



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

Facultad de Ciencias

Departamento de Química Inorgánica

**Estudio y Desarrollo de Nuevos Hormigones
Refractarios de Magnesia con Formación *In Situ*
de Espinela**

Memoria presentada por:

M^a Teresa Durán Prieto

Para optar al grado de

Doctora en Ciencias Químicas

Bajo la dirección de:

Dr. Antonio H. De Aza Moya

Dra. M^a del Pilar Pena Castro

Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV - CSIC)

Madrid, Febrero 2009.

ÍNDICE

NOMENCLATURA.....
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN Y JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO.....	1
REFERENCIAS.....	9
CAPÍTULO II. PROPÓSITO DEL TRABAJO.....	13
REFERENCIAS.....	18
CAPÍTULO III. MÉTODOS Y TÉCNICAS INSTRUMENTALES...19	
III. 1. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	21
III.1.1. ANÁLISIS QUÍMICO.....	21
III.1.2. TÉCNICAS DE ANÁLISIS DE PROPIEDADES FÍSICAS.....	22
III.1.3. ESTUDIOS DE PROPIEDADES MECÁNICAS.....	26
III.1.4. TÉCNICAS TÉRMICAS.....	31
III.1.5. TÉCNICAS DE ANÁLISIS DE FASES.....	37
III.1.6. TÉCNICAS DE PROCESAMIENTO.....	45
III.1.7. TRATAMIENTOS TÉRMICOS.....	47
III.1.8. ESTUDIOS DEL CALOR EXOTÉRMICO DE REACCIÓN DURANTE LOS PROCESOS DE HIDRATACIÓN.....	48
REFERENCIAS.....	50
CAPÍTULO IV. MATERIAS PRIMAS.....	53
IV. 1. MATERIAS PRIMAS.....	55
IV.1.1. MATERIAS PRIMAS PARA EL ESTABLECIMIENTO DE LAS SECCIONES ISOPLETALES.....	55
IV. 1. 1. A) OXIDOS Y SALES PUROS.....	55

IV. 1. 1. B) COMPUESTOS DE SINTESIS PUROS.....	63
IV. 1. 2. MATERIAS PRIMAS PARA LOS ESTUDIOS DE HIDRATACIÓN Y DISEÑO DE MATRICES.....	64
REFERENCIAS.....	71

**CAPÍTULO V. SINTESIS DE MONOALUMINATO CÁLCICO,
CaAl₂O₄, Y DIALUMINATO CÁLCICO, CaAl₄O₇.....73**

V. 1.- INTRODUCCIÓN.....	75
V. 2 - ESTRUCTURA CRISTALINA DEL MONOALUMINATO CÁLCICO, CaAl ₂ O ₄ Y DEL DIALUMINATO CÁLCICO, CaAl ₄ O ₇	76
V. 3. - SÍNTESIS DE MONOALUMINATO CÁLCICO, CaAl ₂ O ₄ Y DIALUMINATO CÁLCICO, CaAl ₄ O ₇	79
V. 3. 1. - MATERIAS PRIMAS Y COMPOSICIONES.....	80
V. 3. 2. - PROCESAMIENTO: MEZCLADO, HOMOGENIZACIÓN Y COMPACTACIÓN DE LOS POLVOS.....	81
V. 3. 3. - SEGUIMIENTO DE LOS MECANISMOS DE REACCIÓN DURANTE LA SÍNTESIS DEL CaAl ₂ O ₄ Y EL CaAl ₄ O ₇	83
V. 3. 3. A) CaAl ₂ O ₄	83
V. 3. 3. B) CaAl ₄ O ₇	91
V. 4. - CARACTERIZACION DEL CaAl ₂ O ₄ Y DEL CaAl ₄ O ₇ OBTENIDOS.....	97
V. 5. – CONCLUSIONES.....	101
REFERENCIAS.....	102

**CAPÍTULO VI. ESTUDIO DE LAS SECCIONES ISOPLETALES
MgO – CaAl₂O₄ y MgO – CaAl₄O₇ DEL SISTEMA TERNARIO Al₂O₃
– MgO – CaO.....105**

VI. 1. INTRODUCCIÓN.....	107
VI. 1. A) REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA DEL SISTEMA BINARIO CaO – Al ₂ O ₃	107

VI. 1. B) REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA DEL SISTEMA BINARIO $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$	111
VI. 1. C) REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA DEL SISTEMA BINARIO $\text{MgO} - \text{CaO}$	113
VI. 1. D). REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA DEL SISTEMA TERNARIO $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{CaO}$	115
VI. 2. CONCLUSIONES SOBRE LA REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	120
VI. 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	125
VI. 3. 1. MATERIAS PRIMAS.....	125
VI. 3. 2. ESTUDIO EXPERIMENTAL.....	125
VI. 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	129
VI. 4. 1. CÁLCULOS TERMODINÁMICOS.....	129
VI. 4. 2. DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA SECCIÓN ISOPLETAL $\text{MgO} - \text{CaAl}_2\text{O}_4$	132
VI. 4. 3. DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA SECCIÓN ISOPLETAL $\text{MgO} - \text{CaAl}_4\text{O}_7$	137
VI. 5. CONCLUSIONES.....	144
REFERENCIAS.....	146

CAPÍTULO VII. ESTUDIO DE LA EVOLUCIÓN DE LOS PROCESOS DE HIDRATACIÓN Y DESHIDRATACIÓN DE MAGNESIAS, SINTERIZADA Y DE GRADO REACTIVO.....151

VII. 1. INTRODUCCIÓN.....	153
VII. 2. MATERIALES REFRACTARIOS BÁSICOS Y TIPOS DE MAGNESIAS.....	154
VII. 2. 1. MATERIALES REFRACTARIOS BÁSICOS.....	154
VII. 2. 2. FUENTES, TIPOS DE MAGNESIA Y PROCESOS DE OBTENCIÓN.....	156

VII. 3. ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE HIDRATACIÓN Y DESHIDRATACIÓN DE MAGNESIAS SINTERIZADA Y DE GRADO REACTIVO.....	160
VII. 3. 1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	160
VII. 3. 1. A) MATERIAS PRIMAS.....	160
VII. 3. 1. B) PARÁMETROS CRÍTICOS EN EL PROCESADO DE REFRACTARIOS DE MgO.....	162
VII. 3. 1. C) ENSAYOS Y TÉCNICAS EMPLEADAS.....	167
VII. 3. 2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	170
A. MAGNESIA REACTIVA (MgO _R).....	170
A. 1. HIDRATACIÓN.....	170
A. 1. a) Cámara adiabática, ATD-TG y DRX.....	170
A. 1. b) Hidratación “in situ” mediante DRX.....	175
A. 1. c) Cálculo del tamaño de cristalito.....	177
A. 1. d) Medida del pH.....	179
A. 2. DESHIDRATACIÓN.....	179
A. 2. a) DRX, ATD-TG y dilatometría.....	179
B. MAGNESIA CALCINADA (MgO _C).....	182
B. 1. HIDRATACIÓN.....	182
B. 1. a) Cámara adiabática, ATD-TG y DRX.....	182
B. 1. b) Hidratación “in situ” mediante DRX.....	187
B. 1. c) Cálculo del tamaño de cristalito.....	189
B. 1. d) Medida del pH.....	191
B. 2. DESHIDRATACIÓN.....	191
B. 2. a) DRX, ATD-TG y dilatometría.....	191
VII. 4. CONCLUSIONES SOBRE LOS PROCESOS DE HIDRATACIÓN Y DESHIDRATACIÓN DE MAGNESIA SINTERIZADAS Y DE GRADO REACTIVO.....	194
REFERENCIAS.....	196

CAPÍTULO VIII. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA MAGNESIA EN LOS PROCESOS DE HIDRATACIÓN/DESHIDRATACIÓN DE LOS CEMENTOS DE ALUMINATOS CÁLCICO.....	199
VIII. 1. INTRODUCCIÓN.....	201
VIII. 2. CEMENTOS DE ALUMINATOS CÁLCICOS.....	201
VIII. 2. 1. COMPOSICIÓN MINERALOGICA DE LOS CEMENTOS REFRACTARIOS DE ALUMINATOS CÁLCICOS ANHIDROS.....	204
VIII. 2. 2. APLICACIONES DE LOS CEMENTOS REFRACTARIOS DE ALUMINATOS CÁLCICOS.....	206
VIII. 2. 3. HIDRATACIÓN DE LOS CEMENTOS DE ALUMINATOS CÁLCICOS.....	208
VIII. 2. 3. A) HIDRATACIÓN DEL CaAl_2O_4	210
VIII. 2. 3. B) HIDRATACIÓN DEL CaAl_4O_7	214
VIII. 2. 3. C) HIDRATACIÓN DEL $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	215
VIII. 2. 3. D) HIDRATACIÓN DE MEZCLAS DE ALUMINATOS CÁLCICOS.....	216
VIII. 3. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA MAGNESIA EN LOS PROCESOS DE HIDRATACIÓN Y DESHIDRATACIÓN DE LOS CEMENTOS DE ALUMINATOS CÁLCICOS.....	216
VIII. 3. 1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	217
VIII. 3. 1. A). MATERIAS PRIMAS.....	217
VIII. 3. 1. B). ENSAYOS Y TÉCNICAS EMPLEADAS.....	219
VIII. 3. 2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	220
A. CEMENTO ALUMINOSO, CA14M.....	220
A. 1. HIDRATACIÓN.....	220
A. 1. a). Cámara adiabática, ATD- TG y DRX.....	220
A. 1. b) Hidratación In Situ Mediante DRX.....	226
A. 1. c) Medida del pH.....	228
A. 2. DESHIDRATACIÓN.....	228
A. 2. a). DRX, ATD-TG y dilatometría.....	228
B. CEMENTO ALUMINOSO CA14M CON MAGNESIA REACTIVA, MgO _R	232

B. 1. HIDRATACIÓN.....	232
B. 1. a). Cámara adiabática, ATD- TG y DRX.....	232
B. 1. b) Hidratación “in situ” mediante DRX.....	236
B. 1. c) Medida del pH.....	237
B. 2. DESHIDRATACIÓN.....	238
B. 2. a). DRX, ATD-TG y dilatometría.....	238
B. 3. DISCUSIÓN.....	240
C. CEMENTO ALUMINOSO CA14M CON MAGNESIA CALCINADA, MgO _C	241
C. 1. HIDRATACIÓN.....	241
C. 1. a) Cámara adiabática, ATD- TG y DRX.....	241
C. 1. b) Hidratación “in situ” mediante DRX.....	245
C. 1. c) Medida del pH.....	246
C. 2. DESHIDRATACIÓN.....	247
C. 2. a). DRX, ATD-TG y dilatometría.....	247
C. 3. DISCUSIÓN.....	250
VIII. 4. ESTUDIO DE LA VARIACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS CON LA TEMPERATURA.....	252
VIII. 4. 1. INTRODUCCIÓN.....	252
VIII.4. 2. EXPERIMENTAL.....	255
VIII.4. 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	256
VIII. 5.- COMENTARIOS FINALES Y CONCLUSIONES.....	262
REFERENCIAS.....	265

CAPÍTULO IX. DISEÑO DE LA MATRIZ DE UN HORMIGÓN

BÁSICO DE MAGNESIA-ESPINELA.....	269
IX. 1. INTRODUCCIÓN.....	271
IX. 1. 1. SELECCIÓN DE LAS COMPOSICIONES EN EL SISTEMA Al ₂ O ₃ – MgO – CaO.....	272
IX. 1. 1. A) MATRIZ 70: MATRIZ COMPUESTA POR CA14M, Al ₂ O ₃ y MgO.....	273

IX. 1. 1. B) MATRIZ 80: MATRIZ COMPUESTA POR CA25R, Al ₂ O ₃ y MgO.....	275
IX. 1. 1. C) CÁLCULO DEL PORCENTAJE DE LÍQUIDO DE LA MATRIZ EN AMBOS CASOS, A 1696°C, CONSIDERANDO EQUILIBRIO.....	276
IX. 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	278
IX. 2. 1. MATERIAS PRIMAS.....	278
IX. 2. 2. ENSAYOS Y TÉCNICAS EMPLEADAS.....	280
IX. 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	283
IX. 3. 1. ESTUDIOS DE HIDRATACIÓN Y DESHIDRATACIÓN PARA LA MEZCLA 70.....	283
IX. 3. 1. A) CALOR EXOTÉRMICO, DRX y ATD-TG.....	283
IX. 3. 2. ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE REACCIÓN Y SINTERIZACIÓN A TEMPERATURAS SELECCIONADAS.....	286
IX. 3. 2. A) ATD-TG.....	286
IX. 3. 2. B) DILATOMETRÍA Y MICROSCOPIA DE CALEFACCIÓN.....	287
IX. 3. 2. C) TRATAMIENTOS TÉRMICOS.....	289
IX. 3. 2. D) MEB-EDS.....	291
IX. 3. 2. E) REFINAMIENTO RIETVELD.....	293
IX. 3. 3. ESTUDIOS DE HIDRATACIÓN Y DESHIDRATACIÓN PARA LA MEZCLA 80.....	296
IX. 3. 3. A) CALOR EXOTÉRMICO.....	296
IX. 3. 4. ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE REACCIÓN Y SINTERIZACIÓN A TEMPERATURAS SELECCIONADAS.....	297
IX. 3. 4. A) MEB-EDS.....	297
IX. 3. 4. B) REFINAMIENTO RIETVELD.....	298
IX. 4.- COMENTARIOS FINALES Y CONCLUSIONES.....	299
REFERENCIAS.....	300
CAPÍTULO X. CONCLUSIONES.....	301

NOMENCLATURA

Con el objeto de simplificar la representación de las fórmulas químicas y de las fases en los diagramas de equilibrio, en el presente trabajo se ha utilizado la nomenclatura clásica y la empleada habitualmente en el campo de los cementos y materiales refractarios, que consiste en representar cada óxido cuando forma parte de un compuesto, por una letra que corresponde al elemento metálico y el agua por la letra H, en los compuestos hidratados. Así, los compuestos químicos, se escribirán ($\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{A}$, $\text{CaO} = \text{C}$, $\text{SiO}_2 = \text{S}$, $\text{H}_2\text{O} = \text{H}$):

Fases	Nomenclatura
Corindón	$\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$
Carbonato cálcico	CaCO_3
Magnesia	MgO
Monoaluminato cálcico	$\text{CaAl}_2\text{O}_4 = \text{CA}$
Dialuminato cálcico	$\text{CaAl}_4\text{O}_7 = \text{CA}_2$
Monoaluminato tricálcico	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 = \text{C}_3\text{A}$
Heptaluminato dodecálcico	$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} = \text{C}_{12}\text{A}_7$
Hexaluminato cálcico	$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19} = \text{CA}_6$
Boehmita	$\text{AlO}\cdot\text{OH} = \text{AH}$
Gel de alúmina	$\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$
Fases hidratadas	$\text{CaAl}_2\text{O}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O} = \text{CAH}_{10}$
	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5\cdot 8\text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{AH}_8$
	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{C}_3\text{AH}_6$
Gibbsita	$\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O} = \text{AH}_3$
Brucita	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
Brownmillerita	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10} = \text{C}_4\text{AF}$
Gehlenita	$\text{CaAl}_2\text{SiO}_7 = \text{C}_2\text{AS}$
Hidrotalcita	$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO})_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Espinela	MgAl_2O_4

**A mis padres y a mi hermano.
A Iván y a Candela.**

Quiero agradecer a todas aquellas personas e instituciones que de una manera u otra han colaborado en la realización de esta tesis. A todas ellas GRACIAS.

Al Dr. Antonio de Aza, director del presente trabajo, por haber confiado en mí desde el principio, enseñándome como se hacen bien las cosas, siempre con buen talante y mejor disposición, siendo hasta el final el mejor apoyo.

Así mismo, a la Dra. M^a del Pilar Pena, codirectora de esta Tesis Doctoral, por sus enseñanzas, continua colaboración y seguimiento.

Al Dr. Salvador De Aza, parte fundamental en todo el desarrollo de este trabajo, por su gran ayuda y por la aportación de luz en los momentos difíciles.

Al Dr. Angel Caballero porque, gracias a su consejo y orientación, dio comienzo este trabajo.

A la Dra. M^a Angeles Gómez por descubrirme y ayudarme con el Refinamiento Rietveld, por su amistad y calidad humana.

Al Dr. José Bartolomé Gomez por haberme dejado utilizar su equipo de medida de propiedades mecánicas y por su ayuda.

A todo el personal del Instituto de Cerámica y Vidrio por haberme ayudado durante estos cinco años de trabajo. En especial a Soco, Marisa, a Luis Contreras por su gran ayuda y enseñanzas, a Carlos Berlanga, por los ratos de conversación tan agradables y los muchos favores con los RX, a Luque, Enrique, Paco (taller), Chelo, Bartolo, Ángel, Paloma, Isabelita, Inma, Maritere...

A mi grupo adoptivo: Javi, Begoña, Rodrigo, Mayte, y Juan Carlos, por haberme acogido entre ellos como una más y haberme ayudado tanto en el trabajo como fuera. Os voy a echar mucho de menos.

A todos los becarios y compañeros que han pasado por el ICV, con los que he compartido tan buenos momentos. En particular, a Cris, Yoli (Iglesias), Sofi, Pilar, Fernando, Juli, Suso, Elena...por habernos reído alguna vez juntos...A Yoli (Castro), que se unió a nuestros desayunos haciéndolos mucho mejores y por su alegría, que no te falte...A mi compañero de despacho, Eugenio, por todos los buenos momentos compartidos y al nuevo grupo formado por Sandra, María, Sonia, Ana...por esos buenos momentos que hemos compartido en el desayuno. Además, a Javi Guzmán, porque te hiciste querer, a Emilio, mi “granaino” favorito, a Isita, por tu alegría y tu fuerza y a mis niñas, Olga y Caro, por vuestra gran amistad, porque sin vosotras las cosas no habrían sido ni parecidas.

A mis amigos de fuera del ICV, al grupillo de Japón (Carmen, Luci, Belén, Juampe, Valen y Nacho) y a Ire, por ser como sois y estar ahí para todo, y por intentar entender algo de esta Tesis.

A mi madre, por todo, por enseñarme tantas cosas, por ser un pilar básico en mi vida, por tu fortaleza y sacrificio sin esperar nada a cambio.

A mi padre y mi hermano por vuestro cariño y por enseñarme otro punto de vista.

A Marisa, mi segunda madre, por ser tan buenísima persona y formar parte de nuestras vidas.

A Iván, por estar a mi lado estos últimos diez años como si nada, por tu apoyo, comprensión y optimismo, por ser como eres y por enseñarme a ser mejor persona y sobretodo, por hacerme reír todos los días, por tu buen carácter, fundamental en nuestra relación.

CAPÍTULO I
**INTRODUCCIÓN Y JUSTIFICACIÓN DEL
TRABAJO**

Dentro del campo de los materiales refractarios, la Industria Refractaria proporciona productos y servicios fundamentales en todos aquellos procesos industriales en los cuales es necesaria la aplicación de calor. El diccionario de la lengua española editado por La Real Academia Española^[1] define el término refractario de la siguiente manera: “*dicho de un material: que resiste la acción del fuego sin alterarse*”. Sin embargo, esta definición es vaga e imprecisa. Una definición mucho más adecuada sería la siguiente: “*todo material capaz de soportar, a temperaturas elevadas, las condiciones del medio en que está inmerso, durante un periodo de tiempo económicamente rentable, sin deterioro excesivo de sus propiedades físico-químicas*”^[2]. Aparte de esto, los materiales refractarios también se utilizan en procesos de baja temperatura donde existen atmósferas corrosivas o agresivas para los materiales^[3,4].

Los materiales refractarios representan aproximadamente el 12% (3,24 billones de euros en 2007) de la facturación de las industrias europeas dedicadas a la producción de materiales cerámicos (27 billones de euros en 2007)^[5] (figura 1.1). Sin embargo, la industria del refractario es una gran desconocida para el gran público en general, aun siendo esencial en la fabricación de muchos productos de la vida ordinaria. Así, aproximadamente 10 Kg de material refractario son necesarios para la producción de un coche, cerca de 1,1 toneladas para la de un avión comercial del tipo aerobús y aproximadamente 650 toneladas para la producción de 80.000 toneladas de vajillas para uso doméstico^[5].

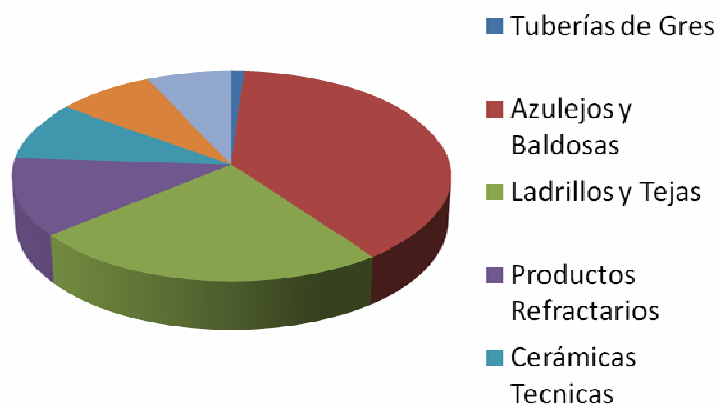


Figura 1. 1. Facturación de las industrias europeas dedicadas a la producción de materiales cerámicos en 2007 (27 billones de euros), los materiales refractarios representan el 12% del total según datos la Federación Europea de Productores de Refractarios (PRE)^[5].

La tabla I. 1 muestra el consumo específico de refractario para la producción de 1 tonelada de producto final en diferentes sectores industriales.

Tabla I. 1: Consumo específico de materiales refractarios en diversas industrias^[5]

Sector industrial (1 tonelada producida)	Consumo de refractario
Acero	10,0 kg
Vidrio	4,0 kg
Cemento	1,0 kg
Cal	0,7 kg
Cobre y Metales no féreos	2,7 kg
Incineración de residuos	5,5 kg

Así pues, los materiales refractarios son fundamentales y esenciales en todos aquellos procesos industriales donde haya que enfrentarse a elevadas temperaturas y medios corrosivos, como en la siderurgia, la petroquímica, la fabricación de vidrio, de cemento, de cerámica, en las plantas de generación de energía, en incineradoras de residuos, etc. En la figura 1.2. se ha representado el consumo total de materiales refractarios en Europa, en el año 2007, por los distintos sectores industriales en los que son imprescindibles^[5].

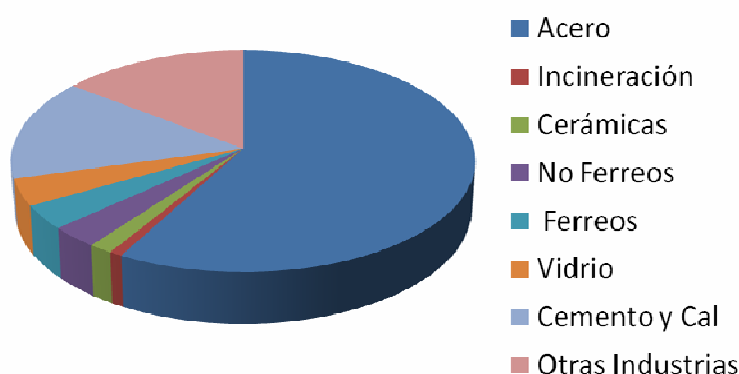


Figura 1. 2. Consumo total de materiales refractarios en Europa en el año 2007 por los distintos sectores industriales en los que son imprescindibles. Consumo total: 3,5 millones de toneladas según datos la Federación Europea de Productores de Refractarios (PRE)^[5].

Muchos de dichos materiales refractarios se clasifican dentro de los materiales cerámicos tradicionales. El 91% de la facturación de las industrias europeas dedicadas a la producción de materiales cerámicos es debido a materiales cerámicos tradicionales, correspondiendo tan solo un 9% a los materiales cerámicos avanzados, o cerámica técnica (consultar figura 1.1.)^[5]. Sin embargo, hoy en día, existe un amplio espectro de los materiales refractarios que se pueden considerar como materiales refractarios avanzados, tanto a nivel de diseño de formulaciones, de materias primas de partida y procesamiento, así como a nivel microestructural. Comprendiendo sus fracciones granulométricas desde la escala milimétrica a la nanométrica^[6-8]. Es un sector muy tecnológico que, para adaptarse a las nuevas exigencias, requiere de una investigación básica importante^[2,5-7,9-12]. Su trascendencia tecnológica es tal que, en los Estados Unidos de Norteamérica, están clasificados como materiales estratégicos^[13].

El mayor consumidor de estos materiales es el sector del hierro y del acero (~61,4% de la producción europea y ~63% de la mundial ^[5,6,14]). Así, es evidente que, cualquier cambio en los procesos de producción de la siderurgia influye directamente en los requerimientos exigidos a los materiales refractarios y por lo tanto a su constitución físico-química y microestructural. En la última década, la industria siderúrgica ha puesto un gran esfuerzo en aumentar su productividad y la calidad del acero. Para adaptarse a esta “nueva” situación se ha incrementado la demanda de nuevos materiales refractarios de mejores características, abriéndose por tanto un importante campo de Investigación, Desarrollo e Innovación Tecnológica (I+D+i).

Por otro lado, en las dos últimas décadas, ha aumentado la demanda de materiales refractarios no conformados o monolíticos (hormigones refractarios)^[15-20]. Así, en Japón, que son líderes del sector, se consume actualmente un 70% de no conformados frente a un 30% de conformados (piezas y ladrillos)^[9,21,22]. En Europa el porcentaje está al ~50% y en España la proporción en 2007 se situó en torno al 43% de no conformados frente al 57% de conformados^[9]. Relación, esta última, que tendrá que ir cambiando, en los próximos años, para adaptarse a la nueva situación mundial y para lo cual son necesarios nuevos desarrollos industriales^[9,22,23]. Si bien, es esencial mantener igualmente la oferta de materiales conformados de alto valor añadido para poder

mantener la competitividad frente a países emergentes como China y la cambiante situación mundial.

El auge y rápido aumento en la demanda de materiales no conformados se debe a su menor coste de manufactura y rápida disponibilidad; a una mayor facilidad y rapidez de instalación con las nuevas técnicas de proyección (shotcreting)^[16,24,25] y a que se evitan muchos de los problemas existentes en los materiales conformados, derivados, fundamentalmente, de la existencia de juntas, obteniéndose mejores rendimientos debido a una menor corrosión.

Por otro lado, la industria siderúrgica, en la última década, ha concentrado numerosos esfuerzos en aumentar la productividad y calidad de los productos de acero mediante tratamiento secundario en cuchara. Para afrontar las temperaturas más altas de colada, que estos procesos requieren, así como los tiempos más largos de residencia del acero en las cucharas y para obtener aceros más limpios, evitando la introducción de silicio proveniente de los refractarios tradicionales silico-aluminosos y aluminosos, es ampliamente conocido, hoy en día, el buen comportamiento de la espinela ($MgAl_2O_4$). La industria Japonesa, que es la más innovadora del sector a nivel mundial, puso en evidencia este hecho en ensayos realizados con adición de espinela sintética a materiales de alta alúmina^[26]. En los estudios experimentales realizados en planta piloto, utilizando tanto materiales refractarios conformados como hormigones no conformados, se llegaron a lograr vidas medias de los recubrimientos de cuchara de 294 coladas, hasta ese momento inalcanzables, con consumos específicos del orden de 1,06 Kg. de refractario por Tm de acero producido^[27]. En esta línea, desarrollos de nuestro grupo de trabajo con materiales de alúmina-espinela, realizados en el marco de contratos de investigación con la empresa Refractarios Alfran S.A.^[28-30], han dado como resultado la mejora de la vida media del material refractario utilizado en el fondo y paredes de las cucharas de transvase, en la acería que Acerinox S.A. tiene en Algeciras, consiguiendo reducir el consumo específico a valores del orden de 0,28 Kg. de refractario por Tm de acero^[31-33]. Una ventaja adicional ha sido la consiguiente disminución de la producción de residuos por la acería, lo que influye directamente en una mejora del medio ambiente, como ha sido recogido por distintos medios de comunicación nacionales^[34,35].

La mejora de resultados obtenidos, aparte de otras consideraciones, está asociada a una menor penetración de la escoria y del metal fundido a través de la matriz del refractario, como ha sido demostrado en sucesivos trabajos de nuestro grupo de investigación^[31-33]. Esto es debido a la menor solubilidad de la espinela en la escoria y en el metal fundido, lo que contribuye a un desgaste más uniforme del material. Uno de los impedimentos más importantes para la aplicación industrial extensa de este tipo de materiales, es el alto coste de la espinela sintética, cuyo precio oscila de ~1,3 a ~1,7 €/Kg, según se trate de una espinela obtenida por sinterización o electrofusión o bien sea estequiométrica o que contenga más o menos Al₂O₃ o MgO en solución sólida^[36].

En este sentido, en los últimos años se han realizado esfuerzos en diseñar materiales de este tipo en los cuales la espinela se forma “in situ” por procesos de reacción-sinterización a partir de materias primas de menor coste^[19,37-41]. Siendo esto último de vital importancia en la actualidad debido a los fuertes incrementos de precio de las materias primas refractarias y a la escasez de suministro de las mismas^[5,6,9], que tanto preocupa al sector.

Algunas de estas investigaciones han dado lugar a resultados muy prometedores, como los obtenidos en nuestro grupo de investigación, en el diseño y desarrollo de materiales de alta alúmina con matrices de espinela y hexaluminato cálcico, en el marco de un proyecto europeo^[37,40-42] y que han generado una patente^[39].

Ahora bien, actualmente se abre la posibilidad de mejorar aún más los rendimientos obtenidos con la utilización de los hormigones de alúmina-espinela, mediante el desarrollo de nuevos hormigones de magnesia con formación “in situ” de espinela. Esta posibilidad está sustentada en varios hechos concretos: por un lado la mayor refractariedad del MgO (2800° C) frente a la alúmina (2020°C)^[43]; por otro su muy baja solubilidad en las escorias básicas utilizadas en la acerías, como se deduce de su amplio campo de cristalización en el sistema MgO – SiO₂ – CaO^[44], comparada con la de la alúmina, así como su capacidad de admitir en solución sólida en su estructura ([Mg²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺]^{IV} [Al³⁺, Fe³⁺, Cr³⁺]^{VI} O₄) elevadas cantidades tanto de Fe²⁺ y Mn²⁺ como de Fe³⁺ y Cr³⁺^[45-47]. A estas ventajas se une que el precio de mercado de la magnesia (MgO) (~0,55 €/Kg) es mucho menor que el de la alúmina (~0,95 €/Kg)^[48].

En una reciente revisión sobre hormigones refractarios^[19], realizada por uno de los investigadores actuales, con mayores conocimientos del tema, W. E. Lee, se pone de manifiesto como en la actualidad hay una gran necesidad de nuevos conocimientos básicos sobre hormigones refractarios de magnesia con formación “in situ” de espinela, para poder llevar a cabo su desarrollo industrial.

REFERENCIAS

- [1] <http://www.rae.es/rae.html>
- [2] S. De Aza, "Introducción a los Materiales Refractarios. Curso sobre materiales refractarios (3-8 de junio de 2007). Organizado por el Instituto de Cerámica y Vidrio (A. Caballero y A. H. De Aza) y La Asociación Nacional de Fabricantes de Refractarios Españoles (ANFRE), con la colaboración de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio (SECV)." 2007.
- [3] "Refractories", *Handbook of ceramics*, p.p. 895-909
- [4] B. Coope, "An introduction to refractories", *Raw Materials for the Refractories Industry*, Industrial Minerals, 2nd Edition, pp. 7-13, 1986.
- [5] *PRE (European Refractories Producers), Commission's report. Bruselas, 4 December 2007, www.pre.eu*
- [6] "UNITECR '07: Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories", Dresden- ICD, Germany, September 18-21, 2007.
- [7] "Refractories handbook", Edited by Charles A. Schacht. ISBN:0-8247-5654-1. Published by Marcel Dekker, Inc., New York, 2004.
- [8] "Refractory engineering. Materials-Design-Construction." 2nd revised and update edition. Diversos autores. ISBN: 3-8027-3155-7. Edit. por GmbH, Vulkan-Verlag., Essen, Germany, 2005.
- [9] *A.N.F.R.E. (Asociación Nacional de Fabricantes de Refractarios). Comunicación privada, 2007.*
- [10] P. Whiteley, "Mineral Markets in the Next Decade. Title of the proceedings: Refractories: The Next Decade, Edit. by A. M. B. Russell and Publ. Industrial Minerals", *Proceedings of the IM Open Forum (Sydney, Australia)*, pp. 30 - 43, 1990.
- [11] T. Dickson, "Trends in the Refractories Industry". *I. M. Refractories Survey*, Ed. E.M. Dickson, Publ. Industrial Minerals, 1986.
- [12] W. E. Lee, B. B. Argent and S. Zhang, "Complex Phase Equilibria in Refractories Design and Use", *J. Am. Ceram. Soc.*, 85, [12], 2911-2918, 2002.
- [13] *Public Law 96-479 and Nacional Materials and Mineral Policy Act*, 1980.
- [14] A. Meier, H-Jörg, S. Pirker, "Challenges for the Refractory Future", *RHI Bulletin*, [1], 6-10, 2004.
- [15] N. Zhou, "New Castables and their Role in Advancements in Monolithic Refractories, Part 1", *Interceram*, 55, [1], 24-26, 2006.
- [16] N. Zhou, "New Castables and their Role in Advancements in Monolithic Refractories, Part 2", *Interceram*, 55, [3], 174-179, 2006.

- [17] C. E. Semler, "Refractories Industry: Status and Trends", *Industrial Minerals*, 29-37, May 1997.
- [18] W. E. Lee, R. Moore, "Evolution of in Situ Refractories in the 20th Century", *J. Am. Ceram. Soc.*, 81, [6], 1385-1410, 1998.
- [19] W. E. Lee, W. Vieira, S. Zhang, K. Ghanbari Ahari, H. Sarpoolaky and C. Parr, "Castable Refractory Concretes", *International Materials Reviews*, 46, [3], 145-167, 2001.
- [20] L. P. Krietz, "*Monolithic and Fibrous Refractories*", Handbook of Ceramics, pp. 910-917,
- [21] C. E. Semler, "Refractories Industry Status and Trends", *Interceram. Refractories Manual*, 32-36, 2005.
- [22] E. Criado, E. Sanchez, M. Regueiro, "La industria cerámica española, ¿ante un cambio de ciclo?" *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 43, [1], 85-1001, 2004.
- [23] E. Sánchez, J. García, M. Regueiro, "Materias primas Cerámicas Para la Industria Española. Situación Actual y Perspectiva", *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 45, [1], 1-12, 2006.
- [24] N. Cassen Jr., R. A. Steinke and R. B. Videtto, "Shotcreting Self-Flow Refractory Castables, UNITECR '97 Proceedings", New Orleans, USA, pp. 531-544, 1997.
- [25] P. Evangelista, C. Parr, Chen R. Rong, T. Shuxin, M. Jining, "The optimization of CAC based castables systems for wet shotcreting applications in steel ladles", *Refractories Applications and News*, 4-9, 2004.
- [26] B. Nagay, O. Matsumoto, T. Isobe, "Development of Monolithic Refractory Lining for BOF Ladle in Japan Mainly for the last Decade, Global Advance in Refractories, Preprints, Unitecr'91 Congress", Edited by German Refract. Ass. and Inst. für Gesteinshüttenkunfe, Aachen, Germany, pp. 83-86, 1991.
- [27] I. Ohish, R. Ebizaba, "Application of Alumina-Spinel Castable Refractories to Steel Ladle, Global Advance in Refractories, Preprints, Unitecr'91 Congress", Edited by German Refract. Ass. and Inst. für Gesteinshüttenkunfe, Aachen, Germany, pp. 105-107, 1991.
- [28] Refractarios Alfran S. A., " Estudio y desarrollo de hormigones proyectables de bajo y ultrabajo contenido en cemento para su proyección a alta presión", *Proyecto CDTI-PROFIT/ICV*, 1998 / 2000.
- [29] Refractarios Alfran S. A., "Estudio e investigación de nuevas materias primas, formulación de nuevas matrices y aditivos para mejorar las prestaciones de los refractarios monolíticos en sus aplicaciones en sectores de la energía y la eliminación de residuos", *Proyecto CDTI-PROFIT/ICV*, 2004 / 2005.

- [30] S. A. Refractarios Alfran, "Estudio e Investigación de Nuevas Materias Primas, Formulación de Nuevas Matrices y Aditivos Para Mejorar las Prestaciones de los Hormigones Refractarios en sus Aplicaciones en los Hornos de Cemento", *Proyecto CDTI-PROFIT/ICV*, 2006/2008.
- [31] A. H. De Aza, P. Pena, R. Torrecillas y S. De Aza, "Estudio postmorten de un hormigón de alta alúmina con adiciones de espinela utilizado en una cuchara en acería secundaria, XXXVII Congreso Latinoamericano de Refractarios", Lima (Perú), pp. 63-73, 1998.
- [32] A. H. De Aza, A. Caballero, S. De Aza (ICV/CSIC). C. Domínguez, M. Raigón, J. Gómez, F. J. Ferrer, E. Pérez (Alfran S.A.), "Bottom working lining improvement in stainless steel ladles, UNITECR'2001. 7th Biennial Worldwide Conference on Refractories. Technical Conference on Refractories, Nov. 4-7. Hosted by ALAFAR", Cancun, Mexico, pp. 289 - 299, 2001.
- [33] A. H. De Aza, P. Pena, S. De aza, M. Raigón, J. Gómez-Millán, C. Domínguez, "Estudio post-mortem de un hormigón refractario colocado en la línea de escorias de una cuchara de acería", *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V., 42, [6], 375-378, 2003.
- [34] El Mundo "ACERINOX cambia de material refractario para reducir residuos", Edición de Andalucía, Miércoles 2 de Mayo de 2001.
- [35] Campo de Gibraltar "ACERINOX dejara de producir 400 Toneladas de residuos al año"., Lunes 2 de Abril de 2001.
- [36] A. Nagasoe, S. H. Tsurumoto, A. Kitamura, "Refractory Characteristic of Spinel with Various MgO Contents", *Taikabutsu Overseas*, 11, [3], 20-28, 1991.
- [37] A. H. De Aza, Tesis Doctoral, *Diseño y desarrollo de materiales de alta alúmina con matrices de espinela y hexaluminato cálcico*, Universidad Autonoma de Madrid (UAM), España, 1997.
- [38] S. Mukhopadhyay, and P. K. Das Poddar, "Effect of preformed and in situ spinel on microstructure and properties of a low cement refractory castable", *Ceramics International.*, 30, 369-380, 2004.
- [39] A. H. De Aza, R. Torrecillas, P. Pena y S. De Aza *Cementos refractarios aluminosos conteniendo espinela y procedimientos de obtención, Patente Titular: CSIC. Fecha de solicitud: 28-05-1997. Fecha de concesión: 01-01-2001. N° de publicación: 2 143 369. N° de solicitud: 00970115. Paises a los que se ha extendido: España, Vol., España, 1997.*
- [40] A. H. De Aza, P. Pena, M. A. Rodríguez, R. Torrecillas, S. De Aza, "New spinel-containing refractory cements", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23, 737-744, 2003.
- [41] L. A. Díaz, R. Torrecillas, A. H. De Aza, P. Pena, S. De Aza, "Alumina-Rich Refractory Concretes with Added Spinel, Periclase and Dolomite: a Comparative Study of their Microstructural Evolution with Temperature", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25, 1499-1506, 2005.

