor. A 1500°C, la microestructura aparece como una frita uniforme. (Kronert, 1978). La figura 2.8 muestra un diagrama el cual presenta los diferentes cambios mineralógicos respecto al incremento de la temperatura.

b) Comportamiento Mecánico

Los materiales refractarios tienen una microestructura porosa que es heterogénea y con numerosas imperfecciones, como las microfisuras principalmente. El inicio de estas imperfecciones se produce más rápido en los materiales menos densos con microestructura fina pero es menos crítica cuando posee un módulo elástico pobre que les permite evitar una propagación enorme. La tortuosidad de las fisuras es acentuada debido a los fenómenos de cohesión en la interfase matriz-partículas debido a que la resistencia de esta interfase es muy baja frente a las partículas. Los materiales refractarios menos rígidos, son menos sensibles a un estado de deformación impuesta. La hidratación convierte al cemento anhidro en diferentes fases hidratadas que se descomponen ulteriormente bajo el efecto de la temperatura y recrystalizan en forma de aluminatos de calcio no hidratados, con los finos de alúmina. Esta recrystalización procura una liga cerámica a una temperatura mucho más baja que la que necesita la sinterización de aluminatos de

calcio anhidros. Los aluminatos de calcio presentan al menos dos aspectos interesantes: a baja temperatura, su hidratación asegura un fraguado rápido del cemento; a temperaturas más elevadas la sinterización permite nuevamente dar como resultado un material resistente. A temperaturas intermedias entre estos dos intervalos, el cemento sufre de una fuerte pérdida de resistencia mecánica debido al aumento de la porosidad cuando los hidratos se transforman (densidad mayor) posteriormente hay una destrucción de la red de hidratos de compuestos amorfos que no aseguran ya la cohesión.

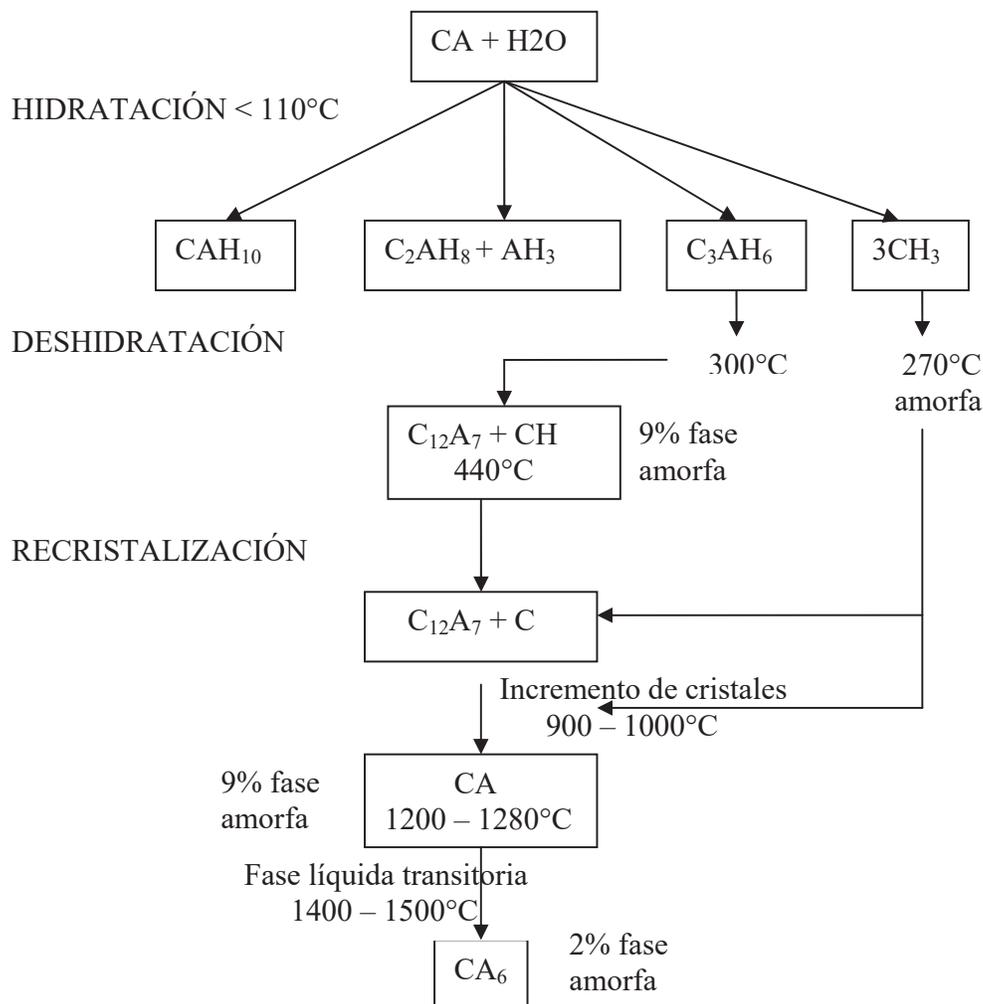


Figura 2.8.- Diagrama de la formación y condiciones de las fases de los cementos aluminatos de calcio.

Generalmente, para explicar la evolución de las propiedades mecánicas del concreto quemado nos referimos al comportamiento del cemento, que es el responsable del desarrollo de la resistencia mecánica. El comportamiento del concreto está ligado al comportamiento del cemento pero se puede pensar que otros fenómenos permiten de igual manera explicar la disminución de las propiedades mecánicas del concreto cuando es sometido a temperaturas entre los 300 y 900°C.

c) Efecto del tratamiento de curado

Las propiedades mecánicas dependen de la temperatura a la cual el concreto está expuesto pero igualmente al tratamiento de curado. La primera observación es que se obtiene un material con mayor resistencia mecánica cuando se expone a una temperatura de 110°C más bien que a temperatura ambiente. La razón principal es la hidratación secundaria causada por el calor y la presión de vapor de agua al interior del concreto. Se obtiene pues una estructura, muy resistente compuesta de la fase C_3AH_6 y de la gibsita.

Algunos autores han demostrado la importancia del tratamiento de curado sobre las propiedades de los concretos refractarios quemados a temperaturas elevadas. Algunos autores (Givan et al., 1975; George, 1980) dicen que la temperatura de curado óptima es de 54° C para lograr una resistencia máxima a alta temperatura. Las resistencias mecánicas menores se han obtenido con temperaturas demasiado bajas en el tratamiento de curado. El fenómeno identificado por varios autores es conocido con el nombre de “explosive spalling” (Gitzen and Hart, 1961). Que corresponde a una disminución de la permeabilidad de la estructura que llega a ser sensible a la presión de vapor del agua. Es recomendable realizar el proceso de curado a temperatura mayor de 21°C, para evitar este problema.

2.7.2.- Resistencia a la corrosión

El buen comportamiento de un refractario frente a la corrosión no es solamente resultados de aspectos químicos. Sino que es el resultado de muchos factores, combinando una estructura y una morfología adaptadas con la presencia de fases resistentes. Se sabe, sin embargo, que es en la parte fina del material donde se inician la mayoría de las reacciones ya que representa una superficie específica superior a la de los granos mas grandes. El volumen de disolución sigue una ley de tipo:

Volumen de disolución es proporcional al cuadrado de la superficie específica (De Aza, 1997).

La elección de un material resistente, pasa por una selección de una matriz adaptada, que es el lugar en donde suceden las agresiones químicas. Un elemento principal asegura una buena protección contra estas agresiones como es el caso de la presencia de la formación de cristales de hexaaluminato de calcio CA_6 a partir de los aluminatos presentes en el cemento y de los finos de alúmina.

El hexaaluminato de calcio absorbe grandes cantidades de iones Fe^{+2} y Fe^{+3} en solución sólida y forma una red muy densa de cristales hexagonales, disminuyendo así la progresión de la corrosión. El CaO presente en las escorias, reacciona con la alúmina libre para formar CA_6 quien incorpora a su entorno los iones metálicos. El crecimiento de los cristales se efectúa a partir de los granos de alúmina formando una barrera. La relación CaO/SiO_2 de las escorias disminuye, resultando un aumento en la viscosidad de la mezcla y por lo tanto un freno en la penetración.

2.8.- Caracterización de los concretos refractarios.

2.8.1.- Propiedades termomecánicas

Muchos autores han estudiado la evolución de las propiedades mecánicas de los cementos y de los concretos refractarios con la temperatura. Sin embargo, es

difícil comparar resultados debido a que se han utilizado diferentes cementos, tipos de partícula, ciclos de quemado y tipos de pruebas mecánicas. No obstante, se puede dar una evolución general a estas propiedades con la temperatura.

De acuerdo a las propiedades mecánicas del cemento, la mayoría de los autores observan casi la misma evolución, que disminuyen desde 200°C a 300°C, y un escenario más o menos regular hasta los 1000°C, posteriormente hay un fuerte aumento cuando tiene lugar la sinterización. Las pruebas en caliente y en frío dan valores diferentes, principalmente cuando la temperatura es demasiado elevada (típicamente 1200°C). En efecto, la presencia de una fase vítrea hace que disminuyan los valores de resistencia mecánica en caliente (Bakker, 1978).

Para el concreto, es considerado que la evolución de sus propiedades mecánicas es similar a aquella de sus ligas (cemento + finos). Sin embargo, en la mayoría de los trabajos la pérdida de la resistencia mecánica y la disminución del módulo elástico están directamente ligadas a la destrucción de la red de los hidratos cristalinos del cemento, que ya no aseguran su papel de cohesión (Parker and Sharp, 1982; Bazant and Kaplan, 1996). Se tiene igualmente un aumento de la porosidad total de la pasta del cemento y de la interfase pasta-partícula que hace al material menos resistente (Poon et al., 1987; Gajda and Mac Gee, 1997). En el concreto, además del efecto importante de la deshidratación del cemento, las partículas también forman un papel importante siendo inertes desde el punto de vista químico en la mayoría de los casos y llegan a formar un tercer grupo constituyente: *la interfase* entre la matriz y las partículas, ésta región desarrolla microfisuras y es por lo tanto más porosa que la pasta del cemento sola (Mindess, and Diamond, 1982; Ringot et al., 1987; Kjellsen and Jennings, 1996; Kjellsen and Wallewik, 1996). La contracción de la matriz opuesta a la estabilidad de las partículas es la responsable de la creación de defectos microestructurales (porosidades y microfisuras). Algunos autores han reportado este fenómeno para el concreto no tratado térmicamente (Chatterji, 1982; Winslow and Lin, 1990; Jensen and Chatterji, 1996). Después del tratamiento térmico, el efecto se acentúa por la dilatación de las partículas opuestas a la contracción de la matriz (Noumowe, 1995; Bazant and Kaplan, 1996). A temperaturas mas elevadas, el

concreto encuentra su resistencia mecánica gracias a la formación de una unión cerámica en la pasta del cemento pero también en la interfase entre la liga y las partículas. Muchos investigadores consideran que el comportamiento del concreto, depende esencialmente de éste cemento, o bien que la presencia de los finos y de las partículas juegan un papel importante sobre las propiedades del concreto.

2.8.2.- Propiedades Físicas

2.8.2.1.- Densidad y Porosidad

La densidad es una medida de la masa por unidad de volumen y se reporta en unidades tales como gramos por centímetros cúbicos o libras por pulgada cuadrada. El término densidad usado por si solo se puede interpretar de diferentes maneras: 1) densidad teórica y 2) densidad volumétrica.

- 1) Densidad teórica es la densidad ideal que se calcula de la composición de la red cristalina continua libre de defectos tomando en cuenta las soluciones sólidas y fases múltiples.
- 2) Densidad volumétrica es aquella que se mide de un cuerpo cerámico, la cual incluye los defectos de red, fases y porosidad de fabricación.

La densidad se determina por el tamaño y el peso de los elementos y por el empaquetamiento de la estructura. Los elementos de bajo número atómico y peso atómico (H, Be, C, Si, etc.) producen materiales con baja densidad cristalográfica o teórica. Por el contrario, los elementos con alto número y peso atómico (W, Zr, Th, U, etc.) producen materiales con alta densidad cristalográfica. El empaquetamiento cerrado en los metales y en los cerámicos con enlace iónico produce una densidad mayor que para las estructuras relativamente abiertas de los cerámicos con enlace covalente.

Los polimorfos de alta temperatura tienen una densidad relativamente menor que los polimorfos de temperatura menor. Los vidrios tienen una densidad menor que las estructuras cristalinas de la misma composición.

La densidad teórica se calcula a partir de los datos de la estructura del cristal y los pesos atómicos de los elementos involucrados. La densidad volumétrica de un cuerpo cerámico se determina por diferentes maneras. La densidad volumétrica de materiales de forma compleja se determina por el principio de Arquímedes "Todo cuerpo sumergido en un fluido experimenta un empuje vertical, dirigido de abajo a arriba, igual al peso del fluido que desaloja". En este principio la diferencia en el peso de la parte del material que está en el aire se compara con la parte del material que está suspendida en el agua para calcular el volumen. Las partes que contienen una porosidad conectada a la superficie se debe recubrir ya sea con cera o algún otro material impermeable de densidad conocida, o bien hervir el material de acuerdo a la especificación definida por la ASTM C373-1. La gravedad específica es el número de veces que es más pesado un material de cualquier volumen que un volumen igual de agua; es la diferencia entre el peso del material cuando es pesado en aire y en agua. La gravedad específica aparente se puede comparar con la gravedad específica verdadera (disponible en manuales o por cálculos cristalográficos) para estimar la cantidad de porosidad cerrada. La medición de la densidad volumétrica es necesaria en la caracterización de las propiedades de un material cerámico. La cantidad y distribución de la porosidad influye fuertemente a la resistencia, módulo elástico, resistencia a la oxidación, resistencia al desgaste y otras propiedades importantes.

2.8.2.2.- Microdureza.

2.8.2.2.1. Definiciones de dureza

Es la resistencia del material a la deformación plástica, esta prueba se realiza generalmente por indentación. Sin embargo el término puede referirse también a la rigidez o temple a la resistencia al rayado, la abrasión o al corte. Las pruebas de

dureza se dividen en tres categorías: dureza elástica, resistencia al corte o abrasión y resistencia a la indentación.

2.8.2.2.2.- Resistencia a la indentación.

Se realiza imprimiendo en una muestra que está en reposo sobre una plataforma rígida, un marcador o indentador de geometría determinada, bajo una carga estática conocida que se aplique directamente o por un sistema de palanca. Dependiendo del sistema de prueba, la dureza se expresa por un número inversamente proporcional a la profundidad de la indentación para una carga y marcador específico o proporcional a un área media sobre el área de mella.

2.8.2.2.3.- Ensayo de microdureza

Los cerámicos deben de probarse por medio del ensayo de microdureza debido a su fragilidad. El ensayo de microdureza está definido por el uso de un microscopio al cual está acoplado un durómetro. Hay dos tipos de marcadores empleados en el ensayo de microdureza. La pirámide de diamante Vickers de base cuadrada de 136° y el marcador Knoop de diamante alargado.

2.8.2.2.4.- La prueba de Dureza Vickers

Consiste en forzar un indentador de diamante de geometría específica, bajo una carga variable de 1 a 1000g, hacia la superficie del material que es probado, de tal manera que quede impresa la huella del indentador en la cual se hace la medición de las diagonales ópticamente. Esta prueba está estandarizada por la ASTM E384-84. El indentador Vicker es un diamante piramidal de base cuadrada con ángulos entre caras opuestas de 136° y una tolerancia de $\pm 30''$. La profundidad

hecha por el indentador es aproximadamente igual a 1/7 de la longitud de la diagonal en la impresión realizada.

2.8.2.2.5.- Ecuaciones utilizadas para la medición de la microdureza Vickers.

Básicamente la variación de ecuaciones válidas para la medición de microdureza Vickers consiste en unidades a utilizar tanto para la carga como para el área de impresión. El número de microdureza que se obtiene usando kilogramos para la fuerza y área superficial en mm^2 , y asumiendo que la indentación es una impresión del indentador sin deformar, el valor de la microdureza Vickers se obtiene de la siguiente ecuación:

$$HV = P/A_s = 2 P \sin(\alpha/2) / d^2 \dots\dots\dots (2.1)$$

Donde:

P= carga (kg_f)

A_s = área superficial de la indentación , mm^2

d= diagonal de la indentación, mm

α = ángulo de las caras del indentador (136°).

Sin embargo es común usar g_f y micras μm en lugar de kg_f y mm por lo que el número de microdureza Vickers puede ser calculado por la siguiente ecuación:

$$HV = 1854.4P / d^2 \dots\dots\dots (2.2)$$

Donde:

P es la carga en g_f y d es la diagonal de la indentación en μm .

Otra ecuación para expresar la microdureza Vickers es:

$$HV = P / 0.5395d^2 \dots\dots\dots(2.3).$$

Los resultados presentados en el presente trabajos son producto del uso de la ecuación (2.2).

2.8.2.3. Módulo de Young

Cuando una carga se aplica a un material, ocurre una deformación debido a un ligero cambio en el espacio interatómico. La carga se define como esfuerzo (σ), la cual está típicamente en unidades de megapascuales (MPa). La cantidad y tipo de deformación (ϵ) depende de la fuerza de enlace atómico del material, el esfuerzo y la temperatura. Hasta algún cierto esfuerzo limite para cada material la deformación es reversible, por ejemplo cuando se retira la carga del material, el espacio atómico regresa a su estado original y desaparece el esfuerzo, a este fenómeno se le conoce como deformación elástica. Y el esfuerzo y la deformación están relacionados por una simple constante de proporcionalidad. La figura 2.9a muestra el comportamiento típico de los materiales cerámicos. En aquellos materiales que se rompen sin formar una constricción, el valor de resistencia máxima a la tensión y el valor de esfuerzo de fractura son iguales. Para materiales cerámicos la relación entre esfuerzo y deformación en la región elástica es lineal y la ecuación que la describe es la siguiente:

$$\sigma = E \epsilon$$

Donde E es la constante llamada Módulo de Young.

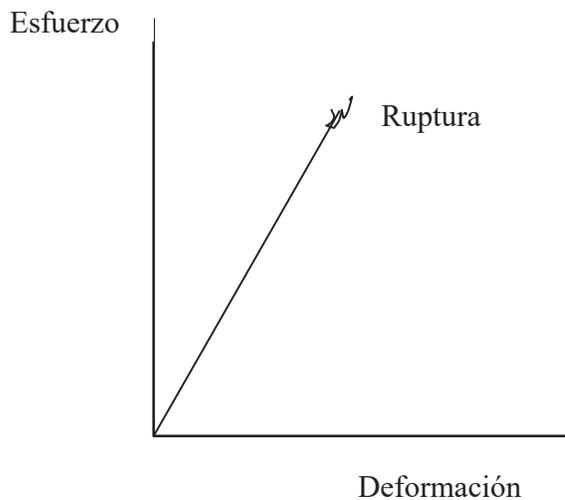


Figura 2.9a.- Comportamiento típico de los materiales cerámicos ante la prueba mecánica de deformación elástica (Módulo de Young).

En materiales cerámicos la máxima deformación elástica que se puede obtener es menor a 0.5%. Se mide la velocidad de propagación de las ondas ultrasónicas en el material, cuando las ondas encuentran algún defecto (porosidad o fisuras) su velocidad se reduce fuertemente. Algunos autores han presentado que el método elástico de un concreto medido en un ensayo de tracción es de 20% inferior a aquel medido en compresión (Lemaistre, 1997). Este efecto es debido a la apertura en tracción de las grietas preexistentes. Otros autores han mostrado una clasificación entre los valores obtenidos por diferentes métodos de medición de módulo elástico (Gopalaratnam and Shah, 1985). La figura 2.9b muestra los valores de módulo de Young para algunos materiales cerámicos.

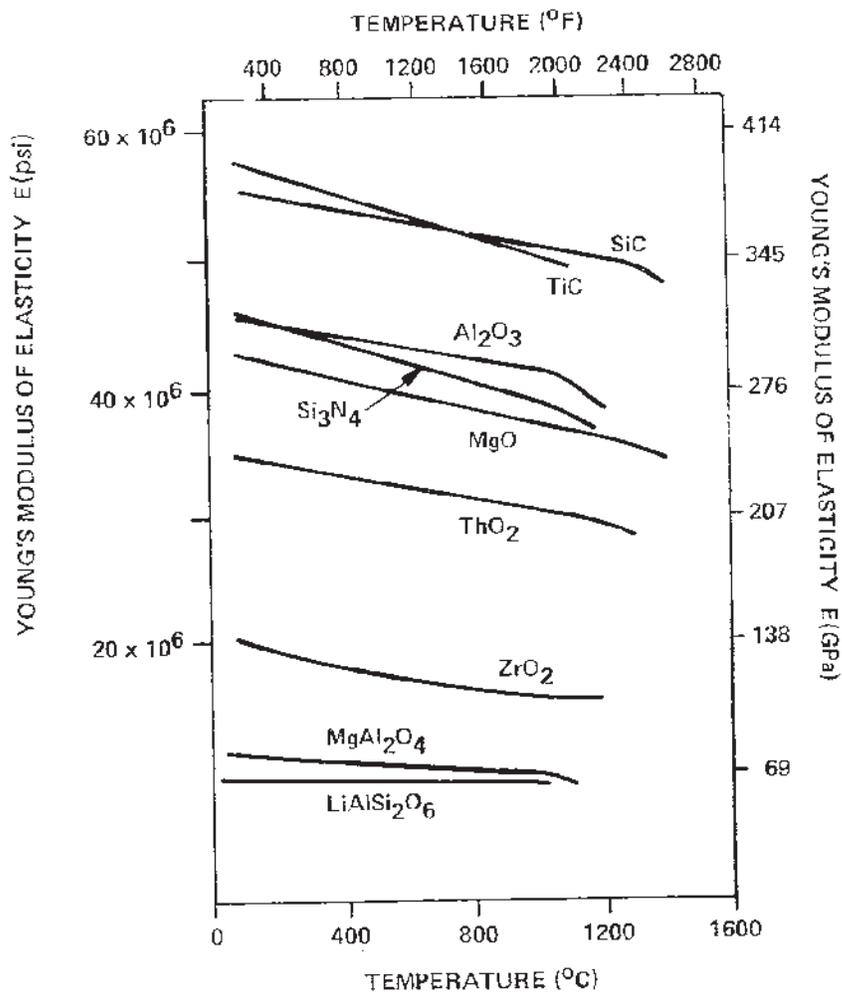


Figura 2.9b. Efecto de la temperatura sobre el módulo elástico de diferentes materiales cerámicos (Richerson, 1982).

2.9.- Fabricación de concretos de bajo y ultrabajo cemento

El concreto refractario puede ser visto como un material compuesto constituido de una matriz cuyos componentes son partículas muy finas (tamaño inferior a 125 micrones) y de agregado (partículas medianas o grandes) el cual juega el papel de refuerzo. La elección de los componentes de la matriz y de sus proporciones, son los puntos fundamentales para llegar al desarrollo de un nuevo material. La producción de las muestras de concretos refractarios colables se efectúa de

acuerdo a la ASMT-C 862-91. La cual describe desde la mezcla de los polvos en seco, después húmedos y los tratamientos de la pasta una vez que se han llevado a cabo los pasos normativos. Las figuras 2.10a y 2.10b muestran las micrográficas de de las fases típicas de los refractarios colables aluminatos de calcio CA_2 y CA_6 respectivamente, estas fases son las que proporcionan resistencia al material.

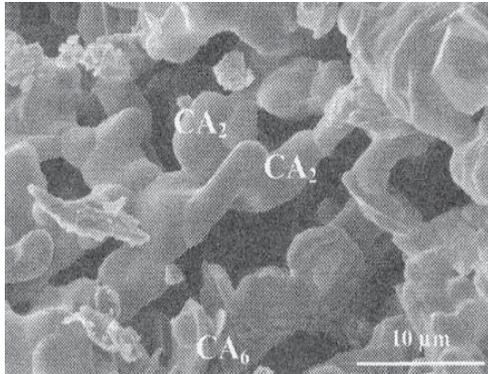


Figura 2.10a. Micrografía de CAC



Figura 2.10b. Micrografía de CAC (CA_6)

La figura 2.10a, muestra la microestructura típica de un refractario colable silicoaluminato de calcio. Mientras que la figura 2.10b, muestra la fase hexaaluminato de calcio típica de un refractario colable una vez que se ha sinterizado a temperaturas superiores de los 1400°C formándose así la fase característica que proporciona resistencia al refractario.

2.10.- SILICA (SiO_2)

La sílica es un compuesto resultante de la combinación del silicio con el oxígeno. Su composición química esta formada por un átomo de silicio y dos átomos de oxígeno, formando una molécula muy estable: SiO_2 . Esta molécula es insoluble en agua, y en la naturaleza se encuentra en forma de cuarzo. Si el cuarzo está cristalizado se denomina cristal de roca, no es un producto peligroso ni toxico, por lo tanto los riesgos son prácticamente nulos. Los usos industriales de la sílica derivan de sus importantes propiedades físicas y químicas, destacándose

especialmente su dureza, resistencia química, alto punto de fusión, piezoelectricidad, piroelectricidad y transparencia. Es la materia prima fundamental para la fabricación del vidrio (aproximadamente el 70 % de su composición es de sílica) y de la porcelana. Sus arenas son utilizadas especialmente como lecho filtrante para depuración y potabilización de las aguas (para la retención de los flocúlos de tamaños muy pequeños que no son separados por decantación), y por su dureza son utilizados para la fabricación de lejías, abrasivos industriales y arenados. Es una materia prima muy importante en la composición de las fórmulas de detergentes, pinturas, hormigones y morteros especiales, y constituyen la materia prima básica para la obtención del silicio, así mismo son la base para la fabricación de refractarios de sílica y arenas de modelo, dado su alto punto de fusión (<http://deltaarenas.com.ar/silice.html>).

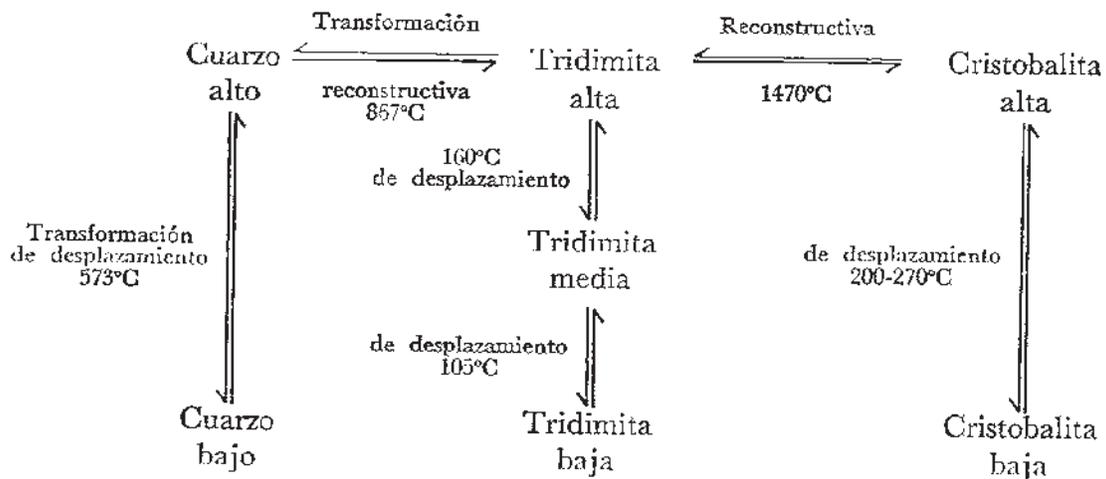


Figura 2.11. Presentaciones polimorfas de la sílica y sus transformaciones

La sílica existe como vidrio y también en tres formas cristalinas: cuarzo, tridimita y cristobalita (como se muestra en la figura 2.11). Debido a que de una transformación de una estructura cristalina a otra exige severos cambios estructurales, así como el rompimiento de los enlaces covalentes Si-O, cualquiera de estas formas puede existir durante largo tiempo en una forma metaestable en una temperatura a la cual no es termodinámicamente estable. Al calentar o enfriar

ligeramente cualquiera de estas fases no hay necesidad de preocuparse por una transformación, sin embargo cada una de estas formas cristalinas sufren fuertes cambios de volumen a ciertas temperaturas como lo muestra la figura 2.12 causados por desdoblamiento de enlaces. Los cambios en la estructura pueden ocasionar una fractura, como no hay rompimiento de enlaces en estas transformaciones de desplazamiento pueden realizarse en forma casi instantánea. Sin embargo, en la sílica vítrea no se observan estos cambios y por lo tanto si se desea usar el material en un intervalo amplio de temperatura es conveniente hacer uso de la modificación vítrea.

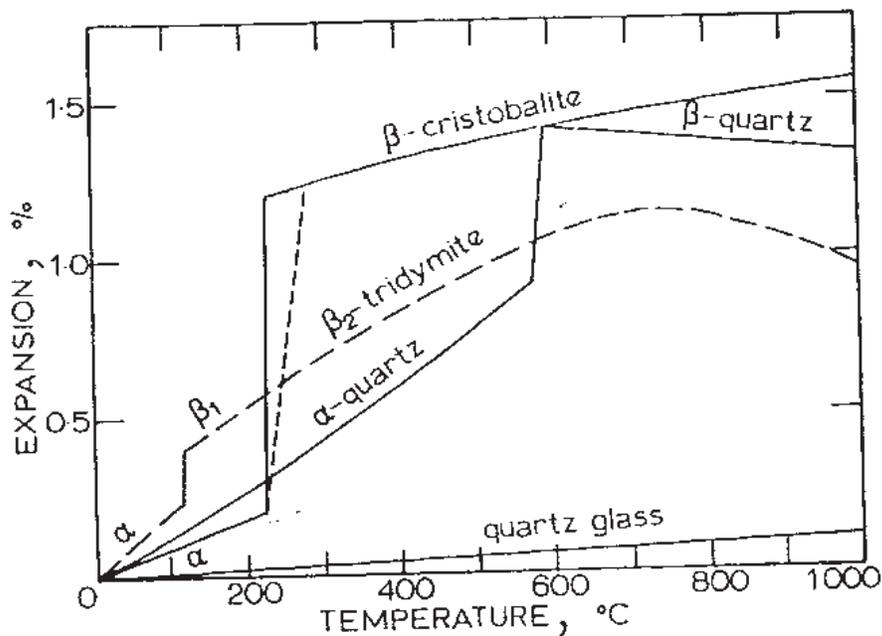


Figura 2.12. Expansión térmica de las fases SiO₂.

La sílica sol, también conocida por hidrosol de sílice, es una solución coloidal de alta hidratación molecular de partículas de sílice dispersas en agua. Es inodora, insípida y no tóxica. Su fórmula química molecular es $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Gracias a la medida de sus partículas que oscila entre las 10 y 20 milimicras, el área específica de superficie es muy amplia. Al ser las partículas de sílica sol transparente no afectan al color de los objetos. Ofrece una excelente dispersión y

penetración cuando se mezcla con otros materiales, esto es debido a su baja viscosidad. Cuando la humedad contenida en el hidrosol se evapora, las partículas coloidales quedan adheridas firmemente a la superficie y concavidades por lo que produce un excelente adhesivo

Aplicaciones:

- Es un agente de vínculo para materiales refractarios por su resistencia a altas temperaturas (1500 a 1600 °C).
- En la elaboración de materiales de abrigo en paredes exteriores. Mejora las propiedades de protección en condiciones adversas, resistencia al polvo, resistencia al fuego.
- Como agente de apresto en la industria textil, en combinación con agentes oleos sirve para tratar la lana y el pelo de conejo, mejora las propiedades del hilado rompiendo las roturas.
- En la industria del papel puede ser utilizado como antiadhesivo en el papel celofán, pretratamiento del papel fotográfico, antideslizante para sacos de cemento.
- En fundición se utiliza para moldes de precisión, mejorando el pulimento y las condiciones de funcionamiento con un costo reducido.
- Como componente de tratamiento en la producción de placas de silicio. También como componente dispersador o deslizante (ceras para el suelo).

Tabla 2.III. Características y propiedades de la sílica:

Grupo de Strunz	Óxidos y Silicatos
Sistema Cristalino / Estructura	Cristaliza en sistema hexagonal
Composición química	Dióxido de silicio o sílice SiO ₂ . Los principales minerales silíceos son el cuarzo, la calcedonia y el ópalo. Se encuentra cuarzo en la mayoría de las rocas magmáticas sedimentarias y metamórficas. Es un elemento característico de los granitos, los neises y las cuarcitas.

Formación u origen	La sílice más o menos impura constituye toda una familia de minerales, entre los cuales destacan las distintas variedades del cuarzo o cristal de roca, de calcedonia, sílex ópalo, etc.
Dureza	7
Textura	Dura y Cristalina
Densidad	2.65
Color	Blanco, transparente, amarillo, rosa etc.
Brillo	Reluciente, traslúcido, u opaco
Propiedades	La sílice es un anhídrido de ácido caracterizado por su gran estabilidad que puede adoptar varias formas cristalinas.
Usos	Algunos de estos minerales son piedras preciosas, ricamente coloreadas por la presencia de óxidos metálicos; otros dan piedras de construcción; las arenas silíceas entran en la composición de lozas y porcelanas, vidrios y cristales.
Leyenda y/o historia	La sílice desde épocas muy remotas y hasta nuestros días ha sido uno de los minerales más usados en todo el mundo, llámense mayas, aztecas, egipcios, fenicios; es más, desde la prehistoria, el hombre ha hecho uso de este mineral para darle infinidad de usos desde hacer monumentos dedicados a sus dioses (cosa que era de relevante importancia en aquellos tiempos) así como en la confección de ciertas armas que le servían para defenderse de los animales y además le servían para pelear en los combates. También la utilizaba para hacer diversos artículos de porcelana y vidrio. Actualmente para la fabricación de cemento para la construcción.
Observaciones particulares	Es el mineral más abundante en la naturaleza. Ocho elementos componen cerca del 99 % de la textura de la corteza terrestre. Estos elementos se asocian para formar los minerales. Los minerales silicatados y la sílice predominan en la mayoría de las rocas comunes, excepto la caliza.

III.- DESARROLLO EXPERIMENTAL

El presente capítulo presenta las diferentes técnicas experimentales llevadas a cabo para determinar las propiedades fisicoquímicas y mecánicas de las muestras de concreto refractario que fueron preparadas para su estudio. Primeramente, se describe a las materias primas y su composición, y posteriormente se describen los procedimientos para la preparación de los concretos refractarios colables de cero (Z-C), bajo (LCC) y ultrabajo cemento (ULCC) así como las técnicas para caracterizarlos. Véase la figura 3.1.

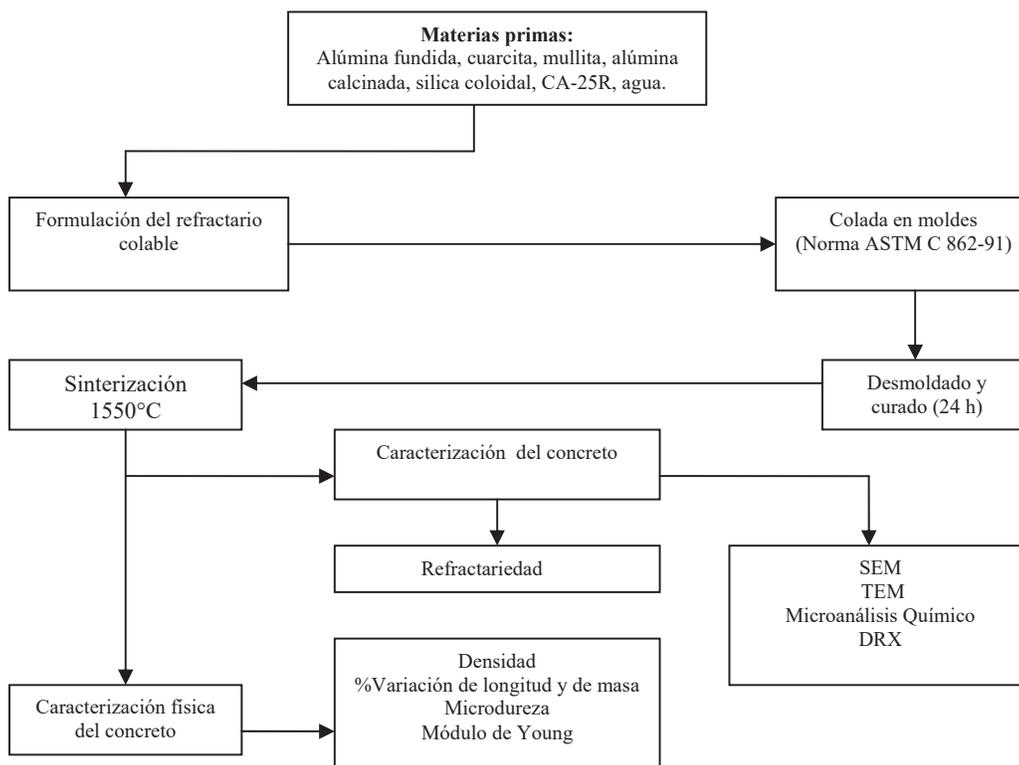


Figura 3.1.- Estrategia experimental para la elaboración de concretos refractarios colables de acuerdo a la norma ASTM C862-91.