- [42] U. E. BRPR-CT97-0427 *Development of Spinel and Calcium Hexaluminate bonded high alumina refractories*, 1999 - 2001.
- [43] M. Alper, R. N. McNally, P. G. Ribbe and R. C. Doman, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 45, [6], 264, 1962.
- [44] E. F. Osborn, A. Muan, "*System CaO-MgO-SiO₂ (Fig. 598), Phase Equilibria Diagrams for Ceramist*", *Am. Ceram. Soc.*, 1964.
- [45] R. E. Johnson, A. Muan, "*System FeO-MgO (Fig. 2154), Phase Equilibria Diagrams for Ceramist*", *Am. Ceram. Soc.*, 1965.
- [46] B. Phillips, S. Somiya and A. Muan, "*System MgO-Fe₂O₃ in air (Fig 64)*", *Phase Equilibria Diagrams for Ceramist*", *Am. Ceram. Soc.*, 1961.
- [47] B. Phillips, S. Somiya and A. Muan, "Melting relations of magnesium oxide-iron oxide mixtures in air", *J. Am. Ceram. Soc.*, 44, [4], 167-169, 1961.
- [48] T. Kendall, "Refractory Magnesia. Hot Topics Reviewed", *Industrial Minerals*, 65-68, 1996.

CAPÍTULO II
PROPÓSITO DEL TRABAJO

El desarrollo de nuevos hormigones de magnesia (MgO) con formación *in situ* de espinela (MgAl_2O_4) pasa necesariamente por la innovación en el diseño de la matriz que, en dichos materiales, aglomera a los granos medios y gruesos. Esto se debe a que, al ser la fracción de mayor superficie específica del material, es en ella donde se inician todas las reacciones, siendo en gran medida la responsable del comportamiento final del material.

Dicha innovación implica el diseño de las matrices dentro del sistema ternario Al_2O_3 -MgO-CaO que es extraordinariamente importante en el campo de la metalurgia y de los materiales cerámicos en general, y más concretamente en el de los materiales refractarios. Haciendo uso de dicho sistema se diseñan actualmente materiales tales como escorias sintéticas para las cucharas secundarias de refinamiento del acero, cementos refractarios de alta alúmina conteniendo espinela formada *in situ*, materiales para uso en el almacenamiento de residuos nucleares así como con aplicaciones en catálisis, entre otros^[1-3].

II. 1.- ESTUDIO DE LAS SECCIONES ISOPLETALES MgO – CaAl_2O_4 y MgO – CaAl_4O_7

Estudios recientes han puesto de manifiesto discordancias significativas acerca de las compatibilidades en estado sólido existentes en dicho sistema, debido principalmente a la presencia o no del compuesto binario $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, lo que condiciona dichas compatibilidades en las distintas versiones publicadas^[1,2,4-6].

Para explorar la posibilidad de diseñar nuevos hormigones básicos de magnesia con formación “*in situ*” de espinela es fundamental conocer en primer lugar, con exactitud, dichas compatibilidades en estado sólido. Con objeto de aclarar dichas divergencias, se ha considerado necesario proceder en primer lugar al estudio termodinámico teórico y posteriormente a la determinación experimental de las secciones isopletales MgO – CaAl_2O_4 y MgO – CaAl_4O_7 del citado sistema ternario.

II. 2.- SELECCIÓN Y ADQUISICIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS IDONEAS DEL MERCADO Y SU CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA

De diversos suministradores del mercado se solicitarán muestras de magnesia (MgO) calcinada a muerte con diferentes granulometrías así como de magnesia reactiva fina

(<50 μ m) y de cementos de aluminatos cálcicos. Procediendo a su caracterización físico-química.

II. 3.- ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA MAGNESIA EN LOS PROCESOS DE HIDRATACIÓN/DESHIDRATACIÓN DE LOS CEMENTOS DE ALUMINATOS CÁLCICOS

Debido a que el MgO es una fase fácilmente hidratable y que puede presentar problemas de competencia con el cemento por el agua, y de pérdida explosiva de esta durante la puesta en servicio del material, se estudiarán y compararán los procesos de hidratación/deshidratación que tienen lugar en un cemento refractario comercial de aluminatos cálcicos con y sin la adición de magnesia (MgO). Se empleará tanto una magnesia calcinada a muerte como una magnesia reactiva, las cuales serán estudiadas igualmente por separado para disponer de su patrón de comportamiento.

II. 4. - SELECCIÓN Y CÁLCULO DE LAS COMPOSICIONES DE LAS MATRICES DE LOS HORMIGONES DE MAGNESIA CON FORMACIÓN “IN SITU” DE ESPINELA

Teniendo en cuenta los conocimientos adquiridos sobre el sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MgO}$ y los proporcionados por el estudio de las secciones isopletales $\text{MgO} - \text{CaAl}_2\text{O}_4$ y $\text{MgO} - \text{CaAl}_4\text{O}_7$, se seleccionarán aquellos cementos refractarios de aluminatos cálcicos apropiados (mínimo 2 tipos) y se calcularán las composiciones idóneas de estos con magnesia, para generar, en la formulación de los hormigones, diferentes proporciones de MgO y espinela en la matriz y el menor contenido de fase líquida posible a alta temperatura (~1650°C).

II. 5. - ESTUDIO DE LOS MECANISMOS DE REACCIÓN Y SINTERIZACIÓN Y DE LAS MICROESTRUCTURAS DE LAS MATRICES OBTENIDAS

En la composición de la matriz o matrices, previamente diseñadas y calculadas, se estudiarán los procesos de hidratación/deshidratación, el mecanismo de la reacción y el proceso de sinterización, poniendo especial énfasis en la cinética de la reacción, en los fenómenos de expansión-contracción y en las microestructuras desarrolladas.

Finalmente, se explorará la posibilidad de transferir, los nuevos desarrollos al sector productivo, ya que los procedimientos y procesos implicados no constituyen, en principio, impedimento alguno a su escalado industrial.

REFERENCIAS

- [1] A. H. De Aza, P. Pena, S. De Aza, "The system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$. Part I. Primary phase field of spinel in the subsystem $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_4\text{O}_7\text{-CaO-MgO}$ ", *J. Am. Ceram. Soc.* 82, [8], p.p. 2193-2203, (1999).
- [2] A. H. De Aza, P. Pena, J. E. Iglesias, S. De Aza, "The system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$. Part II. Relationship in the subsystem $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_4\text{O}_7$ ", *J. Am. Ceram. Soc.* 83, [4], p.p. 919-927, (2000).
- [3] A. H. De Aza, P. Pena, M. A. Rodríguez, R. Torrecillas, S. De Aza, "New spinel-containing refractory cements", *J. Eur. Ceram. Soc.* 23, p.p. 737-744, (2003).
- [4] G. A. Rankig, H. E. Merwin, "The Ternary System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ ", *J. Eur. Ceram. Soc.* 38, p.p. 568-588, (1916).
- [5] B. Hallstedt, "Thermodynamic Assessment of the $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ System", *J. Am. Ceram. Soc.* 78, [1], p.p. 193-198, (1995).
- [6] In-Ho Jung, S. A. Decterov, A. D. Pelton, "Critical Thermodynamic Evaluation and Optimization of the $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Systems", *Journal Phase Equilibria Diffus.* 25, p.p. 329-345, (2004).

CAPITULO III

TECNICAS Y METODOS EXPERIMENTALES

III. 1. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

III. 1. 1. ANÁLISIS QUÍMICO

El análisis químico de las materias primas necesarias para llevar a cabo este trabajo, óxidos y sales puros así como de los cementos de aluminatos cálcicos, se ha realizado siguiendo las directrices del laboratorio de análisis químico del Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV). Para ello se ha utilizado fundamentalmente la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX).

Los espectrómetros son los equipos que albergan los distintos instrumentos que constituyen el conjunto de esta técnica. Un espectrómetro de FRX está constituido por las siguientes partes:

- Sistema de producción de rayos X y excitación de la muestra
- Sistema óptico
- Sistema de detección de la medida y registro de intensidades

La radiación de fluorescencia de la muestra es excitada mediante la radiación emitida por un tubo de rayos X de gran potencia. La radiación de fluorescencia emitida por la muestra, debidamente colimada por un colimador, incide sobre el cristal analizador donde, según la posición angular impuesta por la Ley de Bragg ($n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$), se difractan las radiaciones de distintas longitudes de onda; el cristal actúa como un monocromador, seleccionando, según su posición angular θ , las distintas radiaciones del haz complejo emitido por la muestra. La radiación difractada es nuevamente colimada por un segundo colimador e incide en un sistema de detección (flujo y centelleo) donde, con el circuito electrónico asociado al mismo, procede a la medida y registro de su intensidad^[1].

La FRX permite el análisis cualitativo y cuantitativo de una muestra tanto si es sólida como si es líquida.

En el análisis por FRX, se ha empleado un espectrómetro MagiX de la firma PANalytical, con una potencia de 2,4 KW constituido por:

- Tubo de rayos x con ánodo de rodio (Rh)
- Seis cristales analizadores LiF 220, LiF 200, LnSb, PE 002, PX₁ Y PX₄
- Colimadores de 100, 300 y 500 μm
- Detectores de flujo y centelleo

Este equipo posee un sistema IQ⁺ para análisis cualitativo y semicuantitativo con capacidad de corrección de los efectos interelementales por sendos programas de factores α y parámetros fundamentales con los que viene equipado el software del equipo.

Preparación de las muestras

La totalidad de las muestras se han preparado en forma de perla. El material una vez pulverizado hasta un tamaño de partícula inferior a 60 μm se funde en un crisol de platino, en una perladora automática, con tetraborato de litio anhidro (LiB₄O₇), concretamente 0,3000 gramos de muestra y 5,5 gramos de fundente.

III. 1. 2. TÉCNICAS DE ANÁLISIS DE PROPIEDADES FÍSICAS

III. 1. 2. A) TAMAÑO DE PARTÍCULA

El tamaño medio así como la distribución del tamaño de las partículas de las materias primas utilizadas se analizaron mediante la técnica basada en la dispersión de un haz de luz láser.

El fundamento de esta técnica consiste en la medida de la dispersión que experimenta un haz de luz láser al interactuar con partículas de sólidos en suspensión. Esta técnica se debe al fenómeno físico por el cual el haz de luz láser, al interactuar con las partículas, se dispersa a unos ángulos que son inversamente proporcionales al tamaño de las partículas.

Para realizar los cálculos de distribución y el tamaño de las partículas se ha usado un analizador de pulso láser modelo LS 130 (Coulter Corp., Miami, FL.), cuyo láser, de He-Ne, posee una longitud de onda de 638 nm. Este equipo posee un rango de medida comprendido entre 0,05 y 880 μm de tamaño de partícula.

Para poder realizar las medidas se ha de tener una suspensión estable. Esta suspensión se consigue añadiendo al polvo del material un 0,5% en peso, respecto de los sólidos, de defloculante (Dolapix CE 64, Zschimmer & Schwarz, Alemania) y manteniéndola, durante 15 minutos, sometida a ultrasonidos para conseguir el mezclado de las partículas con el aditivo y la ruptura de los posibles aglomerados (aglomerados blandos). Transcurrido este tiempo se añade una pequeña cantidad de la suspensión en una cámara de dispersión del equipo (celda de flujo) que mantendrá la muestra en movimiento mientras dure la medida.

III. 1. 2. B) SUPERFICIE ESPECÍFICA

La superficie específica de los materiales de trabajo se midió en un equipo Monosorb Surface Area Analyzer, modelo MS-13 (Quantachrome Corporation, EEUU). Su funcionamiento se basa en el principio de absorción/desorción de N₂ líquido en la superficie del sólido en cuestión, según la teoría desarrollada por Brunauer, Emmet y Teller (B.E.T)^[2]. Consiste básicamente en la medida de la variación de conductividad térmica que se da en una mezcla de He/Ne al producirse la absorción/desorción del N₂ sobre la muestra^[3]. La finalidad es determinar el volumen de N₂ absorbido sobre el sólido en polvo ya que la superficie específica (S_S) viene dada por la expresión:

$$S_S \equiv \frac{V \times S_0}{P} \quad \text{(III.1)}$$

Donde V es el volumen de la capa de N₂ absorbido, S₀ la superficie ocupada por 1 mililitro de absorbato y P el peso de la muestra.

III. 1. 2. C) DENSIDAD REAL

La densidad real de los polvos cerámicos se ha determinado utilizando picnometría de gas (He/aire) en un picnómetro Monosorb Multipycnometer (Quantachrome Corporation, EEUU).

La técnica se basa en la determinación del volumen de una cantidad de polvo de masa conocida, mediante la diferencia de presión ejercida por una cantidad de Helio en una célula de referencia (P₁) de volumen conocido (V_R) y la presión ejercida por el mismo

gas en una célula de medida (P_2) de volumen (V_C) que contiene el material cuyo volumen se desea determinar. Con estos datos y haciendo uso de la ley de los gases perfectos:

$$V_P \equiv (V_C - V_R) \times \left(\frac{P_1}{P_2} - 1 \right) \quad (\text{III. 2})$$

Una vez conocido V_P , que es el volumen del material en polvo, como la masa del polvo es conocida, se puede calcular la densidad.

III. 1. 2. D) DENSIDAD APARENTE

Se ha determinado la densidad aparente de las muestras hidratadas con el objeto de conocer el grado de compactación de las mismas.

Este método se basa en el Principio de Arquímedes. Se utiliza mercurio ya que no moja a la mayoría de los materiales cerámicos, se evita con él la formación de burbujas y, a temperatura ambiente, no penetra en los poros del material.

Para las medidas de densidades aparentes se ha utilizado un dispositivo como el que se muestra en la figura 3. 1. Consta de un recipiente de mercurio en el cual se introduce la muestra sujeta con un cesto. El cesto se sumerge en el mercurio debido a la acción de los dos contrapesos. El dispositivo está acoplado a una balanza analítica digital Mettler Toledo (PB 602-5, Suiza) con una sensibilidad de 0,01 gramos (que se tara previamente a la medida).

Debido al empuje que experimenta la muestra al introducirla en el mercurio podemos calcular la densidad mediante la ecuación:

$$\rho_{\text{aparente}} = \frac{M_1 \rho_{\text{Hg}}}{M_1 + M_2} \quad (\text{III. 3})$$

Donde M_1 es el peso de la muestra seca, ρ_{Hg} la densidad del mercurio (que es función de la temperatura) y M_2 es el peso de la muestra sumergida.

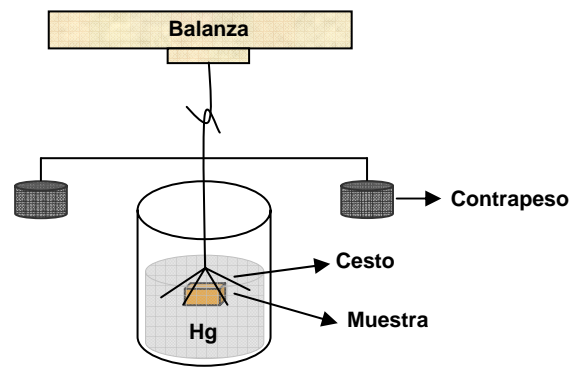


Figura 3. 1. - Dispositivo utilizado para la medida de la densidad aparente.

III. 1. 2. E) POROSIDAD

La porosidad es un importante parámetro y frecuentemente su medida es crucial en la caracterización de un material. Puede tener un fuerte efecto sobre las propiedades de un material cerámico. La porosidad puede reducir la resistencia mecánica, aumentar la permeabilidad al paso de líquidos y gases o alterar las características eléctricas. De igual manera es importante determinar la naturaleza de la porosidad, si es abierta o cerrada o el porcentaje de ambas.

Porosidad total = Porosidad Abierta + Porosidad Cerrada

$$\% \text{Porosidad}_{\text{Total}} = 1 - D_{\text{ap}} / D_{\text{real}}$$

Donde D_{ap} es la densidad aparente y D_{real} es la densidad real.

La técnica empleada para determinar la distribución y el porcentaje de porosidad abierta fue la porosimetría de mercurio. En esta técnica la muestra se coloca en un recipiente impermeable. El recipiente con la muestra en su interior es sometido a vacío y rellenado con un volumen conocido de mercurio. A continuación se aplica presión al mercurio de forma progresiva. A baja presión el mercurio solo es forzado a penetrar en canales porosos de gran diámetro de la muestra. Así el cambio de volumen es pequeño. Cuando se aumenta la presión, el mercurio penetra en los poros más pequeños y hay una gran reducción de volumen.

El grado de intrusión del mercurio es función de la presión aplicada, del diámetro de poro, de la tensión superficial y del ángulo de contacto.

$$P = \frac{4 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{d} \quad (\text{III.4})$$

Siendo **P** la presión medida en Kg/cm², **d** el diámetro del poro medido en μm, **θ** el ángulo de contacto y **γ** la tensión superficial del mercurio medida a la temperatura del ensayo.

III. 1. 3. ESTUDIOS DE PROPIEDADES MECÁNICAS

Se estudiaron dos parámetros mecánicos básicos para conocer el comportamiento de los materiales:

- **Modulo de elasticidad (E)**

Según la Ley de Hooke, cuando se produce una deformación elástica en un material por efecto de una tensión elástica (σ), esta será proporcional a la deformación experimental (ε) de la forma:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (\text{III.5})$$

Donde la constante de proporcionalidad, E, es el modulo de elasticidad o módulo de Young y se define numéricamente como la tensión necesaria para producir una deformación elástica igual a la unidad.

Existen dos técnicas para determinar el modulo de elasticidad. La primera técnica se basa en la medida de la frecuencia de resonancia del material para calcular el módulo de elasticidad. En la segunda, E se calcula a partir de la pendiente de la porción elástica de la curva obtenida al representar la tensión frente a la deformación, utilizando la ecuación III.10.

- **Resistencia a la fractura (σ_f) ó módulo de rotura (M.O.R)**

La resistencia teórica se define como la tensión requerida para romper los enlaces atómicos existentes entre dos planos adyacentes, dividiendo el sistema en dos. Debido a la existencia de defectos en los materiales, la resistencia a la fractura viene determinada por la tensión necesaria para propagar estos defectos.

A pesar de que existen un gran número de ensayos diferentes para la determinación de la resistencia a la fractura^[4,5], son los de tracción y flexión (ASTM C1161-90) los más utilizados. En nuestro caso, al tratarse de materiales cerámicos, emplearemos el método de flexión (el cual puede ser en 3 o 4 puntos) en tres puntos.

La superficie de las probetas sometida a tensión, fue pulida con lija de SiC y las aristas fueron rebajadas para eliminar posibles defectos producidos durante el rectificado del material.

Se ha estudiado el comportamiento mecánico de dos composiciones, a temperaturas comprendidas entre 300 y 1400°C:

- Cemento hidratado con agua destilada (CA14M + H₂O; a/s* = 0,3)
- Cemento con magnesia calcinada y agua (CA14M + MgO_C + H₂O; a/s = 0,5).

Se prepararon dos bloques, que tras ser hidratados durante 24 horas se secaron en una estufa a 110°C durante un día. Se prepararon probetas prismáticas, que fueron cortadas en una cortadora Isomet 4000 (Biometa, BUEHLER) y se rectificaron con una rectificadora de superficies planas modelo GER RS-50/25 (SEALTER), de 3x4x45 mm³.

A) ENSAYO DINÁMICO

Para la determinación del módulo elástico dinámico, E, de las probetas, se utilizó una técnica de resonancia que se basa en la determinación de la frecuencia propia de vibración para lo cual es fundamental partir de una geometría sencilla (barras rectangulares en este caso). El periodo de vibración (T) del material está relacionado con el módulo de Young mediante dos constantes de proporcionalidad, una dependiente de la masa M y la otra de la geometría de la muestra C^[5].

$$E = f(C \cdot M \cdot v^2) \quad (\text{III.6})$$

El instrumento utilizado para el estudio fue un Grindosonic MK5 “Industrial” (figura 3. 2). Este equipo consta de una serie de accesorios necesarios para la realización de la experimentación, como son:

- Un portamuestras, que varía dependiendo de la geometría de la muestra, del tipo de ensayo y de la distancia y posición de los apoyos.

* a/s = relación agua/sólidos; sólidos se refiere al cemento o a la suma de cemento y magnesia

- Un percutor ó “martillo” con el cual se induce la excitación mecánica externa que provoca la vibración.
- Un micrófono acústico cuya función es la de amplificar la señal producida por la vibración.
- Un detector piezoelectrico de la vibración.

En la figura 3. 2 se puede apreciar tanto los accesorios como el propio instrumento de medida.

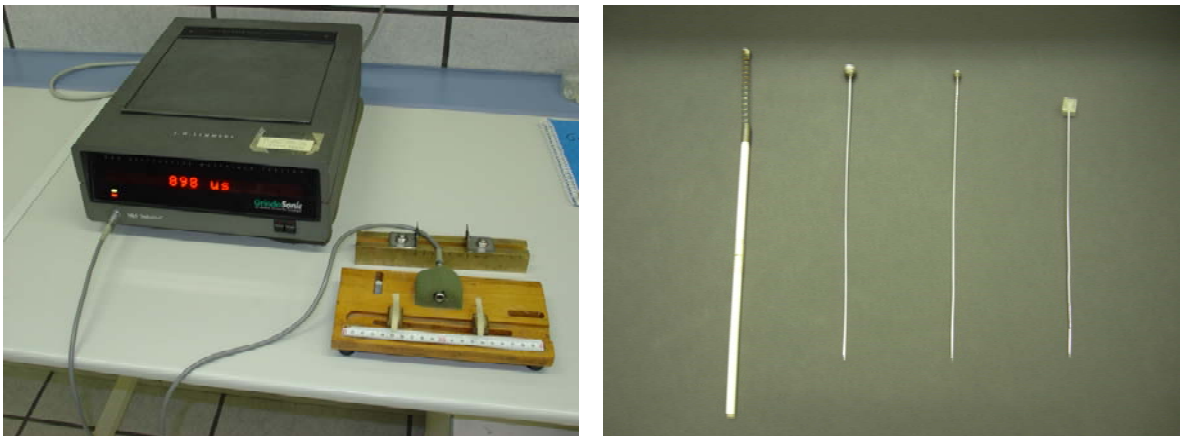


Figura 3. 2. - Equipo Grindosonic MK5 y detalle de los diferentes percutores ó martillos posibles para la realización del impacto.

La geometría seleccionada, en este caso, para los ensayos son barras rectangulares (aunque pueden hacerse ensayos con muestras en forma de disco), dependiendo de la geometría y el tipo de ensayo que se lleve a cabo, se debe considerar la distancia entre apoyos, la forma de la colocación de los apoyos, la zona de impacto y la colocación del micrófono.

El funcionamiento del Grindosonic está basado en la técnica de excitación por impulsos. El procedimiento consiste en la excitación de las muestras cuyas propiedades quieren medirse, mediante la aplicación de unos ligeros impulsos mecánicos exteriores y el análisis posterior de la vibración natural transmitida durante la consecuente relajación del material y recogida por un micrófono dispuesto al lado de la muestra. La relación entre lo leído por el aparato y la frecuencia es la siguiente:

$$F = 2000000/R \quad (\text{III.7})$$

Donde R es la lectura en μs y F la frecuencia en Hz.

Para una geometría rectangular como de la que se dispone en el presente caso, los apoyos se colocan a una distancia de $0,224L$, siendo L el largo de la probeta. El tratamiento de datos se efectúa con la ayuda de un programa informático sencillo (EMOD), el cual determina el módulo dinámico de Young ó módulo elástico dinámico, introduciendo las características de las muestras (alto, ancho, largo y su densidad), el valor de la frecuencia de resonancia de vibración (μs) determinada y el Coeficiente de Poisson ($\mu = 0,20$ para los dos tipos de probetas).

La expresión matemática que relaciona estas variables y nos proporciona el valor de E viene dada por:

$$E = 0,94642 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{m \cdot A \cdot F^2}{B} \cdot \left(\frac{L}{W}\right)^3 \quad (\text{III.8})$$

Siendo A una función de:

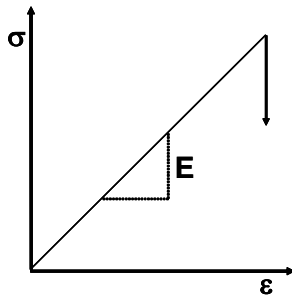
$$A = 1 + 6,685 \left(1 + 0,0752\nu + 0,8109\nu^2\right) \left(\frac{W}{L}\right)^2 - 0,868 \left(\frac{W}{L}\right)^4 \cdot \frac{8,34 \left(1 + 0,2023\nu + 2,173\nu^2\right) \left(\frac{W}{L}\right)^4}{1 + 6,338 \left(1 + 0,1408\nu + 1,536\nu^2\right) \left(\frac{W}{L}\right)^2} \quad (\text{III.9})$$

Donde m es la masa, L la longitud, W la altura y B la anchura de la probeta, ν es el coeficiente de Poisson y F la frecuencia de resonancia (en hertz).

B) ENSAYO ESTÁTICO

Mediante este tipo de ensayos se determinó el módulo de rotura (MOR, σ_f) y el módulo elástico estático (E). Para ello se determinó la curva tensión-deformación (figura 3. 3), de cuyo ajuste se obtiene un valor de pendiente que se corresponde con el valor del módulo de elasticidad o módulo de Young. El instrumento de medida en el cual se llevó a cabo fue una INSTRON Serie IX modelo 4411 (con una célula de carga de 2 KN), mediante un *ensayo de flexión en tres puntos* (véase la figura 3. 4)^[6]. Esta es una metodología probabilística, es decir, que las muestras sólo se podrán utilizar una sola

vez y es importante hacer el ensayo a un grupo amplio de muestras para disponer de un valor fiable. En nuestro caso se realizaron medidas a grupos de 9 probetas en el caso del cemento sólo y, en el caso de la mezcla de cemento y magnesia, los grupos de probetas eran de 6.



$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (\text{III.10})$$

Figura 3. 3. - Representación tensión- deformación para el cálculo de la pendiente o módulo de elasticidad, E, y ecuación que relaciona ambas magnitudes.

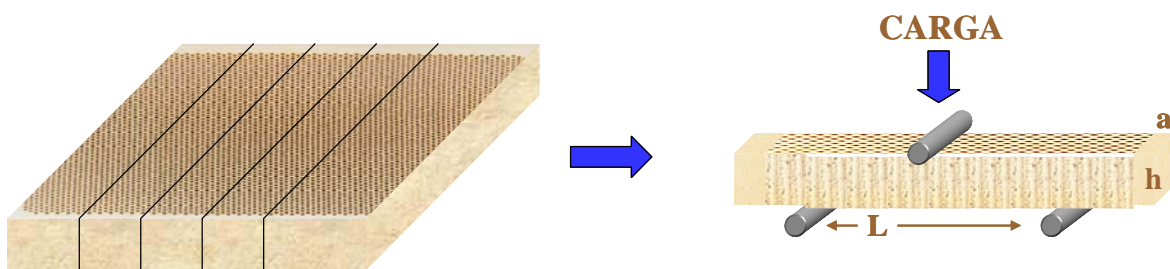


Figura 3. 4. - Representación de los bloques de cemento y/o mezcla de cemento con magnesia, a la izquierda y del ensayo de flexión en tres puntos, a la derecha.

Los datos que proporciona el equipo de la casa INSTRON son la carga (F) frente al desplazamiento (D). Mediante la ecuación III.9 se pueden obtener los datos de deformación y con la III.10 los de esfuerzo de flexión.

$$G = \frac{6 \times D \times a}{L^2} \quad (\text{III.11})$$

Donde “G” es la deformación, “D” es el desplazamiento (mm), “a” es el espesor de la probeta (mm) y “L” es la distancia entre apoyos (mm).

Como se ha explicado anteriormente, si se representa la curva σ frente a $G (= \varepsilon)$ y se ajusta, la parte lineal de la curva mediante un ajuste por mínimos cuadrados, de la pendiente de la recta ajustada, se obtiene el valor del módulo de elasticidad estático, E.

Para calcular el módulo de rotura (MOR), se utiliza la ecuación III.12:

$$\sigma_f = \frac{3 \times L \times q}{2 \times b \times a^2} \quad (\text{III.12})$$

Donde “ σ_f ” es el módulo de rotura, “ q ” es la carga máxima (N) y “ b ” es la anchura de la probeta (mm).

III. 1. 4. TÉCNICAS TÉRMICAS

Los métodos térmicos se basan en la medida de la relación dinámica entre la temperatura y alguna otra propiedad de un sistema, como la masa, calor de reacción y volumen. Generalmente, estos métodos se utilizan para determinar ciertas propiedades específicas de los distintos materiales como pueden ser: la entalpía, la capacidad calorífica, pérdida de masa, coeficiente de dilatación, etc.

Las medidas térmicas diferenciales se utilizan para estudiar el comportamiento térmico de compuestos cerámicos y vidrios. Con ellas se obtiene información acerca de procesos tales como la deshidratación, descomposición, cambios de fases, reacciones en estado sólido y la determinación de diagramas de fases^[7].

De entre las técnicas térmicas más extendidas, hemos utilizado el análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG) y la dilatometría.

III. 1. 4. A) ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (ATD)

El análisis térmico diferencial es una técnica térmica en la que se compara la temperatura de una muestra de un material que se quiere medir, con la de otra muestra de un material de referencia inerte, como $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, mientras que son calentadas o enfriadas a velocidad constante^[8]. La temperatura de la muestra y la del material de referencia ha de ser la misma hasta que se produce algún suceso térmico en la muestra como una descomposición, hidratación, fusión ó cambio en la estructura cristalina, en cuyo caso la temperatura de la muestra será inferior a la temperatura de referencia (debido a un cambio endotérmico) o superior (cambio exotérmico).

En esta técnica se colocan, en un pequeño horno, la muestra a medir y la de referencia y sobre ellas dos termopares idénticos. Mientras que ambas muestras se encuentren a la misma temperatura la salida neta de la señal de los termopares es nula. En el momento en que se produzca un evento térmico en la muestra, se dará una diferencia de temperatura (ΔT) entre la muestra a medir y la de referencia que se traduce en una diferencia de voltaje entre los termopares^[9]. El resultado se representa en una gráfica del tipo variación de temperatura (ΔT) frente a temperatura (T), en la que se observa una línea base que indica una variación nula de temperatura ($\Delta T=0$) y los registros de fenómenos térmicos en la muestra, en forma de picos endotérmicos (por debajo de cero) ó exotérmicos (por encima de cero)^[1].

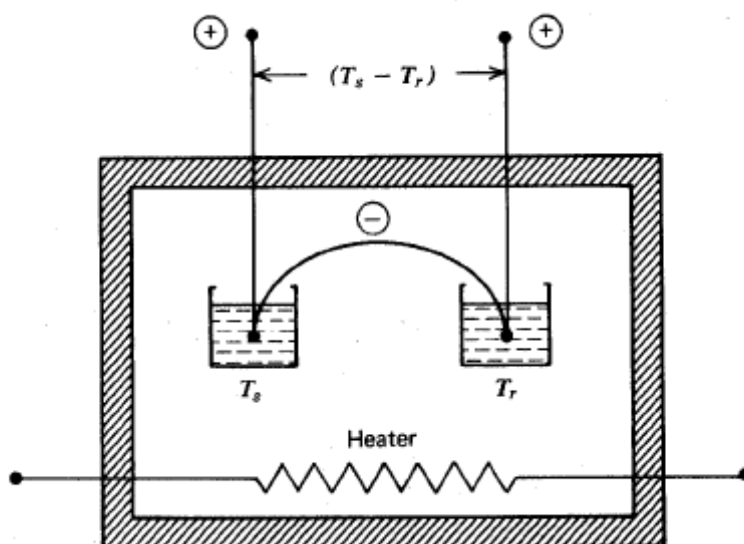


Figura 3. 5. - Esquema básico de un ATD extraído del libro Thermal Análisis ^[8].

Condiciones de medida empleadas en ATD y TG

En el presente trabajo se ha utilizado un ATD-TG modelo STA 409 (Netzsch, Alemania). El material de referencia empleado fue una alúmina calcinada. Las medidas se llevaron a cabo en un horno de alta temperatura (hasta 1200° y 1550° C), en atmósfera de aire y con velocidades de calentamiento y enfriamiento de 5° C por minuto, salvo que se indique otra cosa en el texto.

III. 1. 4. B) ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TG)

El análisis termogravimétrico es un método básicamente cuantitativo, ya que puede determinar con exactitud los cambios de peso de una sustancia en función de la

variación de temperatura o del tiempo. En un análisis termogravimétrico se registra en forma continua la masa de una muestra a medida que se aumenta su temperatura en forma lineal desde la temperatura ambiente hasta valores tan altos como 1600°C ^[7,8,10], dependiendo del equipo utilizado.

III. 1. 4. C) DILATOMETRÍA

Mediante la técnica de la dilatometría se estudian las variaciones dimensionales que sufren los materiales cuando se les somete a un tratamiento térmico. Estas variaciones dimensionales son registradas a través del movimiento de un palpador mediante un captador inductivo.

Se empleó esta técnica para realizar un estudio dinámico de la sinterización, con la finalidad de establecer las temperaturas óptimas de densificación de nuestras muestras así como, en otros casos, para realizar un seguimiento dinámico de los procesos de reacción-sinterización. Toda reacción que implique un cambio de fase ó aparición de líquido se traduce como cambios volumétricos que quedan registrados por esta técnica.

Condiciones de medida empleadas en el análisis dilatométrico

El estudio dilatométrico de las muestras se ha realizado mediante dos dilatómetros, uno vertical y otro horizontal:

- Dilatómetro vertical: Dilatómetro Setsys 16/18 (Setaram, Francia), provisto de soporte y palpador de alúmina. Este equipo alcanza la temperatura máxima de 1750°C , en atmósfera oxidante o neutra y posee una sensibilidad de $0,04\ \mu\text{m}$. Además permite realizar experimentos a velocidad de sinterización controlada (VCC) y a velocidad de calentamiento constante (VCT). Estos ensayos se realizaron a una velocidad de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. hasta una temperatura de 1550°C , excepto que se indique otras condiciones en el texto.
- Dilatómetro horizontal: Dilatómetro modelo DI-24 (Adamel-Lhomargy) con soporte y palpador intercambiables de sílice (hasta 1000°C) y de alúmina (hasta 1600°C), normalmente recubiertos con platino. Este palpador permanece en contacto con la muestra durante toda la medida para registrar las contracciones o dilataciones de nuestro material. Estas variaciones dimensionales del material son registradas como señales (junto con la del termopar del horno) y enviadas a un ordenador provisto de un

programa (Logidil) con el que se pueden tratar los datos de una forma adecuada. Los ensayos en este dilatómetro se realizaron con velocidad de calentamiento de 5°C/min. hasta 1200 y 1500 °C, salvo que se especifique otra cosa.

Para cualquiera de los dos equipos las muestras deben tener una forma cilíndrica o prismática con, al menos, dos caras planoparalelas. En el caso del dilatómetro vertical las dimensiones máximas de la muestra son 8 x 10 mm y para el dilatómetro horizontal las muestras pueden tener entre 5-10 mm de ancho y de 5 a 17 mm de longitud.

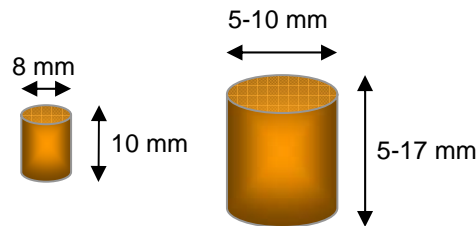


Figura 3. 6: Tamaños de las probetas utilizadas en cada uno de los dilatómetros del departamento de cerámica, en el I.C.V.

La expansión térmica lineal de la muestra se halla según la relación:

$$\frac{\Delta l_m}{l_m} = \frac{\Delta l_{ap}}{l_{ap}} + \frac{\Delta l_{sop}}{l_{sop}} \quad (\text{III. 13})$$

Donde l es la longitud de la muestra y los subíndices m , ap y sop , la expansión de la muestra, la expansión aparente y del soporte. La expansión del soporte se determinó calibrando con una probeta de platino, cuya expansión térmica es conocida^[8].

La dilatación de un material se expresa mediante el coeficiente de dilatación (α), que indica el incremento de volumen de un cuerpo en función de la temperatura y se define como el aumento de longitud (ΔL) dividido por la longitud inicial (L_0) al experimentar la muestra un aumento de temperatura.

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_0} \cdot \Delta T^{-1} \quad (\text{III.14})$$

La combinación de los datos de la dilatometría con los del análisis gravimétrico permite obtener una información adicional que es la variación de la densidad del material en función de la temperatura a través de la siguiente relación:

$$\rho_t = \frac{\rho_0}{\left(1 + \frac{\Delta L}{L_0}\right)^3} + \frac{\rho_0 \cdot \left(\frac{\Delta P}{P_0}\right)}{\left(1 + \frac{\Delta L}{L_0}\right)^3} \quad (\text{III.15})$$

Donde ρ_t es la densidad teórica de la probeta a una temperatura

ρ_0 es la densidad en verde de la probeta en (g/cm^3)

L_0 es la longitud inicial de la probeta (cm)

P_0 es el peso inicial de la probeta (g)

$\Delta P/P_0$ es la variación relativa de masa en función de la temperatura

$\Delta L/L_0$ es la variación relativa de la dimensión de la probeta en función de la temperatura

III. 1. 4. D) MICROSCOPIA DE CALEFACCIÓN

La microscopía de calefacción es una técnica de caracterización, cuyo uso se extiende en diferentes áreas de ciencia de materiales, que permite monitorizar “in situ” fenómenos físicos y químicos que ocurren en función de la temperatura en diferentes materiales^[11,12].

Sus principales aplicaciones son:

- Estudios tradicionales de reblandecimiento y fusión
- Estudios de cinética de fusión de materias primas y composiciones
- Estudios de mojabilidad sólido / líquido
- Estudios de inmiscibilidad líquido / líquido
- Estudios de sinterización (dilatometría óptica)
- Medida indirecta de la viscosidad (curvas viscosidad – temperatura)

En lo que respecta a nuestro trabajo, es de gran utilidad la utilización de esta técnica para realizar estudios de sinterización, ya que con ella podemos monitorizar el proceso

de densificación, ver que le ocurre a la muestra a medida que varía la temperatura, sin que haya influencia de cargas externas y minimizando la interacción de la muestra con el entorno y posibles fuerzas.

En la figura 3. 7 se muestra un esquema general de los componentes de un microscopio óptico.