El enfoque principal es el estudio de la matriz y para ello se recurrió a diferentes técnicas de caracterización como el estudio de cono pirométrico equivalente (PCE) con el propósito de comprobar la refractariedad del material bajo estudio. Para determinar el tipo de estructura, las diferentes fases y la morfología del material se usó la técnica de microscopía electrónica de barrido,

por sus siglas en inglés (SEM). Como la sílica coloidal es uno de los componentes del material en cuestión, y que tiene muy pequeñas dimensiones, fue necesario conocer la forma en que se encuentra esta materia prima en la matriz a nivel nanométrico. Debido a que la especie sílica coloidal es un componente del material de estudio, se empleó la microscopía electrónica de transmisión, por sus siglas en inglés (TEM) caracterizar su morfología y distribución. La caracterización de las muestras por difracción de rayos X (DRX) se llevó a cabo antes y después de la sinterización con la finalidad de identificar las fases presentes y relacionarlas con las propiedades mecánicas del material bajo estudio. Asimismo, las muestras fueron caracterizadas mediante la determinación de su densidad, y el % de variación de la longitud y de masa, antes y después de ser sinterizadas. Para conocer la dureza a nivel micrométrico y la rigidez del material bajo estudio se usaron las técnicas para determinar la microdureza Vicker's y de módulo de Young respectivamente.

3.1.- Materiales usados en la fabricación del concreto

El concreto refractario es un material compuesto constituido de una matriz, cuyos componentes son partículas de tamaño inferior a 125 micrones y de agregado (partículas medianas o grandes) el cual juega el papel de refuerzo. La elección de los componentes de la matriz y de sus proporciones, son los puntos fundamentales para llegar al desarrollo de un nuevo material.

Tabla 3.II.- Componentes de los concretos colables bajo estudio.

MATERIA PRIMA	INFORMACIÓN
Alúmina fundida – mullita - cuarcita.	Granulometría: Malla Tyler 200, 74 μ m; Malla Tyler 325, 44 μ m
Alúmina calcinada	Alcoa world chemical, USA. Malla Tyler 400, 35 μ m
Sílica coloidal	HS-40, a base de agua.
Cemento de alta alúmina CA-25R	Alcoa Chemie Netherlands, B.V. con peso nominal de 81.9% de alúmina
Agregado	Alúmina fundida, mullita y cuarcita. Granulometría: Malla Tyler < 100, 149 μ m

El cemento aluminoso está compuesto de una mezcla de aluminatos de calcio principalmente de CA, pero también de CA₂, de C₁₂A₇ y de α -alúmina. Actúa como liga hidráulica del refractario. Estos aluminatos de calcio son los responsables de la resistencia mecánica del material a bajas temperaturas. La

alúmina reactiva escogida por su capacidad para reaccionar con los aluminatos de calcio confiere al material alta densidad después de la sinterización. Los agregados son los granos de diferentes tamaños unidos por la matriz, y son los siguientes: alúmina fundida, mullita, y cuarcita. Los agregados confieren al material resistencia al choque térmico, y el corindón en especial, proporciona al material buena tenacidad mecánica en caliente que participa en el proceso de sinterización.

3.1.1.- Elaboración de concretos refractarios colables

La producción del concreto refractario se llevó a cabo de acuerdo a la especificación de la ASTM-C 862-91. Y las formulaciones para la elaboración de las diferentes categorías de refractarios colables son presentadas a continuación.

Tabla 3.II.- Formulaciones para la preparación de concretos de bajo cemento (LCC), ultrabajo cemento (ULCC) y cero cemento (Z-C).

No.	Partícula Gruesa (% peso)	Partícula Mediana (% peso)	Partícula Fina (% peso)	Alúmina Calcinada (% peso)	Silica Coloidal (% peso)	% SiO ₂	CA-25R (% peso)	%CaO	Clasificación ASTM C 401-91
1	5	2	1.3	0.7	3	1.2	0	0	Z-C
2	5	2	1.3	0.7	1.8	0.77	0.28	0.504	ulcc
3	5	2	1.3	0.7	1.66	0.667	0.333	0.599	ulcc
4	5	2	1.3	0.7	1.53	0.612	0.388	0.698	ulcc
5	5	2	1.3	0.7	1.5	0.6	0.4	0.72	ulcc
6	5	2	1.3	0.7	0.889	0.355	0.111	0.2	ulcc
7	5	2	1.3	0.7	0.833	0.333	0.167	0.3	ulcc
8	5	2	1.3	0.7	0.778	0.311	0.222	0.4	ulcc
9	5	2	1.3	0.7	0.722	0.288	0.278	0.5	ulcc
10	5	2	1.3	0.7	0.4	0.16	0.6	1.08	lcc
11	5	2	1.3	0.7	0.3	0.12	0.7	1.26	lcc
12	5	2	1.3	0.7	0.2	0.08	0.8	1.44	lcc
13	5	2	1.3	0.7	0.1	0.04	0.9	1.62	lcc
14	5	2	1.3	0.7	1	1.8	0.1	0.18	SiO ₂

Se realizaron 14 formulaciones de los diferentes tipos de concretos clasificados por la ASTM C 401-91, en las cuales se disminuyó gradualmente la cantidad de cemento (CaO) y se aumentó gradualmente la cantidad de sílica como lo establecido en la Tabla 3.II. Para la preparación de las muestras se procedió como sigue: En un recipiente limpio y seco libre de impurezas, las materias primas

se mezclan en seco con una cuchara que permita revolver perfectamente los polvos durante 3 minutos, una vez realizada la mezcla, se agrega 80% de agua con la finalidad de hidratar las partículas finas y las partículas gruesas, se mezclan los materiales ya húmedos por 1 minuto mientras se hidrata toda la pasta, posteriormente se agrega el agua restante para terminar de humedecer por completo las materias primas y así poder obtener una masa con una consistencia adecuada para poderla colar en moldes como los especificados por la norma ASTM C 862-91 y mostrados en la figura 3.2.

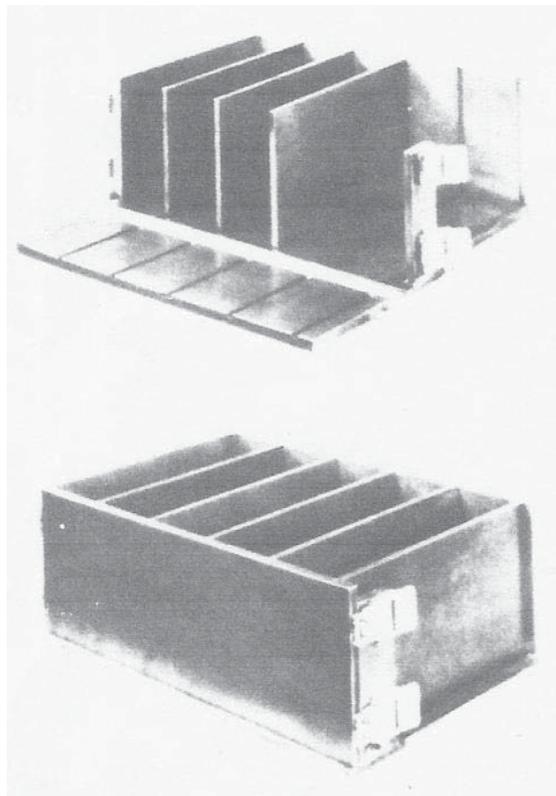


Figura 3.2.- Moldes de acero inoxidable para barras de concreto refractario colable.

Una vez colada la masa pastosa en los moldes para formar las muestras, se procede a aislarlas con bolsas de polietileno para evitar que haya transferencia de humedad. Posteriormente, las muestras se curaron durante 24 horas a temperatura ambiente, después son removidas de sus moldes y son colocadas en una mufla a 110 °C por no más de 24 horas, este proceso se realiza con la

finalidad de eliminar el agua que queda sin reaccionar. Posteriormente se sinterizan las muestras en un horno eléctrico (Kanthal Super, Rapid High Temperature Furnace) a 1550°C como el mostrado en la figura 3.3 y llevando a cabo un perfil de calentamiento como el que es presentado en la gráfica de la figura 3.4. Una vez sinterizadas las muestras son mantenidas en un secador libre de humedad y a temperatura ambiente para posteriormente ser caracterizadas.



Figura 3.3.- Horno eléctrico de alta temperatura.

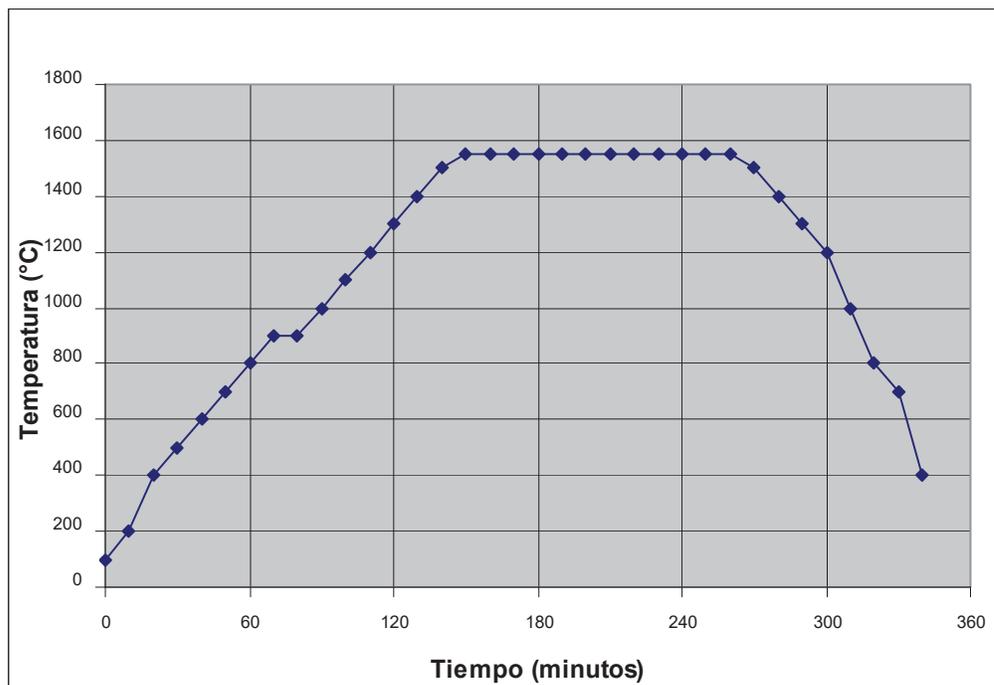


Figura 3.4.- Perfil de calentamiento de las muestras de concretos colables.

La figura 3.5 presenta un diagrama de bloques que describe las condiciones de cada etapa en el proceso de elaboración de los concretos refractarios colables.

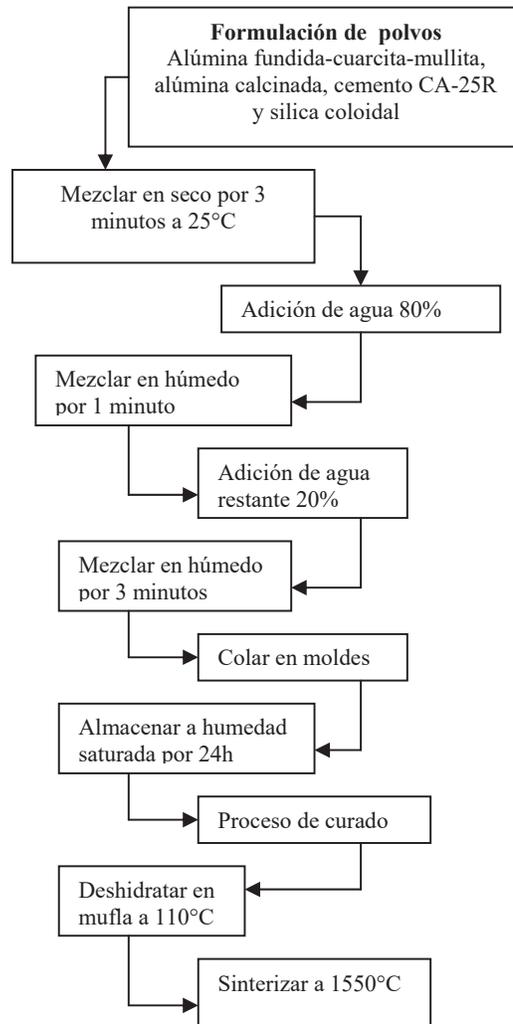


Figura 3.5.- Diagrama del procedimiento para la elaboración de concretos refractarios colables de acuerdo a la especificación de la norma ASMT-C 862-91

3.2. Determinación de la temperatura de maduración de los concretos refractarios basado en la escala de conos pirométricos equivalentes (PCE)

Este ensayo se realizó mediante el uso de conos pirométricos de acuerdo a la norma ASTM-C 24-89 y utilizando el sistema de tres conos, es decir un cono con número mayor y uno de número menor por cada muestra. Se realizaron un total de tres procesos de quema de conos pirométricos en un horno de refractariedad (Bickley Furnace Inc.) como el mostrado en la figura 3.6, en el cual alrededor de un carrusel de cerámica son colocados intercaladamente de menor a mayor número los diferentes tipos de conos; es decir, los de referencia y las muestras bajo estudio. El carrusel fue fabricado a base de alúmina calcinada y cemento CA-25R en el laboratorio de cerámica del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la Universidad Michoacana. Una vez colocados los conos dentro del carrusel, éste se introdujo en el centro del horno refractario, se procedió a encender el horno y al mismo tiempo hacer girar el carrusel con la finalidad de obtener un calentamiento uniforme en todas las muestras. Se midió la temperatura mediante dos escalas, por conos pirométricos equivalentes y a través de un pirómetro óptico como el mostrado en la figura 3.7.



Figura 3.6.- Horno de alta temperatura para pirometría.

Durante la primera quema se colocaron muestras sin cemento (Z-C), de bajo (LCC) y ultrabajo cemento (ULCC) junto con conos pirométricos equivalentes

Orton™ números 017 (763°C), 05 (1044°C), 1 (1154°C) y 2 (1164°C). De igual manera en el segundo proceso de quema se colocaron las muestras de concretos con conos pirométricos equivalentes de los números 5 (1207°C), 7 (1257°C) y 9 (1280°C). Y en el tercer y último proceso de quema se colocaron los concretos intercaladamente con los conos pirométricos equivalentes de los números 10 (1305°C), 13 (1348°C), 15 (1450°C) y 16 (1465°C). Se dio por terminado cada proceso de quema una vez que los conos pirométricos de referencia o comerciales Orton™ se doblaron hasta tocar la base del carrusel.



Figura 3.7.- Pirómetro óptico usado para determinar la temperatura Instantánea del hogar del horno de refractariedad.

3.3.- Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las muestras de los concretos refractarios colables se pulieron y posteriormente se colocaron en una base de resina epóxica para ser observadas a través del microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6400 a una aceleración

de voltaje de 20 KeV. Se aplicó la técnica de electrones secundarios para obtener imágenes de la morfología de las muestras de concreto sinterizadas.

3.4.- Caracterización por microscopia electrónica de transmisión (TEM)

Las muestras de concreto sinterizadas (LCC) se trituraron y molieron y con el polvo obtenido se preparó una suspensión con agua destilada. La suspensión por medio de un aspersor se depositó sobre una rejilla de cobre de 3mm de diámetro y de tamaño de malla de 300 (50 μm aprox.) la cual está cubierta con una película de carbono amorfo. Se utilizaron las técnicas para imágenes de barrido transmisión de campo oscuro a Alto Angulo, High Angle Annular Dark Field (HAADF) - Scanning Transmisión Electron Microscopy (STEM) con la finalidad de lograr observar e identificar las fases a través de la diferencia de pesos atómicos que es en lo que se basa esta técnica.

3.5.- Caracterización por DRX

Los difractogramas de las muestras de concreto refractario se obtuvieron mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX), usando radiación monocromática de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5405\text{\AA}$) con una aceleración de voltaje de 40 keV y una intensidad de corriente de 20 mA. El rango de detección fue de 5° a 70° con un tamaño de paso de 0.02° y una velocidad de barrido de $2^\circ/\text{minuto}$. El equipo utilizado fue un difractómetro SIEMENS D5000

3.6.- Procedimientos para la caracterización física de las muestras de concretos refractarios colables de diferentes composiciones.

Las muestras se caracterizaron físicamente mediante la determinación de la densidad, porosidad, variación de longitud y de masa. Asimismo fueron probadas

mecánicamente mediante la determinación de la microdureza Vicker's y determinación del módulo de Young.

3.6.1.- Determinación de densidad y porosidad aparente.

Los valores de densidad y porosidad de las muestras se determinaron utilizando el principio de Arquímedes descrito en el capítulo I, en donde la diferencia en el peso de la parte del material que está en el aire se compara con la parte del material que está suspendida en el agua para calcular el volumen. Las partes que contienen una porosidad conectada a la superficie se debe recubrir ya sea con cera o algún otro material impermeable de densidad conocida, o bien hervir el material de acuerdo a la especificación definida por la ASTM C373-1. El procedimiento involucra primeramente la medición de peso seco (D). Las muestras se hierven durante 5 horas y posteriormente se enfrían en agua durante 24 horas. El peso húmedo en el aire (W) y el peso suspendido en el agua (S) son tomados de las lecturas de una balanza analítica para cada muestra.

$$\text{Volumen exterior } V = W - S$$

$$\text{Densidad volumétrica } B = D / V$$

$$\text{Porosidad aparente } P = (W-D) / V$$

$$\text{Volumen del material impermeable} = D - S$$

$$\text{Gravedad específica aparente } T = D / (D-S)$$

$$\text{Absorción de agua } A = (W-D) / D$$

En donde el peso de la muestra está dado en gramos (g).

3.6.2.- Determinación de la variación de longitud

Para determinar la variación de longitud las muestras fueron medidas antes (G) y después (R) de ser sinterizadas con un Vernier, se hizo la resta $(G - R) = T$ y posteriormente se calculó el promedio (M) de todos los valores T de las muestras.

Longitud de la muestra antes de la sinterización = G

Longitud de la muestra después de la sinterización = R

Variación de longitud $(T) = (G-R)$

Promedio de las variaciones $(M) = \Sigma (T) / \text{Número total de muestras}$

3.6.3.- Determinación de la variación de masa

Para la determinación de la variación de masa las muestras fueron pesadas en una balanza analítica antes (J) y después de ser sinterizadas (K), cuyos valores están en (g), se sacó la diferencia $(J - K) = Q$ y posteriormente se calculó el promedio (V) de todos los valores Q de las muestras.

Peso de la muestra antes de la sinterización = J

Peso de la muestra después de la sinterización = K

Variación de peso $(Q) = (J-K)$

Promedio de las variaciones $(V) = \Sigma (Q) / \text{Número total de muestras}$

3.7.- Procedimientos para la caracterización mecánica de las muestras

3.7.1.- Prueba de microdureza Vicker's

Para la determinación de esta prueba se procedió según lo establecido por la norma ASTM E384-84, descrita en el capítulo I. Se prepararon muestras cilíndricas de 1cm de altura x 1cm de diámetro y colocadas en un molde de 1.2cm

de altura que contenía resina epóxica. Una vez inmersas las muestras en el molde con resina, se dejaron reposar por 24 horas para obtener un endurecimiento de la resina epóxica. Posteriormente el molde se devastó hasta lograr una altura de 9mm con la finalidad de lograr una altura uniforme para todas las muestras y poderlas manipular y observar mejor a través del microscópio y así determinar una microdureza más confiable en superficies planas uniformes.

Mediante la selección de pesos adecuados a cada una de las muestras de los diferentes tipos de concretos refractarios, se aplicaron cargas calibradas de 25, 50, 100, 200, 300 y 500kg, las cuales dejan un rombo plasmado y con la finalidad de obtener la máxima precisión, se mide la longitud de las diagonales del rombo d de la huella plasmada en cada ensayo, se determina un promedio y ese valor se sustituye en la expresión:

$$DPH = 1,854(P/d^2)$$

Donde DPH es el número de dureza piramidal de diamante, P es la carga aplicada en kg, y d es la longitud de la diagonal de la huella en mm. Esta medida de longitud de la huella es efectuada mediante un ocular equipado con una escala micrométrica de hasta 0,001mm. Se realizaron ocho ensayos para cada muestra de los diferentes concretos, se calculó un promedio de las ocho lecturas y dicho promedio es el resultado final para cada muestra.

3.7.2.- Determinación del módulo de Young

Para la determinación de esta prueba se procedió mediante el uso del equipo GRINDOSONIC MK5TM que está diseñando para caracterizar materiales industriales y de laboratorio. Presenta ventajas en las pruebas porque es de naturaleza no destructiva, y se pueden hacer cuantas pruebas sean necesarias y puede caracterizar materiales con diferentes geometrías. El método se basa en la determinación dinámica de las propiedades elásticas de la muestra y consiste en excitar la muestra por medio de un ligero impulso mecánico externo y del análisis de la vibración natural transitoria durante la subsecuente relajación libre, esta relajación está dada de tal manera que favorezca el modo de vibración deseado. Se usa un transductor para determinar la vibración mecánica. La señal análoga del

detector de la vibración es alimentada a un amplificador lineal de dos etapas. Este equipo puede medir módulo elástico desde 100MPa a 840GPa.



Figura 3.8.- Equipo GrindoSonic para la determinación del módulo de Young

El método consiste en colocar la muestra (en forma de barra) sobre dos apoyos de esponja a una distancia de $0.22l$ en los extremos inferiores de la muestra, donde l es la longitud total de la muestra. El transductor es colocado a una altura media de la superficie de la parte frontal de la muestra y a 0.25 de la longitud total de la muestra ya que el golpe debe darse en el centro de la parte superior de la muestra. Se deben hacer cinco lecturas como mínimo a cada muestra, las cuales se leen en la pantalla del equipo y este las envía a un software conectado a una PC y las convierte a unidades de esfuerzo MPa o GPa, previa introducción de datos de longitud, altura y ancho de la muestra así como de su densidad y su masa.

IV.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de las técnicas experimentales y la discusión de los mismos con la finalidad de dar a conocer el comportamiento de las muestras de los diferentes tipos concretos refractarios colables ante las diferentes técnicas de caracterización a las que fueron sometidas como SEM, TEM, DRX, propiedades físicas (densidad, variación de longitud y de masa), y propiedades mecánicas (microdureza Vicker's y módulo de Young). Cómo afecta la relación SiO_2/CaO ante la microestructura y las propiedades físicas y mecánicas del material y por supuesto ante la refractariedad de los concretos colables.

4.1. Formulación de los concretos refractarios colables

La formulación de los diferentes tipos de concretos de cero cemento (Z-C), de bajo (LCC) y ultrabajo cemento (ULCC) se comportó diferente ante las diversas pruebas a las que fueron sometidas debido a la variación de las cantidades de cemento y de silica. En la composición de las muestras, el cemento se disminuye gradualmente mientras que la silica se aumenta gradualmente como se muestra en la figura 4.1. Las muestras cuyos nombres etiquetados precedidos de la letra "U" son aquellas en las cuales la relación SiO_2/CaO es de tipo ultrabajo cemento de acuerdo a la clasificación por la ASTM, y las precedidas por la letra "L" son aquellas en las cuales la relación SiO_2/CaO es del tipo de bajo cemento de acuerdo a la misma clasificación. La muestra de (Z-C) es la que no existe relación entre la silica y calcia, porque carece de cemento debido a que fue preparada de acuerdo a la clasificación de cero cemento.

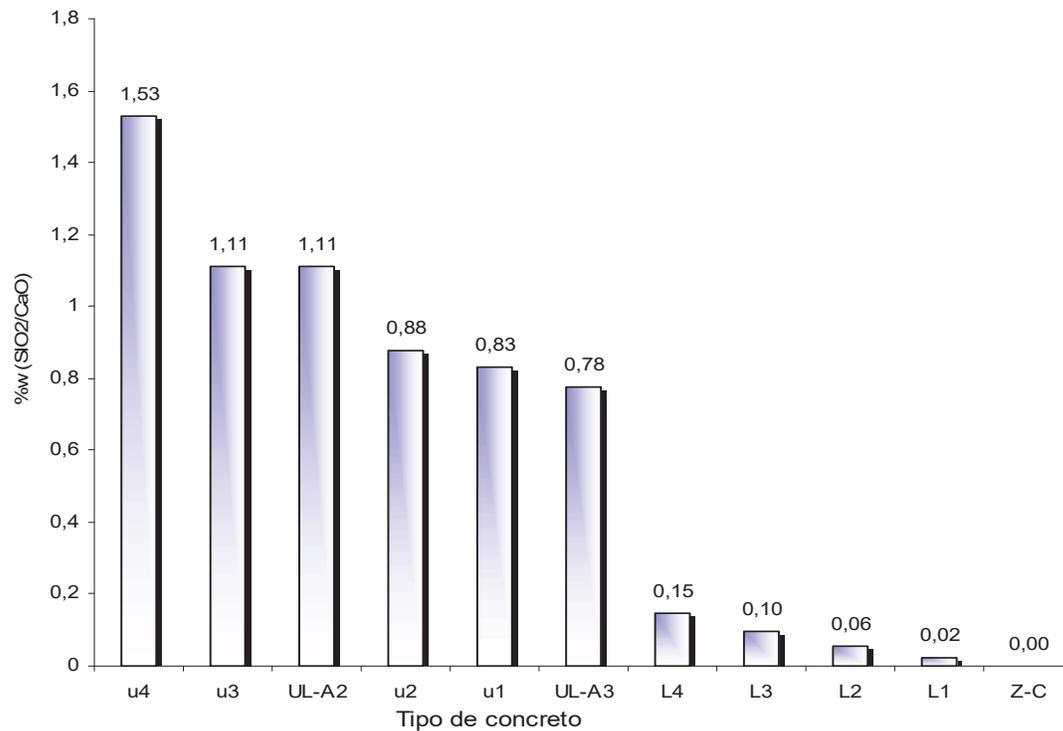


Figura 4.1.- Formulación experimental de concretos refractarios colables en cantidades crecientes de SiO₂ sustituyendo al cemento cálcico

4.2.- Evolución microestructural del concreto.

4.2.1.- Fractografía de las muestras de concretos refractarios colables

Las siguientes micrografías son de diferente relación SiO₂/CaO en las que se puede observar cómo es afectada la morfología al incrementar gradualmente la cantidad de silica y decrecer la del cemento. Se presentan micro y macroporos en la matriz. Se observan fracturas heterogéneas debido a la diversidad de sus granos en especie y en dimensión

Las fracturas son comunes en este tipo de materiales a medida que se incrementa el tamaño de las partículas porque concentran un mayor número de defectos precursores. Por otro lado, también se observan porciones de muestra exentas de fracturas.

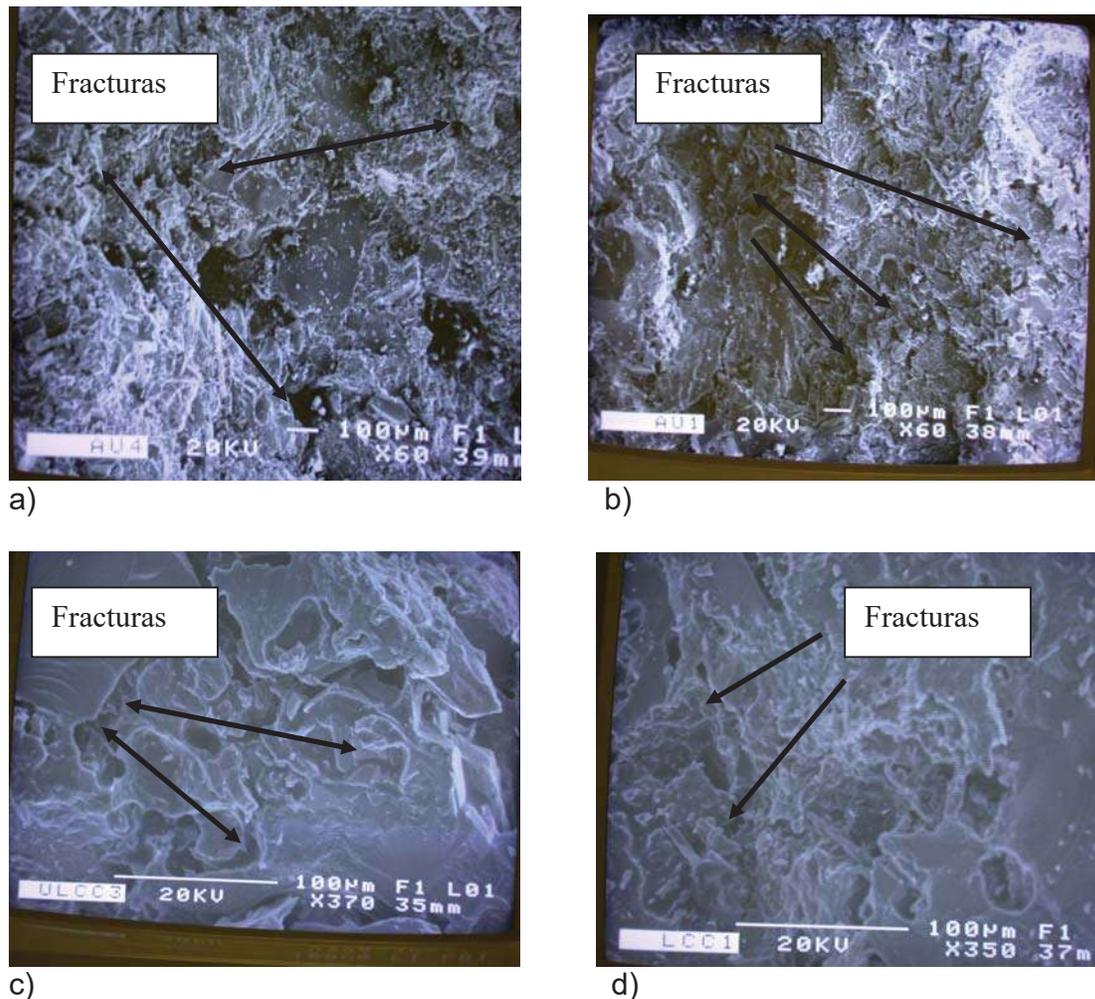


Figura 4.2.- Micrografías en SEM mostrando la microestructura de las muestras de concreto cuya relación SiO_2/CaO en la composición fueron: a) 1.527, c) 1.111, b) 0.883, y d) 0.0246

La micrografía de la figura 4.3, presenta heterogeneidad de sus múltiples fases, ya que es característico de los concretos manifestarse de esa manera debido a sus múltiples reacciones de hidratación que se llevan a cabo en el proceso de mezclado y de curado, como las mencionadas en la revisión bibliográfica. Asimismo el microanálisis de la misma figura nos da como resultado altos contenidos de alúmina y sílica y cantidades muy pequeñas de calcio, esto es debido a que las muestras son de bajo contenido de cemento, razón por la cual queda confirmado que a través de esta micrografía y este análisis se han llevado a

cabo las reacciones esperadas en la hidratación del concreto para lograr un mejoramiento en las propiedades del material.

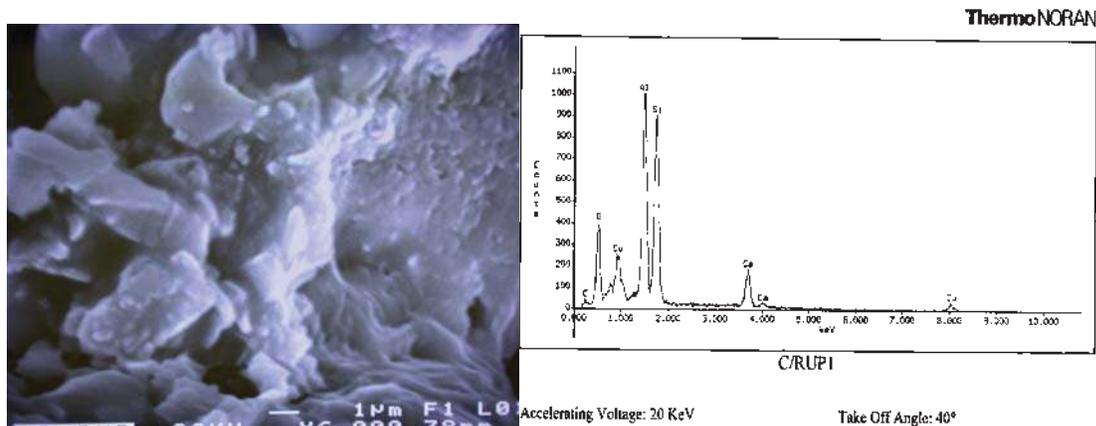


Figura 4.3.- Microestructura y microanálisis de un concreto de bajo cemento (LCC) en microscopía electrónica de barrido.

Otra de las reacciones hidráulicas características de un concreto es la producción de las fases monoaluminato cálcico y dialuminato cálcico, ésta última menos reactiva o menos rápida que la primera pero que da lugar a los mismos resultados. Una vez que las muestras son quemadas a temperaturas superiores a 1000°C las fases previamente citadas reaccionan para formar la fase hexaaluminato de calcio, que se presenta como plaquetas hexagonales la cual es la responsable de aumentar las propiedades del material específicamente en la resistencia y en la refractariedad. La figura 4.4 muestra una micrografía en SEM y su respectivo microanálisis de las plaquetas hexagonales en donde se puede observar la diversidad de hexágonos formados durante el calentamiento de la muestra y que pueden ser de diferentes dimensiones y hasta medir longitudes menores a 2 μ m. Se puede decir también que esta fase es estable debido a la formación de estos cuerpos geométricos y confiere el mejoramiento de las propiedades al material por esta misma regularidad en la formación de placas hexagonales.

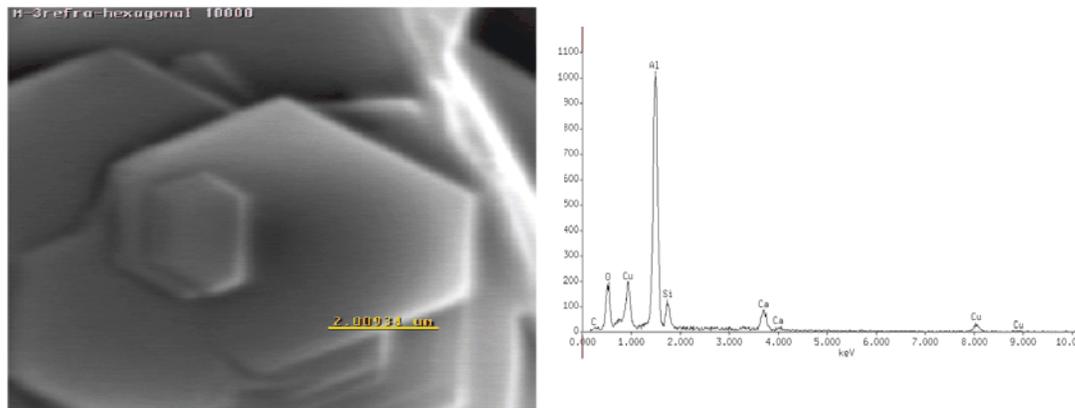


Figura 4.4.- Micrografía en SEM mostrando placas hexagonales de un concreto de bajo cemento, LCC (izquierda) y microanálisis de la fase hexagonal (derecha).

Con la finalidad de confirmar los resultados de un buen procedimiento para lograr las fases requeridas para la obtención de un material con buenas propiedades de refractariedad, se hizo una comparación de las micrografías de las muestras analizadas en el laboratorio y lo reportado en la bibliografía. En este caso se presenta una muestra de un concreto con bajo contenido de cemento, con una micrografía publicada (Daspoeddar, 2003) como las mostradas en la figura 4.5, en las cuales se observa una distribución característica de fases semejantes; y asimismo la unión de las diferentes fases que existen a altas temperaturas como lo son la fase monoaluminato de calcio, dialuminato de calcio y por supuesto la fase del hexaaluminato de calcio, cuyas bondades para el mejoramiento de las propiedades a altas temperaturas se han estudiado ampliamente en la literatura.