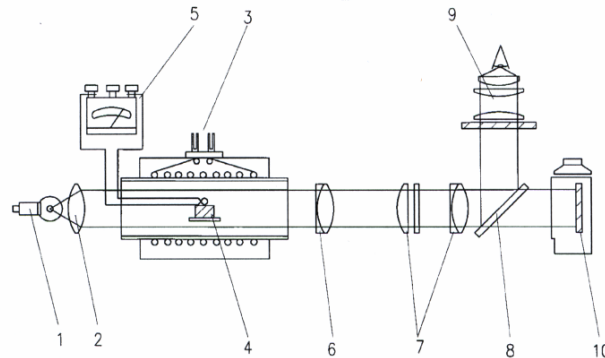


Figura 3. 7: Descripción genérica de un microscopio óptico, que consta de: 1) fuente de luz, 2) lente condensadora, 3) horno eléctrico, 4) muestra y termopar, 5) controlador de temperatura, 6) objetivo, 7) ocular, 8) espejo rotatorio que permite observación visual o la grabación de la imagen, 9) montaje óptico para inspección visual, 10) sistema de grabado de imagen.

Condiciones de medida utilizadas en el análisis dilatométrico

El equipo utilizado ha sido un microscopio de calefacción-dilatómetro óptico modelo Leica HR 18-Hesse Instruments cuya temperatura máxima de trabajo es de 1700°C. Se puede trabajar en aire, también en vacío (con bomba rotatoria de vacío) o con flujo de gases (N₂, Ar, etc).

El ciclo que siguieron las muestras fue: velocidad constante de 5°C/minuto hasta llegar a 1500°C, trabajando en atmósfera de aire. Las muestras utilizadas fueron muestras sólidas que se prepararon con forma prismática, cuyo diámetro máximo podía ser de 2 mm y la altura máxima de 3-4 mm.

III. 1. 5. TÉCNICAS DE ANÁLISIS DE FASES

Para conocer las fases formadas en nuestros cementos a lo largo de todo el trabajo, se considera indispensable el uso de dos tipos de técnicas:

- La difracción de rayos X, ya que no sólo nos da información acerca la composición mineralógica de una muestra (análisis cualitativo)^[13] sino que también nos posibilita el cálculo de cantidades de las distintas fases de esa muestra (análisis cuantitativo)^[14].
- Las técnicas de microscopía óptica de luz reflejada (MOLR) y electrónica de barrido (SEM), que nos ayudan a identificar las fases presentes en nuestras muestras y a caracterizar sus microestructuras.

III. 1. 5. A) DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Cuando un haz de luz monocromático incide sobre una familia de planos, separados por una distancia (espaciado, d), que es del orden de la longitud de onda de la radiación incidente, dependiendo también del ángulo con el que incida, puede dar lugar a un fenómeno de interferencia constructiva denominado “difracción”. Estas interferencias constructivas responden a la Ley de Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (\text{III.16})$$

Donde λ es la longitud de onda de la radiación, d es el espaciado entre planos atómicos y θ es el ángulo de la haz incidente.

La posición e intensidad de las radiaciones recogidas son características de cada sustancia. Si bien, la intensidad de los picos puede variar en una misma muestra dependiendo de su preparación, las posibles orientaciones y de las condiciones instrumentales^[15,1].

El difractor de rayos X que se ha utilizado en el presente trabajo es un modelo D5000 (Siemens, Alemania) con un generador Kristalloflex 710. Lleva acoplado un ordenador dotado de un programa DIFFRAC^{plus}^[16], que facilita el control del equipo y la adquisición de datos. Se trabajó con la radiación K_{α} del cobre ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$), filtro de níquel y un colimador del detector de 0,1 mm.

Preparación de las muestras y condiciones experimentales

Las muestras estudiadas fueron molidas previamente en un mortero de carburo de tungsteno, con bolas de tungsteno, hasta un tamaño inferior a 35 μm .

Las condiciones de registro, en todos los casos, fueron: un voltaje de 40 Kv y una intensidad de 30 mA.

✓ En los barridos de rutina, para la identificación cualitativa de fases, se empleó un tamaño de paso de $0,05^\circ$ y un tiempo de medida en cada caso de 1,5 segundos en el intervalo de 2θ entre 10 y 70. Las medidas se llevaron a cabo en la modalidad de registro continuo y con una rotación de la muestra de 15 r.p.m.

✓ En los barridos realizados para la identificación de los distintos hidratos, debido, en muchos casos, a su baja cristalinidad, se empleó un intervalo entre pasos de $0,05^\circ$ pero un tiempo de medida por paso de 6 segundos en el intervalo de 2θ de 2 a 60 y una rotación de la muestra de 15 r.p.m.

✓ En el estudio de hidratación en tiempo real por difracción de Rayos X, de mezclas de cemento de aluminato cálcico con magnesias y de ellos por separado, el registro del difractograma se realizó en la modalidad de modo continuo, durante 62 horas, en el intervalo angular (2θ) de 2 a 70, con tamaños de pasos de $0,05^\circ$, tiempo de medida en cada paso de 1,5 segundos y rotación del portamuestras de 15 r.p.m. La diferencia con un barrido normal de rutina es que al finalizar la lectura, se vuelve a comenzar un nuevo barrido y así sucesivamente hasta completar las 62 horas.

Para ello las muestras se prepararon con la relación agua/sólidos adecuada (calculadas previamente) y se colocaban en un portamuestras de rayos X (de un polímero acrílico) cubierto con un polímero (film de poliéster: Mylar® (DuPont)), previamente caracterizado por RX, para evitar la evaporación superficial del agua a lo largo del tiempo que dure el experimento. Las condiciones de medida del difractómetro han sido las explicadas anteriormente, registrándose, de este modo, 128 barridos con una resolución temporal de 30 minutos. En el Capítulo VI se detalla más en profundidad este tipo de medida.

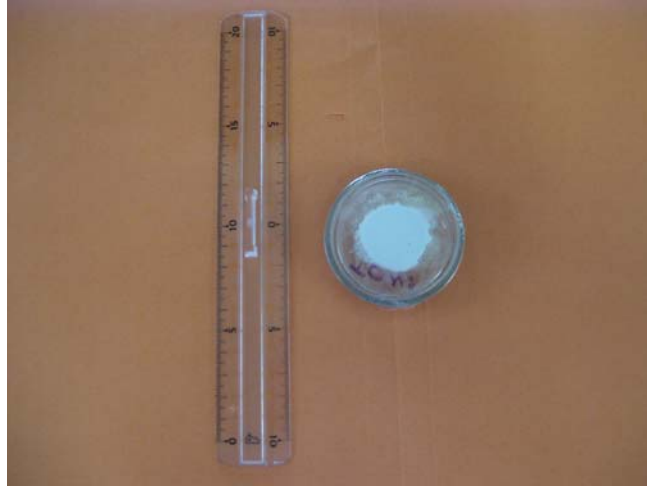


Figura 3. 8.- Portamuestras de RX relleno de la pasta hidratada, cubierto con el film de poliéster.

✓ En el estudio cuantitativo de las fases presentes en las diversas muestras, se ha empleado la **metodología Rietveld**^[17,18]. Las condiciones de medida fueron: longitud de onda $\lambda = 1,5484 \text{ \AA}$ (CuK_{α}) con monocromador de grafito, tamaño de paso de $0,03^{\circ}$, con un tiempo de medida en cada uno de 20 segundos (lo que permite obtener difractogramas con mayor calidad) en el intervalo angular (2θ) de 10 a 70, en la modalidad de registro continuo, con rotación del portamuestras de 15 r.p.m con rendija de divergencia (DS) de 2,0 mm, colimador (AS) de 2 mm, con filtro (microrendija) de 0,2 mm y rendija en el detector de 0,6 mm.

Para aplicar este método, en los casos en que existía fase amorfa no difractante, se han tenido que preparar mezclas con un 25% en peso de un patrón, CaF_2 , y el 75%, en peso, de las muestras. La mezcla se ha realizado en un mortero de ágata y se usa acetona para facilitar la homogenización de la misma.

En principio, cualquier material puro puede ser usado como estándar pero en la práctica de debe cumplir una serie de requisitos:

- Debe ser un material químicamente estable.
- Debe poseer picos de difracción intensos no solapados con la muestra problema.
- El tamaño de partícula debe ser pequeño para asegurar la distribución al azar de las mismas.
- Se deben evitar materiales que presenten orientación preferente.

— Las características de absorción deben ser similares de las de la muestra a analizar, para disminuir los efectos de microabsorción.

En el presente caso, se ha elegido el fluoruro cálcico (CaF_2), que cumple todos los requisitos pero posee un coeficiente de absorción (μ) distinto de los de los componentes de la mezcla. Por ello, ha sido necesario realizar una corrección por la microabsorción. Para la aplicación de esta metodología hay que conocer los coeficientes de absorción lineal de cada fase que forma la mezcla. Para su cálculo se debe usar:

$$\mu_j = \rho_j \sum_k \mu_k^* \cdot x_k \quad (\text{III.17})$$

Siendo ρ_j la densidad cristalográfica de la fase j y μ_k^* el coeficiente de absorción másico del elemento k que forma la fase j en un porcentaje (en tanto por uno), x_k . En cualquier libro dedicado al estudio de la difracción de rayos X existen tablas en las que se dan los valores de μ_k^* para todos los elementos en función de la longitud de onda usada, además existen programas informáticos que los calculan, como por ejemplo el programa DIFFRAC^{plus}[16]. Otro dato indispensable es el tamaño medio de partícula de cada fase, d_j , además del porcentaje en volumen de cada fase que forma la mezcla de n fases, v_j , debiéndose cumplir:

$$\sum_j^n v_j = 1 \quad (\text{III.18})$$

Con estos datos se calcula un coeficiente de absorción lineal de la mezcla, $\mu = \sum_j^n v_j \cdot \mu_j$, así se puede calcular, para cada fase, los factores $(\mu_j - \mu)d_j$, cuyos valores están tabulados en la tabla III.1, propuesta por Brindley^[19], para obtener τ_j en función del ángulo de Bragg.

Una vez que se tienen los valores de τ_j para cada fase, se corrigen los porcentajes obtenidos con el método Rietveld, c_j . Para una mezcla de n fases:

$$c_{j\text{corregido}} = \frac{c_j / \tau_j}{\sum_j^n c_j / \tau_j} \times 100 \quad (\text{III.19})$$

Tabla III.1. Valores de τ en función del ángulo de difracción y del factor $(\mu_j - \mu)D$ ^[19]

$(\mu_j - \mu)D$	$\tau(\theta = 0^\circ)$	$\tau(\theta = 45^\circ)$	$\tau(\theta = 90^\circ)$	$(\mu_j - \mu)D$	$\tau(\theta = 0^\circ)$	$\tau(\theta = 45^\circ)$	$\tau(\theta = 90^\circ)$
0	1,000	1,000	1,000	0	1,000	1,000	1,000
0,01	0,986	0,986	0,986	-0,01	1,014	1,014	1,014
0,02	0,972	0,973	0,973	-0,02	1,028	1,027	1,027
0,03	0,959	0,960	0,960	-0,03	1,043	1,042	1,042
0,04	0,945	0,946	0,947	-0,04	1,059	1,058	1,059
0,05	0,932	0,933	0,934	-0,05	1,074	1,073	1,074
0,06	0,918	0,919	0,921	-0,06	1,090	1,091	1,091
0,07	0,905	0,906	0,908	-0,07	1,107	1,108	1,108
0,08	0,892	0,893	0,895	-0,08	1,124	1,125	1,125
0,09	0,878	0,879	0,882	-0,09	1,142	1,143	1,144
0,1	0,865	0,866	0,870	-0,1	1,159	1,162	1,163
0,2	0,742	0,753	0,760	-0,2	1,352	1,353	1,362
0,3	0,640	0,653	0,671	-0,3	1,508	1,573	1,585
0,4	0,545	0,569	0,587	-0,4	1,813	1,807	1,827
0,5	0,468	0,496	0,529	-0,5	2,068	2,036	2,029

Además el refinamiento Rietveld permite determinar el porcentaje de fase amorfa (A) presente en la muestra mediante la siguiente ecuación^[20]:

$$A = \frac{1 - (W_R/R_S)}{100 - W_S} \times 10^4\% \quad (\text{III.20})$$

Donde W_S es el porcentaje del patrón en la mezcla inicial y R_S es el porcentaje del patrón obtenido del análisis Rietveld.

III. 1. 5. B) MICROSCOPIA ÓPTICA DE LUZ REFLEJADA (MOLR)

El uso de esta técnica es apropiado para examinar la superficie de materiales, especialmente de aquellos que son opacos, así como para observar las formas de fases cristalinas y vítreas, porosidades, posibles heterogeneidades, etc.

Con el microscopio óptico podemos observar partículas de pocos micrómetros de diámetro ($1 \mu\text{m} = 10^4 \text{ \AA} = 10^{-3} \text{ mm}$) con grandes aumentos. El límite se alcanza cuando el tamaño de partícula se aproxima a la longitud de onda visible de 0,4 a 0,7 μm . Por lo que para tamaños submicrónicos es necesario el uso de microscopios electrónicos.

Para el estudio de las muestras se ha utilizado un microscopio óptico H-P1 (Carl Zeiss, Alemania), que permite trabajar con luz polarizada. Tiene acoplado una cámara fotográfica y un equipo automático de “videoprinter”.

La observación de las muestras al microscopio requiere un tratamiento previo de pulido.

Preparación de las muestras

- **Corte:** Las muestras a estudiar se cortaron a un tamaño adecuado con objeto de guardar material para ser analizado mediante otras técnicas en el caso de que se requiera. Para ello se utilizó una microcortadora Isomet (Buehler, EEUU) de disco circular y de un espesor de 0,3 mm, impregnado de diamante y utilizando como lubricante alcohol etílico. Usando bajas velocidades de corte y bajas presiones para deteriorar lo menos posible la muestra.
- **Embutido:** Las muestras se embuten en una mezcla de resina epoxy de fraguado a temperatura ambiente, Epofix Resin (EPOES) y endurecedor Epofix (EPOAR) con una relación en volumen de 8:1 Este proceso va seguido de la realización de vacío para evitar la formación de burbujas en el interior de la resina y asegurar su penetración en la estructura porosa, evitando así el posible arranque del material durante el pulido.
- **Desbastado:** Tanto en el desbastado como en el pulido se utiliza una pulidora automática Phoenix 4000 (Buehler, EEUU). En primer lugar se realiza un desbastado grueso en un disco de diamante de 40 μm de tamaño de grano, utilizando alcohol etílico como lubricante, para evitar la hidratación de las muestras. El brazo giratorio de la pulidora y el paño de desbastado giran en el distinto sentido, para favorecer el

desbastado y prácticamente no se aplica presión a las muestras. A continuación se trataron con dos lijas de SiC con tamaños de grano de 1200 y 2500 μm , de manera que las muestras queden en la superficie, sin resina por encima, listas para pulir.

- **Pulido:** Se llevó a cabo en tres etapas: se pulieron las muestras con paños de diamante de 6, 3 y 1 μm , a los cuales se les añadió al comienzo del pulido spray de diamante del tamaño de grano adecuado y utilizando como lubricante en algunos casos una mezcla comercial de alcohol con aceite, y en otros únicamente alcohol etílico. Se selecciona una leve presión en la pulidora y el brazo de esta junto con los paños giran en este caso en el mismo sentido, para favorecer el pulido. Los tiempos usados en cada caso dependieron de las características de las muestras. El pulido final, dependiendo del tipo de muestra se realizó utilizando una suspensión de α -alúmina en agua ó de óxido de cerio, sobre paños de seda, realizando una presión suave, con la mano, sobre las muestras.

- **Ataque químico:** Para identificar las fases se utilizaron las diferencias de forma color, etc. Pero en algún caso, para poder diferenciar la fase vítrea fundamentalmente, fue preciso recurrir a un ataque químico por inmersión de la muestra en una solución al 10% de ácido fluorhídrico durante tiempos entre 10 y 60 segundos, dependiendo de las características de las muestras.

- **Ataque térmico:** En las muestras sinterizadas, sin fase vítrea, se ha realizado un ataque térmico con el fin de diferenciar los bordes de grano de las diferentes fases. Este ataque se realizó a una temperatura un 10% inferior a la temperatura de sinterización de la muestra, con velocidades de calentamiento y enfriamiento de 20° C/min y 1 hora de tratamiento a la temperatura preestablecida para el ataque.

III. 1. 5. C) MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO CON ESPECTRÓMETRO DE DISPERSIÓN DE ENERGÍAS (MEB-EDS)

Esta es una técnica que permite obtener información local de la muestra analizada cubriendo el rango de resolución entre el inicio de la microscopía óptica y la microscopía de transmisión ($\sim 1 \mu\text{m}$ a 0,1 nm).

La versatilidad de esta técnica en el estudio de sólidos, se basa en la variedad de fenómenos físicos que resultan de la interacción de un haz de electrones de alta energía (20-1500 KeV) con los átomos de un material conductor. De entre todas las radiaciones resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra, dos son realmente importantes para esta técnica: los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los primeros son electrones de baja energía (decenas de eV) que resultan de la emisión, por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie), debido a la colisión con el haz incidente. Los retrodispersados, sin embargo, son los electrones del haz incidente que han interactuado con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forme el haz incidente con la superficie del material, es decir, depende de la topografía de la muestra.

Las señales emitidas por las radiaciones se recogen mediante un detector y se amplifican. El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra.

En este trabajo se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido (MEB) con emisión de campo modelo S-4700 (Hitachi, Japón) el cual posee una resolución de hasta 1,5 nm. Las muestras que se estudiaron fueron sometidas a un proceso de metalización, para hacerlas conductoras a los electrones, mediante evaporación y deposición a vacío de una capa de oro de aproximadamente 100 Å sobre la superficie pulida.

La mayoría de los MEB, hoy en día, suelen incorporar el microanálisis con sonda de electrones para determinar composiciones químicas elementales en escalas micrométricas. Hay numerosos nombres para las técnicas incluidas en el microanálisis con sonda de electrones, genéricamente denominado E.P.M.A., siglas que corresponden a las iniciales del nombre Electrón Probe Microanalysis. El fundamento de esta técnica está en que cuando un haz de electrones energéticos interactúa con los átomos de una muestra produce señales que pueden ser usadas para obtener información de diferente naturaleza en una microsonda o microscopio electrónico analítico^[21].

En E.P.M.A., frecuentemente referida como microsonda electrónica, la radiación de interés la constituyen los rayos X característicos emitidos como resultado del bombardeo de electrones sobre la muestra. El análisis de la radiación característica

aporta información composicional cualitativa y cuantitativa de regiones tan pequeñas como una micra de diámetro de una muestra.

La microsonda electrónica es una herramienta muy útil para realizar microanálisis de materiales orgánicos e inorgánicos. Una de las principales razones es su resolución espacial ($\sim 1\mu\text{m}$) y la capacidad de detectar cantidades mínimas ($\sim 10^{-6}$ g.)^[22]. Por otro lado, la muestra es analizada de manera no destructiva en muchos casos con precisiones del 1% de la cantidad presente de un elemento en una muestra.

Hay dos sistemas usados de manera convencional en los microscopios y las microsondas electrónicas. Estos son: los espectrómetros, secuenciales o simultáneos, de dispersión de longitudes de onda, comúnmente llamados W.D.S. y los espectrómetros simultáneos de dispersión de energías, comúnmente llamados E.D.S. Los primeros permiten observar de forma simultánea o secuencial (si el equipo dispone de un monocromador o de varios) las longitudes de onda que se desean medir, y los segundos permiten un análisis simultáneo multicanal de las energías dispersadas de todo el espectro.

E.D.S. es una técnica rápida de resolución espectral media y particularmente adecuada para análisis cualitativo y semicuantitativo.

III. 1. 6. TÉCNICAS DE PROCESAMIENTO

En el estudio del procesamiento de las materias primas para la síntesis y obtención de aluminatos de calcio, se ha utilizado el método denominado de activación mecano química blando (soft mechanochemical), que genera partículas de tamaño submicrónico con superficies altamente amorfizadas y de elevada reactividad. Este método consiste básicamente, en disminuir el tamaño de partícula de una mezcla de polvos, en la cual, por lo menos uno de los constituyentes tiene grupos hidroxilos, agua o carbonatos, mediante molienda de alta energía, en molinos de atrición.

III. 1. 6. A) MOLIENDA DE ATRICIÓN DISCONTINUA

En la síntesis de aluminatos cálcicos, CaAl_2O_4 (CA) y CaAl_4O_7 (CA_2), obtenidos a partir de CaCO_3 y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, se utilizó un molino de atrición discontinua como el que se muestra en la figura 3. 9. La molienda se realizó por vía húmeda, usando como medio líquido alcohol isopropílico y como elementos de molienda bolas de itria-zircona parcialmente estabilizada (Y-PSZ) de diámetro ~ 3 mm, durante 6 horas. El volumen que ocupaban las bolas junto con la suspensión no superaba, en ningún caso, las $2/3$ partes del volumen total del molino.

Las muestra unas vez molidas, se secaron, durante 24 horas, en una estufa a 60°C , se descarbonataron, se desaglomeraron en un molino grande de anillas y se tamizaron por $100\ \mu\text{m}$.



Figura 3. 9.- Molino de atrición discontinuo. A) Cuerpo del molino, B) Aspas del molino y C) Bolas de molienda.

III. 1. 6. B) COMPACTACIÓN

El proceso de compactación es una de las etapas del procesamiento cerámico en la cual, los polvos de pequeño tamaño de partícula, son conformados generalmente por medio de prensado isostático o prensado uniaxial, obteniéndose así un cuerpo cerámico en verde, denso, homogéneo y con resistencia mecánica suficiente que permita su manejo. En una etapa posterior el compacto en verde es sometido a tratamiento térmico para finalmente dar lugar a un material cerámico, altamente denso, con poca variedad dimensional y libre de defectos^[3].

III. 1. 6. C) PRENSADO ISOSTÁTICO

En la compactación de los materiales cerámicos se ha utilizado el prensado isostático en seco y el prensado uniaxial.

El prensado se ha llevado a cabo en una prensa isostática de laboratorio Astrur Sinter (Oviedo, España), que posee una cámara metálica en el interior, llena de aceite o agua. En esta cámara se introduce nuestro material, que previamente ha sido colocado en el interior de unos moldes elásticos (Rüsch Silkolatex, Alemania), cerrados con hilo resistente por ambos extremos y se sella. Durante el prensado la presión aplicada (200 MPa) se distribuye uniformemente en todas las direcciones en el seno del fluido que se encuentra en el interior de la cámara, lo que provoca un aumento del empaquetamiento de las partículas del polvo, obteniéndose así compactos uniformemente densos. Esta uniformidad y las elevadas densidades en verde de los compactos obtenidos en el prensado isostático, mejoran la reactividad del material durante las etapas de tratamiento térmico y sinterización.

III. 1. 7. TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Los tratamientos térmicos para la síntesis de los aluminatos se han realizado en un horno de cámara con elementos calefactores de disiliciuro de molibdeno (MoSi_2 - Super Kantal) que permite alcanzar temperaturas de calentamiento de 1700 °C y que está equipado con controlador digital Eurotherm, mediante el cual, es posible programar diferentes ciclos de calentamiento. Para controlar y registrar la temperatura en el interior del horno existe un termopar de Pt- 6%Rh/ Pt-30%Rh con una precisión de 1°C.

Los tratamientos térmicos de las muestras compactadas (muestras cilíndricas de ~10 mm de diámetro por ~90 mm de longitud) fueron hasta 1380°C para el monoaluminato cálcico, CaAl_2O_4 , y hasta 1550°C para el dialuminato cálcico, CaAl_4O_7 , con velocidades de calentamiento y enfriamiento de 5°C/minuto, colocando las muestras sobre una lámina de platino y esta a su vez sobre un soporte de alúmina.

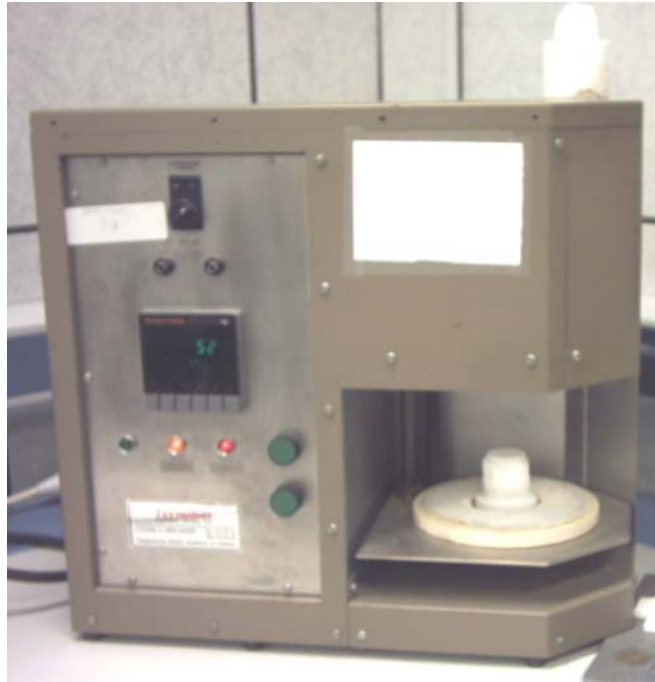


Figura 3. 10.- Horno de ascensor utilizado para realizar los tratamientos térmicos con posterior Quenching.

Los tratamientos térmicos para el diseño de las secciones isopletales así como la interrupción brusca del equilibrio o Método de Quenching, se han realizado en un horno de ascensor (figura 3. 10) con elementos calefactores de disiliciuro de molibdeno (MoSi_2 - Super Kantal) cuyo rango de temperaturas óptimo está entre 1350 y 1650°C y que está equipado con controlador digital Eurotherm.

III. 1. 8. ESTUDIOS DEL CALOR EXOTÉRMICO DE REACCIÓN DURANTE LOS PROCESOS DE HIDRATACIÓN

Para poder estudiar el comportamiento frente a la hidratación del cemento, las dos magnesianas y las mezclas de ambos, así como de las matrices de nuestros futuros hormigones, se ha utilizado un dispositivo cerrado (que ha sido puesto a punto por nuestro grupo de trabajo véase la figura 3. 11), de un material que no permite el intercambio de calor con el exterior (poliespan).

Esta cámara adiabática está conectada, mediante un termopar de tipo K, a un medidor de potencial y a un ordenador, que con el programa informático Picolog Technology registra la variación de temperatura en función del tiempo. En el Capítulo VI se dan más detalles sobre este dispositivo y las medidas realizadas.

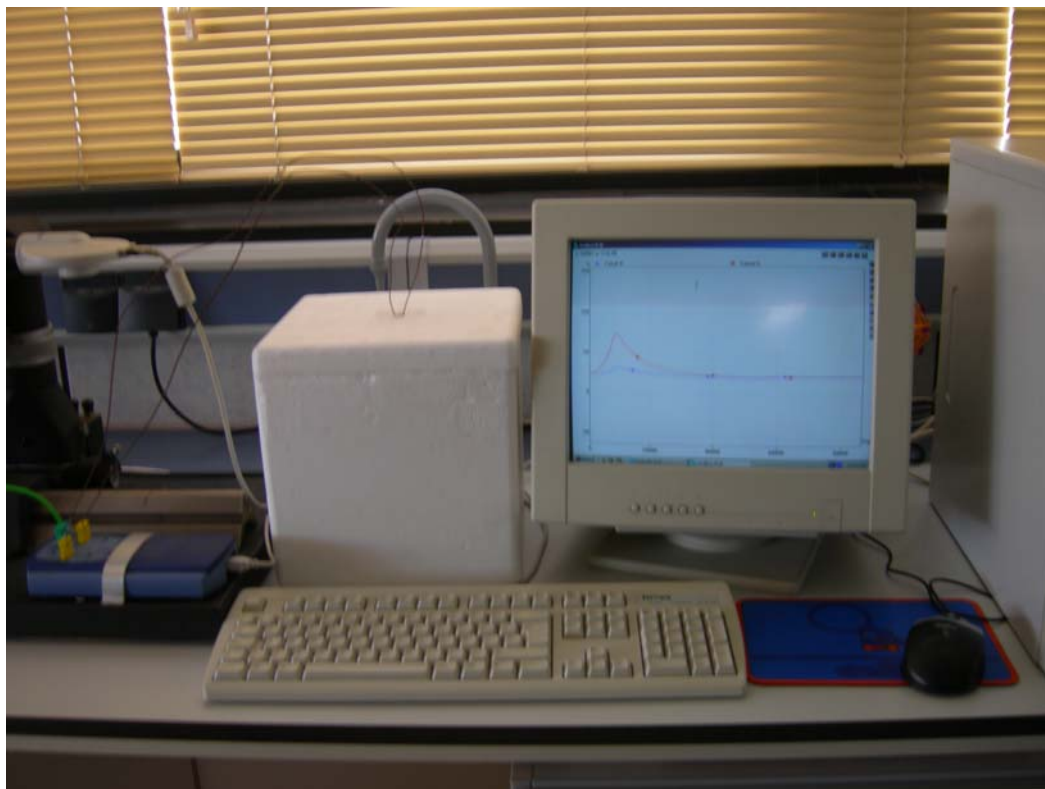


Figura 3. 11.- Fotografía de la cámara adiabática (recipiente de poliespan blanco) junto con el recipiente hermético en su interior, en el que se introduce la pasta a hidratar y los dos termopares. Además se muestra el registro, en el ordenador, del calor de reacción de la muestra a la que se está midiendo.

REFERENCIAS

- [1] D. A. Skoog, Holler, F.J., Nieman, T. A., "Principios de análisis instrumental", McGraw-Hill/Interamericana de España, (2001).
- [2] M. I. Nieto, Tesis Doctoral: "*Puesta a punto de una técnica experimental para la medida de la superficie específica por el método dinámico*", Universidad Complutense de Madrid, (1976).
- [3] J. S. Reed, "Principles of ceramic processing", Vol., John Wiley & Sons, New York, (1995).
- [4] J. J. Mecholsky, "Evaluation of mechanical property testing methods for ceramic matrix composites", *Ceram. Bull.* 65, [2], p.p. 315-322, (1986).
- [5] D. W. Richerson, "Modern ceramic engineering. Properties. Processing and use in design", Vol., Marcel Dekker, Inc., New York, (1982).
- [6] M. F. Ashby, D. R. H. Jones "An introduction to processing and design", International Series on Materials Science and Technology. Pergamon, (1994).
- [7] D. A. Skoog, West, D. M., "Análisis Instrumental", (1984).
- [8] W. Wn Wendlandt, "Thermal analysis", Vol. 19, JOHN WILEY & SONS, (1986).
- [9] M. E. Brown, "Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications", Springer. Second Edition, (2001).
- [10] P. J. Haines, "Thermal method of Analysis", London: Blackie, (1995).
- [11] A. R. Boccaccini, Hamann, B., "In Situ high-temperature optical microscopy", *Journal of Materials Science* [34], p.p. 5419 – 5436, (1999).

- [12] A. R. And Trusty Boccaccini, P. A., "In Situ Characterization of the Shrinkage Behavior of Ceramic Powder Compacts during Sintering by Using Heating Microscopy", *Materials Characterization* [41], p.p. 109–121, (1998).
- [13] H. P. Klug, L. E. Alexander, "X-ray diffraction procedure, for polycrystalline and amorphous materials", (1974).
- [14] B. D. Cullity, "Elements of X-ray diffraction", Addison-Wesley Publishing Company, INC., (1978).
- [15] M. Y Goberna Faraldos, C., "Técnicas de análisis y caracterización de materiales", (2002).
- [16] Bruker Axs, http://www.bruker-axs.com/x_ray_diffraction.html
- [17] H. M. Rietveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures", *J. Appl. Cryst.* 2, p.p. 65-71, (1969).
- [18] R. A. Young, "The Rietveld Method", Oxford University Press, (1993).
- [19] G. W. Brindley, "The effect of grain or particle size on X-ray reflection from mixed powders and alloys, considered in relation to the quantitative determination of crystalline substances by X-ray methods", *Phil. Mag.* 36, p.p. 347-369, (1945).
- [20] R. A. Young, "The Rietveld Method", *Oxford University Press.* p.p. 336, (1993).
- [21] A. R. West, "Solid State Chemistry and its Applications", New York, USA, (1984).
- [22] J. A. Rivas, "Microanálisis cuantitativo. Principios básicos y situaciones experimentales", Curso de especialización, (1993).

CAPÍTULO IV
MATERIAS PRIMAS

IV. 1. MATERIAS PRIMAS

En el presente trabajo, se han utilizado como materiales de partida, materias primas sintéticas tanto comerciales de alta pureza como sintetizadas en nuestro laboratorio, que se pueden dividir en dos grandes grupos, desde el punto de vista de la finalidad con que fueron empleadas.

- Materias primas para el establecimiento de las secciones isopletales
- Materias primas para los estudios de hidratación y diseño de matrices

IV. 1. 1. MATERIAS PRIMAS PARA EL ESTABLECIMIENTO DE LAS SECCIONES ISOPLETALES

Las materias primas utilizadas con esta finalidad han de ser de alta pureza, evitando así la presencia de constituyentes ajenos al sistema objeto de estudio y de una gran superficie específica, es decir, muy finas, con objeto de favorecer las reacciones.

IV. 1. 1. A) OXIDOS Y SALES PUROS

✓ Alúmina (α - Al_2O_3 , corindón)-Almatis (anteriormente Alcoa)

Se empleó esta materia prima como fuente de alúmina (Al_2O_3) para la síntesis de los aluminatos cálcicos: monoaluminato cálcico, CaAl_2O_4 y dialuminato cálcico, CaAl_4O_7 así como constituyente de las matrices.

La alúmina de alta pureza (99,6% en peso de alúmina), ha sido la denominada CT-3000- SG de la casa Almatis^[1]. Esta materia prima ha sido calcinada a 1100° C durante 1 hora previamente a su uso. Las características principales se recogen en la tabla IV. 1. En esta tabla se observa, que contiene impurezas de MgO del orden de 0,1%, adicionadas por el fabricante para favorecer la sinterización del polvo e inhibir el crecimiento anormal de grano. También se puede notar, la presencia de impurezas <0,1% en peso de Fe_2O_3 , SiO_2 y Na_2O procedentes de las materias primas utilizadas (bauxitas) en el proceso Bayer para la obtención del hidróxido de aluminio (precursor de alúmina), no eliminadas durante el procesamiento.

Se llevó a cabo la caracterización del polvo de alúmina mediante difracción de Rayos X (Bruker-Siemens, D 5000), identificando los picos característicos de difracción con ayuda del programa informático de análisis EVA^[2], como puede verse en la figura 4. 1.

La superficie específica (S_s) del polvo empleado es de 8 m²/g, su densidad real de 3,9 g/cm³ y su análisis granulométrico presenta una distribución de tamaño de partícula monomodal, con un tamaño medio (d_{50}) de partícula de 0,4 µm (véase la figura 4. 2).

Tabla IV. 1. Análisis químico de la Alúmina CT3000 – SG

Análisis Químico	% en peso
PPC	0,045
SiO₂	0,08
TiO₂	0,005
Al₂O₃	99,6
CaO	0,02
MgO	0,1
Na₂O	0,1
K₂O	0,002
Fe₂O₃	0,04

PPC = Pérdida por calcinación

En la figura 4. 3 se pueden comparar los datos obtenidos en la distribución granulométrica con la micrografía de SEM que se muestra.

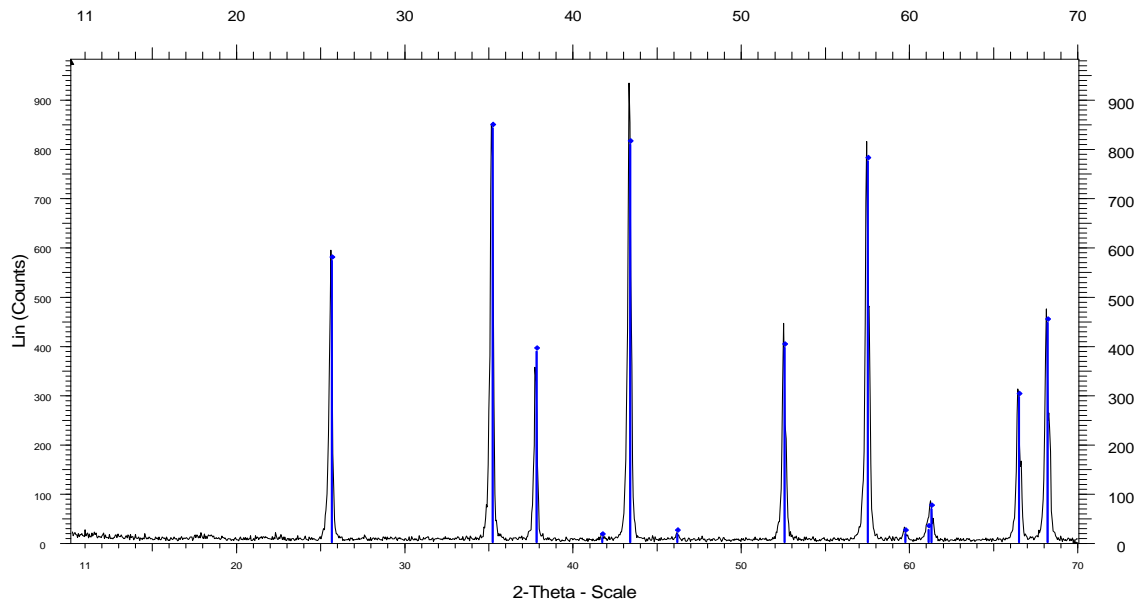


Figura 4. 1. - Difractograma de Rayos X de la alúmina CT3000-SG, mostrando las líneas de difracción características de α - Al_2O_3 , identificadas con la ficha patrón de referencia PDF n° 82-1467.

En la figura 4. 1, se expone el difractograma de rayos X (DRX) de esta materia prima. En él sólo se observan los picos característicos de la fase cristalina α -alúmina. ($d=2,53\text{\AA}$ - $I/I_1=100\%$, $d = 2,07\text{\AA}$ - $I/I_1=98,8\%$, $d=1,59\text{\AA}$ - $I/I_1=93,2\%$, $d=3,43\text{\AA}$ - $I/I_1=63,1\%$, $d=1,37\text{\AA}$ - $I/I_1=46,2\%$, $d=1,73\text{\AA}$ - $I/I_1=43\%$).