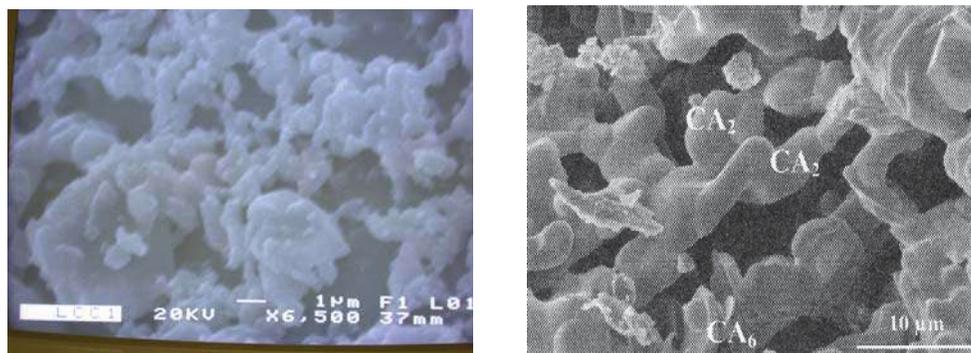


Figura 4.5.- Muestra micrografías en SEM haciendo comparación de la fase CA₂ de las muestras de concreto con la literatura.

4.2.2.- Estudio nanoestructural de la matriz del concreto

Una de las muestras bajo estudio de bajo contenido de cemento (LCC) con una relación de SiO_2/CaO de 0.05%, se observa en las figuras que se presentan a continuación.

La figura 4.6 muestra un nanoanálisis elemental de Si, Ca y Al en el cual se observa la alta cantidad de aluminio y poca cantidad de silicio acompañado de trazas de calcio. Los picos definen las diferentes fases que se han formado en el proceso de hidratación. Se detectó un aluminosilicato de calcio que corresponde a la parte blanca de la micrografía (inferior derecha). A medida que avanza el barrido lineal de la muestra se presentan las diferentes fases de los aluminosilicatos como producto de las reacciones de hidratación y de sinterización de la muestra. Esta micrografía muestra detalle en campo oscuro de interfase de partículas grandes de alúmina con nanopartículas de silica coloidal aglutinadas con fase cementicia de silicoaluminato de calcio. La figura de la izquierda muestra la distribución de la fase cementicia.

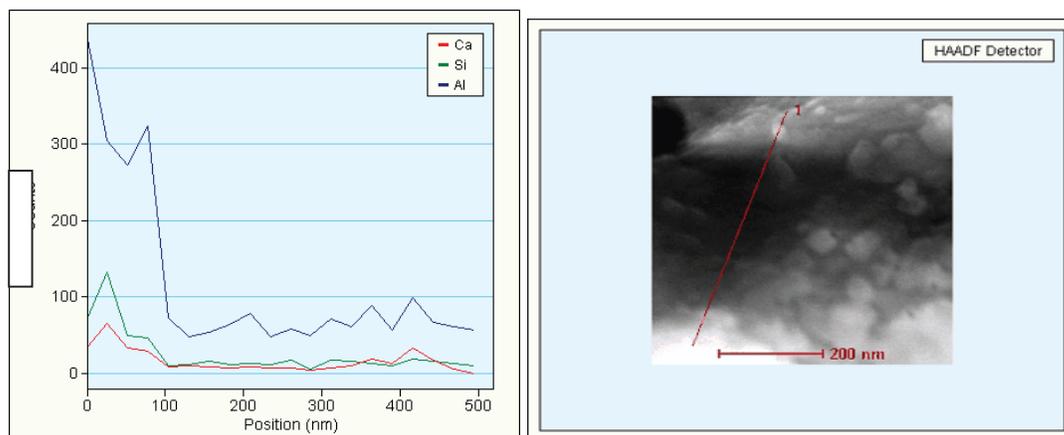


Figura 4.6.- Nanoanálisis elemental y micrografía en microscopía electrónica de transmisión (TEM) que muestra la interfase donde la silica coloidal y el cemento coexisten.

La figura 4.7 muestra dos micrografías en HAADF (High Angle Annular Dark Field) a la derecha con su respectivo nanoanálisis a la izquierda. Se puede observar la

presencia de una partícula de sílica que se encuentra entre las fases cementicias de la matriz del concreto refractario. Es importante notar se muestran los altos contenidos de silicio en la posición 0.7 en forma de pico, dando inicio la presencia en la posición 0.5 y disminuyendo en la posición 0.9 de la figura superior izquierda, mientras que la figura inferior izquierda muestra presencia de silicio después de la posición 1 del barrido lineal. Este nanoanálisis se realizó dos veces porque es importante evidenciar la presencia de la partícula de sílica a un nivel nanométrico para conocer su distribución en la matriz, y conocer a cuales fases se encuentra unida porque son ellas las responsables de hacer refractario al material en cuestión.

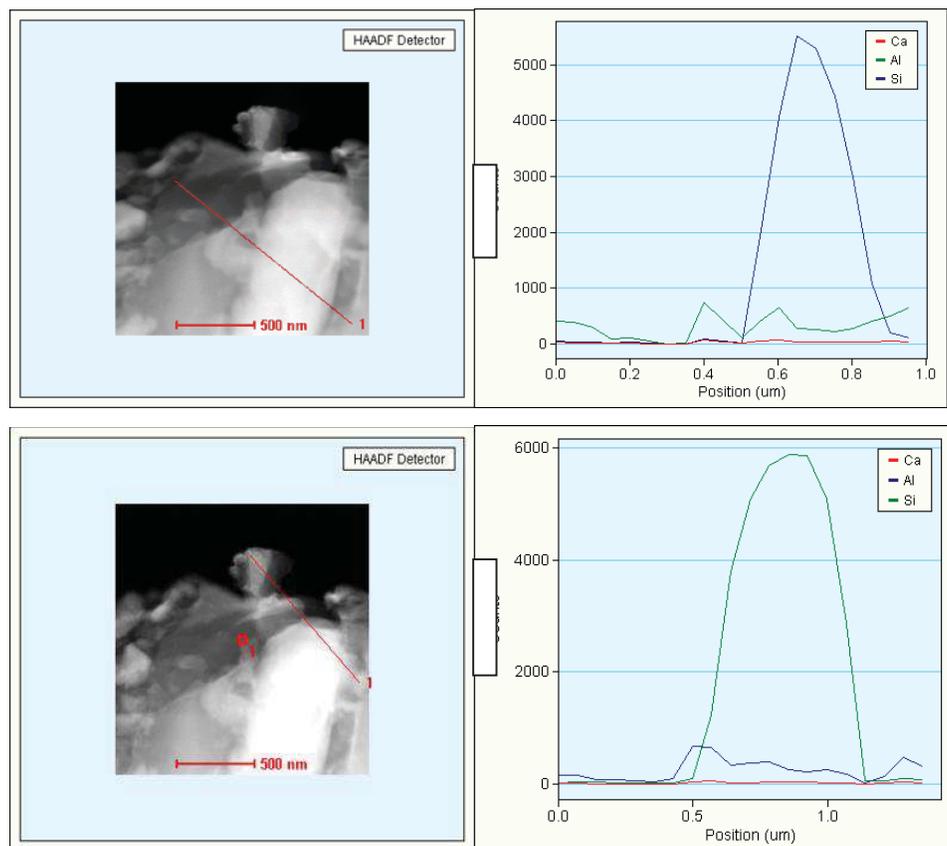


Figura 4.7.- Muestra a la izquierda la nanoestructura y a la derecha la distribución elemental de silicio, aluminio y calcio en el respectivo nanoanálisis. Nótese la ausencia de calcio en la figura y la presencia del aluminio y silicio señales que corresponden a la presencia de mullita en la posición 0.7 de la línea.

La figura 4.8 también en HAADF muestra una distribución general de las nanofases en la matriz de un concreto refractario. De acuerdo a los nanoanálisis efectuados en esta figura se realizaron mapeos elementales de Si, Al, y Ca correspondientes a la figura 4.9 en los que podemos observar cómo está distribuido cada elemento que compone la partícula. El mapeo se realizó en la interfase de la micrografía señalada con un círculo en esta figura 4.8 en la parte superior izquierda de la que dan como resultado los mapeos de Si a la izquierda mostrando una distribución elemental desigual, de manera similar a la distribución elemental de Al (centro). La distribución elemental del Ca abarca una distribución uniforme en toda la muestra por lo que podemos decir que esta partícula se trata de aluminosilicatos de calcio que son producto de las diferentes reacciones de hidratación.

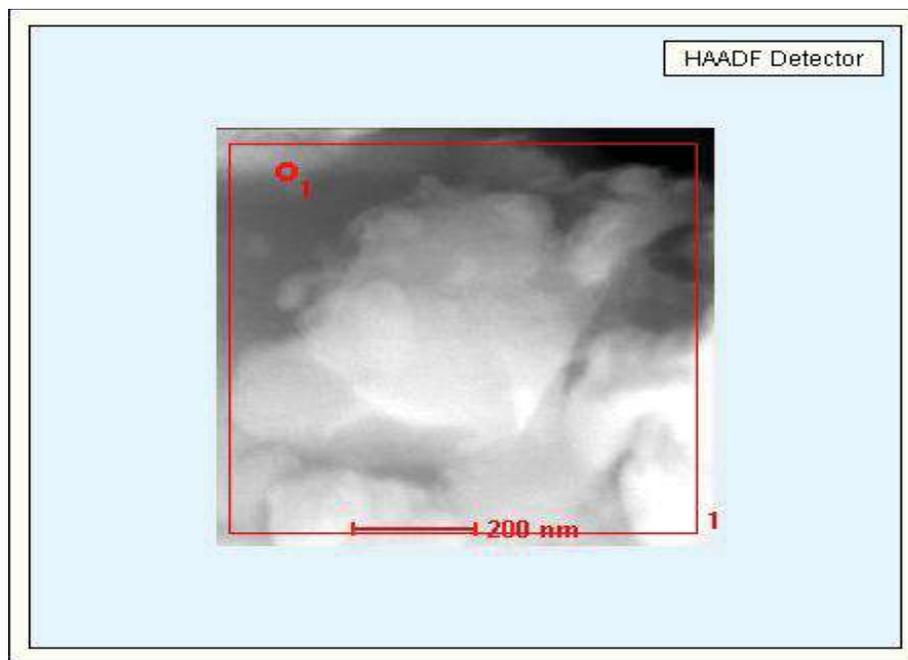


Figura 4.8.- Distribución de las nanofases en la matriz de un concreto refractario. La fase clara corresponde a CaO (cemento) que se encuentra en mayor proporción en esta micrografía. La fase menos clara es la que contiene la silica coloidal.

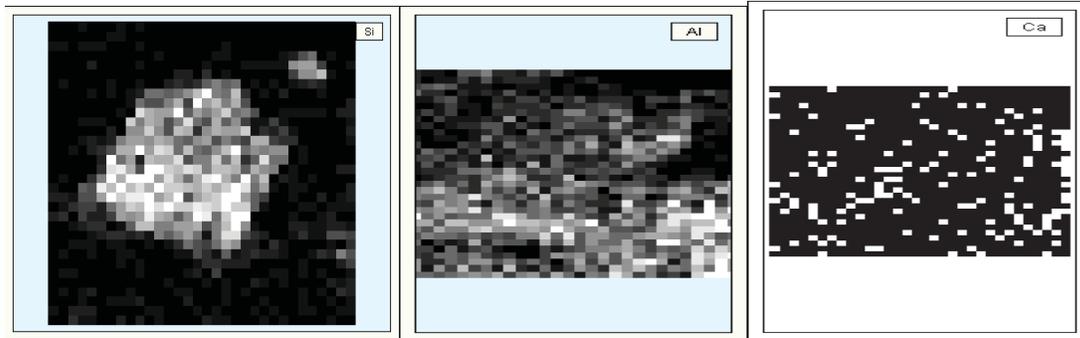


Figura 4.9.- Mapeo de silicio distribuido en forma desigual, silica coloidal (izquierda); mapeo de aluminio distribuido en forma desigual en toda la muestra (centro) y mapeo de calcio distribuido en toda la muestra, fase cementicia (derecha).

La figura 4.10 nos muestra como están ligadas las fase de alúmina y de silica respectivamente, un análisis de barrido lineal hace probarlo, la imagen nos muestra que la región más blanca representa la presencia de silica y la parte oscura representa la presencia de alúmina como lo indica el perfil de concentraciones, ya que al inicio del análisis y hasta la posición 100, aumenta y decrece la intensidad de color de la nanografía, compárese la cota de la imagen con la del perfil de concentración.

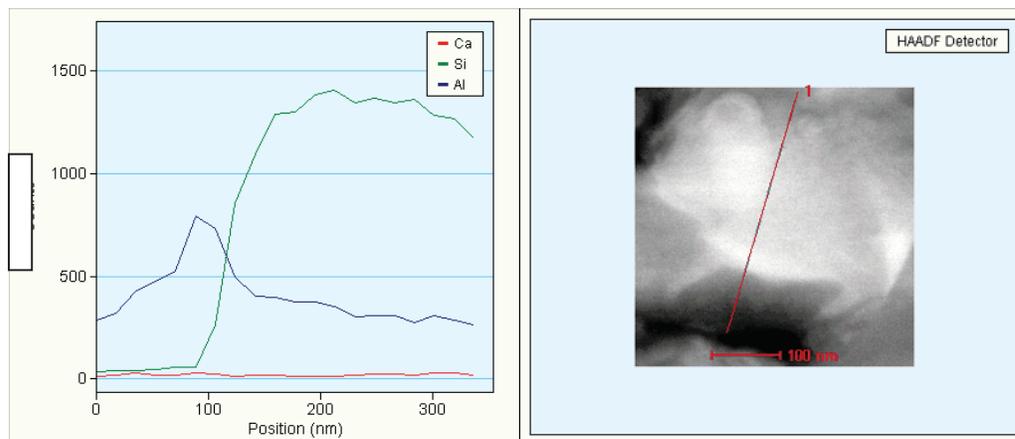


Figura 4.10.- Perfil de concentraciones de Al, Si y Ca. Note que el perfil de concentración del silicio aumenta en la posición de 100nm en la interfase de lo que podrían ser partículas de alúmina y de silica.

La figura 4.11 muestra una imagen en campo oscuro en alto ángulo anular, en donde se realizaron análisis de los puntos 2, 3 y 4 marcados con un círculo en la muestra y presentados en la figura 4.12 de la que podemos decir que esta partícula tiene impregnadas en la superficie capas de sílice y presencia de silicato de calcio en diferentes partes de la muestra con diferentes espesores.

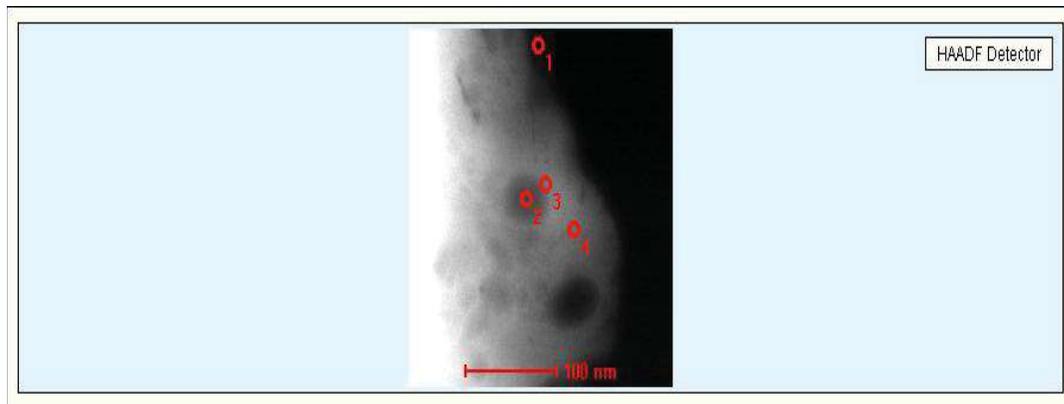


Figura 4.11.- Nanoanálisis en la partícula de alúmina con fase líquida de silicato de calcio impregnada en la superficie. Los puntos indicados muestran las posiciones del análisis químico. Las pequeñas variaciones en la composición parecen indicar los diferentes espesores de impregnación de la fase líquida.

EDS123 fig2 STEM punto2						
• Element	Weight %	Atomic %	Uncertainty %	Correction	k-Factor	
• O(K)	56.353	68.675	2.280	0.514	1.980	1.000
• Al(K)	41.468	29.966	1.407	0.965	1.040	1.000
• Si(K)	1.440	0.999	0.298	0.977	1.000	1.000
• Ca(K)	0.738	0.359	0.265	0.975	1.148	1.000
EDS123 fig2 STEM punto3						
• Element	Weight %	Atomic %	Uncertainty %	Correction	k-Factor	
• O(K)	57.462	69.596	1.482	0.514	1.980	1.000
• Al(K)	39.818	28.597	0.886	0.965	1.040	1.000
• Si(K)	2.383	1.644	0.227	0.977	1.000	1.000
• Ca(K)	0.335	0.162	0.120	0.975	1.148	1.000
EDS123 fig2 STEM punto4						
• Element	Weight %	Atomic %	Uncertainty %	Correction	k-Factor	
• O(K)	56.341	68.671	1.859	0.514	1.980	1.000
• Al(K)	41.112	29.713	1.147	0.965	1.040	1.000
• Si(K)	1.811	1.257	0.266	0.977	1.000	1.000
* Ca(K)	0.734	0.357	0.186	0.975	1.148	1.000

Figura 4.12.- Nanoanálisis correspondiente a cada uno de los puntos señalados como 2, 3 y 4 en la imagen anterior.

En otra parte del análisis de la muestra por microscopía electrónica de transmisión se encontró la presencia de una partícula de alúmina como lo muestra la figura 4.13 (inferior izquierda) con su análisis de barrido lineal (inferior derecha) en el que se puede observar la concordancia en los picos de aluminio y oxígeno en las diferentes posiciones del barrido.

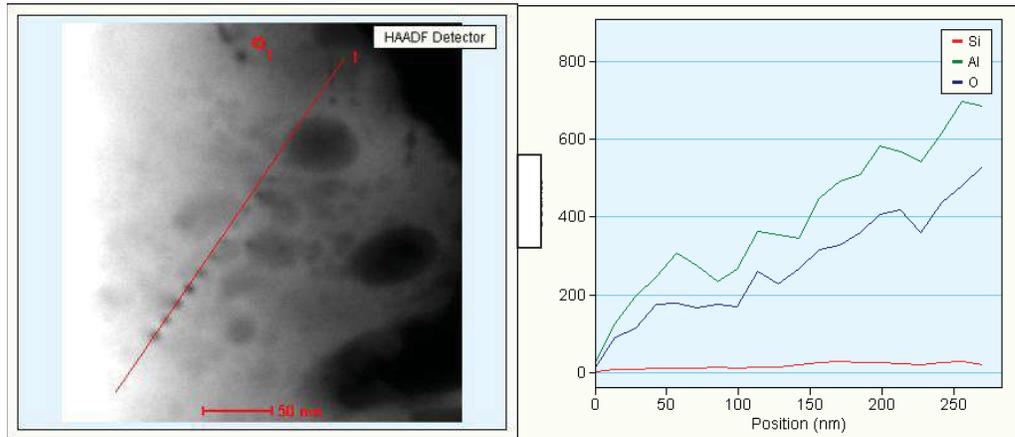


Figura 4.13.- Partícula de alúmina calcinada. Note la correspondencia en los picos del linescan para las composiciones de aluminio y oxígeno.

La figura 4.14 muestra una imagen en campo oscuro que nos permite observar la presencia de la fase mullítica, esto debido que al inicio del análisis elemental (parte inferior de la imagen) las cuentas de aluminio y de oxígeno son altas y posteriormente incrementan también las cuentas de silicio y de oxígeno, correspondientes a la parte clara del barrido lineal. Esta figura da a conocer la presencia de varias fases en la parte interna de la matriz del concreto refractario. Se sabe que son múltiples las reacciones que se llevan a cabo en la etapa de hidratación de un concreto colable, razón por la cual se han encontrado de igual manera múltiples fases. La figura 4.15 muestra otra fase que debido al análisis correspondiente, se trata de un aluminato de calcio. Se puede identificar esta fase por la línea de barrido, la cual es trazada por la parte media de la partícula (véase en la figura la partícula mayor de color claro en la parte inferior izquierda). Esta fase es también encontrada en la misma muestra del material en cuestión, de esta manera se conoce a nivel nanométrico la presencia de las fases responsables de proporcionar las diversas propiedades a las cuales se probó el material.

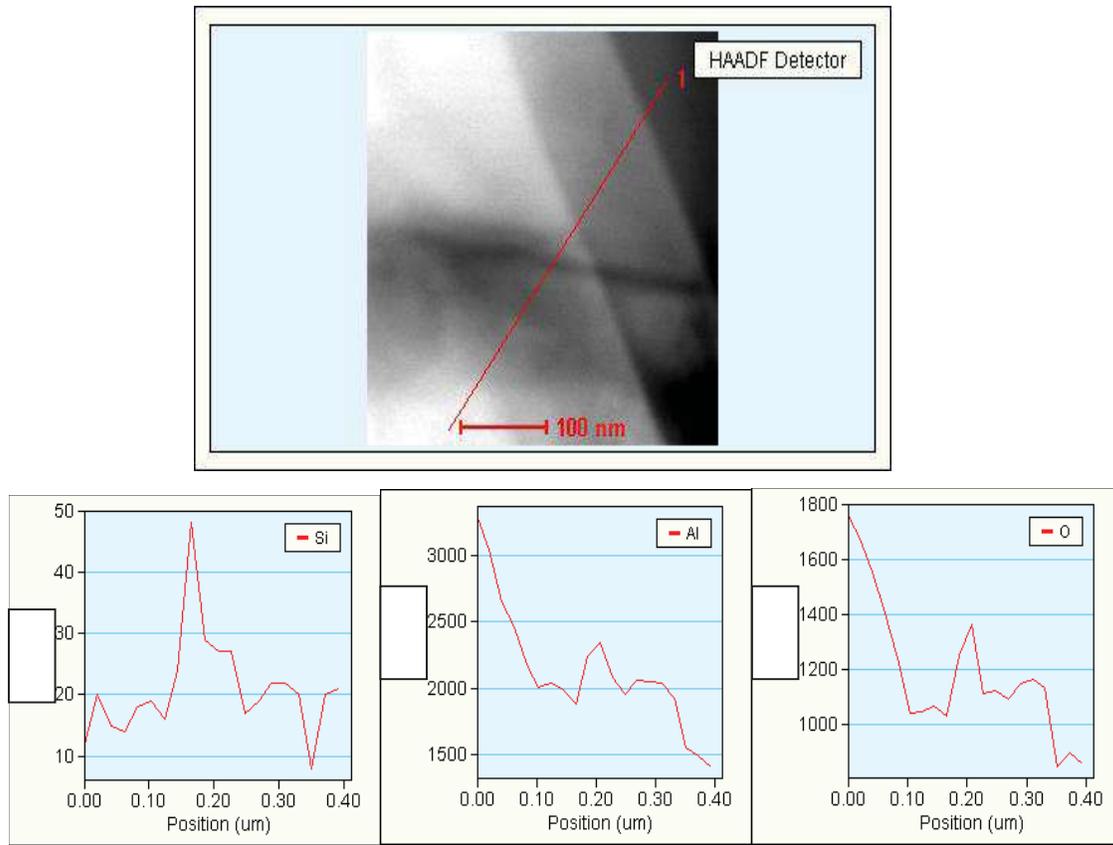


Figura 4.14.- Linescan a través de dos partículas, la primera parte de la línea de barrido corresponde a la composición de silica, mientras que la segunda parte corresponde a la fase mullítica.

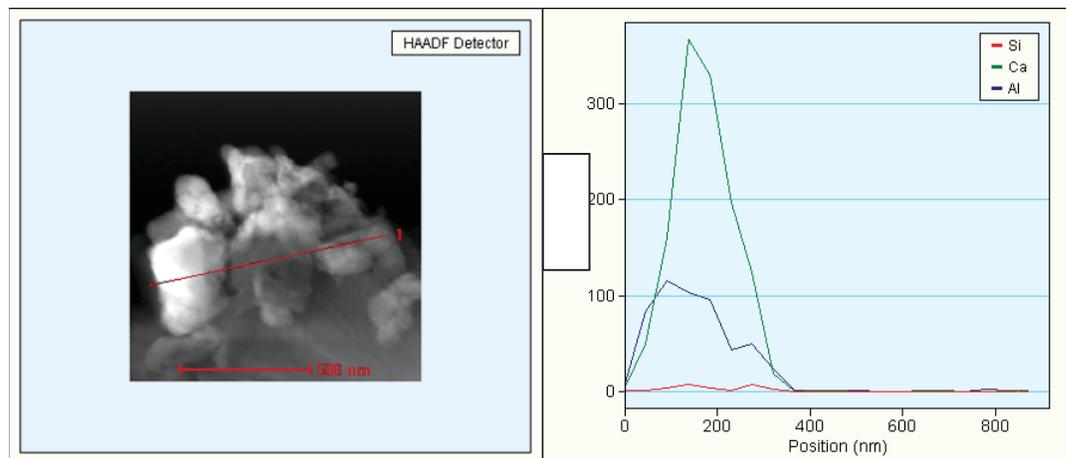


Figura 4.15.- Fase de aluminato de calcio aglutinando partículas de alúmina calcinada submicrónica.

4.2.3.- Difracción de rayos X

Mediante esta caracterización se analizaron las muestras antes y después de ser sinterizadas con la finalidad de saber qué tipos de muestras de concretos generaron nuevas fases ya que estas últimas son las responsables del comportamiento de la muestra ante los diferentes ensayos a los que fueron tratadas. En la figura 4.16 se observan intensidades de picos a los 17° y desaparecen los picos en la figura 4.17. De igual manera la intensidad de los picos disminuye en la figura 36 y aumenta en la figura 4.17 en los ángulos 40° y 60° respectivamente. Todos los tipos de concreto mostraron variación en la intensidad de sus picos, lo que significa generación de nuevas fases como la mullita y cristobalita que pueden ser observadas en la figura 4.18.

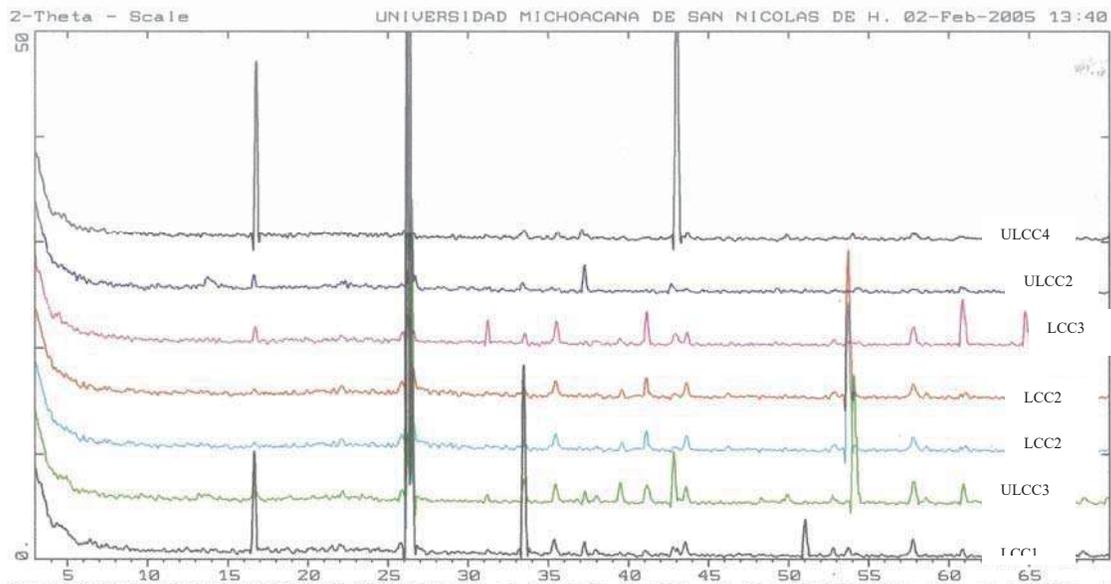


Figura 4.16.- Muestra los difractogramas de rayos X de las diferentes muestras antes de ser sinterizadas.

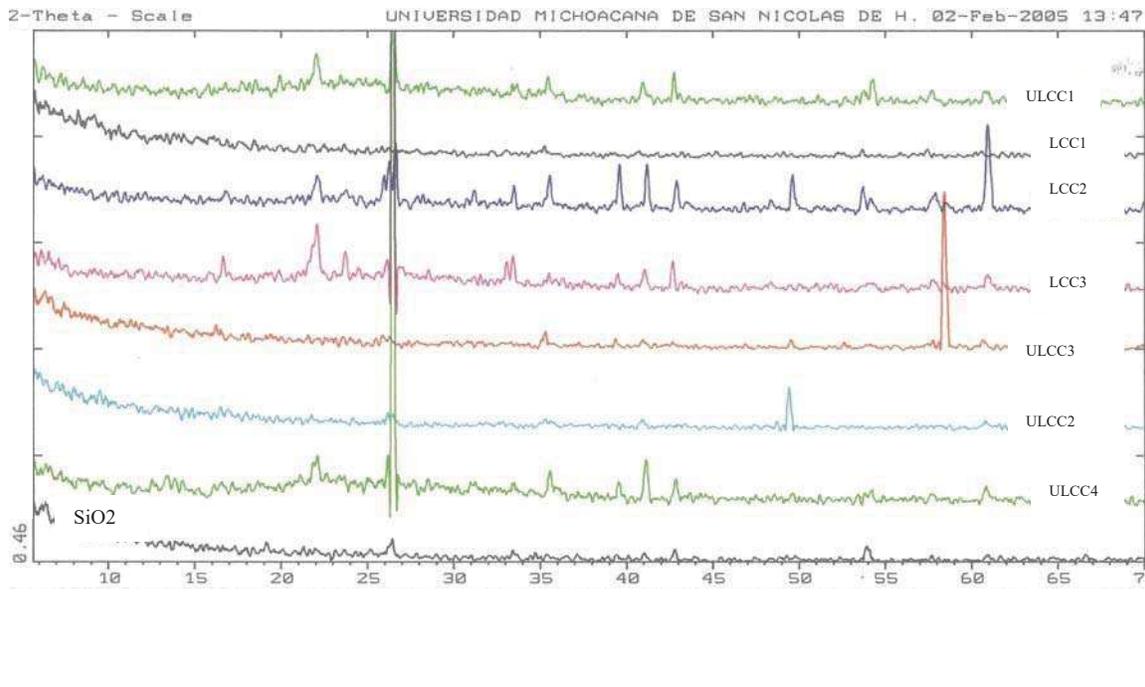


Figura 4.17.- Muestra los difractogramas de rayos X para concretos después de ser sinterizados.

4.3.- Resultados de la determinación de la refractariedad de las muestras

La determinación de la refractariedad de las muestras se realizó por medio de la prueba de PCE conos pirométricos equivalentes. De los tres procesos de quema, el último de ellos fue el que soportó las temperaturas más altas, reportando sostenidos y sin doblarse los conos identificados como L1, L2, L4 y ZC. Las temperaturas equivalentes de los conos que se doblaron en el tercer proceso de quema son las mostradas en la tabla 4.I.

Tabla 4.I.- Relación de los conos comerciales del último proceso de quema

Número de cono Orton™	Temperatura Equivalente
9	1280°C
13	1348°C
15	1450°C
16	1465°C

Para las muestras de concreto refractario que soportaron temperaturas mayores a 1465°C se presentan en la tabla 4.II.

Tabla 4.II.- Relación de los conos en investigación y su contenido de SiO₂ en el último proceso de quema

Muestra	% SiO₂	SiO₂/CaO En la muestra
1.- L1	71.08	0.024
2.- L2	71.7	0.055
3.- L4	73.01	0.148
4.-ZC	86.50	(cero cemento) Sustitución de CaO por SiO ₂

Las cantidades totales de SiO₂ corresponden a la cuarcita y a la silica coloidal, las cuales predominan en la composición total de la muestra. El siguiente diagrama de equilibrio de la figura 4.18, nos muestra la región en donde se encuentran las diferentes fases formadas durante el proceso de sinterización y las fases que proporcionan al material la capacidad de soportar las altas temperaturas.

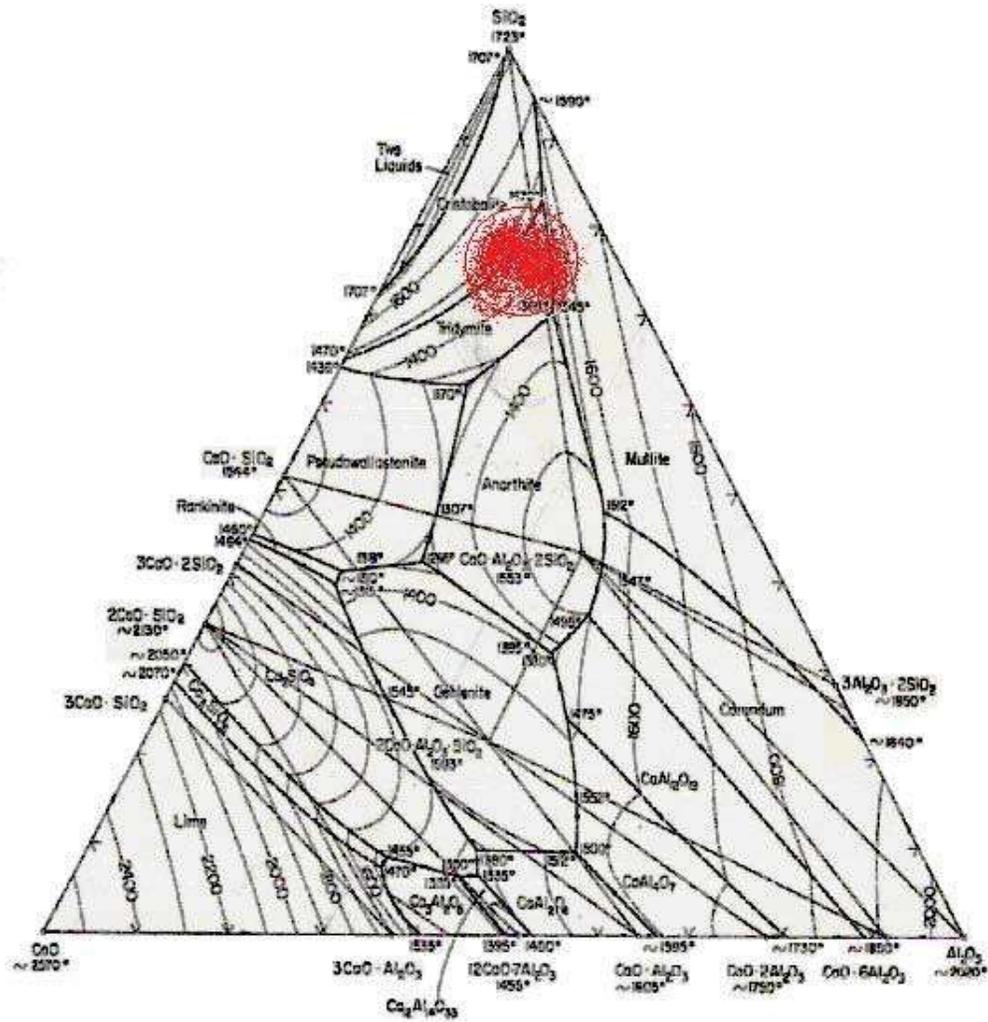


Figura 4.18.- Diagrama de equilibrio $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$ donde se identifican las diferentes fases formadas durante el proceso de sinterización.

Las siguientes figuras muestran los resultados del primer y tercer proceso de quema, para éste último proceso las tablas 4.I y 4.II presentan la información de los conos. Mediante esta prueba de refractariedad se puede observar cómo se doblaron los conos comerciales, mientras que los conos de concreto del material en bajo estudio permanecieron sin doblarse.



Figura 4.19.- Muestra los conos después del primer proceso de quema



Figura 4.20.- Los conos pirométricos Orton™ se doblaron en el tercer proceso de quema, quedando únicamente los conos del material en cuestión.