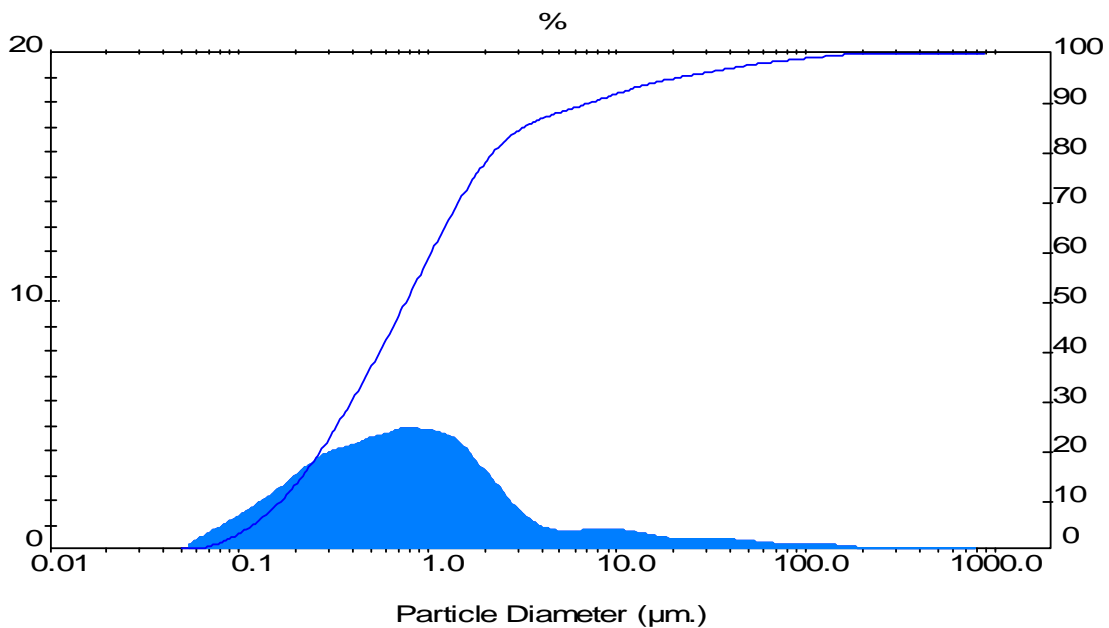


Figura 4. 2. - Distribución granulométrica de la Al_2O_3 CT3000 - SG y curva acumulada.

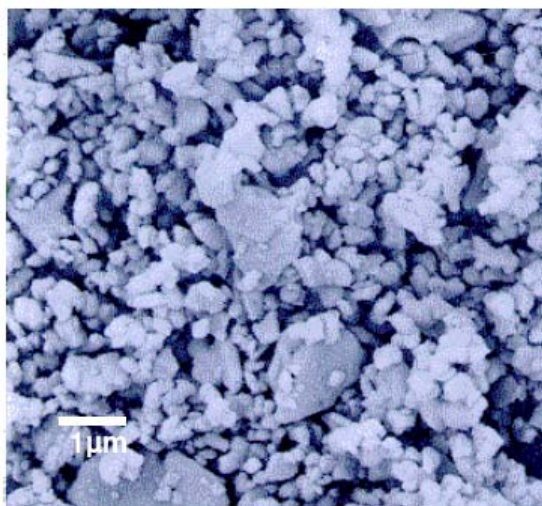


Figura 4. 3. – Micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido mostrando la textura del polvo de la alúmina CT 3000 SG.

✓ **Carbonato Cálcico (CaCO_3 , calcita)-Merck**

Como fuente de óxido de calcio para la síntesis de los aluminatos cálcicos (CaAl_2O_4 y CaAl_4O_7) se empleó carbonato cálcico, de alta pureza, suministrado por la casa Merck^[3].

Se llevó a cabo la caracterización del carbonato mediante difracción de rayos X, identificando los picos de difracción con la ayuda del programa informático de análisis EVA^[2]. En la figura 4. 4, se recoge el difractograma de rayos X del CaCO_3 , en el cual se pueden observar las líneas de difracción características de la fase mineral calcita ($d=3,04\text{Å}$ – $I/I_1=100\%$, $d=1,91\text{Å}$ – $I/I_1=20,7\%$, $d=1,87\text{Å}$ – $I/I_1=20,7\%$, $d=2,49$ – $I/I_1=17,3\%$, $d=2,09$ – $I/I_1=16,9\%$).

La superficie específica (S_s) del polvo de CaCO_3 empleado es de $0,2\text{ m}^2/\text{g}$ (calculada por absorción de N_2 , por el método BET (Monosorb Surface Area Analyser MS-13, Quantachrome Co., USA) su densidad real de $2,69\text{ g/cm}^3$ y su análisis granulométrico presenta una distribución de tamaño de partícula bimodal con dos máximos; uno a $18\text{ }\mu\text{m}$ y otro a $0,3\text{ }\mu\text{m}$, con un tamaño medio de partícula (d_{50}) de $13,8\text{ }\mu\text{m}$, como puede observarse en la figura 4. 5.

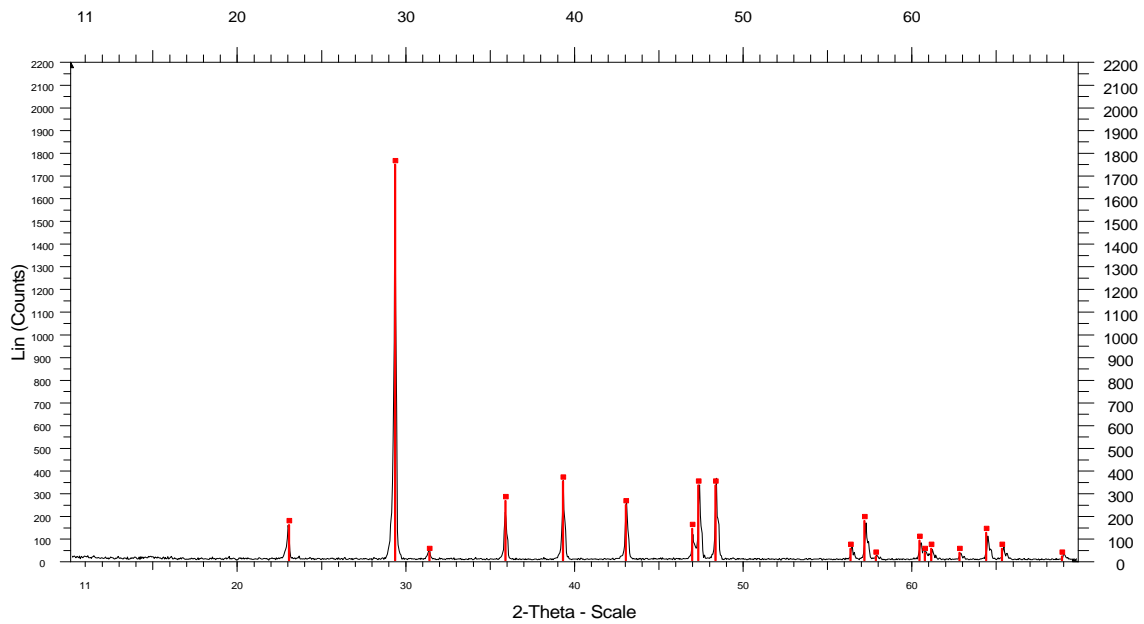


Figura 4. 4. - Difractograma de Rayos X, del CaCO₃, mostrando las líneas de difracción características correspondientes a la fase mineral calcita, identificadas con la ficha de referencia PDF n° 72-1937.

El análisis químico del carbonato cálcico empleado, ha sido proporcionado por el suministrador. Dicho análisis químico expresa una pureza >99.0% en peso (tabla IV. 2).

Tabla IV. 2. Análisis químico del CaCO₃

Análisis Químico	% en peso*
PPC	43,75
SiO ₂	N.D.
Fe ₂ O ₃	0,0007
TiO ₂	N.D.
Al ₂ O ₃	0,009
CaO	55,8
MgO	0,08
Na ₂ O	<0,20
K ₂ O	0,012

PPC = Pérdida por calcinación. N.D. = No detectado.

*El suministrador no proporciona el error de cada medida.

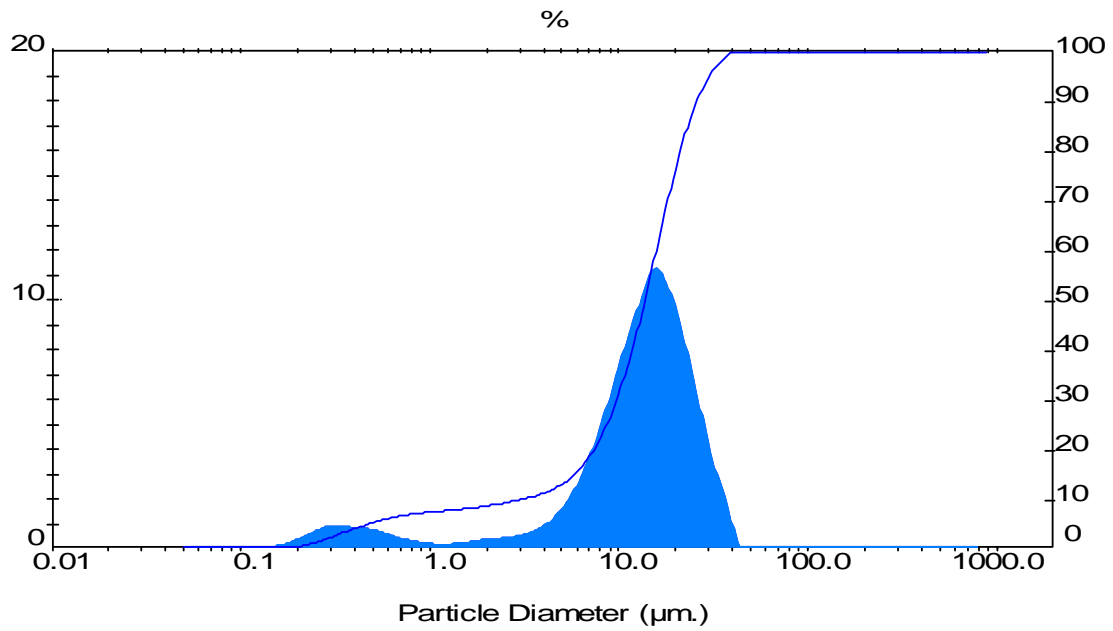


Figura 4. 5. – Distribución granulométrica del CaCO₃ y curva acumulada.

Por último, en la figura 4. 6 podemos comparar los datos obtenidos en la distribución granulométrica con la micrografía de SEM que se muestra.

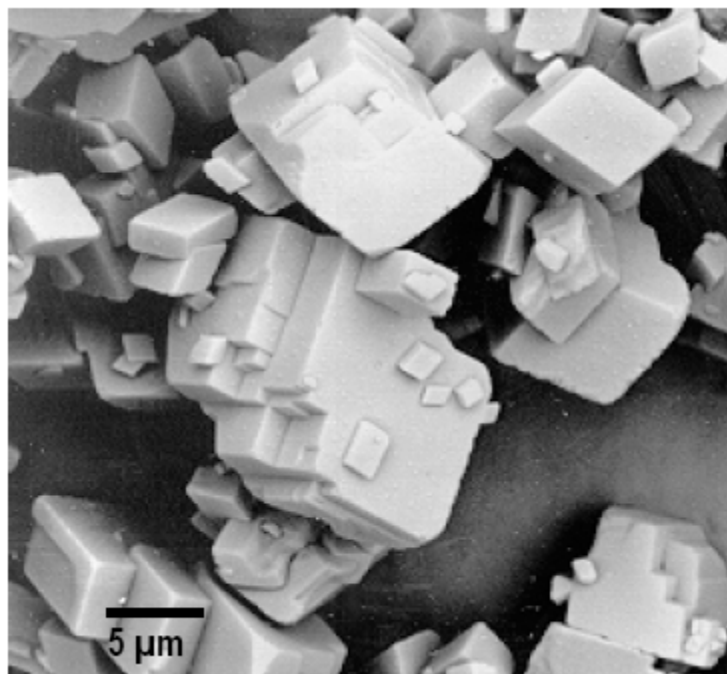


Figura 4. 6. – Micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido del carbonato cálcico utilizado.

✓ **Oxido de magnesio (MgO_R,Periclasa)-Merck**

Se empleó periclasa de alta pureza suministrada por la casa Merck.

El análisis químico del MgO empleado, ha sido proporcionado por el suministrador. Dicho análisis químico expresa una pureza >97.0% en peso (tabla IV. 3).

La superficie específica (S_S) del polvo de MgO empleado es de 8,2 m²/g, su densidad real de 3,4 g/cm³ y su análisis granulométrico presenta una distribución de tamaño de partículas monomodal con un tamaño medio (D₅₀) de partícula de 10,4 μm (figura 4. 7).

Se llevó a cabo la caracterización del óxido de magnesio mediante difracción de rayos X, identificando los picos de difracción característicos con la ayuda del programa informático de análisis EVA⁽²⁾. El difractograma de rayos X del polvo de MgO (véase la figura 4. 8), concuerda con la ficha de referencia PDF-45-0946, confirmando que se trata de MgO cristalino (periclasa).

Tabla IV. 3. Análisis químico del MgO_R

Análisis Químico	% en peso
PPC	3
SiO₂	0,040 ± 0,043
CO₂	2,27
Cl	0,009 ± 0,003
Al₂O₃	N.D.
CaO	0,015 ± 0,002
MgO	97,5 ± 0,2
Na₂O	0,25 ± 0,02
SO₃	0,008 ± 0,002

PPC = Pérdida por calcinación. N.D. = No detectado.

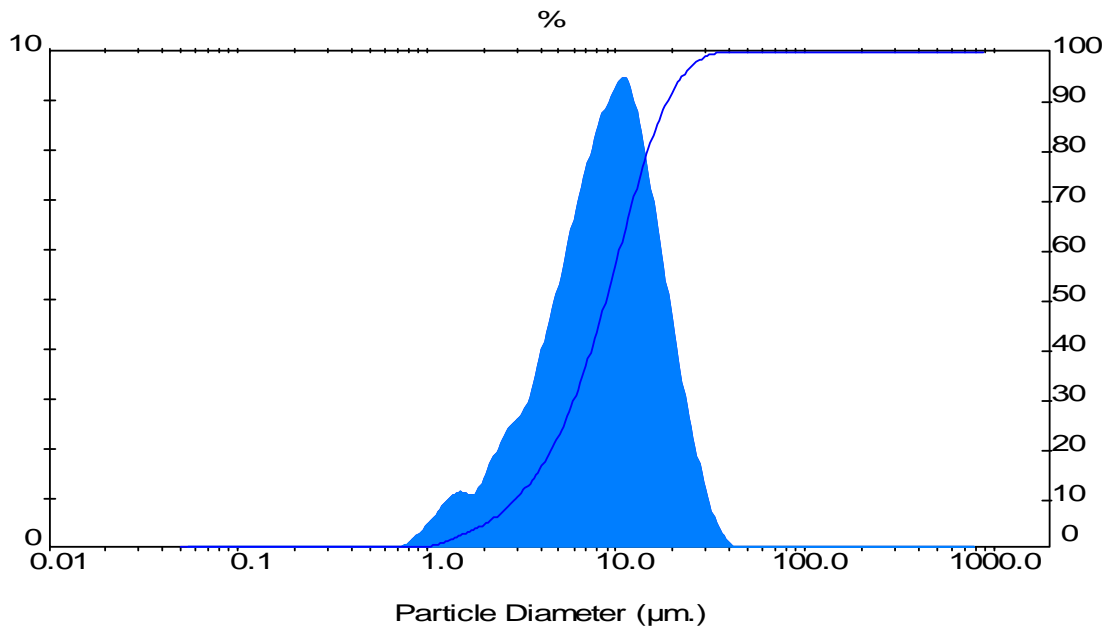


Figura 4. 7. –Representación de la distribución granulométrica de la magnesia reactiva (MgO_R) y de la curva acumulada.

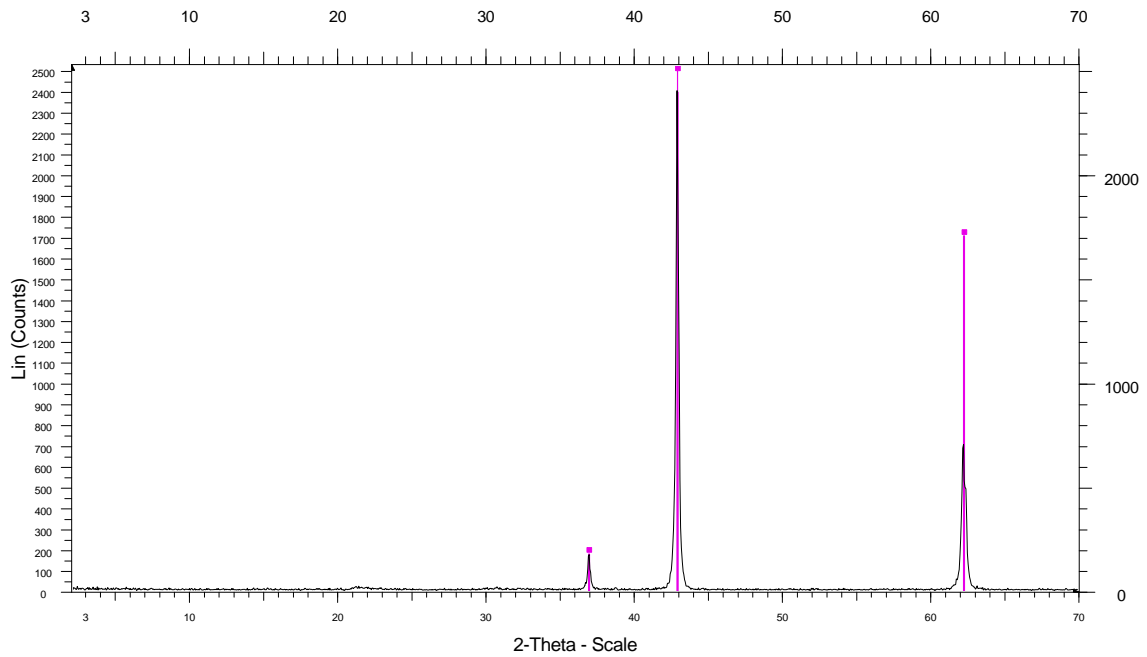


Figura 4. 8- Difractograma de rayos X del MgO empleado, que concuerda con la ficha patrón de referencia PDF n° 45-0946 (periclasa).

Por último, en la figura 4. 9 se muestra una micrografía de microscopia electrónica de barrido, del polvo inicial de magnesia reactiva, de esta forma se confirman los datos obtenidos de distribución granulométrica.

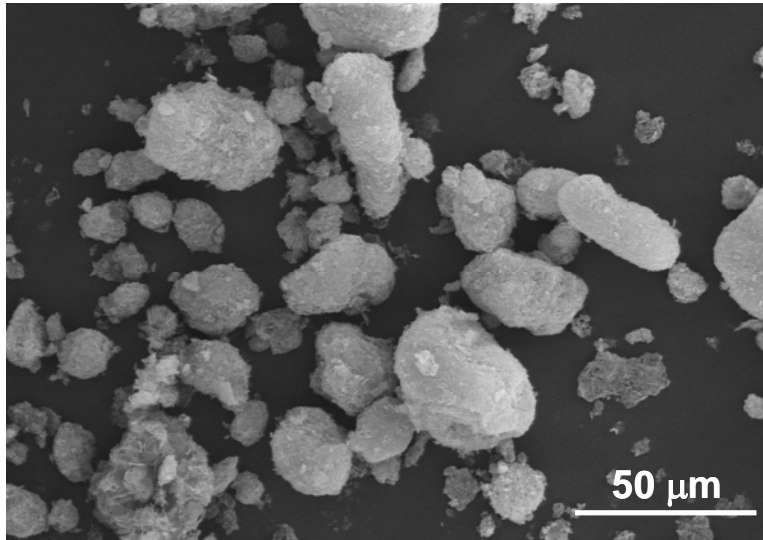


Figura 4. 9. - Micrografía de SEM de la magnesia reactiva (MgO_R).

IV. 1. 1. B) COMPUESTOS DE SINTESIS PUROS

✓ **Monoaluminato Cálcico (CaAl₂O₄) y Dialuminato Cálcico (CaAl₄O₇)**

Para poder diseñar las secciones isopletales MgO – CaAl₂O₄ y MgO – CaAl₄O₇ necesarias para aclarar las diferencias existentes en la bibliografía respecto a las compatibilidades en estado sólido de ambos aluminatos cálcicos con la magnesia, se tuvo que sintetizar, lo más puras posibles, estas materias primas de partida.

Se partió de α -alúmina (Almatis) y carbonato cálcico (Merck) en las proporciones estequiométricas requeridas. Se trataron térmicamente a las temperaturas de 1380°C para obtener el CaAl₂O₄ y 1550° C para obtener el CaAl₄O₇.

En el Capítulo V se expone detalladamente la síntesis de ambos compuestos y su caracterización completa.

IV. 1. 2. MATERIAS PRIMAS PARA LOS ESTUDIOS DE HIDRATACIÓN Y DISEÑO DE MATRICES

Para poder realizar los estudios de hidratación de la magnesia junto con el cemento y posteriormente diseñar y estudiar las matrices de los hormigones básicos de magnesia espinela, se ha utilizado una magnesia reactiva, explicada en el apartado IV. 1. 1. A), una magnesia de grado refractario y dos tipos de cementos de aluminatos cálcicos denominados CA14M (Almatis) y CA25R (Almatis).

✓ Oxido de magnesio (MgO-Periclasa)

Se empleó una magnesia calcinada a muerte (MgO_C) obtenida de agua de mar procedente del Mar Muerto, de una empresa Israelí denominada Dead Sea Periclase Ltd (DSP), que se encuentra ubicada en Mishor Rotern (Israel)).

Para caracterizar este compuesto se realizó un análisis químico (tabla IV. 4) y un estudio por difracción de rayos X (figura 4. 10), identificando los picos de difracción característicos. El difractograma de rayos X del polvo de MgO, concuerda con la ficha patrón de referencia PDF-45-0946, confirmando que se trata de MgO cristalino (periclasa). La superficie específica (S_s) del polvo de MgO empleado es de $1,16 \text{ m}^2/\text{g}$, su densidad real de $3,4 \text{ g/cm}^3$ y su análisis granulométrico presenta una distribución de tamaño de partículas bimodal con un tamaño medio (d_{50}) de partícula de $11,3 \mu\text{m}$ (figura 4. 11).

Tabla IV. 4. Análisis químico de la MgO calcinada

Análisis Químico	(%) en peso
Al_2O_3	$0,20 \pm 0,02$
CaO	$0,92 \pm 0,03$
Fe_2O_3	$0,22 \pm 0,02$
MgO	$97,1 \pm 0,2$
SiO_2	$0,92 \pm 0,02$
PPC	0.68

Por último, en la figura 4. 12 se pueden comparar los datos obtenidos en la distribución granulométrica con la micrografía de SEM que se muestra.

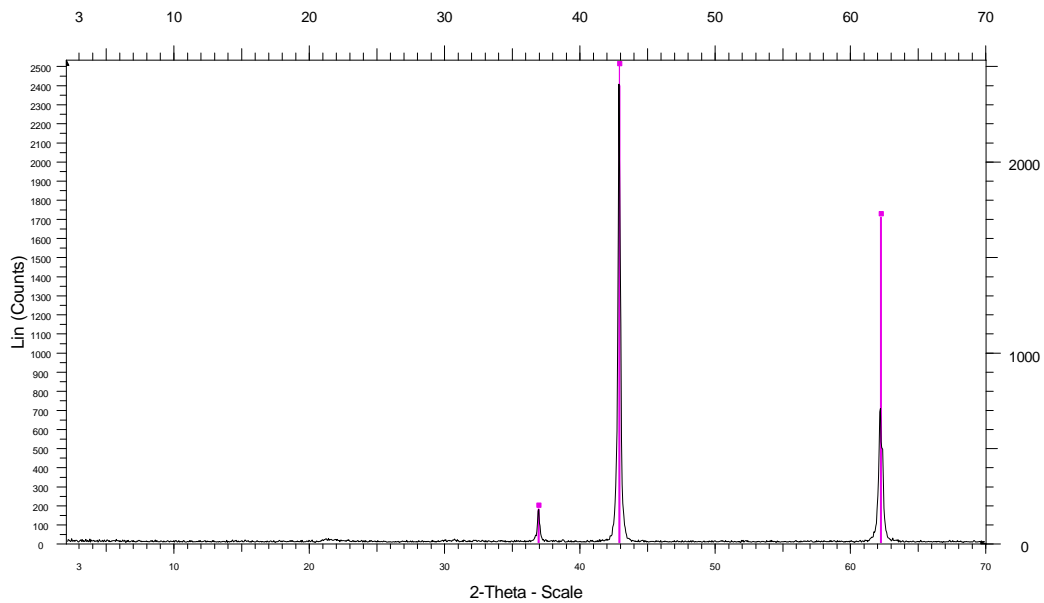


Figura 4. 10 - Difractograma de rayos X de la MgO calcinada, utilizando la ficha patrón de referencia PDF n° 45-0946.

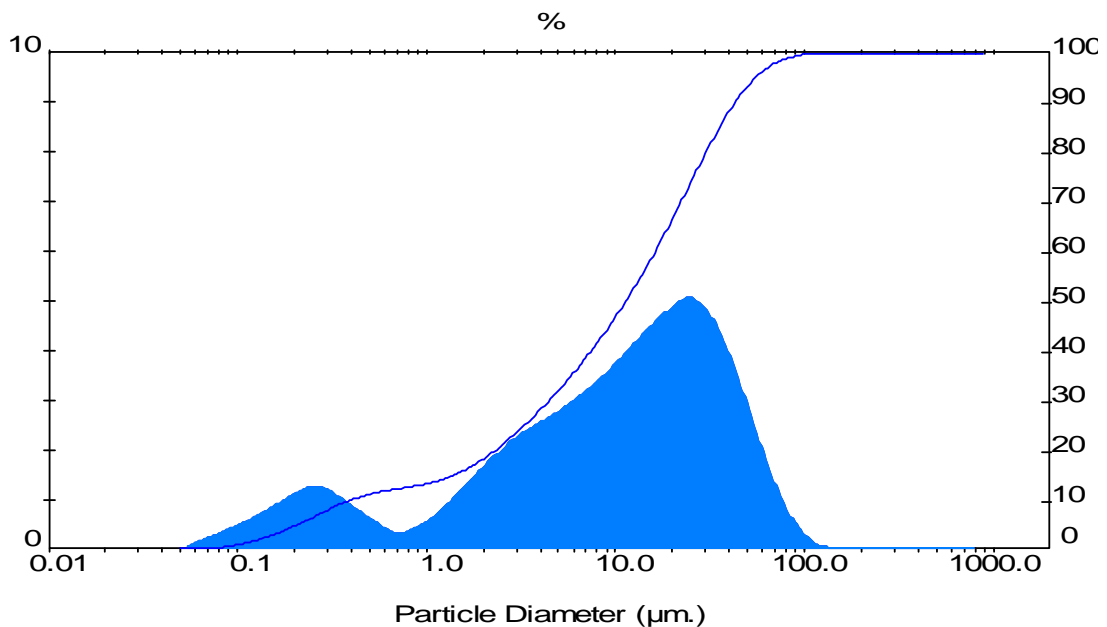


Figura 4. 11. – Representación de la distribución granulométrica de la magnesia calcinada y la curva acumulada.

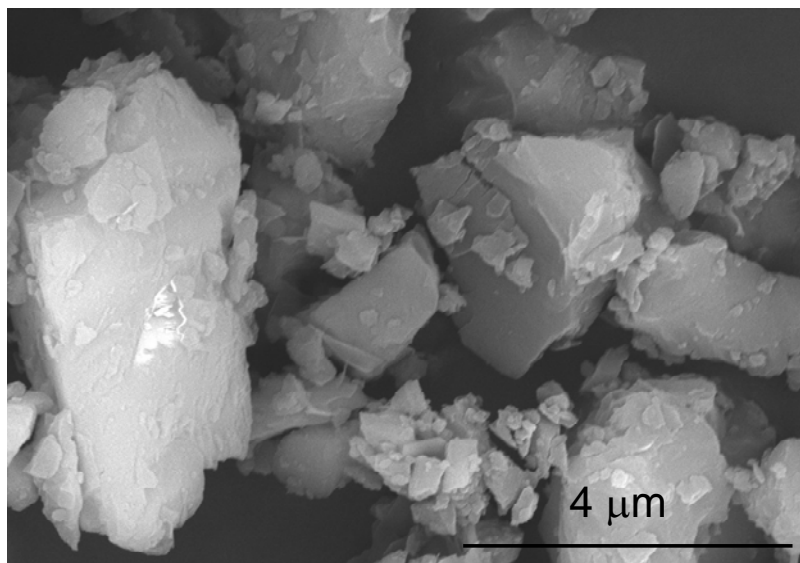


Figura 4. 12 - Micrografía de SEM de la magnesia calcinada (MgO_C).

✓ **Cementos de aluminatos cálcicos, CA14M y CA25R -Almatis**

Se han utilizado dos cementos de aluminatos cálcicos cuya diferencia fundamental es su composición. El CA14M tiene entre un 70 y un 72% de alúmina y el CA25R tiene entre un 78y un 81%.

Los análisis químicos de ambos cementos empleados se muestran en la tabla IV. 5.

La superficie específica (S_s) del polvo de CA14M empleado es de $1,55 \text{ m}^2/\text{g}$, su densidad real de $2,97 \text{ g}/\text{cm}^3$ y su análisis granulométrico presenta una distribución de tamaño de partículas bimodal con un tamaño medio (d_{50}) de partícula de $11,6 \text{ }\mu\text{m}$.

Y el CA25R, presenta una superficie específica (S_s) de $6,2 \text{ m}^2/\text{g}$, una densidad real de $3,25 \text{ g}/\text{cm}^3$ y un análisis granulométrico cuya distribución de tamaño de partícula es bimodal, con un tamaño medio (d_{50}) de partícula de $4,60 \text{ }\mu\text{m}$.

Se llevó a cabo la caracterización de los cementos mediante difracción de rayos X, identificando los picos característicos de difracción de las distintas fases presentes. El cemento CA14M consiste en una mezcla de CaAl_2O_4 , CaAl_4O_7 y trazas de Al_2O_3 , tal y como se puede ver en el difractograma de Rayos X del polvo (véase la figura 4. 13) que concuerda con las fichas patrones de referencia: CaAl_2O_4 (70-0134), CaAl_4O_7 (76-0706)

y Al_2O_3 (75-0783). El cemento CA25R consiste en una mezcla de CaAl_2O_4 , CaAl_4O_7 , Al_2O_3 y $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, como se observa en el difractograma de la figura 4. 14 que concuerda con las fichas patrones de referencia: CaAl_2O_4 (70-0134), CaAl_4O_7 (76-0706), Al_2O_3 (74-1081) y $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (09-0413).

Tabla IV. 5. Análisis químico de los cementos CA14M y el CA25R

Análisis Químico	CA14M (% peso)	CA25R (% peso)
CaO	27,3	18,6
Al₂O₃	71,7	79,9
Fe₂O₃	0,14	0,082
Na₂O	0,27	0,48
SiO₂	0,22	0,22
MgO	0,098	-
K₂O	0,029	0,023
TiO₂	0,025	0,021
SO₃	-	0,18
PPC	0,26	0,72

Para cuantificar las fases presentes en ambos cementos de aluminatos cálcicos se ha utilizado la metodología Rietveld^[4,5]. Para ello se ha realizado un barrido en condiciones especiales de Rayos X de manera que, se registren con la mayor exactitud los diferentes picos de cada fase (véase Capítulo III) y mediante la ayuda del conjunto de programas GSAS se realizó el análisis de los resultados. Los resultados del mismo, para el cemento CA14M, se muestran en la tabla IV. 6:

Tabla IV. 6. Resultados obtenidos para el cálculo cuantitativo del cemento CA14M.

Fases	% (en peso)	σ^*	Índices de calidad del análisis	
			Rwp (%)	R _F (%)
CaAl ₂ O ₄	~50	~0,1	~8	~3
CaAl ₄ O ₇	~43	~0,2		~3
Al ₂ O ₃	~7	~0,2		~2

* Error del ajuste mediante la Metodología Rietveld

Como era de esperar las fases predominantes son el CaAl₂O₄ y el CaAl₄O₇, junto con una pequeña cantidad de alúmina. El dato Rwp, que se muestra en la tabla IV. 6, hace referencia al índice de calidad del ajuste global del difractograma, y vemos como, al encontrarse por debajo de un 10%, nos indica que se ha realizado un buen ajuste. Y, los R_F, índices de calidad de cada una de las fases, tienen los tres un valores de ~2 a ~3, bastante bajos, y por tanto, indican, un ajuste bastante bien hecho.

En la figura 4. 13 se muestra el difractograma de RX del cemento CA14M tras el análisis. En el se puede ver, el difractograma calculado (por el programa GSAS) marcado con una línea roja, el difractograma experimental marcado mediante cruces, y la diferencia de ambos, que nos da idea nuevamente de la bondad del ajuste, que viene determinado por la línea azul.

Igualmente se realizó el cálculo cuantitativo para el otro cemento, el CA25R. En la tabla IV. 7 se muestran los resultados obtenidos: las cantidades de cada una de las fases (en % en peso), el error cometido por el ajuste (σ) así como el índice de bondad del ajuste global del difractograma y los índices de calidad de cada fase. En este caso el cemento consta de cuatro fases, CaAl₂O₄ y Al₂O₃ como fases predominantes y CaAl₄O₇, y Ca₁₂Al₁₄O₃₃ como fases minoritarias.

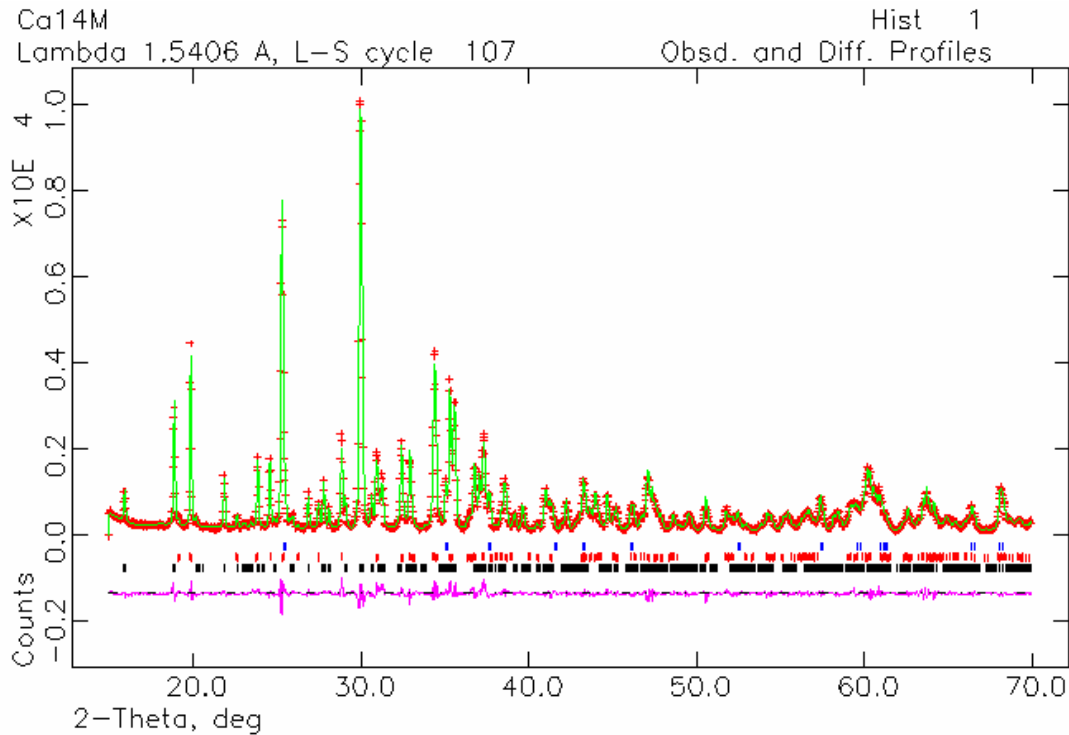


Figura 4. 13. - Ajuste, mediante la metodología Rietveld, del RX realizado a la muestra del cemento CA14M. En la figura se puede ver el difractograma observado (cruces rojas), el difractograma calculado (línea verde) y la diferencia de ambos viene dada por la línea de la parte inferior (color rosa). Las pequeñas marcas verticales de colores corresponden a los índices de Miller de cada fase, siendo de abajo a arriba: CaAl_2O_4 las marcas negras, CaAl_4O_7 las marcas rojas y Al_2O_3 las azules.

Tabla IV. 7. Resultados obtenidos para el cálculo cuantitativo del cemento CA25R.

Fases	% (en peso)	σ^*	Índices de calidad del análisis	
			Rwp (%)	R_F (%)
CaAl_2O_4	~41	~0,14	~8	~5
CaAl_4O_7	~8	~0,21		~5
Al_2O_3	~46	~0,15		~3
$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	~5	~0,08		~11

* Error del ajuste mediante la Metodología Rietveld

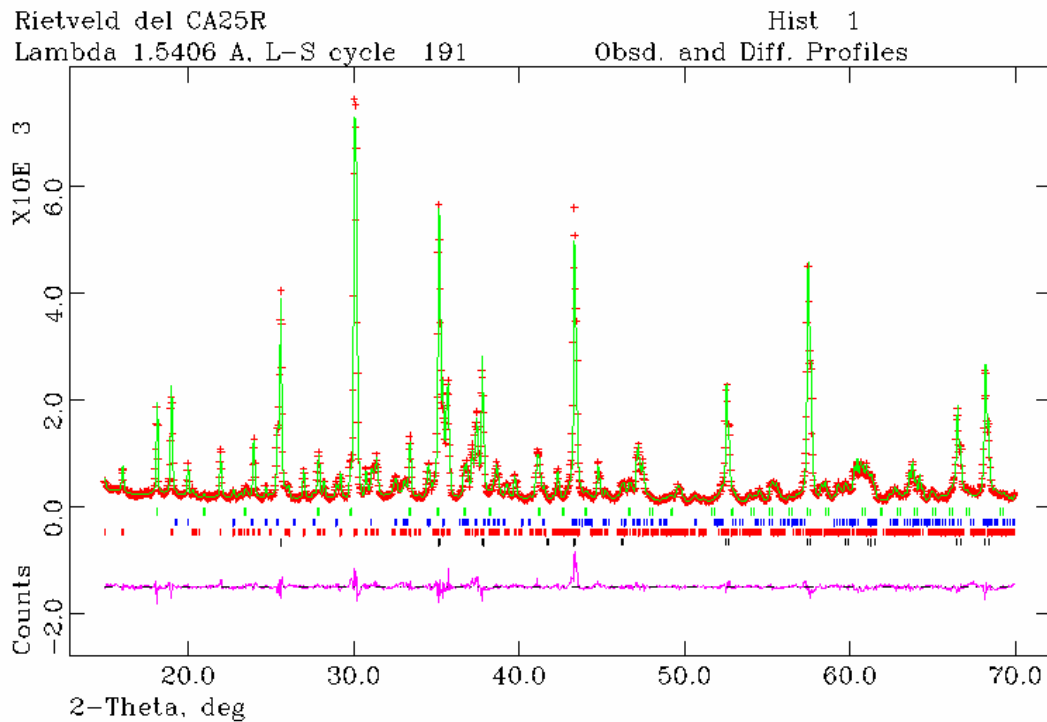


Figura 4. 14. - Ajuste, mediante la metodología Rietveld, del RX realizado a la muestra del cemento CA25R empleando. Las pequeñas marcas verticales de colores corresponden a los índices de Miller de cada fase, siendo de abajo a arriba: Al_2O_3 las marcas negras, CaAl_2O_4 las marcas rojas, CaAl_4O_7 las marcas azules y $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ las verdes.

En la figura 4. 14 se muestra el difractograma de RX del cemento CA25R del ~80% de Al_2O_3 , tras el ajuste. En el se puede ver, el difractograma observado, marcado con cruces rojas, el difractograma calculado representado por la línea verde y la diferencia de ambos, que nos da idea nuevamente de la bondad del ajuste, que viene determinado por la línea rosa, de la parte inferior de la figura.

En la tabla IV. 7 se observan las cantidades de cada una de la fases que componen el cemento CA25R así como el índice global de calidad del ajuste, que es de un 8% y los índices de calidad individuales, que son todos inferiores o iguales a 5%, excepto el del $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, que es de un 11% por ser una fase minoritaria, y el error que se comete en su ajuste es mayor.

REFERENCIAS

- [1] Alcoa, Pittsburg, Pa, USA.
- [2] XRD Evaluation Program, EVA application 6.0, Bruker AXS, Diffrac plus, Release 2000, http://www.bruker-axs.com/x_ray_diffraction.html
- [3] E. Merck, D-6100 Darmstadt, Alemania.
- [4] R. A. Young, "The Rietveld Method", Oxford University Press, (1993).
- [5] H. M. Rietveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures", *J. Appl. Cryst.* 2, p.p. 65-71, (1969).

CAPÍTULO V

SINTESIS DE MONOALUMINATO CÁLCICO, CaAl_2O_4 , Y DIALUMINATO CÁLCICO, CaAl_4O_7

En el presente capítulo se hace una breve introducción sobre las fases de monoaluminato de calcio, CaAl_2O_4 y de dialuminato de calcio, CaAl_4O_7 , ambos componentes principales de los cementos refractarios o cementos de aluminatos cálcicos. Así mismo, se describe la síntesis de ambos aluminatos cálcicos, que ha sido necesaria para poder realizar el estudio de las secciones isopletales magnesia – monoaluminato de calcio ($\text{MgO} - \text{CaAl}_2\text{O}_4$) y magnesia – dialuminato de calcio ($\text{MgO} - \text{CaAl}_4\text{O}_7$) que se detalla en el Capítulo V.

V. 1.- INTRODUCCION

Los aluminatos de calcio presentes en los cementos refractarios, de elevado contenido en alúmina, son responsables del comportamiento de estos materiales durante el proceso de hidratación y fraguado. Estos cementos refractarios se emplean en la formulación de hormigones refractarios donde actúan como aglomerantes hidráulicos a bajas temperaturas. Su fabricación se realiza mediante sinterización en un horno rotatorio similar al utilizado en la industria del cemento Pórtland o de obra civil, o en un horno de electrodos (por electrofusión) utilizando como materias primas alúmina calcinada, obtenida mediante el Proceso Bayer, y caliza de elevada pureza. De esta manera, se obtienen cementos refractarios (de color blanco) de elevada pureza, cuyas fases minerales principales son monoaluminato cálcico (CaAl_2O_4 , CA, 65-70% en peso) y dialuminato cálcico (CaAl_4O_7 , CA_2 , 25-30% en peso) y a los cuales se les adiciona, en algunos casos, alúmina (~10% en peso) para aumentar su refractariedad y alcanzar altos contenidos en óxido de aluminio (70-80%).

Tradicionalmente los aluminatos de calcio puros: $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (C_3A), $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (C_{12}A_7), CaAl_2O_4 (CA), CaAl_4O_7 (CA_2) y $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ (CA_6), se producen por reacción en estado sólido de mezclas estequiométricas de cal y alúmina^[1-4].

V.2-ESTRUCTURA CRISTALINA DEL MONOALUMINATO CÁLCICO, CaAl_2O_4 Y DEL DIALUMINATO CÁLCICO, CaAl_4O_7

V. 2. A) Monoaluminato cálcico ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{CaAl}_2\text{O}_4 = \text{CA}$)

El monoaluminato cálcico es un compuesto binario estable en el sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ ^[5] hasta $\sim 1600^\circ\text{C}$ ^[6,7], temperatura a la cual funde congruentemente (ver figura 5. 4) dando un líquido. Su composición estequiométrica es 64,5% de Al_2O_3 y 35,5% de CaO en peso, con un peso molecular de 158,04 g/mol y una densidad de 2,98 g/cm³. Este compuesto cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial $P 2_1/N$ ^[8,9] con parámetros de red $\mathbf{a} = 8,700 \text{ \AA}$, $\mathbf{b} = 8.092 \text{ \AA}$, $\mathbf{c} = 15,191 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 90,17$, $\mathbf{V} = 1069,45 \text{ \AA}^3$ y $\mathbf{Z} = 12$. La estructura cristalina de este compuesto se muestra en la figura 5. 1.

La celdilla unidad del CaAl_2O_4 está formada por 24 átomos de aluminio, 12 átomos de calcio y 48 átomos de oxígeno. En la figura 5. 1, se puede observar, que en la celdilla unidad de este compuesto, los átomos de aluminio están coordinados con cuatro átomos de oxígeno, formando tetraedros de coordinación, AlO_4 , que comparten vértices distribuidos en una red tridimensional semejante a la estructura de la β -tridimita. Existen tres tipos de calcios en la estructura: el calcio de tipo Ca(III), ocupa exclusivamente los huecos existentes entre las secuencias ABABAB (empaquetamiento hexagonal compacto de capas de átomos)^[10] formados por los tetraedros de aluminio y está coordinado con 9 oxígenos formando un antiprisma trigonal (tipo de disposición que corresponde a una coordinación 6 y a una hibridación p^3d^3)^[11], mientras que los calcios de tipo (I) y (II) están en coordinación 6, formando octaedros irregulares distorsionados, debido al elevado radio iónico de este catión^[8,9] (véase también la figura 5. 2).

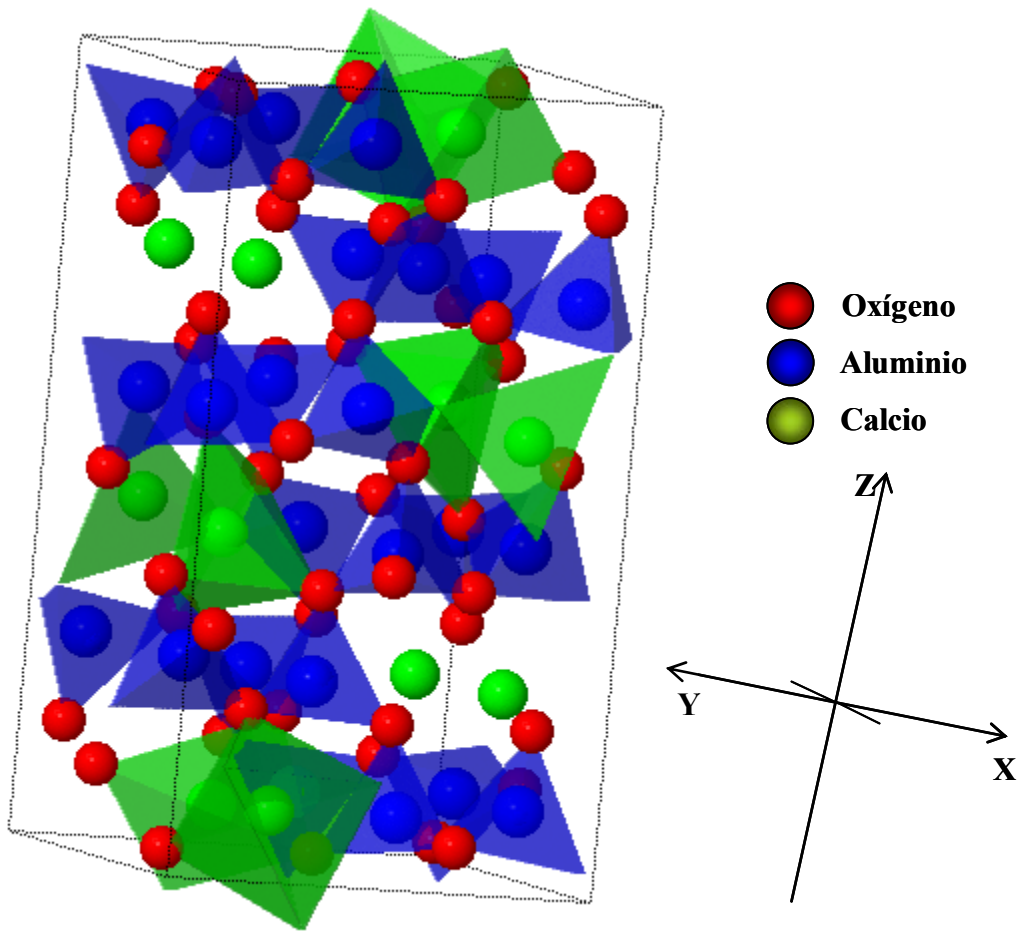


Figura 5. 1. -Representación tridimensional de la estructura cristalina del monoaluminato cálcico, CaAl_2O_4 .

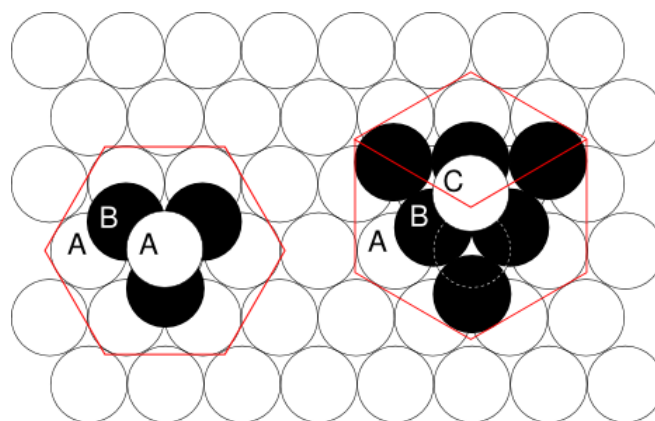


Figura 5. 2.- Empaquetamientos compactos de esferas que, basándose en su simetría, se denominan: empaquetamiento hexagonal compacto (HC) a la izquierda de la figura y el empaquetamiento cúbico centrado en caras (CCC) a la derecha de la misma^[10].

V. 2. B) Dialuminato cálcico ($\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{CaAl}_4\text{O}_7 = \text{CA}_2$)

El dialuminato cálcico es un compuesto binario estable en el sistema $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ^[5] hasta $\sim 1777^\circ\text{C}$ ^[12], temperatura a la cual funde congruentemente dando un líquido (ver figura 5. 4). Su composición estequiométrica es 78,4 % de Al_2O_3 y 21,6% de CaO en peso. Posee un peso molecular de 260,002 g/mol y una densidad de 2,86-2,91 g/cc³^[13]. Cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial C2/c (15), cuyos parámetros de red son: $a = 12,8398 \text{ \AA}$, $b = 8,8624 \text{ \AA}$ y $c = 5,4311 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 106,83^\circ$, $V = 591,54 \text{ g/cc}^3$ y $Z = 2$ ^[14].

En la figura 5. 3 podemos observar la estructura cristalográfica de este compuesto. En la celdilla unidad se observa como los átomos de aluminio están tetraédricamente coordinados por oxígenos, con un oxígeno en el vértice común de tres tetraedros. Los átomos de calcio están coordinados muy irregularmente formando cinco enlaces $\text{Ca} - \text{O}$ a $\sim 2,6 \text{ \AA}$ y cuatro más a $\sim 3.5 \text{ \AA}$ ^[9].

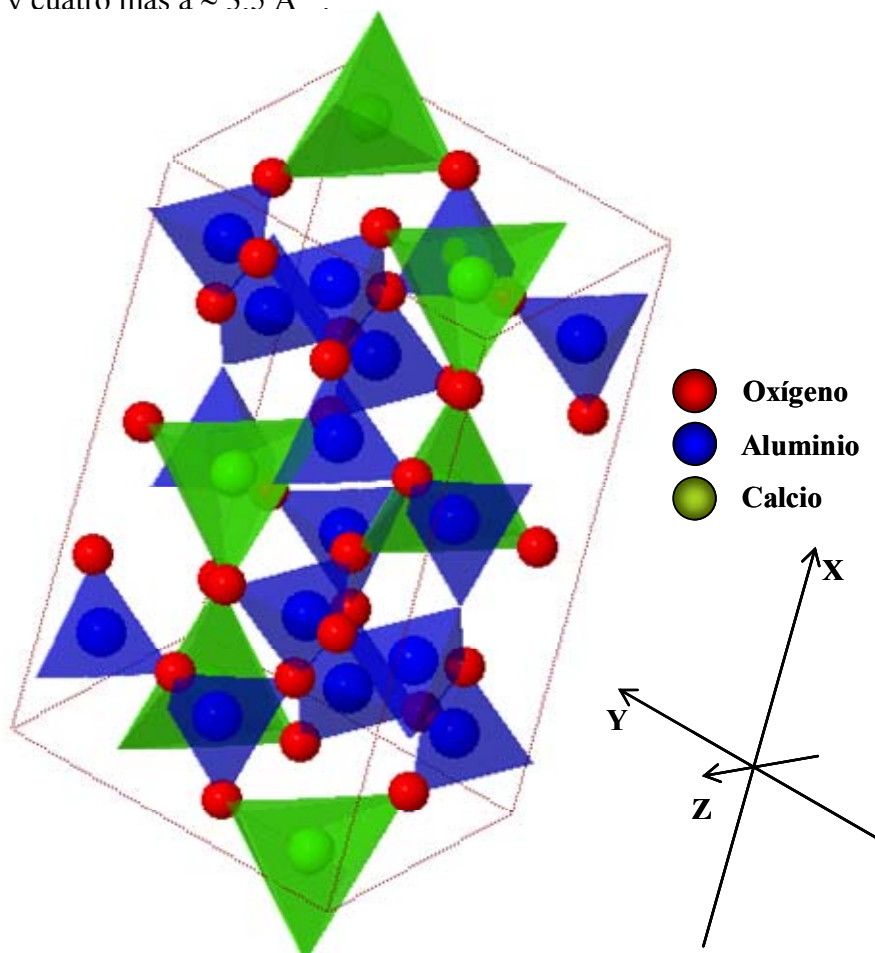


Figura 5. 3. Representación tridimensional de la estructura cristalina del dialuminato cálcico, CaAl_4O_7 .

V. 3. - SÍNTESIS DE MONOALUMINATO CÁLCICO, CaAl_2O_4 Y DIALUMINATO CÁLCICO, CaAl_4O_7

Los métodos de síntesis, para la obtención de CaAl_2O_4 y CaAl_4O_7 en forma de polvo, pueden ser clasificados en:

A) Métodos convencionales:

- Método de fusión más molienda
- Método de síntesis por reacción en estado sólido (método utilizado)^[15-18]

B) Métodos no convencionales^[19]:

- Método químico^[20]
- Proceso sol-gel^[21]
- Polimerización de soluciones orgánicas “Método Pechini”^[22,23]
- Síntesis por combustión con urea^[24]
- Síntesis mecanoquímica^[20,23,25-30]

La síntesis de materiales por reacción en estado sólido es ampliamente utilizada en la química inorgánica para la obtención de óxidos cerámicos de diversas composiciones, utilizados en varios campos de la ciencia y la tecnología de los materiales cerámicos. Este método consiste en la mezcla de materias primas como óxidos inorgánicos, carbonatos, etc., en proporciones estequiométricas, los cuales son sometidos a prolongados tiempos de molienda (por vía seca o húmeda), con la finalidad de obtenerse polvos finamente divididos, de pequeño tamaño de partícula y elevada superficie específica, los cuales se conforman por prensado (isostático o uniaxial) para posteriormente ser sometidos a tratamientos térmicos a elevadas temperaturas.

Una de las limitaciones que presenta el método síntesis por reacción en estado sólido es la formación de fases transitorias (metaestables). A pesar de ello, la obtención de aluminatos cálcicos por reacción en estado sólido, utilizando mezclas estequiométricas de carbonato cálcico (CaCO_3) y α -alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) como materias primas, es empleada por numerosos autores^[12,15-17,31-35].

V. 3. 1. - MATERIAS PRIMAS Y COMPOSICIONES

Se han sintetizado ambos aluminatos, CaAl_2O_4 y CaAl_4O_7 , siguiendo el mismo procedimiento de reacción en estado sólido.

Las materias primas de partida en esta síntesis han sido carbonato cálcico de la empresa Merck (CaCO_3) y alúmina, CT-3000-SG, de Alcoa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), descritas en el capítulo IV, de materias primas. En la tabla V.1 se recapitulan algunas de sus características.

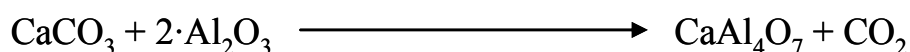
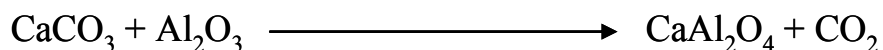
Tabla V. 1.

MATERIAS PRIMAS	Al_2O_3	CaCO_3
Tamaño medio de partícula (μm)	0,4	13,8
Superficie específica (m^2/g)	8	0,2
Relación $\varnothing \text{Al}_2\text{O}_3/\varnothing \text{CaCO}_3$	0,03	

En primer lugar se realizaron los cálculos necesarios para mezclar las cantidades estequiométricas de alúmina y carbonato cálcico, apropiadas en cada caso. Estas cantidades son:

- 50,5% de Al_2O_3 y 49,5% de CaCO_3 (en peso) para el CaAl_2O_4
- 67,1% de Al_2O_3 y 32,9% de CaCO_3 (en peso) para el CaAl_4O_7

Si observamos la figura 5. 4, vemos que las reacciones, que tienen lugar en estado sólido, según la estequiometría, son:



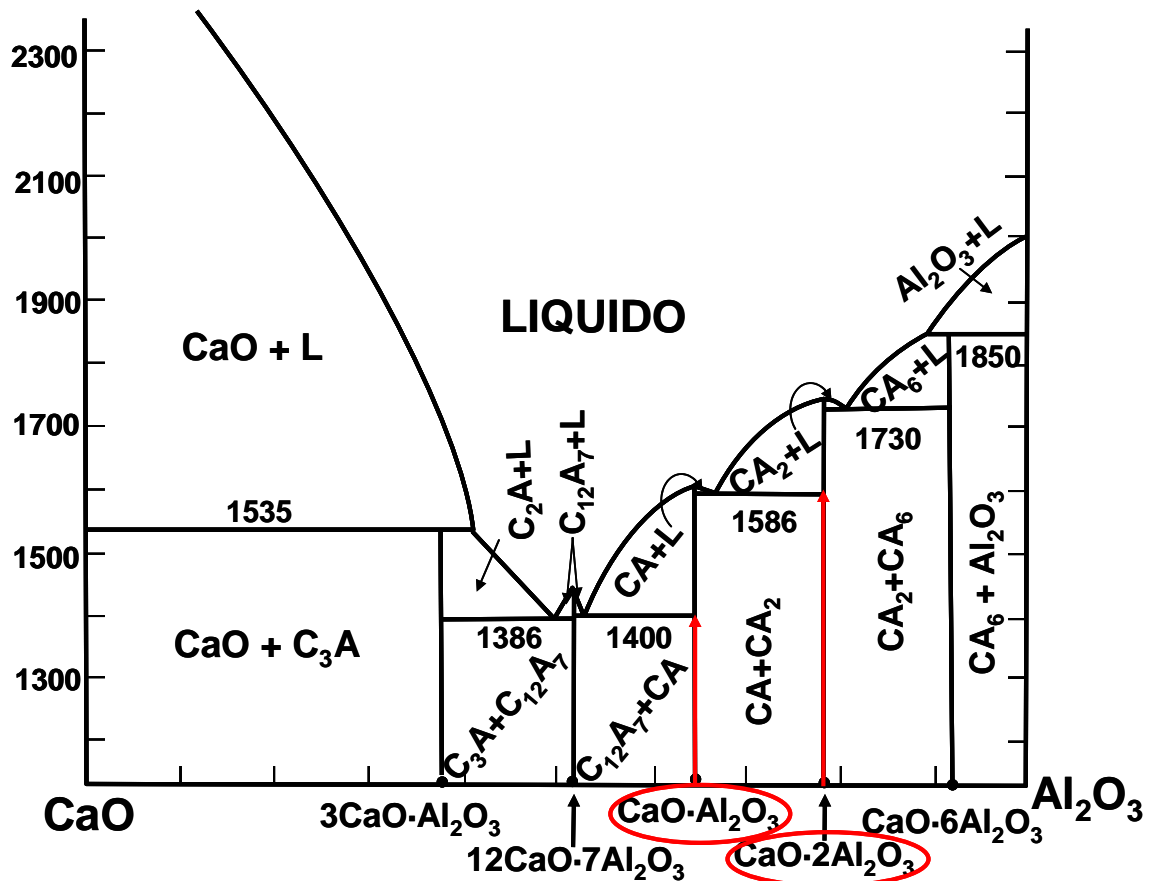


Figura 5. 4. Diagrama de equilibrio de fases binario $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ ^[5], donde localizamos las composiciones de los aluminatos cálcicos: CaAl_2O_4 ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{CA}$) y CaAl_4O_7 ($\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{CA}_2$).

V.3. 2. - PROCESAMIENTO: MEZCLADO, HOMOGENIZACIÓN Y COMPACTACIÓN DE LOS POLVOS

Para facilitar las reacciones de síntesis, se ha utilizado la molienda reactiva de atrición. Para ello y con objeto de homogeneizar las mezclas de polvos y moler simultáneamente, se han preparado suspensiones en alcohol isopropílico, al 50% en peso de sólidos, que se introducen en un molino de atrición con un tercio de su volumen ocupado por bolas de 3 mm de diámetro de ZrO_2 , estabilizadas con Y_2O_3 (Tosoh Y TZ Grinding Media, Japón), durante 6 horas hasta conseguir un tamaño medio final de partícula, medido por difracción láser (Malvern Instrument Ltd., U.K), de 2-3 μm .

Tras este proceso de molienda las mezclas han sido secadas y calcinadas a 950°C durante 2 horas, en una bandeja de alúmina, para eliminar el CO₂ procedente del CaCO₃ y así facilitar las reacciones. Al finalizar el proceso de calcinación, los polvos presentan un elevado grado de compactación por lo que ha sido necesario desaglomerarlos utilizando un molino de anillas de carburo de tungsteno.

A continuación, las mezclas se han tamizado por 100 µm y se han embutido en moldes elásticos de ~24 mm de diámetro, cerrados con hilo resistente por ambos extremos y han sido prensados isostáticamente en frío a 200 MPa, obteniéndose, una vez sacadas de los moldes, barras compactas de ~100 mm de longitud y ~10 mm de diámetro.

Las temperaturas de reacción se han seleccionado teniendo presente la información proporcionada por el diagrama de equilibrio de fases CaO – Al₂O₃ evaluado por Nurse *et al.*^[5] (Figura 5. 4). Las temperaturas seleccionadas han sido 1380°C para el CaAl₂O₄ y 1550°C para el CaAl₄O₇. Para asegurar una reacción completa, los tratamientos térmicos se han repetido hasta obtener difractogramas de rayos X, que muestran la presencia de CaAl₂O₄ y CaAl₄O₇, lo más puros posibles (figura 5. 17 y figura 5. 18). Así pues, durante el proceso de síntesis, los materiales obtenidos tuvieron que ser molidos, en un paso intermedio, en el molino de anillas de carburo de tungsteno (antes citado), nuevamente prensados isostáticamente y tratados, por segunda vez, a las temperaturas seleccionadas. Los tiempos de reacción a dichas temperaturas han sido de 6 horas más 6 horas (12 horas en total) siguiendo los ciclos térmicos indicados a continuación:

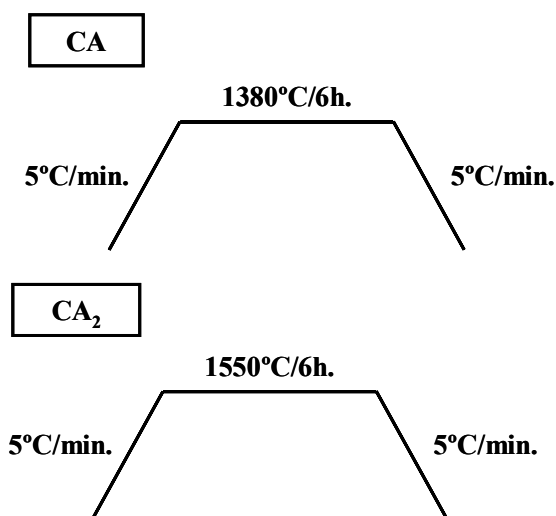


Figura 5. 5. Tratamientos térmicos seguidos para sinterizar ambos aluminatos cálcicos.

V. 3. 3. - SEGUIMIENTO DE LOS MECANISMOS DE REACCIÓN DURANTE LA SÍNTESIS DEL CaAl_2O_4 Y EL CaAl_4O_7

Se ha realizado un seguimiento dinámico de la reacción y sinterización de los aluminatos cálcicos, CaAl_2O_4 y CaAl_4O_7 , mediante Análisis Térmico Diferencial (ATD), Termogravimetría (TG) y dilatometría. Adicionalmente, para facilitar la interpretación de las curvas de ATD y dilatometría, se han realizado una serie de tratamientos térmicos a temperaturas seleccionadas con objeto de analizar, por DRX, la evolución de los compuestos formados durante el proceso. Por otro lado, la discusión de los datos obtenidos, se ha apoyado en cálculos termodinámicos, realizados mediante el programa HSC Chemistry 5.11^[36]. Se expondrá por separado el estudio de la reacción de obtención de CaAl_2O_4 , para continuar explicando lo acontecido con la formación del CaAl_4O_7 .

V. 3. 3. A) CaAl_2O_4

- Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico (ATD-TG)

Es importante poner de manifiesto como la velocidad de calentamiento, entre otros factores, en este tipo de ensayos, puede ser crítica para registrar individualmente todos los procesos que tienen lugar en una determinada muestra. En el presente estudio se ha utilizado una velocidad de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

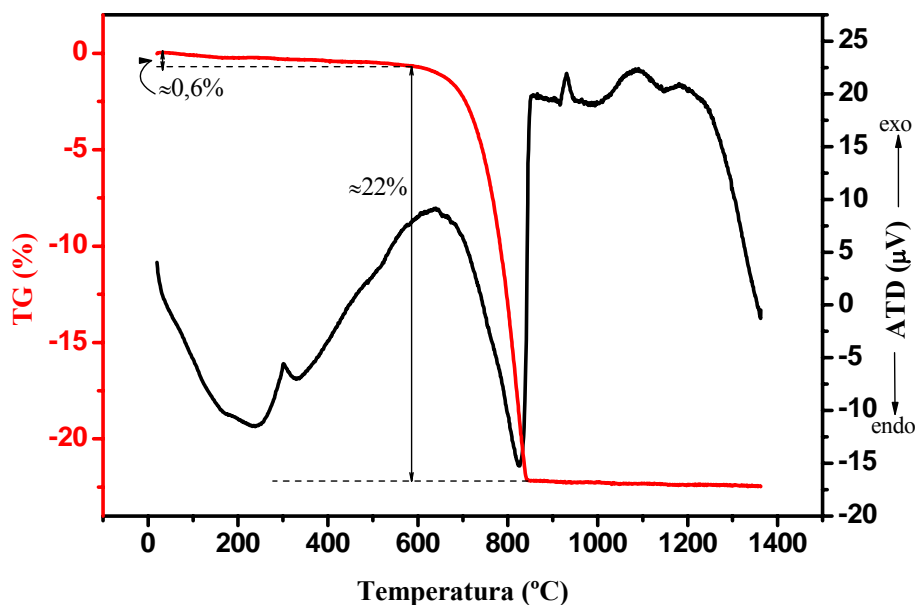


Figura 5. 6. ATD-TG de la mezcla de Al_2O_3 y CaCO_3 , en cantidades estequiométricas, para dar CaAl_2O_4 (CA).

Se han representado juntos los estudios de ATD y TG para facilitar la comprensión de los distintos efectos. En primer lugar se observa en el ATD (línea negra), en torno a 200°C, una zona endotérmica que se corresponde con una pequeña pérdida de peso, de un ~0,6%, debida probablemente a la eliminación del agua adsorbida del ambiente o agua libre. A continuación, alrededor de 330°C se observa un pico endotérmico debido probablemente a la transformación polimórfica del aragonito en calcita^[37]. Este pico ha de ser debido a muy pequeñas cantidades de aragonito presentes en el CaCO₃ empleado, no detectables mediante difracción de rayos X (ver figura 4.4 en el Capítulo IV, de materias primas). A 800°C se detecta un pico endotérmico de mayor tamaño, que corresponde a una pérdida de peso del 22% aproximadamente y se debe a la descomposición del carbonato cálcico (CaCO₃), presente en la mezcla en un 49,5%, en óxido de calcio (CaO) y dióxido de carbono (CO₂). El resto de efectos que podemos ver en la figura 5. 6 son efectos exotérmicos, que ocurren a 930, 1085 y 1180 °C, y que han de corresponder a la formación de distintos aluminatos cálcicos.

En una primera aproximación, se puede calcular, con los datos termodinámicos de que se dispone en la bibliografía^[38] y la ayuda del programa informático HSC Chemistry 5.11, la variación de la energía libre (ΔG) para la reacción de descomposición del CaCO₃ en función de la temperatura, (véase figura 5. 7).

En la figura 5. 7, se puede apreciar claramente como, a partir de 880°C, ΔG comienza a tener valores negativos, por lo que la reacción de descomposición en CaO y CO₂ es favorable. Por otro lado, si se calcula igualmente la entalpía (ΔH) en el rango de temperaturas que va desde 600 a 900°C (zona donde está comprendido el pico endotérmico asignado a esta descomposición en el ATD) obtenemos valores positivos, cuyo valor medio es $34,8 \pm 0,4$, lo cual indica que se trata de una reacción fuertemente endotérmica. Estos cálculos corroboran los datos obtenidos mediante el ATD- TG.

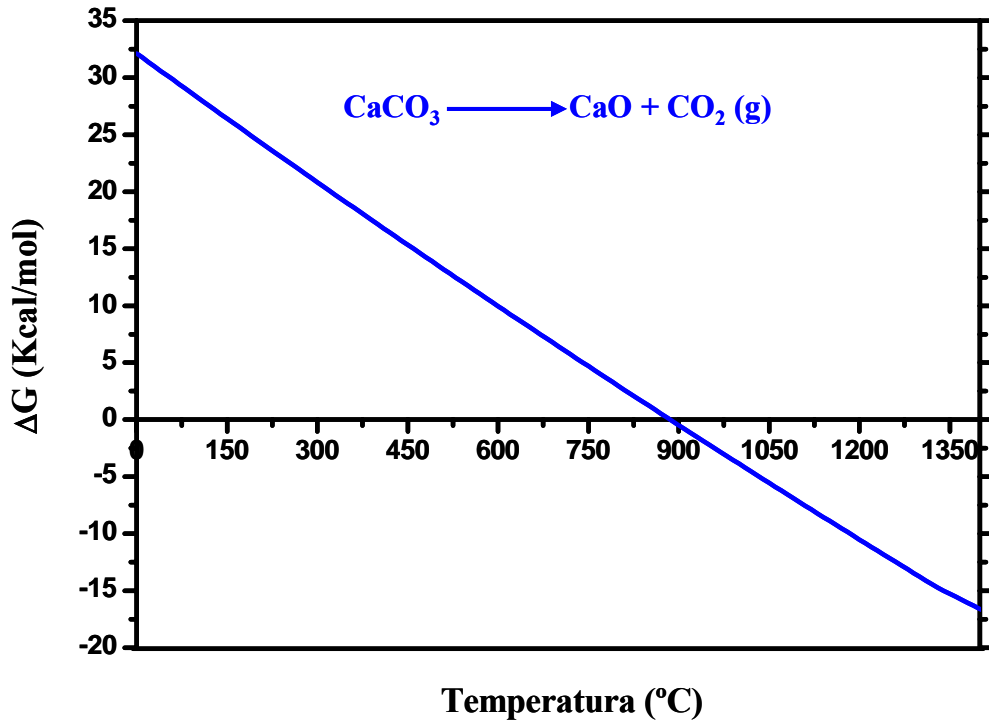


Figura 5. 7. Representación de la variación de la energía libre de Gibbs (ΔG), en función de la temperatura, para la reacción de descomposición del carbonato cálcico, CaCO_3 , en óxido de calcio y dióxido de carbono.

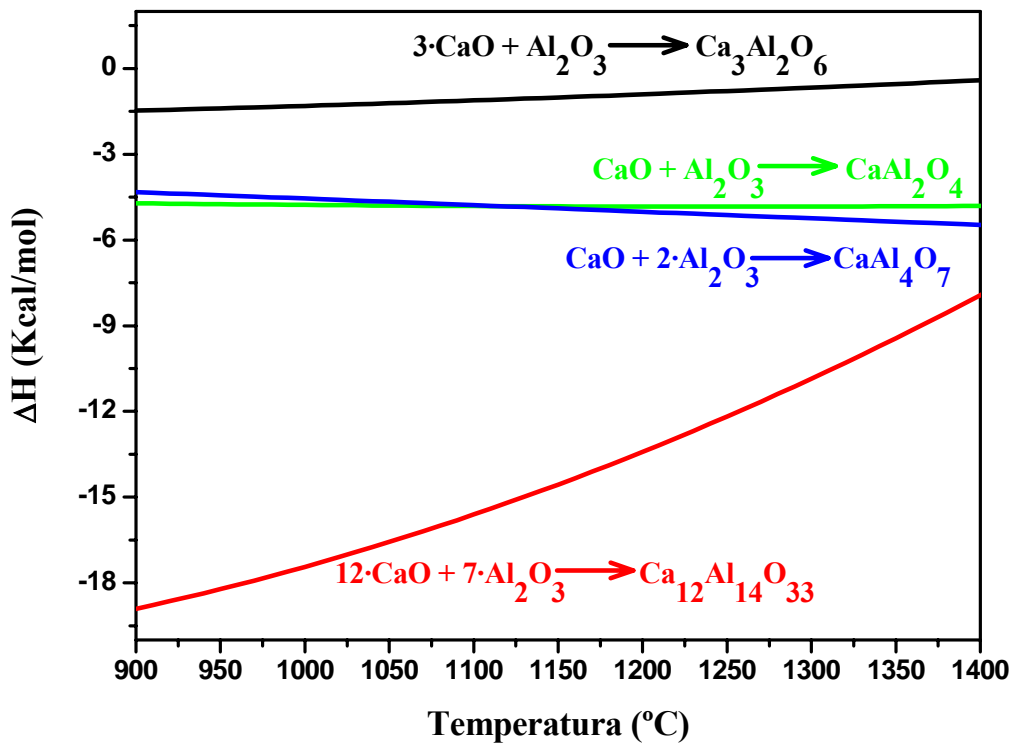


Figura 5. 8. Representación de la variación de la entalpía de formación (ΔH), en función de la temperatura, de los distintos aluminatos cálcicos.

Si se calcula, igualmente, ahora el valor de ΔH en función de la temperatura, para las reacciones de formación de los distintos aluminatos cálcicos que se pueden ir formando como fases transitorias, se puede apreciar como durante las reacciones de formación (véase figura 5. 8) los valores obtenidos son negativos para todas ellas en el rango de temperatura estudiado, lo cual indica que se trata de reacciones exotérmicas.

Si se hace ahora el cálculo de los valores de ΔG para estas mismas reacciones (véase figura 5. 9) se obtienen valores negativos para todas ellas, lo que indica que son reacciones favorables, en mayor o menor grado, desde el punto de vista termodinámico.

Estos datos permiten asignar, en principio, los picos exotérmicos registrados en el ATD entre 930 y 1180 °C a las reacciones de formación de algunos de estos aluminatos. Probablemente al $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, al CaAl_2O_4 y al CaAl_4O_7 .

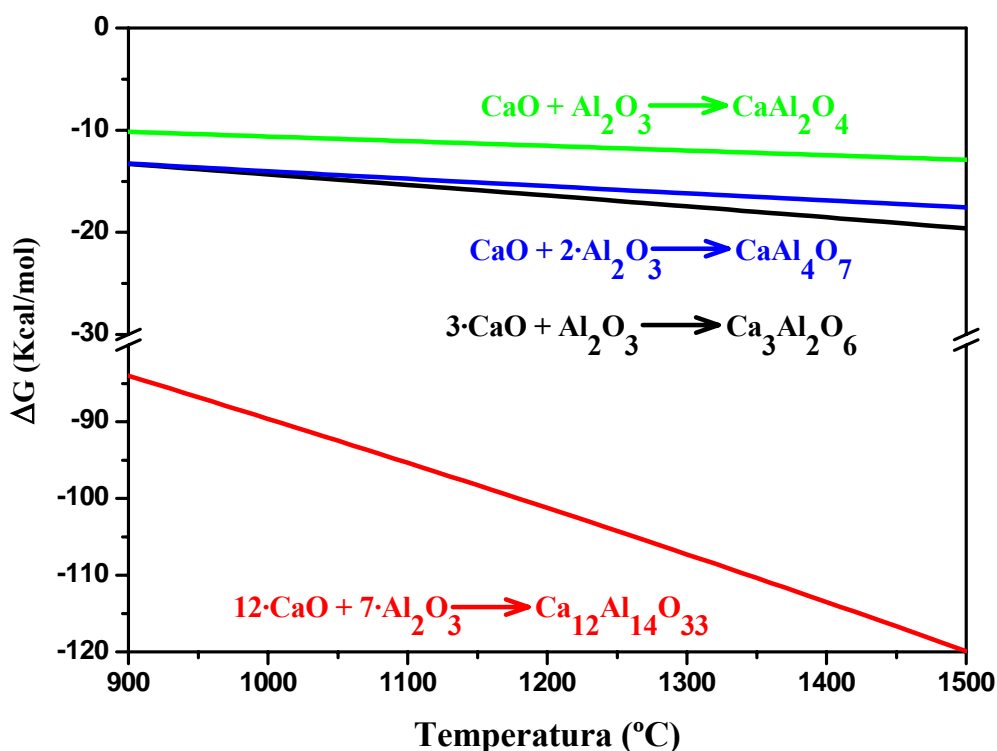


Figura 5. 9. Representación de la variación de la Energía Libre de Gibbs (ΔG), en función de la temperatura, para las reacciones de formación de distintos aluminatos cálcicos.

Finalmente, teniendo en cuenta que la temperatura del punto invariante del subsistema $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_7 - \text{CaAl}_2\text{O}_4$ es $\sim 1386^\circ\text{C}^{[5]}$ (ver figura 5. 4) y que las materias primas que se han utilizado para sintetizar el CaAl_2O_4 son compatibles en estado sólido, hasta esa temperatura, el fuerte efecto endotérmico que se inicia a 1250°C , puede atribuirse a la formación de una fase líquida transitoria. Esta temperatura de formación de fase líquida transitoria es sensiblemente inferior a la indicada por el diagrama debido a la presencia de pequeñas cantidades de impurezas en las materias primas usadas.

- **Estudio Dilatométrico**

El estudio dilatométrico se ha realizado sobre la muestra previamente descarbonatada a 950°C (durante 2 horas), con el objeto de facilitar la reacción entre los granos del material en polvo una vez prensado. Como en el caso anterior, la velocidad de calentamiento ha sido de $5^\circ\text{C}/\text{minuto}$.