4.4.- Caracterización física de las muestras

4.4.1. Resultados de densidad de las muestras de concretos refractarios

Los resultados en la densidad no representan un alto grado de importancia en este rango de composición de los concretos refractarios. Tales diferencias en la composición no son muy significativas porque las diferencias entre los componentes son de unos cuantos miligramos es decir, que en la clasificación de bajo y ultrabajo cemento la composición predominante en las muestra fue de cuarcita y de silica coloidal. Los tipos de concreto representados en la gráfica son las mismas cuya relación SiO_2/CaO pertenecen a la figura 4.21, a excepción de la muestra número 12 que es de la misma composición que la muestra 11. La finalidad de duplicar esta formulación en una muestra fue para seguir más de cerca el comportamiento de la composición sin cemento. El resultado de la densidad de todas las composiciones es muy similar. El resultado de la densidad verdadera de todas las muestras varía solamente de 2.7 a 2.78 g/cm^3 , mientras que la densidad aparente varía de 1.9 a 2.2 g/cm^3 . Los resultados del % de porosidad de las muestras de concretos refractarios, son similares a lo que se refiere a mantenerse sin variación significativa, ya que su porosidad varía únicamente de 19 a 20.5%.

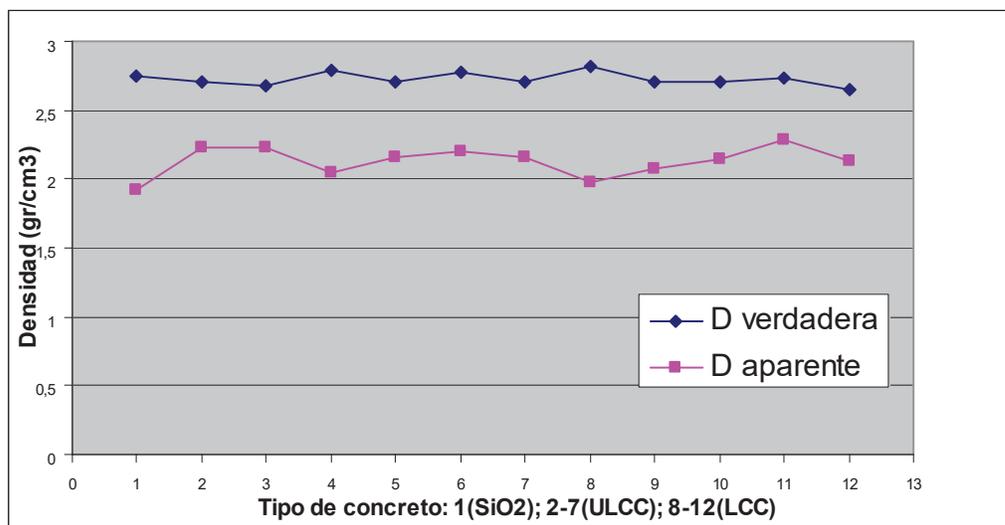


Figura 4.21- Muestra la densidad verdadera y aparente de los diferentes concretos.

4.4.2.- Resultados de la variación de longitud de las muestras de concreto refractario

Las muestras que se sometieron a esta prueba fueron barras de concreto refractario colable cuyas composiciones de acuerdo a su relación SiO_2/CaO son las presentadas en la tabla 4.II a excepción de la muestra número 5 que es una replica de la barra 4 (cero cemento). Las barras de diferentes longitudes se sometieron al proceso de sinterización con la finalidad de conocer cómo varían sus dimensiones y de esta manera entender mejor el comportamiento físico del material en cuestión. Los resultados de las muestras son los que se presentan en la figura 4.22, la cual nos indica la variación mayor de longitud de 4.23% en la barra número 5, lo que significa en este caso que a menor longitud antes de ser sinterizada, mayor fue su variación una vez sinterizada. La muestra que presentó menor variación en su longitud fue de 3.29% correspondiente a la barra número 3.

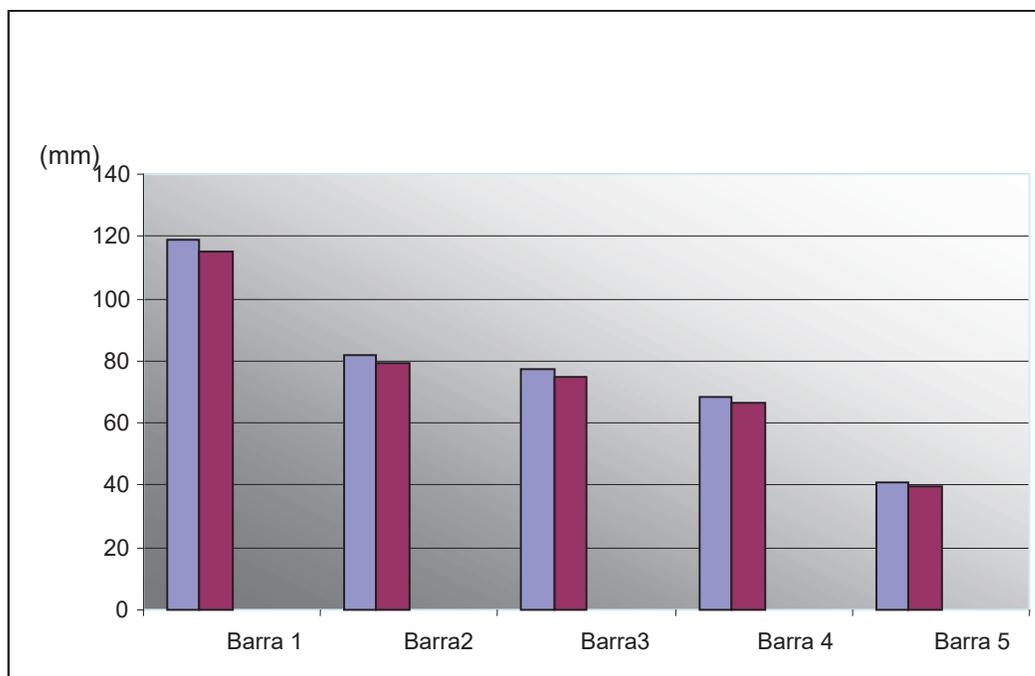


Figura 4.22.- Variación de longitud de las barras de concreto colable (LCC) antes y después del proceso de sinterización

4.4.3.- Resultados de la variación de masa de las muestras de concreto refractario

Las muestras de concreto refractario usadas para la conocer la variación de la masa fueron las mismas que las usadas para la determinación de la variación de longitud. A las cuales se les determinó su masa antes y después de ser sinterizadas. Las reacciones que se llevan a cabo durante el proceso de mezclado a temperatura ambiente y durante el proceso de sinterización con temperaturas medias y altas, son las reacciones de hidratación principalmente y al ser las muestras sinterizadas, primeramente se deshidratan y por lo tanto existe una diferencia de peso antes y después de ser sometidas al proceso de sinterización. Los resultados de las muestras son los que se presentan en la figura 4.23, la cual nos indica una variación mayor de masa de 19.41% en la barra número 1, mientras que la barra que presenta menor pérdida de masa fue la número 4 con 18.61% en su variación ante el proceso de sinterización.

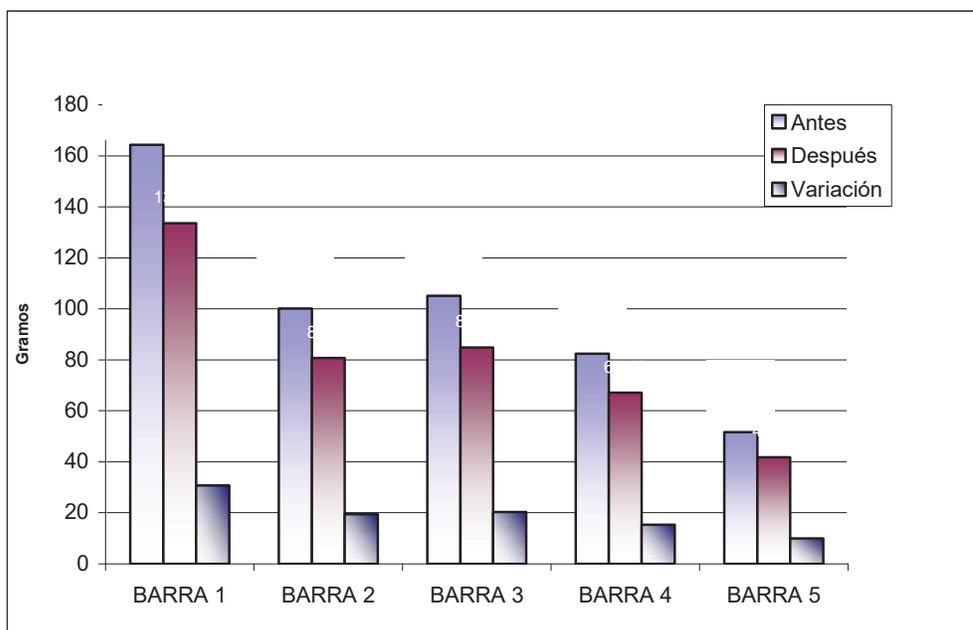


Figura 4.23.- Variación de la masa de concretos refractarios de bajo cemento (LCC) ante el proceso de sinterización.

4.5.- Pruebas mecánicas de las diferentes muestras de concretos

4.5.1.- Resultados de microdureza Vicker's

Las muestras de los concretos refractarios colables fueron probadas mecánicamente mediante los ensayos de microdureza Vicker's de los que se obtienen los resultados que muestra la figura 4.24 en la que se observa el comportamiento similar de todas las muestras ante esta prueba de dureza. Nótese un comportamiento interesante en las muestras sin silica coloidal (No Silica), en el lado izquierdo de la gráfica, las cuales fueron sometidas a las diferentes cargas, y son este tipo de muestras las que presentaron la microdureza menor promedio en relación a las muestras con contenido de silica coloidal. Debido a que es una mezcla de granulometría diversa, es posible que la indentación sobre algunas muestras como la LCC1, ULCC3A y ULCC2A correspondientes a una relación SiO_2/CaO de 0.0246, 0.778 y 1.11 respectivamente se haya realizado sobre granos mayores de SiO_2 o bien de Al_2O_3 fundida, razón por la cual se obtienen valores muy altos de dureza.

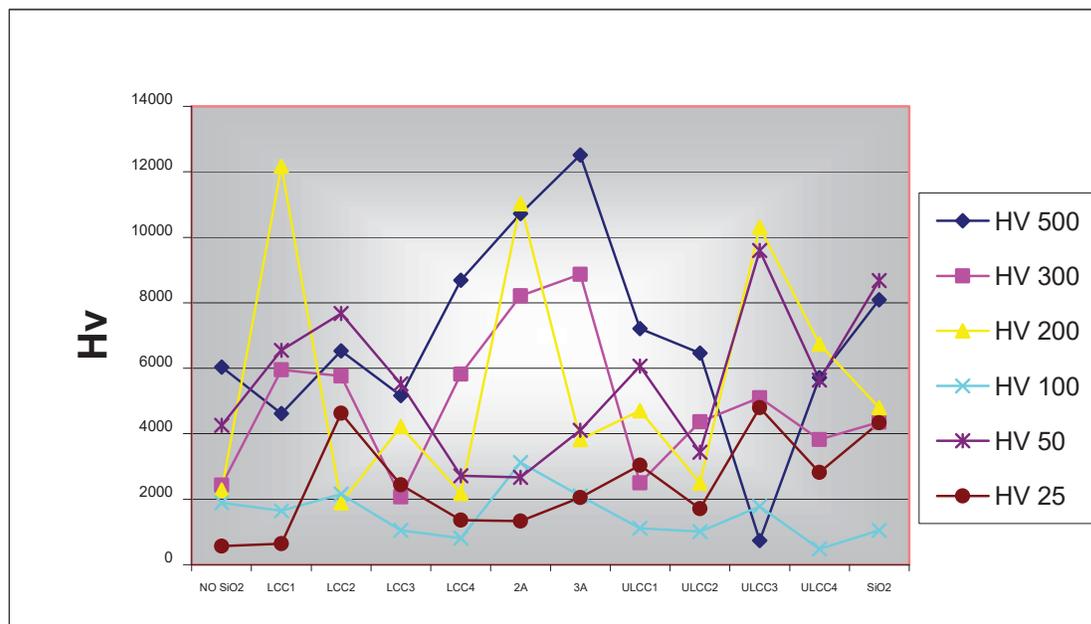


Figura 4.24.- Muestra el perfil de la microdureza de los diferentes concretos refractarios.

4.5.2.- Resultados de módulo de Young

Para esta prueba, se tomó una muestra de cada grupo de la clasificación de los concretos colables. Es decir, de bajo, ultrabajo y cero cemento. Las muestras para ser probadas mediante esta técnica, se les dio la forma de barra. La figura 4.25 muestra los valores de módulo de Young obtenidos de las diferentes barras sometidas a esta prueba, la relación SiO_2/CaO 0.778 y 0.833 mostraron mayor resistencia presentando valores de 2.81 y 2.51GPa respectivamente. Se puede observar que para esta prueba los materiales dieron valores de módulo de Young de forma lineal ya que a medida que crece la relación SiO_2/CaO , aumenta también el valor de la rigidez.

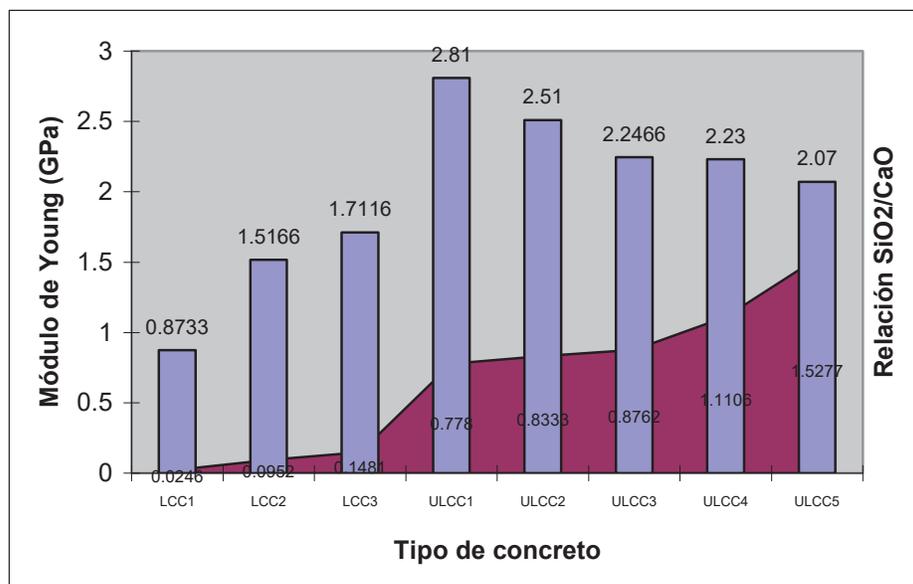


Figura 4.25.- Muestra los valores de módulo de Young para las diferentes muestras de concretos refractarios colables.

El desarrollo microestructural de los concretos refractarios colables se ha presentado mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido en la cual se pudo observar las diferentes fases presentes como algunos aluminosilicatos presentados en las micrografías de las figuras 4.2 y 4.3 respectivamente, y su interacción con la fase sílica (cuarcita). Las muestras presentan fracturas posiblemente debido a la presencia de una gran diversidad en el tamaño de los granos en su composición, ya que se trata de una mezcla con glanulometría amplia y heterogénea. Se pudo también observar la fase CA6 y la fase CA2 del concreto a las que se les atribuye de ser las responsables de aumentar las propiedades mecánicas y de refractariedad al material.

En el presente estudio se investigó la estructura del refractario a nivel nanométrico mediante la microscopía electrónica de transmisión y usando la técnica HAADF-STEM se pudo observar que la sílica coloidal se encuentra unida a la fase cementicia, posiblemente haciendo el papel al igual como lo desempeña el cemento que es el de unir las partículas con las que tiene contacto. Para conocer la distribución elemental de la matriz se llevaron a cabo mapeos de los principales elementos de los componentes del concreto, Si, Al y Ca. Por otro lado, mediante barrido lineal se analizó la unión de la sílica coloidal con partículas de alúmina en donde se encuentra en forma atrapada entre dos partículas de alúmina, de lo que se puede deducir que es la misma sílica la que está uniendo a las partículas de alúmina desempeñando su papel de ligante.

Una vez que se observó la unión de la sílica coloidal con partículas de alúmina y de mullita (producto de la sinterización), se puede pensar que esta nueva unión es la responsable de la alta refractariedad que presentaron las muestras concreto bajo estudio. El resultado de refractariedad se evidencia en el tercer proceso de quema, quedando los conos pirométricos sin doblarse mientras que los conos OrtonTM se doblaron completamente.

En referencia a la evaluación de las propiedades mecánicas, los valores de módulo de Young que en general presentaron valores de uniformidad, mientras que los valores de unidades Viker's evidencian que las muestras carentes de silica presentaron menor microdureza, a lo que se puede decir que además de hacer al material refractario también le confiere dureza debido a la unión de la microsilica con las fases de alúmina y las fases cementicias.

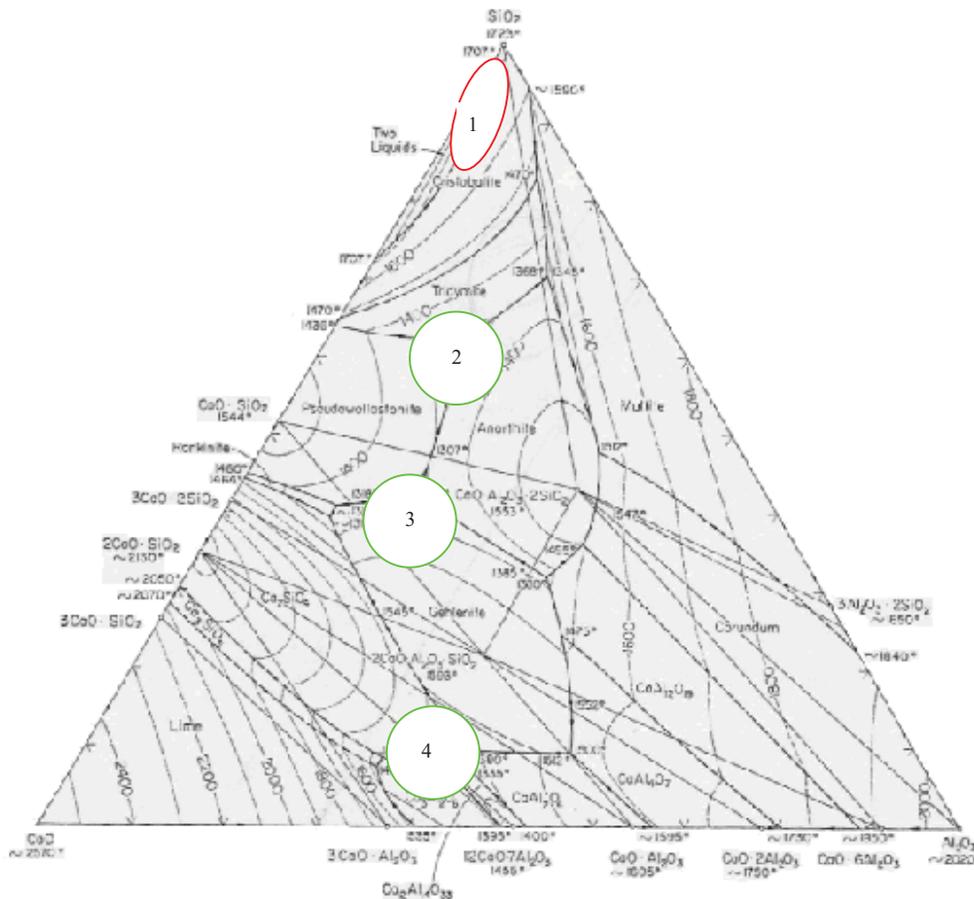


Figura 4.26.- Diagrama de equilibrio que muestra las regiones de mayor y menor puntos de fusión.