Durante el experimento se registran una serie de efectos expansivos y de contracciones que se pueden ver en la curva dilatométrica de la figura 5. 10. En la misma figura se ha representado adicionalmente la derivada, con respecto al tiempo, de la dilatometría, con el fin de facilitar su interpretación y poder individualizar los procesos.

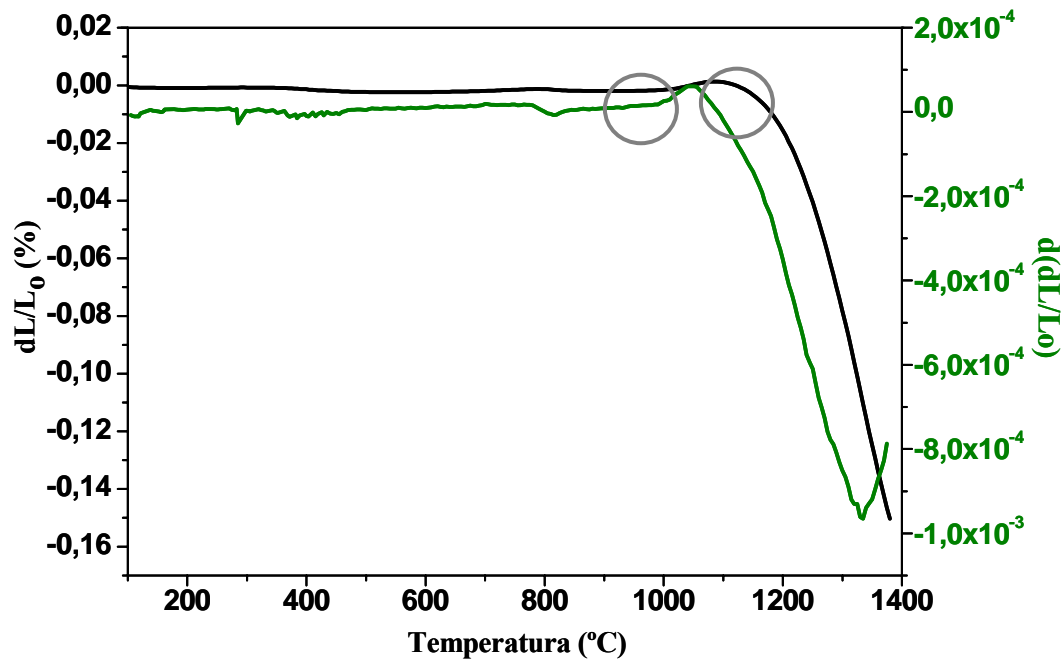


Figura 5. 10. Curva dilatométrica registrada a $5^\circ\text{C}/\text{min}$, para discernir los efectos producidos durante la síntesis del CaAl_2O_4 , También se puede observar la derivada de esta frente al tiempo (la muestra ha sido previamente descarbonatada a $950^\circ\text{C}/2\text{h}$).

En la dilatometría se aprecia, una primera contracción leve, en torno a los 800°C, provocada por un reagrupamiento de partículas del material en polvo prensado y un efecto claro de dilatación a partir de 1000°C, que se debe a la formación mayoritaria de distintos aluminatos cálcicos, ya que sus reacciones de formación son expansivas, como se verá a continuación. Por último, la contracción prolongada detectada a partir de ~1100°C refleja el proceso de sinterización reactiva.

En la Tabla V. 2 se muestran los cambios de volumen calculados teóricamente, asociados a las diferentes reacciones de formación de los distintos aluminatos cálcicos mencionados: $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, CaAl_2O_4 y CaAl_4O_7 . Pudiéndose apreciar que, todas ellas, en mayor o menor grado, son expansivas, lo que corrobora lo dicho anteriormente sobre la dilatometría.

Tabla V. 2.

Expansión asociada a la formación de las fases: $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, CaAl_2O_4 y CaAl_4O_7 , a partir de los óxidos correspondientes (% en volumen).

REACCIÓN	ΔV (%)
$3 \cdot \text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	+1,3
$12 \cdot \text{CaO} + 7 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	+35,4
$\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaAl}_2\text{O}_4$	+25,1
$\text{CaO} + 2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaAl}_4\text{O}_7$	+31,3

• **Evolución Mineralógica con la Temperatura**

En la figura 5. 11 se muestra el difractograma de rayos X registrado tras calcinar la mezcla de CaCO_3 y Al_2O_3 a 950°C durante 2 horas. A esta temperatura el CaAl_2O_4 ya se ha comenzado a formar y es la fase mayoritaria presente en la mezcla.

Para facilitar la interpretación de las curvas de ATD-TG y dilatometría, se procedió a la realización de una serie de tratamientos térmicos, con velocidades de calentamiento y enfriamiento de 5°C/min., a distintas temperaturas, entre 950 y 1400°C, manteniendo el tiempo de estancia a las distintas temperaturas constante (~6 minutos).

La finalidad fue analizar, mediante la evolución mineralógica, la formación de los diversos compuestos durante el proceso de reacción por medio de la difracción de rayos X. En la

figura 5. 12 se muestra dicha evolución de las fases con la temperatura, registrada mediante DRX. Es importante resaltar que se ha trabajado con muestras previamente descarbonatadas a 950°C durante 2 horas, que se han prensado posteriormente.

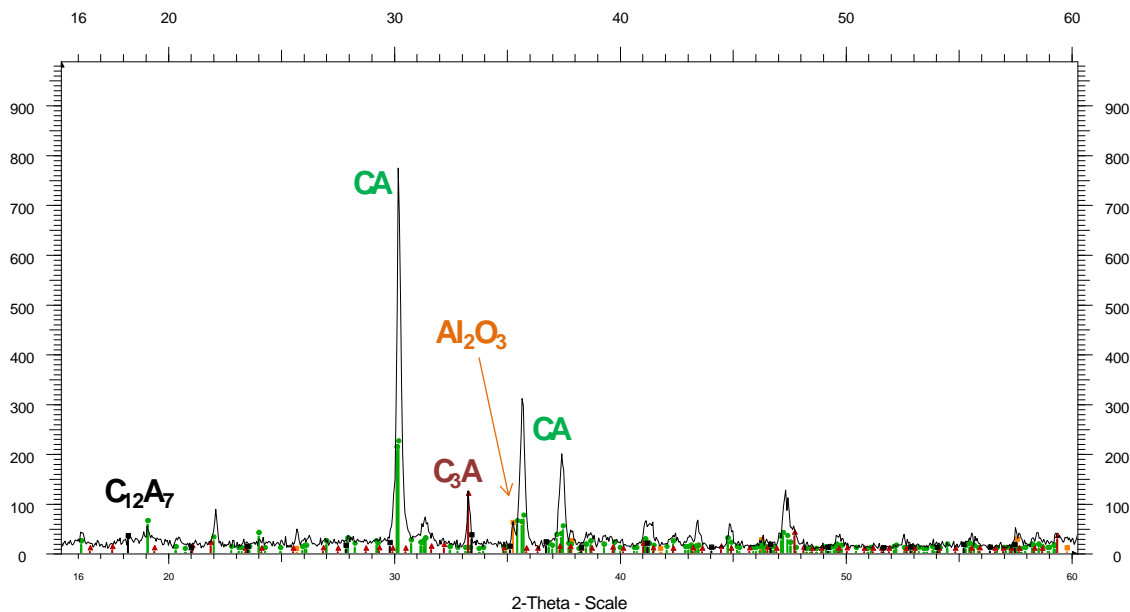


Figura 5. 11. Difracción de rayos X de la mezcla de Al_2O_3 con CaO tras ser descarbonatada a 950°C durante 2 horas, para la síntesis del CaAl_2O_4 .

A la vista de los resultados obtenidos se puede afirmar que, las primeras fases en formarse por la reacción de la cal con la alúmina, en la mezcla estequiométrica CaO más Al_2O_3 , son el $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ y el CaAl_2O_4 (véase DRX a 950°C , figura 5. 11). La fase de $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ya no se detecta a 1100°C y el CaAl_2O_4 adquiere su máxima intensidad a 1390°C , detectándose trazas de $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$.

En la tabla V. 3, se recoge, de una forma esquemática y semicuantitativa, la formación de las distintas fases durante el proceso de reacción y la evolución de las mismas en función de la temperatura. Los datos se obtienen midiendo las intensidades relativas de las líneas de difracción características de cada fase.

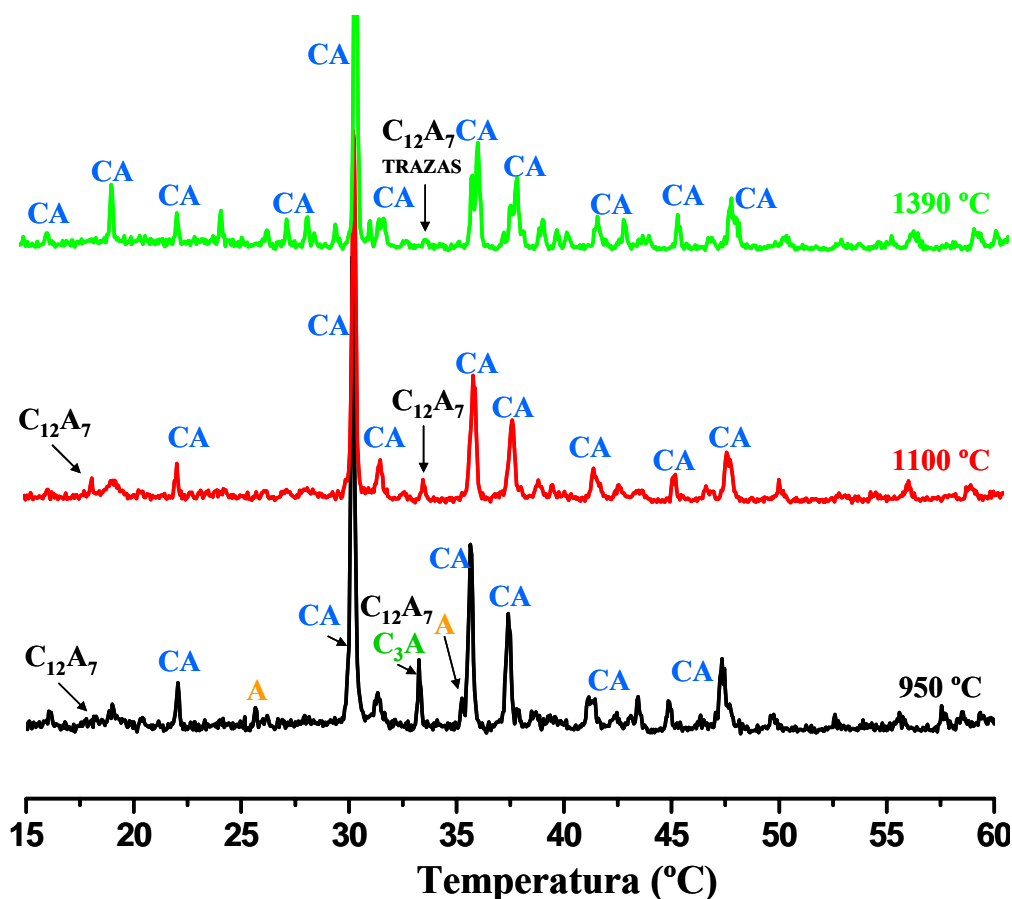


Figura 5. 12. Evolución de las distintas fases con la temperatura. Los tratamientos térmicos realizados han sido: 950°C, 1100°C y 1390°C.

Tabla V. 3.- Análisis semi-cuantitativo realizado por comparación de intensidades relativas de las distintas fases presentes en los difractogramas de DRX obtenidos tras los tratamientos térmicos a 950, 1100 y 1390° C.

	Intensidades relativas			
Temperatura (°C)	A	CA	C ₃ A	C ₁₂ A ₇
Temperatura (°C)	Al ₂ O ₃	CaAl ₂ O ₄	Ca ₃ Al ₂ O ₆	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃
950	✓	✓✓	✓	✓
1100	—	✓✓✓	—	✓
1390	—	✓✓✓✓	—	~

✓✓✓✓ Muy abundante; ✓✓✓ Abundante; ✓✓ Significativo, ✓ Escaso; ~ Trazas, — No detectado.

- **Mecanismo de Reacción**

Teniendo en cuenta los estudios realizados mediante análisis térmico diferencial y termogravimétrico, dilatometría, cálculos de variación de volumen, difracción de rayos X y los cálculos termodinámicos efectuados (ΔG y ΔH) se puede establecer el siguiente mecanismo de reacción:

Tras la descarbonatación de la mezcla estequiométrica CaCO_3 más Al_2O_3 tienen lugar una serie de reacciones exotérmicas y expansivas que se detectan en el ATD y en la dilatometría y que se traducen en la formación de distintos aluminatos cálcicos.

En primer lugar se detecta la presencia del $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ y el $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ junto al CaAl_2O_4 (950°C). Si bien es cierto que el $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ y el $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ son los aluminatos cálcicos que tienen valores menores de ΔG y éste último mucho menor que el valor del $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (véase figura 5. 9) y serían los más favorables para formarse en primer lugar. Por tanto, hay que mencionar que la estequiometría de la reacción formulada juega a favor de la formación del CaAl_2O_4 frente al $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. Por otro lado, la reacción tiene lugar entre los granos de alúmina y de cal como si se tratase de un “par de difusión”^[39,40], difundándose el aluminio hacia la cal, formándose antes el $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ que el $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, en concordancia con lo reportado por diversos autores^[39,40].

Al avanzar la reacción, el $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ desaparece (véase en la figura 5. 12 el difractograma a 1100°C). Al final de la reacción nos quedan trazas de $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ junto al CaAl_2O_4 en equilibrio, ya que una desviación infinitesimal de la estequiometría seleccionada (ver figura 5. 4, diagrama de equilibrio de fases $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$) hacia el lado de la cal hace que coexistan ambas fases en condiciones de equilibrio.

V. 3. 3. B) CaAl_4O_7

- **Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico (ATD-TG)**

Al igual que se ha hecho para el CaAl_2O_4 , la velocidad de calentamiento empleada para el siguiente estudio ha sido de 5°C/min., registrándose el ATD-TG de la figura 5. 13. Se representan juntos el ATD y el TG para poder asignar los efectos endotérmicos o exotérmicos con las correspondientes pérdidas o ganancias de peso, de la muestra.

En el ATD (línea negra) de la figura 5. 13, se observa un pico endotérmico de gran tamaño a $\sim 780^{\circ}\text{C}$, que corresponde a una pérdida de peso del 14% aproximadamente y que se debe, igual que para el CaAl_2O_4 , a la descomposición del carbonato cálcico (CaCO_3), presente en la mezcla en un 32,9%, en óxido de calcio (CaO) y dióxido de carbono (CO_2). El resto de efectos exotérmicos que se detectan en la figura 5. 13, de mucha menor intensidad, a partir de $\sim 940^{\circ}\text{C}$, se deben a la formación de algunos de los aluminatos cálcicos, como hemos visto en el caso anterior. Si bien es cierto que, en este caso, estos efectos se observan peor. El proceso de sinterización da comienzo a partir de $\sim 1250^{\circ}\text{C}$, donde la línea del ATD cae de manera pronunciada.

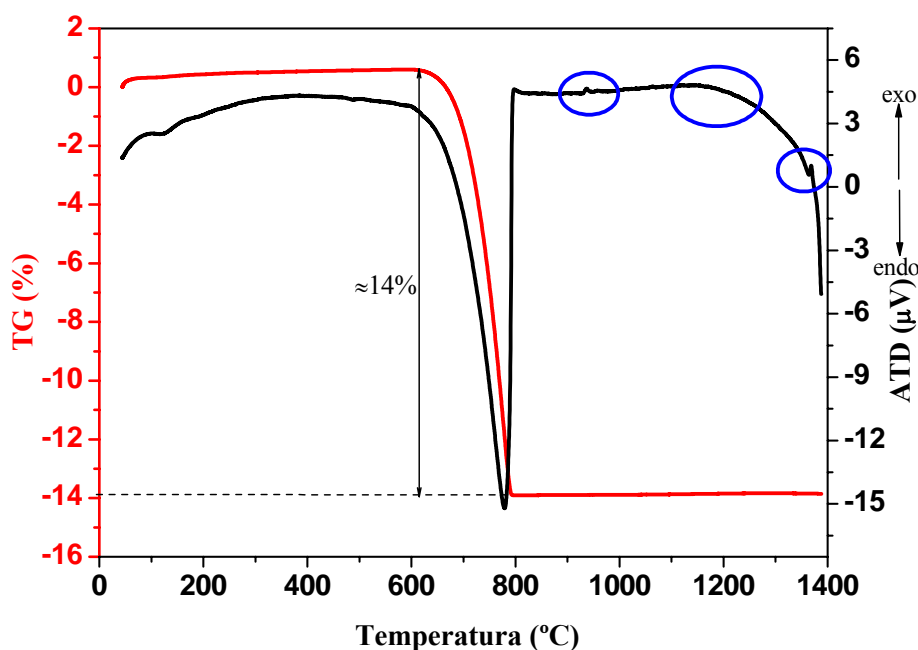


Figura 5. 13. ATD de la mezcla de Al_2O_3 y CaCO_3 , en cantidades estequiométricas, para dar CaAl_4O_7 (CA_2).

Si nos fijamos en la figura 5. 8, donde se representan los valores de las variaciones de las entalpías de formación de los distintos aluminatos cálcicos y en la figura 5. 9 donde se recogen los valores de las variaciones de la energía libre de Gibbs para las mismas reacciones de formación, podemos asignar los pequeños picos exotérmicos, registrados en el ATD de la figura 5. 13, que aparecen a partir de los 940°C , a las reacciones de formación de los aluminatos $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, CaAl_2O_4 y CaAl_4O_7 , según se ha comentado en el caso anterior.

Finalmente, teniendo en cuenta que las materias primas que se han utilizado para sintetizar CaAl_4O_7 son compatibles en estado sólido hasta $\sim 1386^\circ\text{C}$, punto de formación de primera fase líquida del sistema $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, el fuerte efecto endotérmico que se inicia a $\sim 1250^\circ\text{C}$ puede atribuirse a la formación de una fase líquida transitoria. Al igual que en el caso precedente, esta temperatura de formación de fase líquida transitoria es sensiblemente inferior a la indicada por el diagrama debido a la presencia de pequeñas cantidades de impurezas en las materias primas utilizadas.

- **Estudio Dilatométrico**

Igual que veíamos en el apartado del ATD-TG, la curva dilatométrica se registró a una velocidad de calentamiento constante de $5^\circ\text{C}/\text{minuto}$, para detectar con detalle los efectos que sufre la muestra. Al igual que para el CaAl_2O_4 , el estudio dilatométrico se ha realizado sobre la muestra previamente descarbonatada a 950°C (durante 2 horas), con el fin de facilitar la reacción entre los granos del material en polvo una vez que se ha prensado.

Durante el experimento se registran una serie de efectos expansivos y de contracciones que se representan en la curva dilatométrica de la figura 5. 14. Del mismo modo que hacíamos para el CaAl_2O_4 , en la figura se ha representado además la derivada, con respecto al tiempo, de la dilatometría, para facilitar su interpretación.

Como ocurre en el caso del CaAl_2O_4 , en la dilatometría se aprecia, una primera contracción leve, en torno a los 800°C , provocada por un reagrupamiento de partículas del material en polvo prensado y a partir de la temperatura de $\sim 950^\circ\text{C}$, donde la derivada de la dilatometría nos indica el comienzo de un efecto expansivo, se observa la formación mayoritaria de distintos aluminatos cálcicos, ya que sus reacciones de formación son expansivas, como ya se ha comentado (véase Tabla V. 2)

En torno a $\sim 1270^\circ\text{C}$ se produce el comienzo de un proceso de sinterización reactiva que se va acentuando a partir de $\sim 1300^\circ\text{C}$.

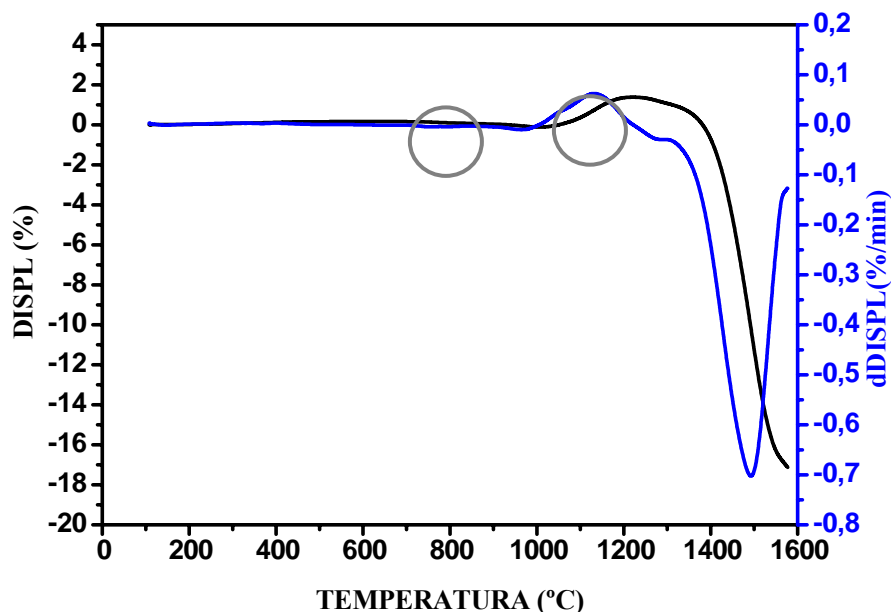


Figura 5. 14. Curva dilatométrica registrada a 5°C/min, del CaAl_4O_7 y derivada de ésta frente al tiempo.

• **Evolución Mineralógica Con La Temperatura**

En la figura 5. 15 se muestra el difractograma de rayos X registrado tras calcinar la mezcla de CaCO_3 y Al_2O_3 a 950 °C durante 2 horas. Al igual que en el apartado de la síntesis del CaAl_2O_4 , a la temperatura de calcinación ya se han empezado a formar algunos aluminatos cálcicos como el CaAl_2O_4 y el $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, aunque en este caso, las fases mayoritarias son las materias primas de partida.

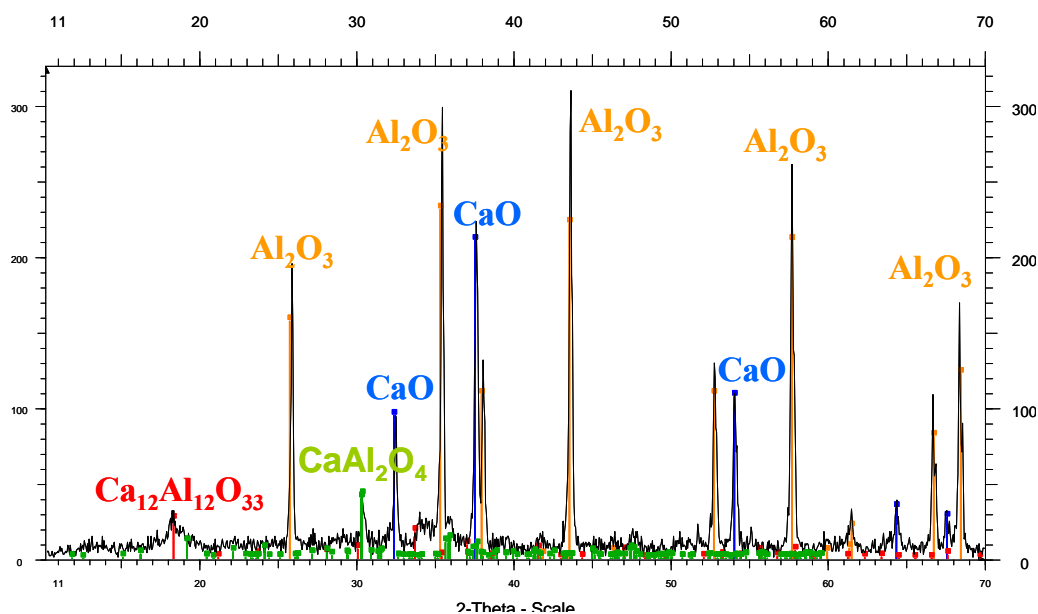


Figura 5. 15. Difracción de rayos X de la mezcla de Al_2O_3 con CaO tras ser descarbonatada a 950 °C durante 2 horas, para la síntesis del CaAl_4O_7 .

Para aclarar los resultados obtenidos tanto en el ATD-TG como en la dilatometría, así como para intentar esclarecer el mecanismo de formación del dialuminato cálcico, CaAl_4O_7 , se realizaron una serie de tratamientos térmicos, con velocidades de calentamiento y enfriamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min.}$, a distintas temperaturas, entre 950 y 1400°C , manteniendo el tiempo de estancia a las distintas temperaturas constante (~ 6 minutos). La finalidad fue analizar, mediante la evolución mineralógica, la formación de los diversos compuestos durante el proceso de reacción por medio de la difracción de rayos X. La evolución de fases con la temperatura se ha representado en la figura 5. 16 y en la Tabla V. 4 se ha representado una evolución semi-cuantitativa, en función de la temperatura, de las distintas fases.

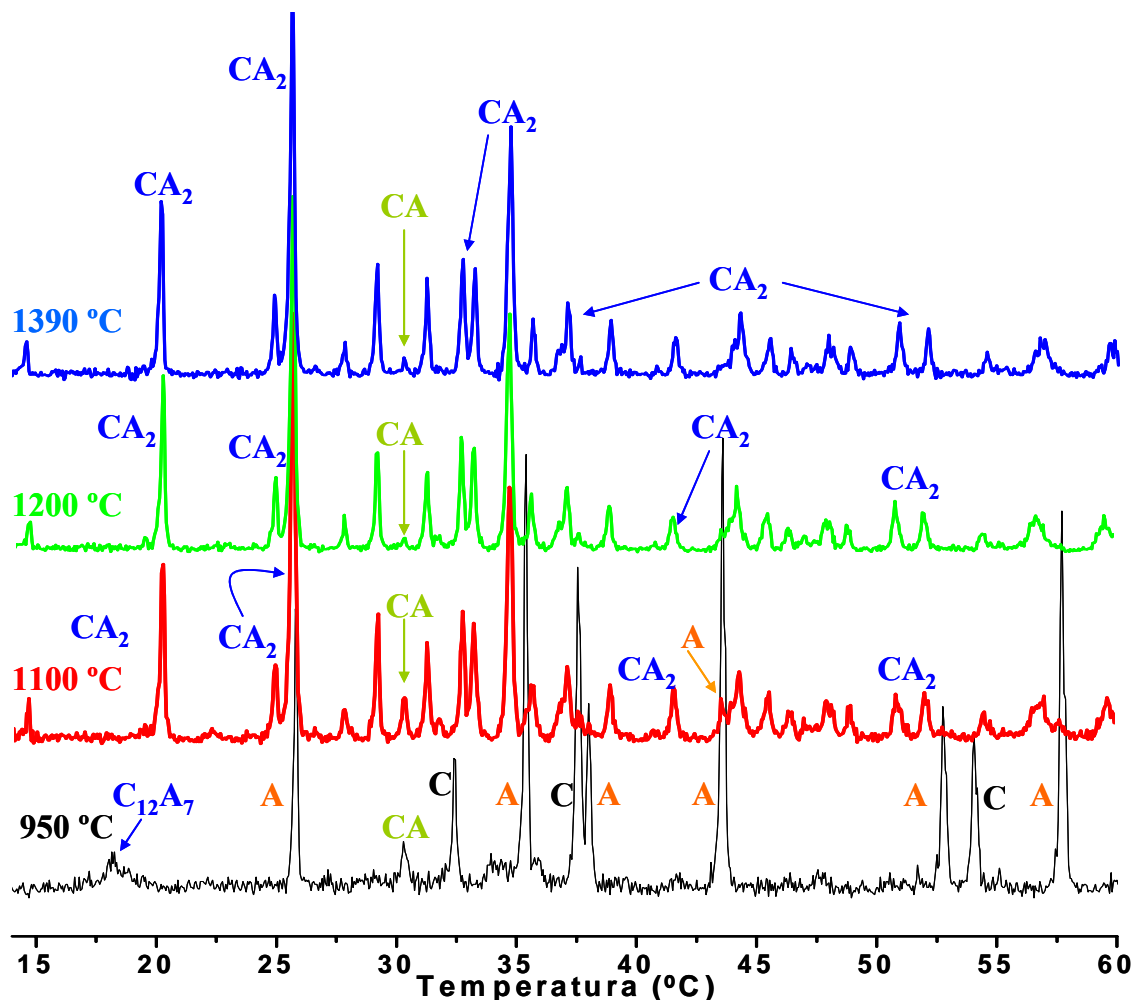


Figura 5. 16. Representación de los RX realizados a las muestras tratadas térmicamente a 950° , 1100° , 1200° y 1390°C , durante ~ 6 minutos.

A la vista de los resultados obtenidos en los estudios realizados por difracción de rayos X a las muestras tratadas a 950, 1100, 1200 y 1400° C (Tabla V. 4 y figura 5. 16), se puede afirmar que, las primeras fases en detectarse tras la reacción de la cal con la alúmina, en la mezcla estequiométrica CaO más 2 moles de Al₂O₃ son el Ca₁₂Al₁₄O₃₃ y el CaAl₂O₄ (véase el RX a 950°C de la figura 5. 15), pero a medida que aumenta la temperatura, la fase de Ca₁₂Al₁₄O₃₃ ya no se detecta y el CaAl₄O₇ adquiere su máxima intensidad a 1390 °C, detectándose trazas de CaAl₂O₄.

Tabla V. 4.

Análisis semi-cuantitativo realizados por comparación de intensidades relativas de las distintas fases presentes en los difractogramas de DRX obtenidos tras los tratamientos térmicos realizados.

	Intensidades Relativas					
Temperatura (°C)	A	C	CA	CA ₂	C ₃ A	C ₁₂ A ₇
Temperatura (°C)	Al ₂ O ₃	CaO	CaAl ₂ O ₄	CaAl ₄ O ₇	Ca ₃ Al ₂ O ₆	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃
950	✓✓✓✓	✓✓✓	✓	—	—	✓
1100	~	—	✓	✓✓✓	—	—
1200	—	—	~	✓✓✓✓	—	—
1400	—	—	~	✓✓✓✓	—	—

✓✓✓✓ Muy abundante; ✓✓✓ Abundante; ✓✓ Significativo, ✓ Escaso; ~ Trazas, — No detectado.

• DISCUSIÓN

Teniendo en cuenta los estudios realizados mediante Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico (figura 5. 13), la dilatometría (figura 5. 14), los valores de entalpía de formación, previamente expuestos en la figura 5. 8, los datos de energía libre de las distintas reacciones de formación de los aluminatos (figura 5. 9), así como los valores

teóricos de expansión para la formación de las distintas fases (Tabla V. 2), se puede establecer el siguiente mecanismo de reacción:

Al igual que en el caso del CaAl_2O_4 , tras la descarbonatación de la mezcla estequiométrica de CaCO_3 más dos moles de Al_2O_3 tienen lugar una serie de reacciones exotérmicas y expansivas que se detectan en el ATD y en la dilatometría y que se traducen en la formación de distintos aluminatos cálcicos.

En primer lugar se detecta la presencia de pequeñas cantidades de $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ junto al CaAl_2O_4 (950°C). El $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ es el aluminato cálcico que tiene el menor valor de ΔG (véase figura 5. 9) por lo que su formación es la más favorable desde el punto de vista de la termodinámica. Igual que veíamos para el mecanismo de reacción del CaAl_2O_4 , los granos de alúmina y de cal se comportan como “pares de difusión”^[39,40], formando progresivamente, a medida que aumenta la cantidad de alúmina, los distintos aluminatos del diagrama binario $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Como se puede observar en la figura 5. 16, la formación de aluminatos sigue el curso lógico desde el punto de vista termodinámico, formándose, en primer lugar, el $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ y algo de CaAl_2O_4 , para desaparecer el primero de ellos en cuanto se aumenta ligeramente la temperatura (a 1100°C), al avanzar la reacción, dando cada vez más cantidad de CaAl_4O_7 .

Al final de la reacción nos quedan trazas de CaAl_2O_4 junto al CaAl_4O_7 en equilibrio, ya que una desviación infinitesimal de la estequiometría seleccionada (ver figura 5. 4, diagrama de equilibrio de fases $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$) hacia el lado de la cal hace que coexistan ambas fases en condiciones de equilibrio.

V. 4. - CARACTERIZACION DEL CaAl_2O_4 Y DEL CaAl_4O_7 OBTENIDOS

Observando los difractogramas recogidos en la figura 5. 17 y en la figura 5. 18 se puede apreciar, como ya se ha comentado anteriormente, que el CaAl_2O_4 obtenido presenta

una pequeña cantidad de $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ y que el CaAl_4O_7 presenta una pequeña cantidad de CaAl_2O_4 . Esto es debido a que desviaciones infinitesimales, de la estequiometría a la hora de pesar las materias primas hace que aparezca la fase contigua en equilibrio en el diagrama de fases (véase figura 5. 4). Estas desviaciones son inevitables incluso recurriendo a una exactitud de pesada de tres cifras decimales, como es el presente caso. Estas cantidades mínimas de fases secundarias se han considerado despreciables en el presente trabajo, para el fin que nos ocupa.

Se han medido las densidades relativas de los materiales obtenidos de CaAl_2O_4 y CaAl_4O_7 , mediante el método de Arquímedes, dando un 95,4 % y 95,5 % de las densidades teóricas respectivamente.

Adicionalmente, estos aluminatos cálcicos sintéticos se han embutido en resina Epoxi y endurecedor (en una relación 8:1) y se han pulido las muestras hasta 1 μm . Seguidamente se han sacado de la resina y se les ha sometido a un tratamiento térmico a una temperatura un 10% menor de la temperatura de sinterización. Este ataque térmico ha permitido poner de manifiesto los bordes de grano en la microestructura de ambos materiales al observarlas, primero al microscopio óptico y posteriormente, una vez metalizadas con oro, mediante microscopía electrónica de emisión de campo, MEB-EC (Hitachi-S4700, Tokio, Japón). En la figura 5. 19 se muestran unas imágenes de dichas microestructuras.

Mediante un espectrómetro de energías dispersivas de rayos X (EDS) (Noran System Six – Thermo Electron Corporation, Waltham, MA), acoplado al MEB-EC se realizó una valoración semi-cuantitativa de la composición de ambos materiales. Los resultados obtenidos, con cinco microanálisis en cada fase, se recogen en la Tabla V. 5 (en % en peso).

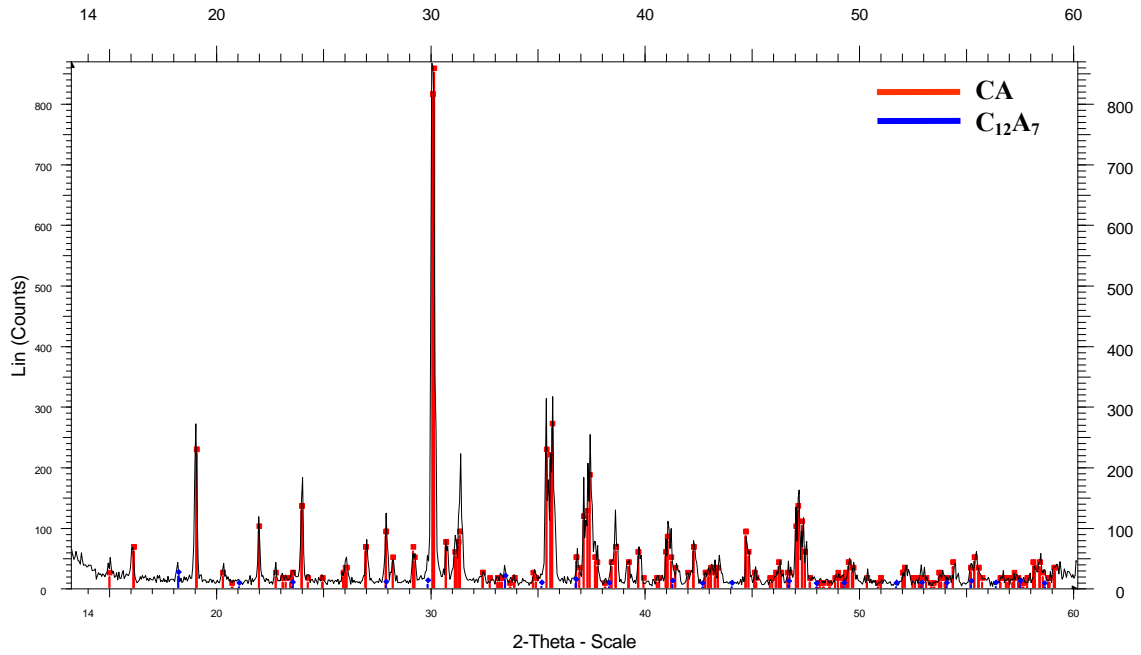


Figura 5. 17. - Difractograma realizado al polvo obtenido tras dos tratamientos térmicos a 1380°C , con molienda intermedia. En el se han asignado las siguientes fichas PDF^[8,41]: n° 70-0134 para los picos de difracción correspondientes al CaAl_2O_4 y n° 78-0910 para los picos de difracción del $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$.

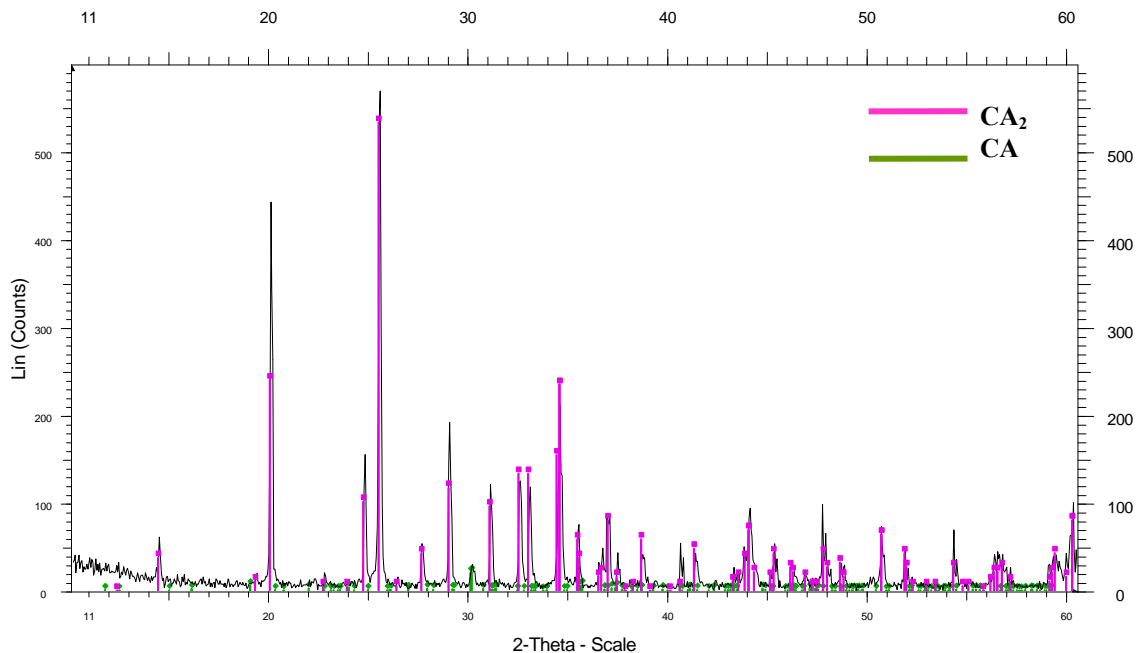


Figura 5. 18. - Difractograma realizado al polvo obtenido tras dos tratamientos térmicos a 1550°C , con molienda intermedia. En el se han asignado las siguientes fichas PDF^[8,42]: 70-0134 para los picos de difracción correspondientes al CaAl_2O_4 y 76-0106 para los picos de difracción del CaAl_4O_7 .

Tabla V. 5.

Resultados del microanálisis realizado sobre las muestras de CaAl_2O_4 y CaAl_4O_7 .

	% CAO	% Al_2O_3
CaAl_2O_4 experimental	$36,8 \pm 1,2$	$63,2 \pm 1,1$
CaAl_2O_4 teórico	35,5	64,5
CaAl_4O_7 experimental	$22,7 \pm 1,3$	$77,3 \pm 1,0$
CaAl_4O_7 teórico	21,6	78,4

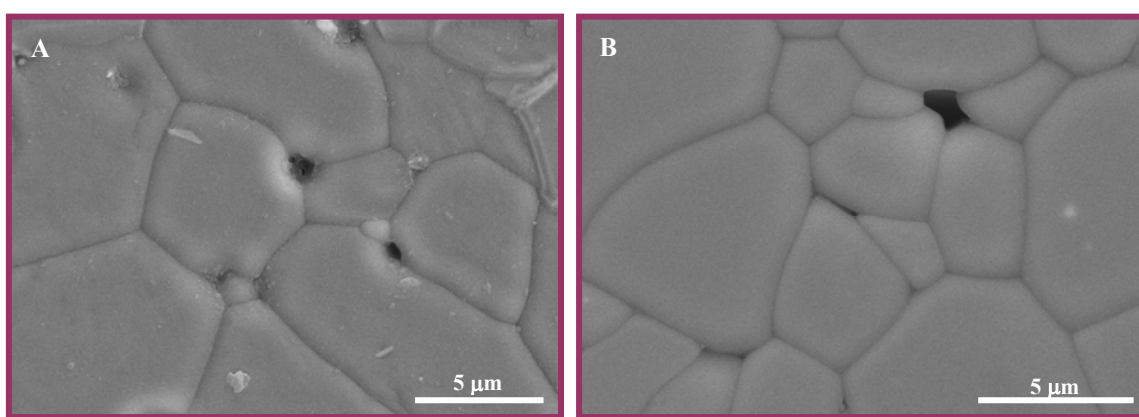


Figura 5. 19. Micrografías obtenidas mediante MEB - EC, que muestran: **A)** la microestructura del compuesto sintético CaAl_2O_4 , cuya superficie fue pulida y atacada térmicamente a $1240^\circ\text{C}/2\text{h}$. **B)** Microestructura del compuesto sintético CaAl_4O_7 , con superficie pulida a $1\ \mu\text{m}$ y atacada térmicamente a $1395^\circ\text{C}/2\text{h}$.

Teniendo presente la precisión del método de análisis empleado, se puede decir que ambos materiales son casi estequiométricos con un pequeño exceso de CaO . Lo que justifica la aparición de pequeñas cantidades de las fases secundarias en equilibrio presentes en el diagrama de fases si se desvía la composición hacia el vértice de la cal (ver el diagrama $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, en la figura 5. 4).

Finalmente, los materiales de CaAl_2O_4 y CaAl_4O_7 , obtenidos en forma de barras cilíndricas, se molturaron en un molino de anillas de carburo de tungsteno, hasta obtener polvos con tamaño medio de partícula, superficie específica y densidad especificados en la Tabla V. 6.

Tabla V. 6

Caracterización de los polvos obtenidos tras las reacciones en estado sólido

MATERIALES SINTÉTICOS	CaAl_2O_4	CaAl_4O_7
Tamaño medio de partícula (μm)	11	13
Superficie específica (m^2/g)	0,5	0,3
Densidad real (g/cm^3)	2,88	2,89

V.5. - CONCLUSIONES

En este capítulo se ha procedido a la descripción del proceso de obtención y síntesis del CaAl_2O_4 y del CaAl_4O_7 , ambos componentes fundamentales de los cementos refractarios de aluminatos cálcicos, pudiéndose concluir que:

- Se ha obtenido un material en polvo de CaAl_2O_4 de alta pureza mediante sinterización reactiva, con pequeñas cantidades de $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ en equilibrio.
- Se ha obtenido un material en polvo de CaAl_4O_7 , de alta pureza, mediante sinterización reactiva, con pequeñas cantidades de CaAl_2O_4 en equilibrio.
- Las fases secundarias presentes se pueden considerar despreciables para nuestro estudio posterior y son inevitables ya que desviaciones infinitesimales de la estequiometría hacen que aparezcan estas fases secundarias en equilibrio.
- La síntesis de ambos aluminatos cálcicos nos va a permitir estudiar experimentalmente dos secciones isopletales del diagrama ternario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MgO}$: $\text{MgO} - \text{CaAl}_2\text{O}_4$ y $\text{MgO} - \text{CaAl}_4\text{O}_7$. Sistema dentro del cual se pretende diseñar las matrices de los nuevos hormigones de MgO con formación “in situ” de espinela (MgAl_2O_4).

REFERENCIAS

- [1] H. F. W. Taylor, "Cement Chemistry", A. P. Inc, 1964.
- [2] T. D. Robson, "Cementos aluminosos y sus hormigones", Carcamo hermanos. 1ª edición, Madrid (España), 1965.
- [3] J. M. Puig, F. P. Sanchez, "Los cementos aluminosos y sus aplicaciones refractarias", *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 13, 19-23, 1974.
- [4] H. F. W. Taylor, "La Química De Los Cementos", Ediciones Urmo, Bilbao, España, 1978.
- [5] F. M. Lea, C. H. Desch, "The Chemistry of Cement and Concrete", Edward Arnold LTD, 2nd ed., pp: 1-637, St Martin's Press, New York, 1956.
- [6] M. Rolin, H. T. Pham, "Phase Diagram of Mixtures not Reacting With Molibdenum", *Rev. Hautes. Temp. Refract.*, [2], 175-185, 1965.
- [7] M. Rolin, H. T. Pham, "Le Systeme Aluminate de Calcium - Alumine", *Rev. Hautes. Temp. Refract.*, 2, [2], 181, 1965.
- [8] W. Hörkner, H. K. Müller, "Zur kristallstruktur von CaAl_2O_4 ", *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 38, 983-984, 1976.
- [9] H. F. W. Taylor, "La Química De Los Cementos", Bilbao, España, 1978.
- [10] http://es.wikipedia.org/wiki/Empaquetamiento_compacto_de_esferas
- [11] J. M. Santos, "Diccionario de Química Física", Ediciones Díaz de Santos, p.p. 893, 2005.
- [12] B. Hallstedt, "Assessment of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ system", *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, [1], 15-23, 1990.
- [13] J. E. Kopanda, G. Mac Zura, "Production processes, properties and applications for calcium aluminate cements, (L. D. Hart), Westerville, Ohio", *The American Ceramic Society*, 1990.
- [14] D. W. Goodwin, A. J. Lindop, "The crystal structure of $\text{CaO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_2$ ", *Acta Crystallographica B*, 26, 1230-1235, 1970.
- [15] K. D. J. MacKenzie, R. K. Banerjee, "Formation kinetics of Portland cement clinker phases- I- Tricalcium Aluminate", *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, 7, 88-92, 1978.
- [16] K. S. Chou, G. Burnet, "Formation of calcium aluminates in the lime-sinner process Part I. Qualitative study", *Cem. Concr. Res.*, 11, [1], 57-64, 1981.
- [17] K. S. Chou, G. Burnet, "Formation of calcium aluminates in the lime-sinner process Part II. Kinetic Study", *Cem. Concr. Res.*, 11, [2], 167-174, 1981.

- [18] B. M. Mohamed, J. H. Sharp, "Kinetics and Mechanism of Formation of Tricalcium Aluminate, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ", *Thermochimica Acta*, 388, 105-114, 2002.
- [19] D. Segal, "*Chemical Synthesis of Advanced Ceramics Materials*", University Press, New York, USA, 1989.
- [20] L. P. Morozova, F. D. Tamás and T. V. Kuznetsova, "Preparation of Calcium Aluminates by Chemical Method", *Cem. Concr. Res.*, 18, 375-388, 1988.
- [21] A. A. Gotkas, C. M. Weinberg, "Preparation and Crystallization of Sol-Gel Calcium Alumina Composition", *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, [5], 1066-1070, 1991.
- [22] A. Gaki, R. Chrysafir, G. Kakali, "Chemical Synthesis of Hydraulic Calcium Aluminate Compounds Using the Pechini Technique", *Journal of the European Ceramic Society*, 27, [2-3], 1781-1784, 2007.
- [23] M. A. Gulgun, O. O. Popoola and W. M. Kriven, "Chemical Synthesis and Characterization of Calcium Aluminate Powders", *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, [2], 531-539, 1994.
- [24] O. Uysal, A. C. Tas, "Chemical Preparation of the Binary Compounds of $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ System by Combustion Synthesis. En: Proceedings of the International Symposium on Innovative Processing and Synthesis of Ceramics, Glasses and Composites", *Ceramic Transactions*, 85, 4-8, American Ceramic Society, 1997.
- [25] R. E. Moure, R. Hong-Sang, "Chemical Synthesis of Monocalcium Aluminate Powders", *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 32, [6], 369-376, 1993.
- [26] A. D. Fumo, M. R. Morelli, A. M. Segades, "Calcium Aluminates for Refractory Castables: Synthesis and Hydration Behaviour", *Mater. Res. Bull.*, 31, [10], 1243-1255, 1996.
- [27] M. Senna, "Incipient Chemical Interaction Between Fine Particles Under Mechanical Stress- A Feasibility of Producing Advanced Ceramics Materials", *Solid State Ionics*, 63-65, 3-9, 1993.
- [28] V. V. Boldyrev, "Mechanochemistry and Mechanical Activation Of Solid", *Solid State Ionics*, 63-65, 537-543, 1993.
- [29] J. M. Rivas Mercury, A. H. De Aza, P. Pena, "The synthesis mechanism of $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ from soft mechanochemically activated presursors studied by time-resolved neutron diffraction up to 1000°C ", *Journal of Solid State Chemistry*, 177, 866-874, 2004.
- [30] J. M. Rivas Mercury, A. H. De Aza, P. Pena, "Synthesis of CaAl_2O_4 from powders: Particle size effect", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25, 3269-3279, 2005.

- [31] E. Criado, S. De Aza, D. A. Estrada, "Características Dilatómicas de los Aluminatos Cálcidos", *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 14, [3], 271-273, 1975.
- [32] E. S. Shepherd, G. A. Rankin and F. E. Write, "The Binary Systems Of Alumina With Silica, Lime and Magnesia", *Am. J. Sci.*, 28, 293-333, 1909.
- [33] R. W. Nurse, J. H. Welch and A. J. Majundar, "The CaO-Al₂O₃ System in a Moisture Free Atmosphere", *Trans. Br. Soc.*, 64, 409-418, 1965.
- [34] R. W. Nurse, J. H. Welch and A. J. Majundar, "The 12CaO·7Al₂O₃ - Phase in the CaO-Al₂O₃ System", *Trans. Brit. Soc.*, 64, 323-332, 1965.
- [35] E. Criado, D. A. Estrada, S. De Aza, "Estudio Dilatómico Sobre la Formación De Dialuminato y Hexaluminato de Calcio en Cementos y Hormigones Refractarios", *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 15, [5], 319-321, 1976.
- [36] HSC Chemistry 5.11, Outokumpu Research Oy, Pori, Finland
- [37] D. N. Todor, "*Thermal Analysis of Minerals*", A. Press, Kent, 1976.
- [38] I. Barian, Knache, O., y Kubaschewski, O., "*Thermochemical properties of inorganic substances*", H. Düsseldorf y VCH Publishers, 1977.
- [39] I. Kohatsu, G. W. Brindley, "Solid State Reactions Between CaO and α -Al₂O₃", *Zeitschrift fur Physikalische Chemie Neue Folge*, 60, 79-89, 1968.
- [40] V. W. Weisweiler, S. J. Ahmed, "Kinetik der Festkörperreaktionen im System CaO - Al₂O₃", *Zement Kalk Gips*, 2, 84-89, 1980.
- [41] A. N. Christensen, *Acta Chem. Scand., Ser. A*, 41, 110, 1987.
- [42] V. I. Ponomarev, D. M. Kheiker, N. V. Belov, *Kristallografiya*, 15, 1140, 1970.

CAPÍTULO VI

ESTUDIO DE LAS SECCIONES ISOPLETALES MgO – CaAl₂O₄ y MgO – CaAl₄O₇ DEL SISTEMA TERNARIO Al₂O₃ – MgO – CaO

VI. 1. INTRODUCCIÓN

Como se expuso brevemente en la introducción del presente trabajo, para abordar desde un punto de vista científico el diseño de nuevos hormigones refractarios básicos de magnesia con formación “in situ” de espinela, es esencial conocer con exactitud las relaciones de compatibilidad en estado sólido y de fusión dentro del sistema ternario Al₂O₃ – CaO – MgO, dentro del cual se localizan las composiciones de dichos materiales.

Para ello se ha realizado una revisión bibliográfica del sistema ternario Al₂O₃ – CaO – MgO para saber con todo detalle en que fase de conocimiento del mismo nos encontramos. De la misma manera se han revisado también los sistemas binarios Al₂O₃ – MgO, Al₂O₃ – CaO y CaO – MgO que forman dicho sistema ternario.

VI. 1. A) REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA DEL SISTEMA BINARIO CaO – Al₂O₃

La primera aproximación al diagrama de fases fue realizada por Sheperd, Rankin y Wright^[1] en 1909. Posteriormente Rankin y Wright^[2] realizaron algunos ajustes de las temperaturas invariantes, identificando cuatro fases intermedias: Ca₃Al₂O₆ (C₃A), Ca₅Al₆O₁₄ (C₅A₃), CaAl₂O₄ (CA) y Ca₃Al₁₀O₁₈ (C₃A₅). A las fases Ca₅Al₆O₁₄ y Ca₃Al₁₀O₁₈ se les asignaron posteriormente las fórmulas Ca₁₂Al₁₄O₃₃ (C₁₂A₇) y CaAl₄O₇ (CA₂) respectivamente^[3].

Más tarde, Lagerqvist et al.^[3] propusieron una nueva fase de alta alúmina, CaAl₁₂O₁₉ (CA₆), que fue confirmada por Filonenko y Lavrov^[4].

El estudio experimental más reciente de este diagrama se debe a Nurse et al^[5], (véase la figura 6. 1). En su estudio, determinaron el diagrama de fases en una atmósfera libre de humedad y concluyeron que la fase Ca₁₂Al₁₄O₃₃ no es estable en condiciones estrictamente anhidras. Propusieron además, la formula Ca₁₂Al₁₄O₃₂(OH)₂ para esta fase^[6]. Sin embargo, debido a que la fase Ca₁₂Al₁₄O₃₃ se presenta siempre en las

condiciones ambientales normales de trabajo, se debe admitir su presencia en el diagrama CaO – Al₂O₃.

Hallstedt^[7] ha revisado recientemente el diagrama haciendo una valoración termodinámica del mismo, usando la metodología de cálculo CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams)^[8]. En su estudio hace una aproximación termodinámica del sistema binario sin incluir el compuesto Ca₁₂Al₁₄O₃₃ como fase estable (véase la véase la figura 6. 1), pero admite que en la práctica este compuesto está presente en condiciones normales de humedad y hacen una aproximación termodinámica adicional conteniendo el Ca₁₂Al₁₄O₃₃ (véase la figura 6. 1).

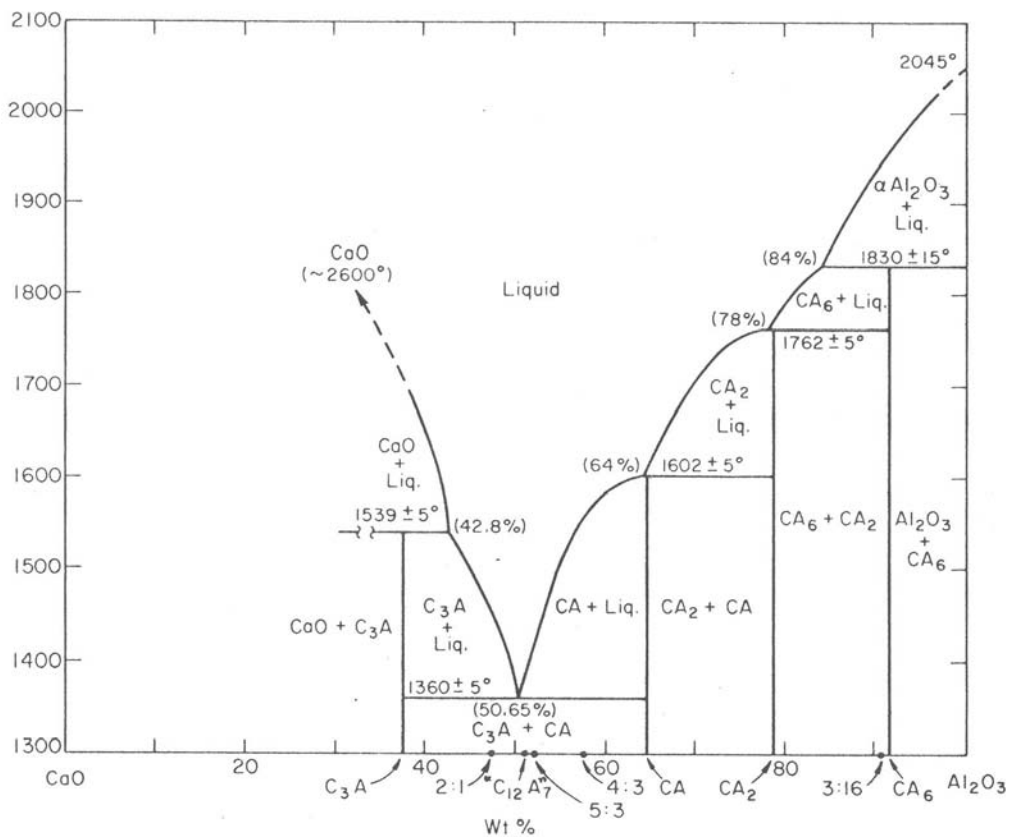


Figura 6. 1. - Sistema CaO – Al₂O₃ estudiado por Nurse y colaboradores^[5].

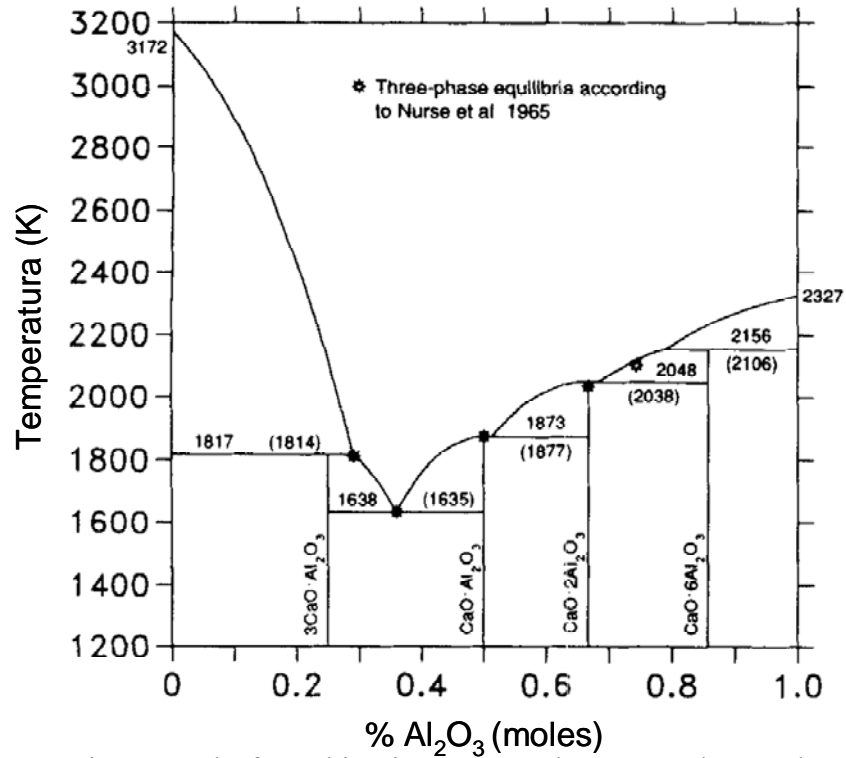


Figura 6. 2. - Diagrama de fases binario CaO – Al₂O₃, trazado con los datos de la optimización realizada por Hallstedt. Las temperaturas que están entre paréntesis son las aportadas por Nurse *et al.*^[5] Y las temperaturas sin paréntesis son las calculadas.

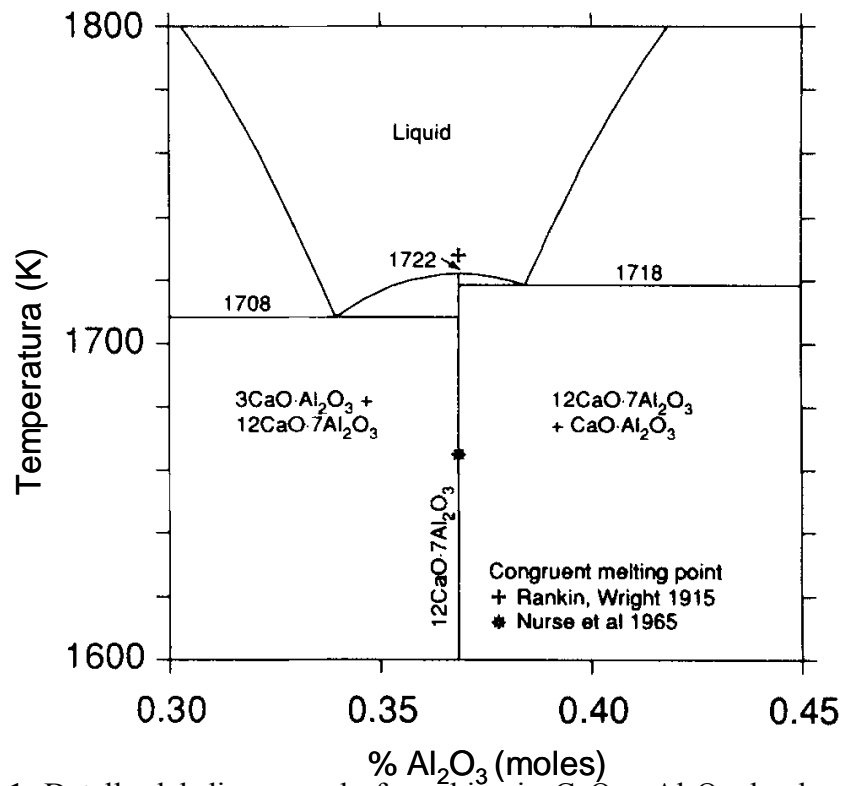


Figura 6. 1. Detalle del diagrama de fases binario CaO – Al₂O₃ donde se incluye el Ca₁₂Al₁₄O₃₃. En ella se marcan los datos de su punto de fusión congruente aportados por Rankin y Wright^[2] así como por Nurse *et al.*^[5]

En los últimos años numerosos trabajos se han centrado en el estudio de la estabilidad del $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ en condiciones anhidras^[9-13]. Sin embargo, la bibliografía científica carece de un estudio concluyente al respecto.

En la práctica, una de las versiones del sistema $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ más utilizado es la que se recoge en la figura 6. 2, tal y como aparece en la página 52 de “The Chemistry of Cement and Concrete”^[14].

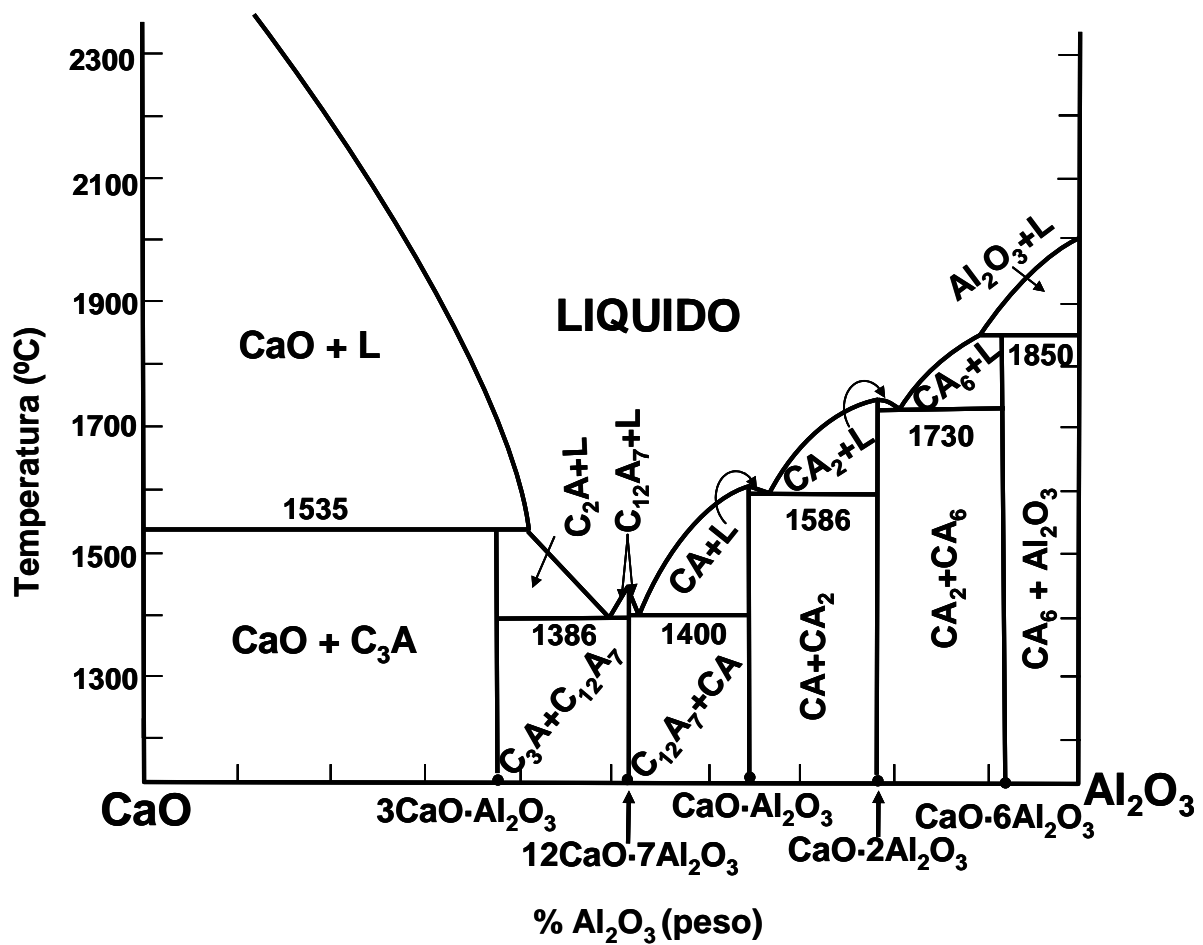


Figura 6. 2. Diagrama de equilibrio de fases binario $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ ^[14], según Nurse *et al.*^[5]

VI. 1. B) REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA DEL SISTEMA BINARIO

Al₂O₃ – MgO

El primer trabajo sobre este sistema pertenece a Rankin y Merwin^[15], quienes datan un punto eutéctico entre las composiciones de la periclasa, MgO y la espinela, MgAl₂O₄, a la temperatura de 2030 ± 20°C, así como el punto de fusión de la espinela a 2135 ± 20°C.

Posteriormente Alper *et al.*^[16] fijan el punto eutéctico, antes citado, de composición 45% de MgO y 55% de Al₂O₃, en peso, a 1995°C y el punto de fusión congruente de la espinela a 2105°C. Estos datos están en concordancia razonable con los obtenidos por Rankin y Merwin^[15].

Viechnicki *et al.*^[17] han estudiado la curva de líquidus y sólidas de la espinela rica en alúmina y la curva de líquidus de la alúmina, α- Al₂O₃. Observando un eutéctico a 1975 ± 5°C de composición 3,99% de MgO y 96,01% de Al₂O₃, en peso y el punto de fusión de la alúmina en argón, a 2045 ± 5°C.

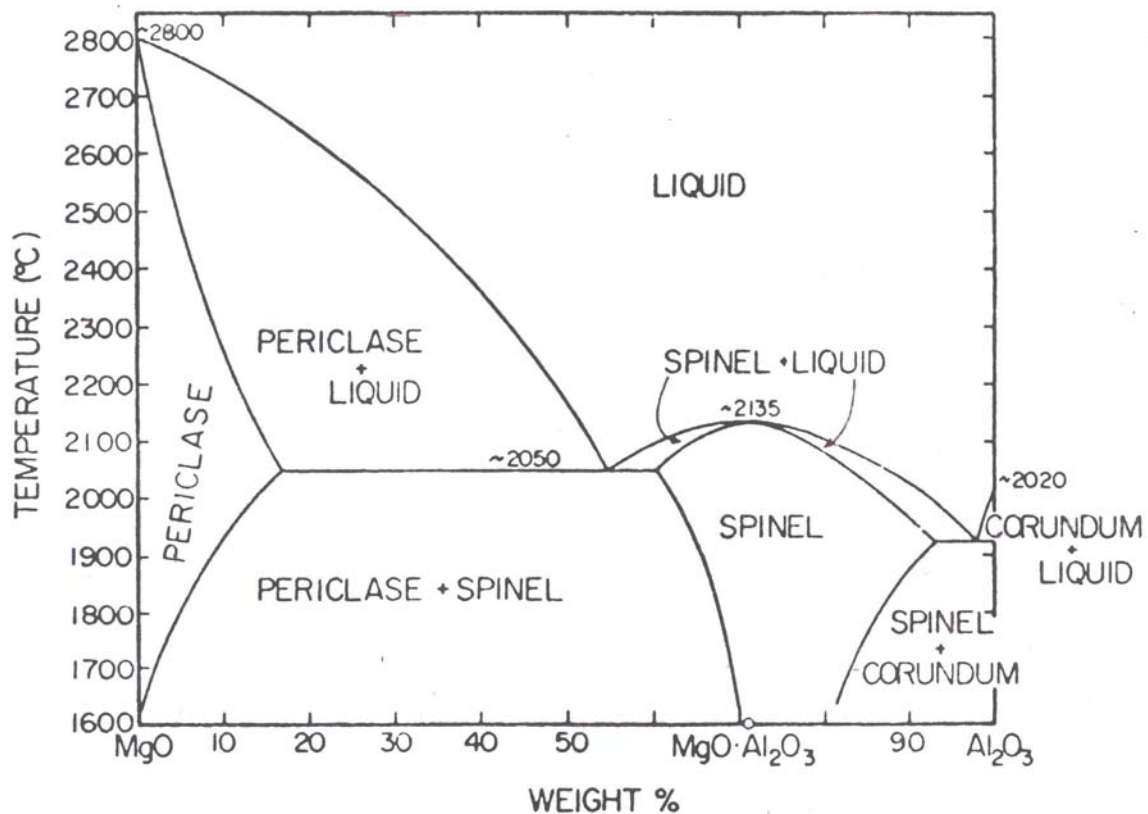


Figura 6. 3. Diagrama binario MgO- Al₂O₃ de Muan y Osborn^[18].

Posteriormente, en una revisión termodinámica realizada por Hallstedt^[19] utilizando la metodología CALPHAD^[8], se considera que la curva de líquidos de Viechnicki *et al.*^[17] presenta una pendiente que no se ajusta a la realidad, mientras que sí se consideran acertados los datos de la curva de sólidos de la espinela de este autor. Hallstedt^[19], desde un punto de vista termodinámico, sitúa un punto invariante peritético a 1994°C (95,18% en peso de alúmina) y un punto de fusión mínimo a 1991°C (92,80% en peso de alúmina). Rankin y Merwin^[15] observaron un eutéctico entre la espinela y la α -alúmina pero a 1925°C y 97,96%, en peso, de Al_2O_3 .

La solución sólida de Al_2O_3 en MgO ha sido determinada por varios autores^[16,20-24] en el rango de temperatura que va de 1227 a 1997°C. Alper *et al.*^[16] determinaron el máximo de solución sólida de Al_2O_3 en MgO , con muestras sometidas a 1975°C durante dos horas y posteriormente enfriadas bruscamente en agua a temperatura ambiente, dando un valor de 18%, en peso, de Al_2O_3 . Este valor fue calculado mediante observaciones petrográficas y cristalográficas.

Sobre la solución sólida del MgO en la espinela (MgAl_2O_4) hay menos datos. Algunos autores, basándose en el hecho de que no hay cambios medibles en las dimensiones de la celda unidad cuando el MgO es disuelto en espinela, han concluido que no existe una solución sólida apreciable. Sin embargo, Alper *et al.*^[16] basándose en datos petrográficos y cristalográficos, dan medidas de esta solubilidad. Cristalográficamente se aprecia un aumento de los índices de refracción con la entrada del magnesio en la estructura, hasta un valor máximo del ~39% en peso de MgO a la temperatura del punto invariante del sistema (1995°C). Estos datos fueron confirmados posteriormente por las observaciones realizadas por Chiang y Kingery^[25].

Sobre la solución sólida de Al_2O_3 en la espinela hay numerosos datos en el rango de temperatura de 1127 a 1827°C^[26-28]. En el trabajo realizado por Viechnicki *et al.*^[17] se fija en 30,86% de Al_2O_3 , en peso, a la temperatura del punto eutéctico.

Por último, la solución sólida del MgO en Al_2O_3 es muy pequeña, alrededor de un 0,01%, en peso, de MgO a 1800°C^[29] y se puede omitir en el trazado del diagrama de fases.

VI. 1. C) REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA DEL SISTEMA BINARIO MgO – CaO

Rankin y Merwin^[15], en su estudio del sistema ternario Al₂O₃ – CaO – MgO, observan un punto invariante eutéctico en el sistema binario MgO – CaO, situado en la composición correspondiente al 33% en peso de MgO y 67% de CaO y a una temperatura de 2300 ± 50°C. Para este eutéctico otros valores que se encuentran en la bibliografía son^[30,31]: 45% en peso de MgO – 55% de CaO a 2250°C y 37% en peso de MgO – 63% de CaO a 2360°C.

Por otro lado, en un trabajo publicado por McNally *et al.*^[32] establecen el punto de fusión del MgO a 2825°C.

Más recientemente Doman *et al.*^[33] realizan un trabajo en el cual determinan, para el punto de fusión del CaO, un valor de 2625°C tras una serie de medidas entre 1621° y 2631°C (véase figura 6. 4). Los puntos de fusión para el CaO que se daban con anterioridad a estos investigadores eran de^[34,35]: 2570 y 2600°C.

En cuanto a la localización del punto eutéctico, tras algunos ensayos experimentales, Doman *et al.*^[33] concluyen diciendo que los valores de composición de Rankin y Merwin^[15] (33% en peso de MgO y 67% de CaO) son razonablemente acertados; pero observan una temperatura de fusión considerablemente superior a 2370°C.

Más recientemente P. Wu *et al.*^[36] (véase figura 6. 5, izquierda), W. J. M. Van der Kemp *et al.*^[37] (véase figura 6. 5, derecha) y P. D. Tepesch *et al.*^[38] han publicado revisiones del sistema desde el punto de vista termodinámico, empleando modernas técnicas de computación, sin que supongan grandes variaciones sobre lo previamente establecido.

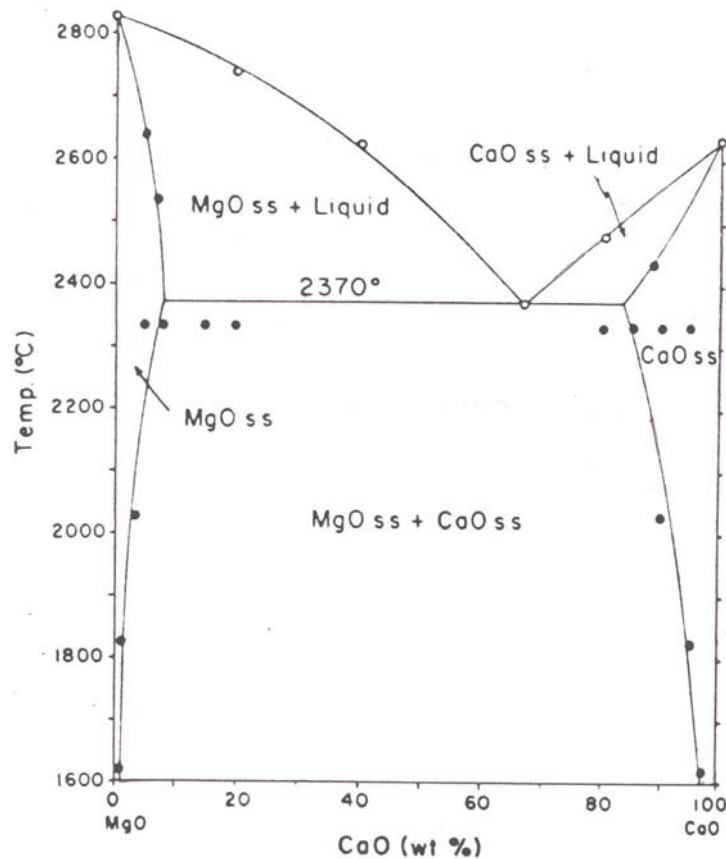


Figura 6. 4. Diagrama de equilibrio de fases para el sistema MgO – CaO de Doman *et al.*^[33]. Los puntos negros representan los puntos experimentales empleados por los autores para determinar las soluciones sólidas, existentes a esas temperaturas y los círculos huecos los empleados para determinar la línea de líquidus.

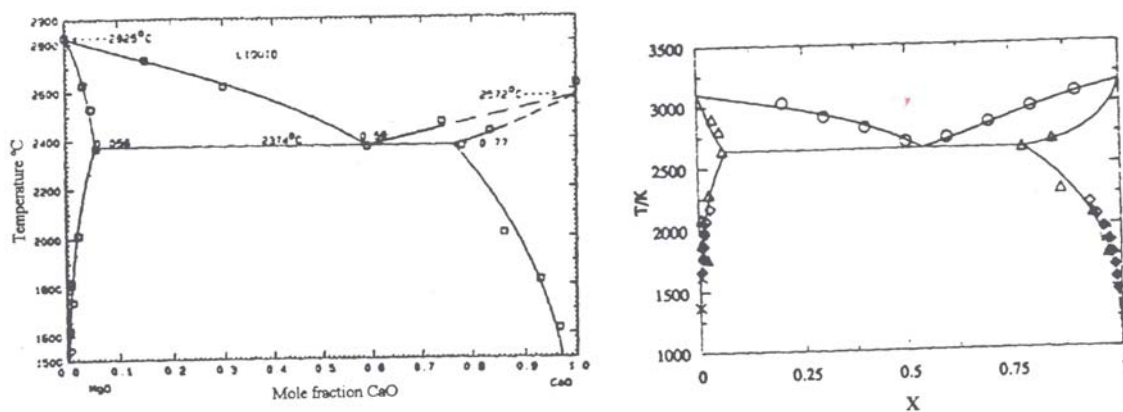


Figura 6. 5. Sistema CaO – MgO de P. Wu. *et al.*^[36] (diagrama de la izquierda). Sistema CaO – MgO de Van der Kemp *et al.*^[37] (diagrama de la derecha).