Esta propiedad de la matriz del material bajo estudio se puede discutir por dos aspectos, el primero con sílica pura y el segundo sobre la sílica con cemento. La figura 4.26 muestra el diagrama de equilibrio $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$ en donde la temperatura de fusión varía a medida que la composición del material también varía. Los compuestos más puros son aquellos que funden a temperaturas más elevadas, mientras que los compuestos menos puros funden a temperaturas menos altas. La sílica tiene un punto de fusión de 1690°C , y el líquido producto de

la fusión es muy viscoso, más viscoso que los líquidos producto de la fusión de otros sistemas refractarios, razón por la cual los materiales a base de sílica son actualmente muy requeridos en la industria de las altas temperaturas. La región 1 que se presenta en la parte superior de la figura 4.26, muestra las fases con mayor punto de fusión, mientras que las regiones 2, 3 y 4 de la misma figura presentan múltiples fases con puntos inferiores de fusión. Mientras más cerca del vértice del triángulo de compatibilidad se encuentren las fases, mayor será su punto de fusión.

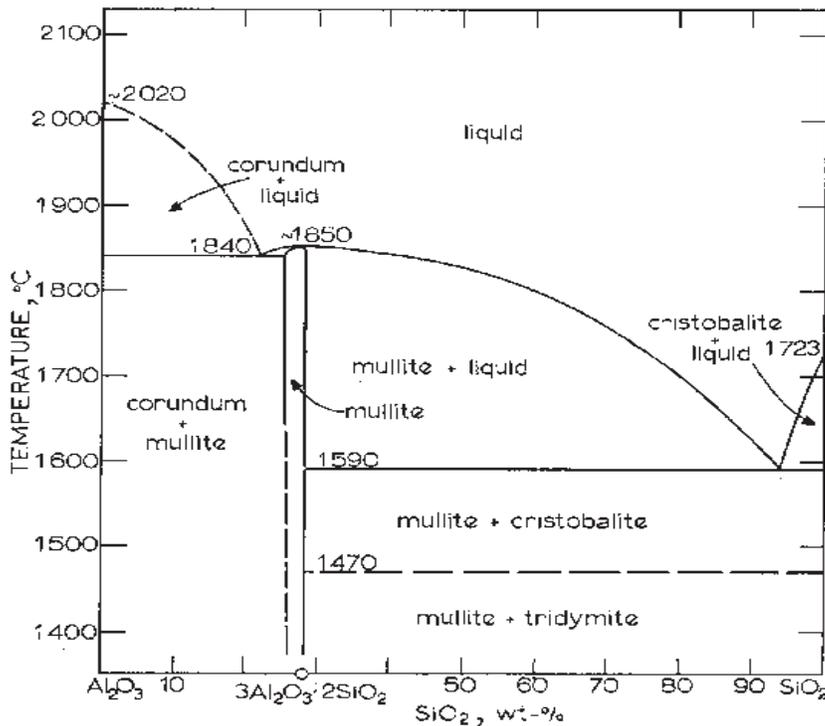


Figura 4.27.- Diagrama binario de Al_2O_3 - SiO_2 que presenta las diferentes fases como producto de la unión de estos componentes.

Al mezclar las materias primas del material bajo estudio, se formaron las fases mullita y tridimita a una temperatura menor a 1470°C , a partir de 1470°C y hasta los 1590°C se formaron las fases mullita y cristobalita. La figura 4.27 muestra las diferentes regiones del diagrama binario en donde se encuentran las fases mencionadas generadas a partir de las temperaturas citadas. No se asume que los refractarios aluminosilicatos obtenidos se comporten como productos en equilibrio, ya que las formulaciones de estudio pudieran contener bastante cuarzo sin reaccionar incluso hasta después de haber sinterizado el material.

V.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES

- 1.- Se determinó que la silica coloidal se integró a la matriz del material aumentando su refractariedad por medio del uso del cono pirométrico equivalente correspondiente al cono número 16 a una temperatura equivalente mayor que 1464°C.
- 2.- El rango de la relación SiO_2/CaO en la composición de los concretos refractarios fue desde 0.0246 hasta 1.527 y satisfizo las mejores propiedades del material refractario. Este rango de composiciones corresponde a las clasificaciones de bajo (LCC), ultrabajo (ULCC) y cero cemento (Z-C).
- 3.- Se caracterizó la microestructura usando técnicas de microscopía electrónica de transmisión en donde se determinó el papel central de la silica coloidal como la responsable del refuerzo de la matriz.
- 4.- Se logró producir plaquetas hexagonales de CA_6 las cuales de acuerdo a lo ya estudiado por otros autores son las responsables del mejoramiento de las propiedades mecánicas y de refractariedad.
- 5.- Se logró conocer la interacción de la silica coloidal con otras fases cementicias mediante las técnicas de microscopia electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).
- 6.- Las muestras de concreto carentes de silica coloidal mostraron una disminución en las propiedades mecánicas (microdureza Vicker's). Lo que hace confirmar que la silica coloidal toma el papel de ligante.

RECOMENDACIONES

- 1.- Realizar una formulación con otro modelo de compactación: Ampliar el rango de la relación SiO_2/CaO , ya que en el presente estudio el rango fue reducido.
- 2.- La cuarcita de ocurrencia natural puede ser aprovechada para la producción de concretos refractarios con baja cantidad de cemento en la industria de los refractarios ya que proporcionó al material buena refractariedad.
- 3.- Hacer otros estudios sobre las propiedades mecánicas del material (en sayos de módulo de ruptura en frío y en caliente).
- 4.- Hacer estudios de identificación de las fases presentes en la matriz mediante diferentes técnicas de caracterización.

REFERENCIAS

BAKKER, W.T., «Refractory Concrete» American Concrete Institute Publication SP-57, 1978, N°2, p 11.

BANERJEE, S. and ABRAHAM, T., «Changing the Face of the Global Refractories Industry» *Am. Ceram.Soc.Bull.* pp. 55-57. May 1999.

BANERJEE, S. «Recent Developments in Monolithic Refractories» INTERNET The American Ceramic Bulletin, October, 1998.

BAZANT, Z.P., KAPLAN, M.F., «Concrete at high temperatures. Material properties and mathematical models», Concrete Design and Construction Series, London: Longmann group, 1996, 404p.

BRIEBACH, A.V., «A review of refractory hydraulic cements », *Transactions and Journal of The British Ceramic Society*, 1972, Vol. 71, p 153-158.

BUNT, N.E. «Advanced Techniques for Measuring Rheology of Cement Based Refractories» *Refractories Applications and News*. Vol.8, Num. 1. January/February 2003.

CHATTERJI, S., JEFFREY, J.W., «Microstructure of Set High-Alumina Cement Paste», *Transactions of the British Ceramic Society*, 1968, Vol. 67, P 171-183.

CHATTERJI, S., «Probable mechanisms of crack formation at early ages of concrete: a literature survey», *Cement and Concrete Research*, 1982, Vol. 12, p 371-376.

CHESTERS, J.H., «Refractories for iron and steelmaking», London: The Metals Society, 1974, 492 p.

DASPODDAR, D. , SWAPAN, Kr DAS and DASPODDAR, P. K. "Effect of Silica Sol of Different Routes on the Properties of Low Cement Castables," *Bull. Mater. Sci.*, Vol.26, No.2, Feb 2003.pp 227-231. *Indian Academy of Sciences*.

De AZA, A.H., «Diseño y desarrollo de materiales de alta alúmina con matrices de espinela y hexaluminato cálcico», Tesis de Doctorado: Facultad de Ciencias de Madrid, 1997, 408p.

DICKSON, T., «Trends in the refractories industry». Raw materials for the refractories industry, 2nd edition E.M. Dickson edit. London, Industrials Minerals, 1986, p.25-27.

DINGER, D.R, FUNK, J.E., «Particle Packing, Part II », *Interceram*, 1993, Vol. 42, N°3, p 150-152.

GAJDA, J., MAC GEE, T.D., «Elastic properties of a calcium aluminate cement based concrete», *The American Ceramic Society Bulletin*, 1997, Vol. 76, N°4, p81-85.

GEORGE, C.M., «The hydration kinetics of refractory aluminous cements and their influence on concrete properties». *Transactions and Journal of the British Ceramic Society*, 1980, Vol. 79, p. 82-90.

GITZEN, W.H., HART, L.D., «Explosive spalling of refractory castables bonded with calcium aluminate cement». *The American Ceramic Society Bulletin*, 1961, Vo140, N°8, P 503-510.

GIVAN, G.V., HART, L.D., HEILICH, R.P., «Curing and firing high purity calcium aluminate-bonded tabular alumina castables», *The American Ceramic Society Bulletin*, 1975, Vol. 54, N°8, P 710-713.

GOPALARATNAM, V.S., SHAH, S.P., «Softening response of plain concrete in direct tension», *ACI Journal*, 1985, Vo182, N°3, P 310-323.

HARBISON-WALKER, «Monolithic Refractories» In «Handbook of refractory practice», First edition, Pittsburgh: Indresco Inc., 1992, p CR23-CR27.

HAYDEN, H.W., MOFFAT, W.G., WULFF J., «Ciencia de los materiales, propiedades mecánicas» Vol. 3. Ed. Limusa – Wiley, S.A. México 1968. p.253.

HAUCK, F., «Economía y ecología de refractarios en la Industria Siderúrgica Europea», Proceedings XXXIII Congreso ALAFAR, Puerto Vallarta, México, 1994, p 291-303.

JENSEN, D., CHATTERJI, S., «State of the art report on microcracking and lifetime of concrete-Part 1». Rilem technical committees, TC-122-MLC, *Materiaux et Constructions/Materials and Structures*, 1996, Vol. 29, P 3-8.

KATAOKA, S., "Refractories for Steelmaking in Japan". Proceedings UNITECR 95, Kyoto (Japan).1995, Vol. I, p 1-27.

KAMEI, S., «Progress of monolithic refractories for recent 10 years in Japan», Proceedings UNITECR 89, Anaheim (USA), 1989, Vol. I, pp 46-58.

KJELLEN, K.O., JENNINGS, H.M., «Observations of micro cracking in cement paste upon drying and rewetting by environmental scanning electron microscopy » *Advanced cement based materials*, 1996, Vol. 3, p 14-19.

KJELLEN, K.O., WALLEWIK, O.H., FJALLBERG, L., «Microstructures and microchemistry of the paste-aggregate interfacial transition zone of high performance

- concrete», *Advances in Cement Research*, 1998, Vol.10. N° I, P 33-40.
- KRONERT, W., «Refractory Concrete». American Concrete Institute. Publication: SP-57, 1978, N°6. 105p.
- LAROUSSE, Dictionnaire encyclopédico conciso ilustrado, México 2001. P 118
- LEE, W.E., ARGENT, B.B. and ZHANG, S. "Complex Phase Equilibria in Refractories Design and Use," *J.Am. Ceram. Soc.*, 85 [12] 2911-18 (2002).
- LEE, W.E., MOORE, R.E., "Evolution of in-situ refractories in the 20th century", *Journal of the American Ceramic Society*, 1998, Vol.81, N°6, P 1385-1410.
- LEMAISTRE, H., «Etude des propriétés thermomécaniques de divers réfractaires», These de Doctorat : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1997, 127 p.
- MARTINEZ CACERES, R., «Estudio y Desarrollo de Cementos Refractarios en los sistemas $Al_2O_3-SiO_2-Fe_2O_3$ y $Al_2O_3-CaO-SiO_2-TiO_2$ », Tesis de Doctorado: Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Madrid, España, 1983, 266 p.
- MENDOZA, J.L., «Evolución Tecnológica de Concretos Refractarios, Sistema $CaO-Al_2SiO_3-SiO_2$, Parte I, ». Infoceram.Mexico. 2003.
- MINDESS, S., DIAMOND, S., «The cracking and fracture of mortar», *Materials and Constructions/Materiaux et Constructions*, 1982, Vol.15, N°86, P 107-113.
- MOHMEL, S., GEBNER, W., MULLER, D. et al., «The behaviour of CA/CA2 cements during hydration and thermal treatment», *Proceedings UNITECR 97*, New Orleans (USA), 1997, Vo13, P 1273-1282.
- MYHRE, B., «Particle size distribution and its relevance in refractory castable », *Proceeding of the 2nd India International Refractory Congress*, 1996, p2-7.
- NISHIKA W A, A., «Technology of monolithic refractories», Tokyo: Plibrico Japan Company Limited, 1984, 597p.
- NONNET, E., LEQDEUX, N., BOCH, P. «Elastic properties of high alumina cement castables from room temperature to 1600°C », *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, Vol.I9, p1575-1583.
- NOUMOWE NCHAMBOU, A., «Effet de hautes températures (20-600°C) sur le béton. Cas particulier du béton a hautes performances», Thèse de Doctorat: Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1995,232 p.
- OLIVEIRA, I. R., STUDART, A. R., and PANDOLFELLI, V. C., MENEGAZZO, B. A.,

-
- «Zero-Cement Refractory Castables» *Am. Ceram. Soc. Bull*, Vol. 81, No.12, Dec. 2002.
- OSBORN, E.F., MUAN, A., «Al₂O₃-CaO-SiO₂ system revised and redrawn in Phase Equilibrium Diagrams of Oxides System», L.D. Hart Editor, Plate 1. Westerville: The American Ceramic Society, 1960.
- PARKER, K.M., SHARP, J. H., «Refractory calcium aluminate cement», *Transactions and journal of the British Ceramic Society*, 1982, Vol. 81, N°5, p 35-42.
- PIVINSKII, Y.E., DYAKIN, P.V. and VIKHMAN, S.V. «Nanoparticles and Their Effective Use in the Technology of Highly Concentrated Binding Suspensions (HCBS) and Refractories Castables Part 1,» *Refractories and Industrial Ceramics*. Vol.44, No.5, 2003.
- POON, C.S., WASSELL, L. E., GROVES, G.W., «High strength refractory aluminous cement», *British Ceramic. Transactions and Journal*, 1987, Vol86, p 58-62.
- REBOUILLANT, L. and RIGAUD, M. «Andalusite-Based High-Alumina Castables» *J. Am. Ceram. Soc.* 85 [2] 373-78 (2002).
- RICHERSON, D.W., «Modern ceramic engineering; properties, processing, and use in design». Marcel Dekker, Inc. USA.1982.
- RINGOT, E., OLLIVIER, J. P., MASO, J.C., «Characterization of initial state of concrete with regard to micro cracking », *Cement and concrete research*, 1987. Vol17, p 411-419.
- SARPOOLAKY, H., ZHANG, S., ARGENT, B. B., and LEE, W. E. «Influence of Grain Phase on Slag Corrosion of Low-Cement Castable Refractories» *J.Am. Ceram.Soc.*, 84 [2] 426-34 (2001).
- SEMLER, CH. E., «Basic Facts Never Change» *Refractories Applications and News* Vol. 10, No. 3, May/June 2005.
- SHIMIZU, T. and IGARASHI, K. «Preparation of Short Mullite Fibers from Kaolin Via the Addition of Foaming Agents» *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 [3] 497-503 (2001).
- SIMONIN, F.C., «Comportement thermomécanique de bétons réfractaires alumineux contenant du spinelle de magnésium»; Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France. Jun 2000. 166p.
- STUDART, A.R. , TERVOORT, L. , GAUCKER, J. and PANDOLFELLI, V. C.

-
- « In Situ Coagulation of High Alumina Zero-Cement Refractory Castables» *J.Am. Ceram.Soc.*, 85 [8] 1947-53 (2002).
- STUDART, A.R., ZHONG, W.PANDOLFELLI, V. C. «Rheological Design of Zero-Cement Self-Flow Castables»*Am. Ceram.Soc.Bull.* May 1999.
- TERVOORT, E. , GAUCKLER, J.L., STUDART, A. R. , F .A. O. Valenzuela and V. C. Pandolfelli, "Enzyme-Coagulated High Alumina Castables," *.Am. Ceram.Soc., Vol. 81, No.5, May 2002.*
- TROXEL, G.E., DAVIS H.E. and KELLY and J.W.; «Composition and Properties of Concrete" second edition, Editorial McGraw-Hill, 1968.
- TSAI, M.S. and WU, W.Ch. TSAI, M.S. and WU, W.Ch. «The Study of Formation Colloidal Silica Via Sodium Silicate»ELSEVIER, Materials Science and Engineering B106 (2004) 52-55.
- TSEUNG, A. C., CARRUTHERS, K.G., «Refractory Concrete based on Pure Calcium Aluminate Cement ». *Transactions of The British Ceramic Society*, 1963, Vol62, p 305-320.
- TURRIZIANI, R, «The Chemistry of Cements», Vol. 1, editions H.F.W. Taylor, London: Academic Press, 1964.
- YAOWU, W., LI N., " Refractories for Clean Steelmaking," *Am.Ceram. Soc. Bull.* p.32-35.Vol. 81. No.5. May 2002.
- WHITELEY, , P., Refractories the next decade, «Mineral Markets in the next decade», Proceedings of the IM Open Forum, Anaheim (USA): Edition A.M.B. Russell, Industrial Minerals, November 1990, pp.30-43.
- WINSLOW, D., LIN, D., «The pore structure of paste in concrete», *Cement and concrete research.* 1990, Vol.20, p 227-235.
- www.lacasadeceramistajuan.com/conos.sp
- www.stalker.es/personal/susana/glosario.html
- www.quantotec.com/sp/conos-orton.html
- <http://deltaarenas.com.ar/silice.html>