VI. 1. D). REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA DEL SISTEMA Al₂O₃ - MgO - CaO

El sistema ternario Al₂O₃ - MgO - CaO fue estudiado por primera vez por Rankin y Mervin^[15] en el año 1916, estableciendo la composición y la temperatura de seis puntos invariantes. En base a sus resultados, Sosman y Andersen^[39] publicaron el primer diagrama del sistema (figura 6. 6).

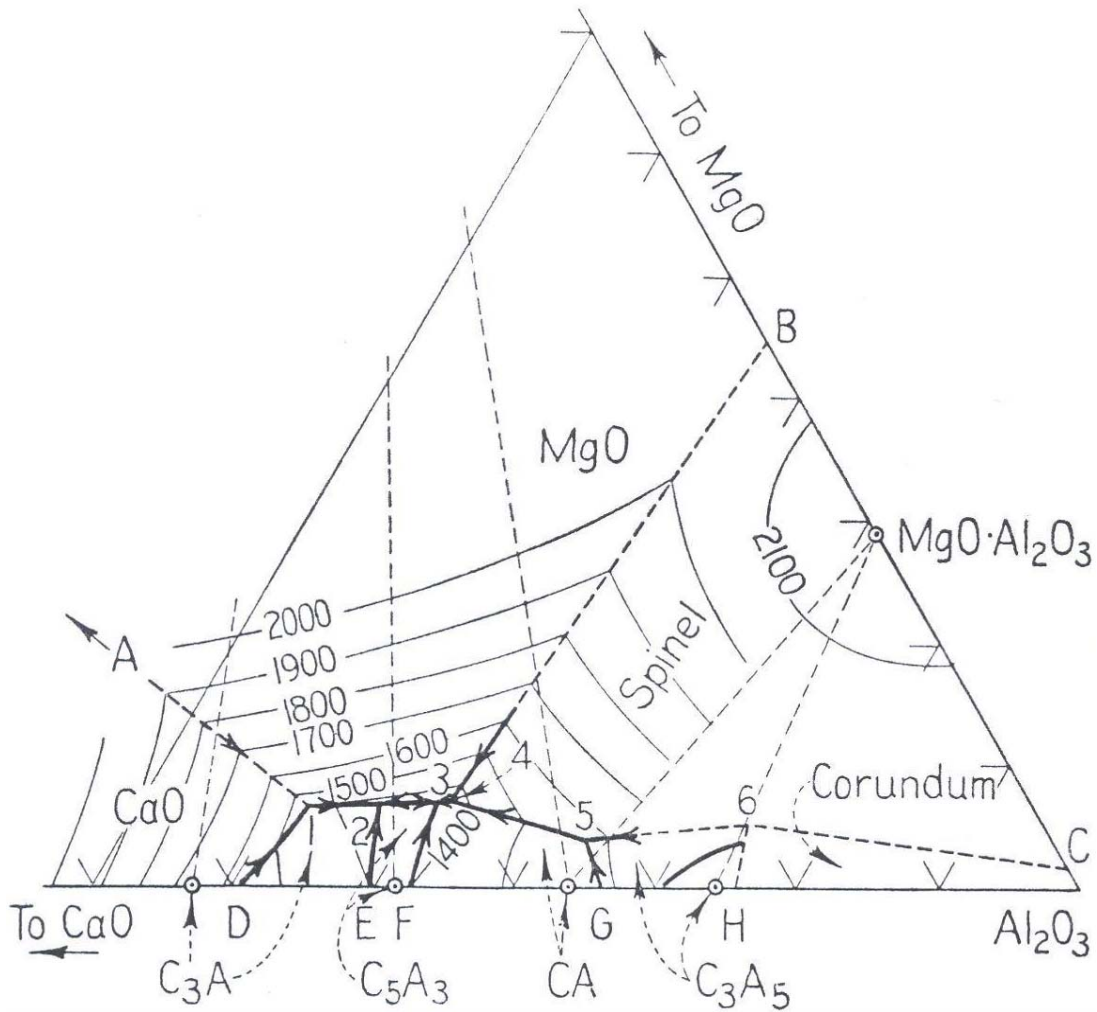


Figura 6. 6. Sistema ternario Al₂O₃ - MgO - CaO según Rankin y Merwin^[15,40].

De los resultados expuestos en la figura 6. 6 se pueden establecer los siguientes triángulos de compatibilidad: CaO - MgO - Ca₃Al₂O₆; MgO - Ca₃Al₂O₆ - Ca₅Al₆O₁₄*;

* Como ya se ha comentado con anterioridad, a las fases Ca₅Al₆O₁₄ y Ca₃Al₁₀O₁₈ se les asignaron posteriormente las formulas Ca₁₂Al₁₄O₃₃ y CaAl₄O₇ respectivamente.

MgO – Ca₅Al₆O₁₄ – CaAl₂O₄; MgO – CaAl₂O₄ – MgAl₂O₄; CaAl₂O₄ – MgAl₂O₄ – Ca₃Al₁₀O₁₈ y MgAl₂O₄ – Ca₃Al₁₀O₁₈ – Al₂O₃. Dichos autores no detectaron la existencia de compuestos ternarios dentro del sistema.

Posteriormente Welch^[41], estudiando el supuesto compuesto Ca₆Al₈MgSiO₂₁ dentro del sistema cuaternario Al₂O₃ – CaO – MgO – SiO₂, mediante microscopía de alta temperatura^[42], puso de manifiesto la existencia de dos nuevos compuestos, dentro del sistema ternario Al₂O₃ – CaO – MgO, con propiedades ópticas muy similares a las del supuesto compuesto cuaternario. Uno de estos compuestos ternarios era estable y le fue asignado un pequeño campo primario de cristalización. La composición más satisfactoria para esta fase, desde el punto de vista del equilibrio de fases, se consideró Ca₂₅Al₃₄Mg₈O₈₄. Al otro compuesto ternario, metaestable a todas las temperaturas a presión atmosférica, se le asignó la fórmula Ca₇Al₁₀MgO₂₃.

En el año 1964 Majundar^[43] realizó un trabajo con objeto de estudiar estos compuestos mediante microscopía de alta temperatura y experimentos de “quenching”, empleando técnicas de caracterización ópticas y de difracción de rayos X. Llegando a la conclusión de que el campo de estabilidad de la fase ternaria estable es extremadamente pequeño, asignándole la fórmula química Ca₃Al₄MgO₁₀, distinta de la de Welch^[41], e incorporando su campo primario de estabilidad al diagrama de fases previamente dibujado por Sosman y Andersen^[39] (véase figura 6. 7). Majundar^[43] establece una nueva posición para el punto eutéctico del subsistema Ca₃Al₂O₆ – Ca₁₂Al₁₄O₃₃ – MgO a: 46,40 % en peso de CaO, 47,85 % en peso de Al₂O₃ y 5,75% en peso de MgO a la temperatura de 1321°C.

De la parte del diagrama establecido por Majundar^[43] se pueden deducir los siguientes triángulos de compatibilidad: CaO – MgO – Ca₃Al₂O₆, MgO – Ca₃Al₂O₆ – Ca₁₂Al₁₄O₃₃, MgO – Ca₁₂Al₁₄O₃₃ – Ca₃Al₄MgO₁₀, MgO – Ca₃Al₄MgO₁₀ – CaAl₂O₄, MgO – CaAl₂O₄ – MgAl₂O₄ y Ca₁₂Al₁₄O₃₃ – CaAl₂O₄ – Ca₃Al₄MgO₁₀.

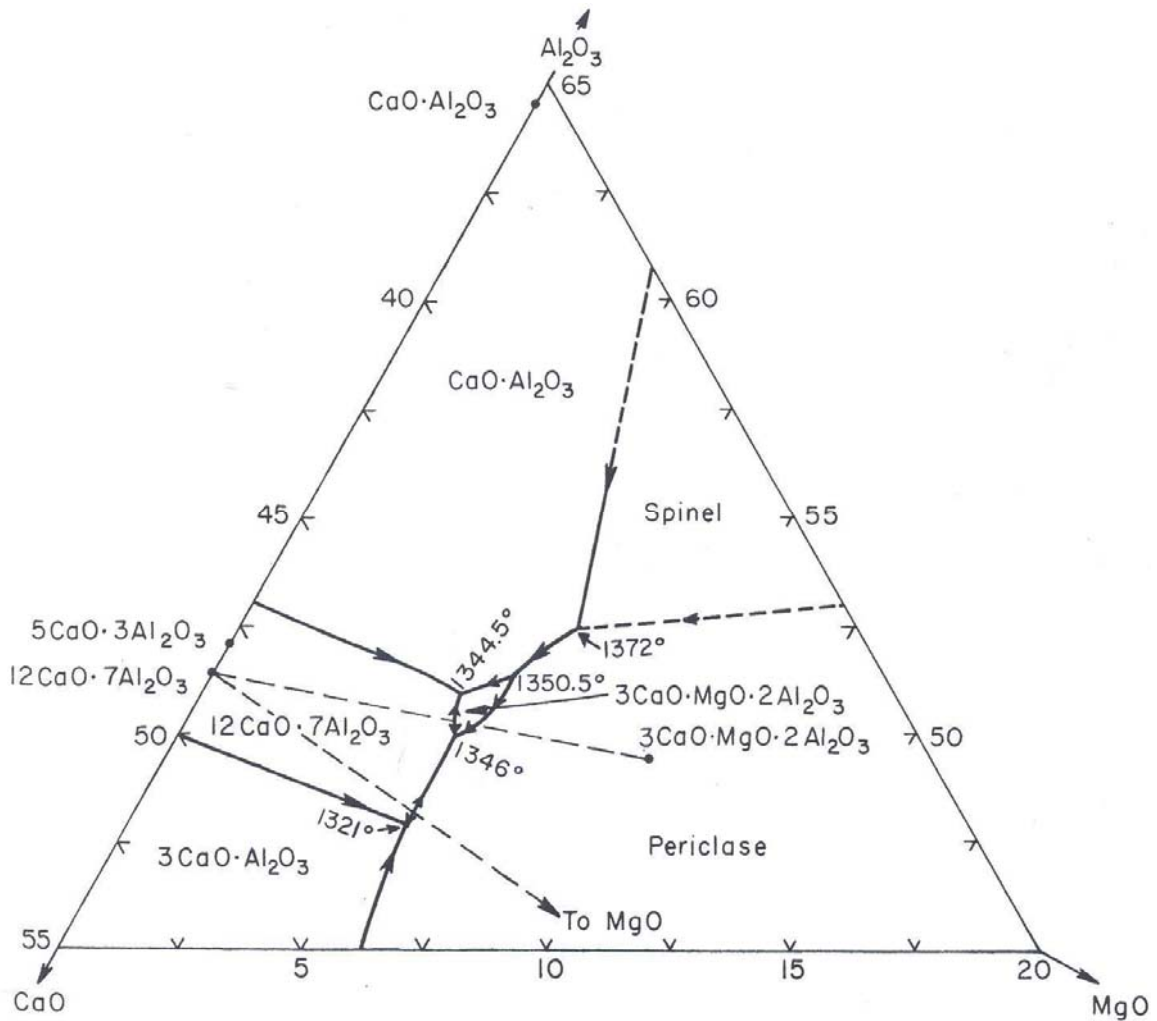


Figura 6. 7. Sistema ternario Al₂O₃ – MgO – CaO, en el cual se muestra el campo de estabilidad del Ca₃Al₄MgO₁₀ (C₃A₂M), según Majundar^[43].

Más tarde, Ramakrishna Rao^[44] publica un trabajo centrado en el subsistema CaAl₂O₄ – CaAl₄O₇ – Ca₂Al₂SiO₇ – MgAl₂O₄, para lo cual realiza un estudio previo de dos de las secciones del sistema ternario Al₂O₃ – CaO – MgO: CaAl₂O₄ – MgAl₂O₄ y CaAl₄O₇ – MgAl₂O₄ llegando a la conclusión de que la sección CaAl₂O₄ – MgAl₂O₄ (ver figura 6. 8. a) es un simple diagrama de fases binario, con un eutéctico de composición 13,7% en peso de MgAl₂O₄ a 1700 ± 10°C. Sin embargo la sección CaAl₂O₄ – MgAl₂O₄ (ver figura 6. 8. b), cuyo punto invariante es un peritético a 1550°C, es un sistema pseudobinario, ya que en el rango de composiciones de la sección existe, entre 5,4 y 12,5%, en peso de MgAl₂O₄, un campo primario de cristalización de CaAl₄O₇.

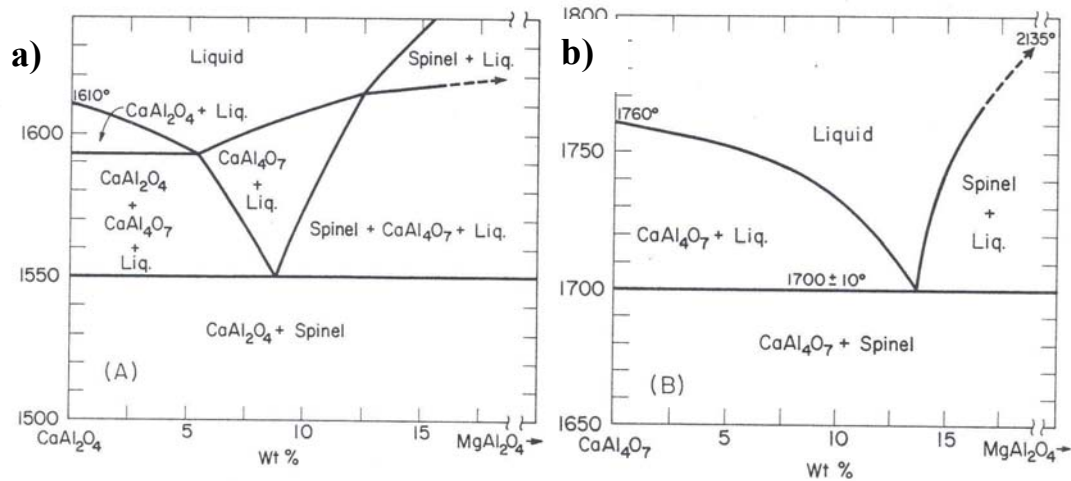
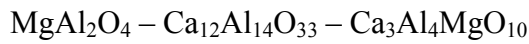
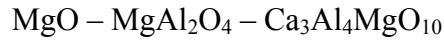


Figura 6. 8. Diagramas binarios de las secciones isopletales $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$ (CA – MA) y $\text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$ (CA₂ – MA) aportados por Ramakrishna Rao^[44].

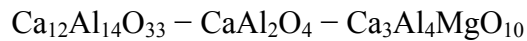
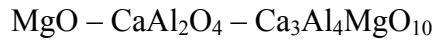
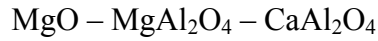
Es de resaltar que, en ninguno de los estudios mencionados hasta este momento sobre el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MgO}$, se tiene en cuenta la existencia de la fase $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$.

En 1995, Hallstedt^[45], continuando con su línea de trabajo basada en las comprobaciones termodinámicas de distintos sistemas de óxidos ya publicados, utilizando la metodología CALPHAD; publica una revisión termodinámica del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MgO}$. Los datos que aporta no concuerdan con algunos de los datos experimentales previamente publicados. Así por ejemplo, Hallstedt, establece que la espinela es compatible con la fase ternaria $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{MgO}_{10}$ (C₃A₂M), mientras que los datos de Majundar^[43] ponen de manifiesto que dicha compatibilidad no existe, pero sí la compatibilidad $\text{MgO} - \text{CaAl}_2\text{O}_4$ (figura 6. 10). Este hecho afecta significativamente al sistema ternario al implicar la existencia o no de diversos triángulos de compatibilidad y, en consecuencia, a la presencia o no de sus puntos invariantes.

Así, en caso de aceptarse la compatibilidad $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Ca}_3\text{Al}_4\text{MgO}_{10}$ propuesta por Hallstedt, los triángulos de compatibilidad, considerando la fase $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ estable en el sistema ternario, serían:



Mientras que en el caso de aceptarse la compatibilidad MgO – CaAl₂O₄, los triángulos de compatibilidad serían:



En ese mismo año, aparecen dos trabajos publicados por el mismo grupo de investigación (Göbbels *et al.*^[46] e Iyi *et al.*^[47]) que se centran en la zona de alto contenido en alúmina del sistema ternario Al₂O₃ – CaO – MgO. En dicho estudio identifican dos nuevas fases estables dentro del sistema, cuyas estequiometrías son: Ca₂MgAl₂₈O₄₆ (C₂M₂A₁₄) y CaMg₂Al₁₆O₂₇ (CM₂A₈) (a las que Göbbels nombra como CAM I y CAM II) y muestran rangos de solución sólida limitados

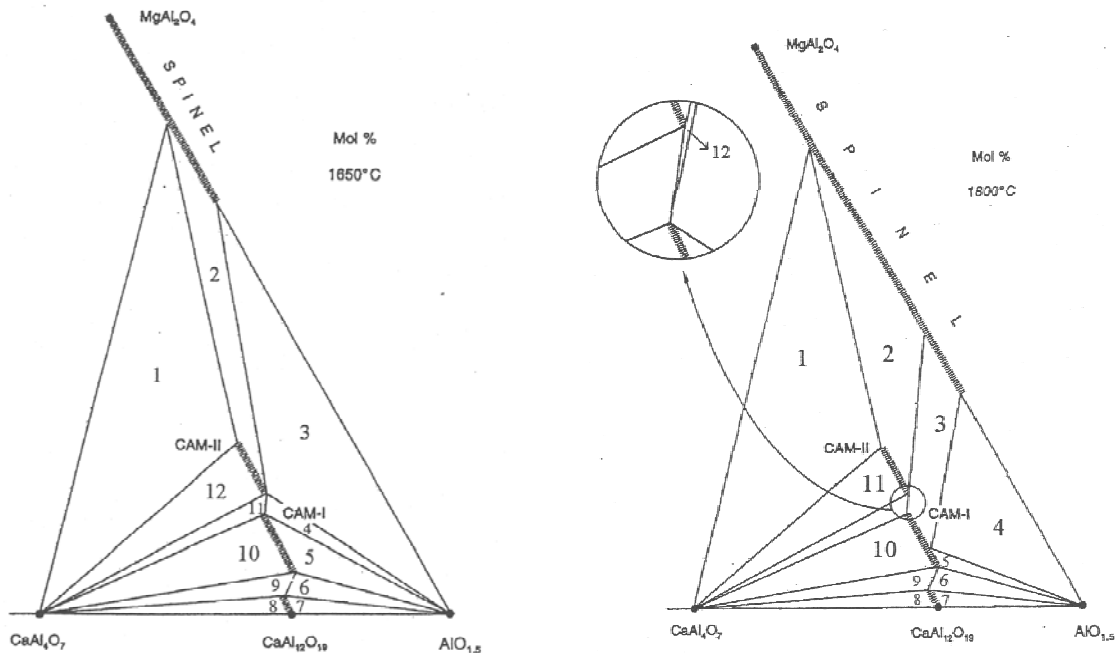


Figura 6. 9. Relaciones de compatibilidad en estado sólido en la región de alto contenido en alúmina del sistema Al₂O₃ – CaO – MgO, subsistema Al₂O₃ – MgAl₂O₄ – CaAl₄O₇, y rangos de soluciones sólidas presentados por las distintas fases a: 1650°C (figura izquierda) y 1800°C (figura derecha)^[46]. Representación en % en moles.

Posteriormente De Aza *et al.*^[48,49] establecen las relaciones de compatibilidad en estado sólido en el subsistema $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{CaO} - \text{MgO}$ así como las relaciones de fusión en los subsistemas $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{MgO}$ y $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_4\text{O}_7$. Estableciendo así la extensión del campo primario de cristalización de la espinela en el subsistema $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{CaO} - \text{MgO}$. Igualmente, establecen las relaciones de compatibilidad en estado sólido y las de fusión en el subsistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_4\text{O}_7$, confirmando la existencia de los dos compuestos ternarios, $\text{Ca}_2\text{MgAl}_{28}\text{O}_{46}$ y $\text{CaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$, reportados por primera vez por Göbbels *et al.*, como CAM I y CAM II. Establecen además las composiciones y temperaturas de sus puntos peritéticos de fusión, así como los distintos rangos de solución sólida de las distintas fases presentes en la región de alto contenido en alúmina del sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MgO}$ (véase figura 6. 11).

Por último, los estudios realizados por Jung *et al.*^[50] y publicados recientemente sobre el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MgO}$, se basan en cálculos termodinámicos apoyados en los datos experimentales existentes hasta la fecha (véase figura 6. 12).

VI. 2. CONCLUSIONES SOBRE LA REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

La más reciente y completa revisión de los datos existentes sobre el diagrama ternario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MgO}$ se puede encontrar en el trabajo publicado por In-Ho Jung *et al.*^[50] (2004). Los tres estudios más recientes, incluyendo el de In-Ho Jung *et al.*^[50] se recogen en las figura 6. 10 (1995), figura 6. 11 (1999, 2000) y figura 6. 12 (2004) consecutivamente. Un análisis cuidadoso de estos estudios del sistema revela diferencias fundamentales en las compatibilidades en estado sólido y en las relaciones de fusión del sistema^[48,49,45,50]. Estas diferencias surgen principalmente de la inclusión, o exclusión, del compuesto binario $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (C_{12}A_7 , Mayenita)^[51,52], como fase estable en los estudios publicados del sistema.

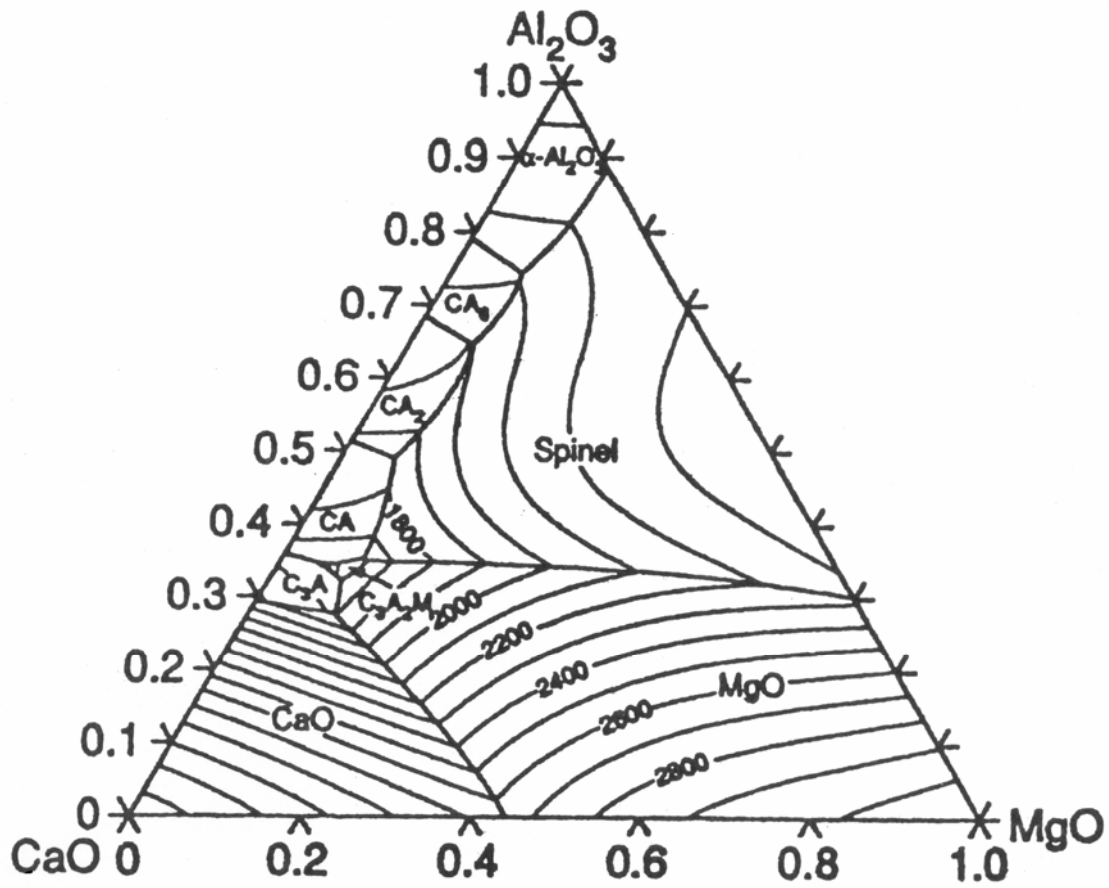


Figura 6. 10. Diagrama ternario Al₂O₃ – CaO – MgO propuesto por Hallstedt^[45] (1995).

Históricamente y con respecto a este punto, A. J. Majumdar^[43] incluyó esta fase en su estudio del sistema ternario, pero el mismo grupo, sólo un año más tarde^[5], basándose en un minucioso estudio de la fase Ca₁₂Al₁₄O₃₃, concluyó que no era estable, en el sistema Al₂O₃ – CaO, en condiciones estrictamente anhidras y que sólo se estabilizaba en presencia de humedad. Más tarde, Kohatsu y Brindley^[53] obtuvieron esta fase en atmósfera seca, sin embargo destacaron que su cinética de formación era más favorable en atmósferas húmedas y Srikanth y col.^[10] afirman que el Ca₁₂Al₁₄O₃₃ es, en efecto, una fase estable en el sistema Al₂O₃ – CaO. Más recientemente A. H. De Aza *et al.*^[48,49] incluyen este compuesto en su estudio experimental (ver figura 6. 11) del sistema ternario Al₂O₃ – CaO – MgO. Sin embargo, posteriormente In-Ho Jung *et al.*^[50] lo omiten (ver figura 6. 12).

En los últimos años numerosos trabajos se han centrado en el estudio de la estabilidad de esta fase^[9-12]. De hecho, la Mayenita ($C_{12}Al_{14}O_{33}$) según se recoge en los estudios de VI. K. Singh y F. P. Glasser^[11], de 1988, se obtiene fácilmente en condiciones atmosféricas normales y exhibe un comportamiento reversible de adsorción – desorción de agua^[11]. Este compuesto es un componente habitual de algunos clínques de cemento, aunque continúan existiendo dudas acerca de su estequiometría exacta^[12] por lo que un estudio definitivo de la fase $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ sigue siendo necesario.

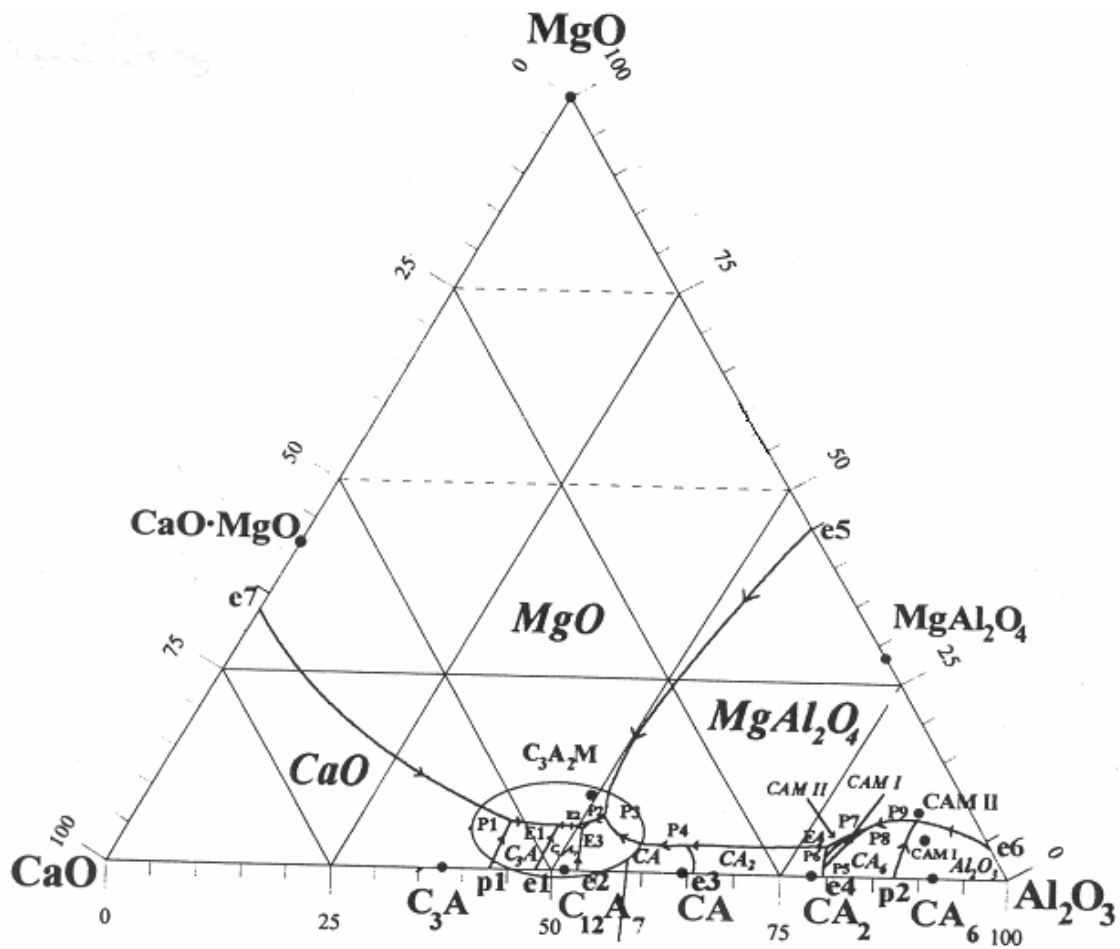


Figura 6. 11. Diagrama ternario $Al_2O_3 - CaO - MgO$ propuesto por A. H. De Aza *et al.*^[48,49] (1999-2000).

Por lo tanto, debido a que el $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ es una fase estable en condiciones normales de humedad en aire y a que el agua está presente en la mayoría de los procesos geológicos y tecnológicos, se ha de considerar una fase estable en condiciones normales.

En este punto, es importante remarcar que, los cálculos termodinámicos y modelizaciones más recientes del diagrama ternario Al₂O₃ – CaO – MgO, omiten esta fase y bajo este criterio, asignan compatibilidades en estado sólido y relaciones de fusión en el mencionado sistema que no están de acuerdo con los resultados obtenidos experimentalmente en estudios previos a presión total de 1 bar y en condiciones normales de humedad en aire^[48,49], condiciones bajo las cuales tiene lugar muchos de los procesos tecnológicos.

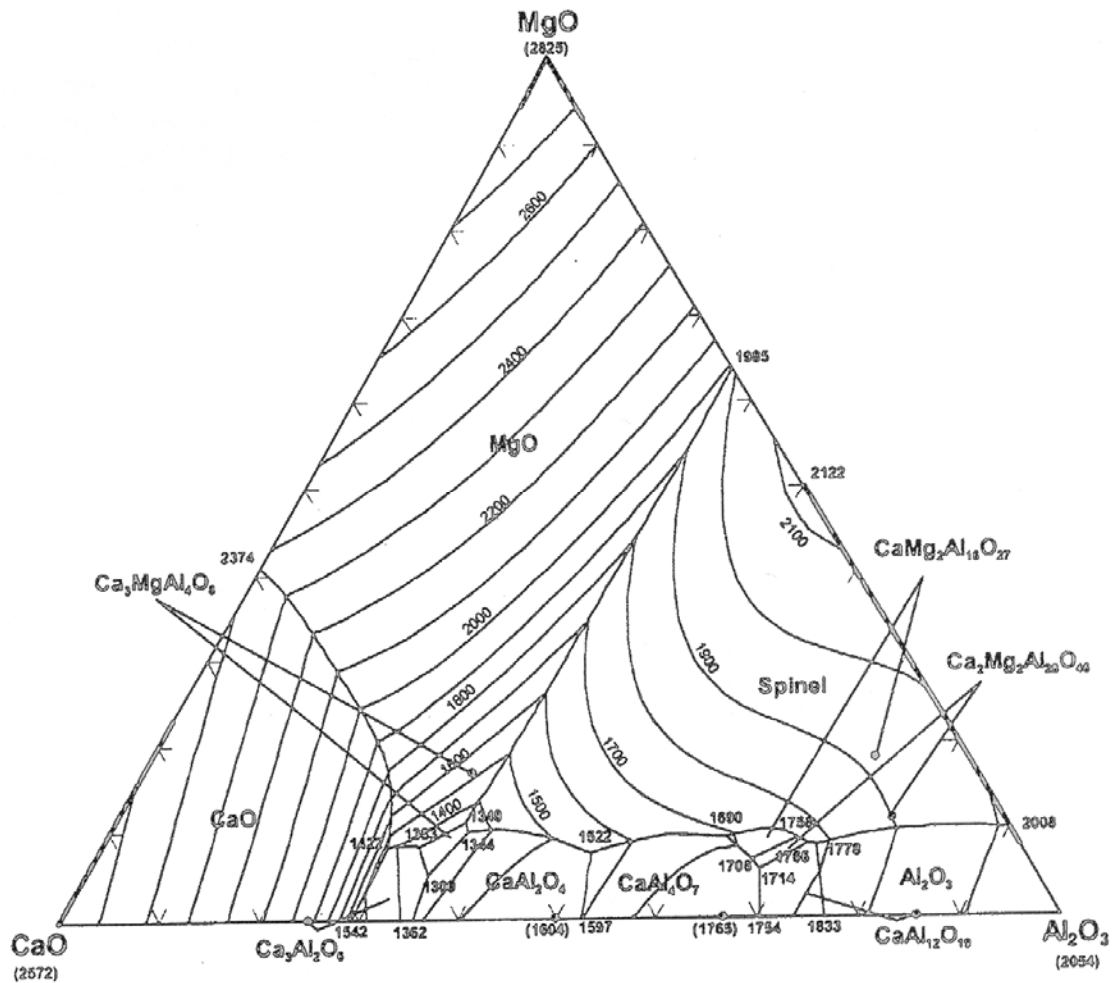


Figura 6. 12. Diagrama ternario Al₂O₃ – CaO – MgO propuesto por In-Ho Jung^[50](2004).

En la figura 6. 13 a) se muestran las compatibilidades en estado sólido y las relaciones de fusión existentes en función de la propuesta del sistema ternario Al₂O₃ – CaO – MgO que se considera correcta.

Sin perder de vista nuestro objetivo final de desarrollar nuevos hormigones de magnesia con formación “in situ” de espinela, de una manera científica y fuera de todo empirismo, se ha considerado necesaria la determinación experimental de las secciones isopletales de la magnesia con los dos aluminatos cálcicos constituyentes principales de los cementos refractarios: Es decir: $\text{MgO} - \text{CaAl}_2\text{O}_4$ y $\text{MgO} - \text{CaAl}_4\text{O}_7$. Este estudio experimental permitirá discernir qué compatibilidades en estado sólido y relaciones de fusión son las correctas y nos informará sobre el correcto diseño y la viabilidad de uso de los hormigones.

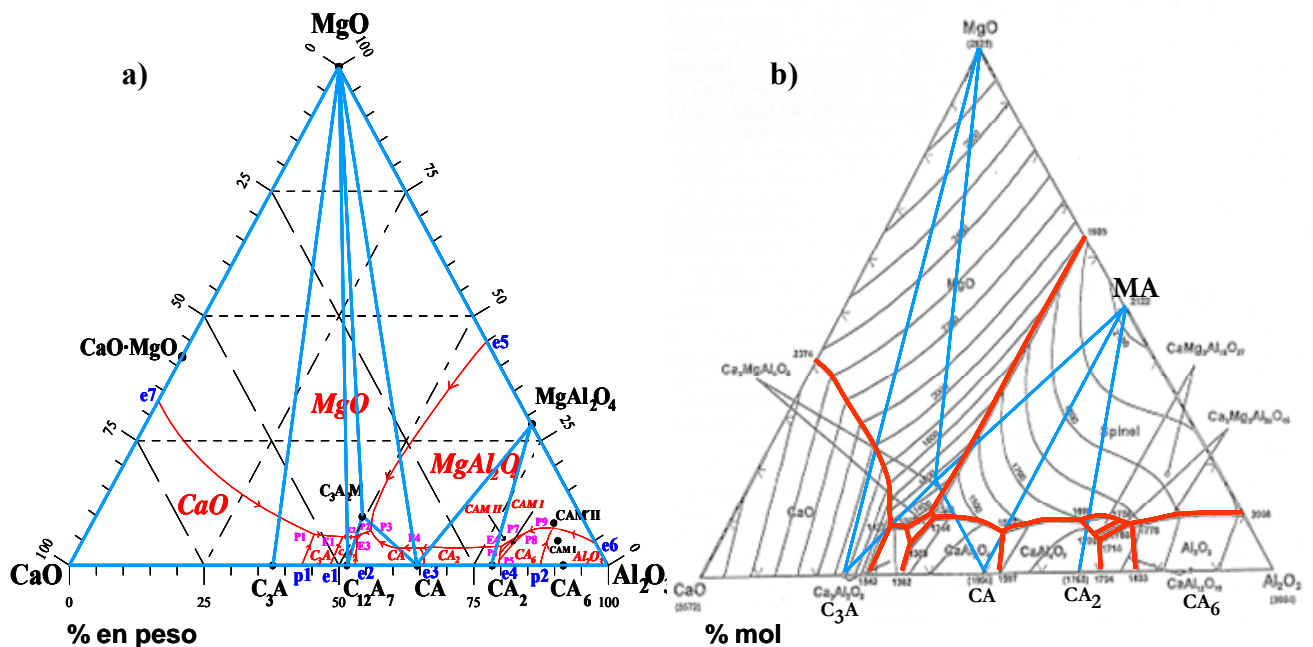


Figura 6. 13.a) Compatibilidades en estado sólido y superficies de líquidus establecidas experimentalmente, para el diagrama ternario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MgO}$, por De Aza *et al.*^[48,49] (1999-2000) y **b)** calculadas termodinámicamente por In-Ho Jung^[50] (2004).

VI. 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

VI. 3. 1. MATERIAS PRIMAS

Las materias de partida que se utilizaron en esta parte del trabajo fueron: aluminato monocálcico (CaAl₂O₄), dialuminato cálcico (CaAl₄O₇) y magnesia de grado reactivo (Merck). La síntesis y características de los aluminatos se han explicado detalladamente en el Capítulo V de la presente memoria, y la caracterización de la magnesia se recoge en el Capítulo IV de materias primas.

En la tabla VI. 1 se recogen los datos más relevantes de la caracterización de las materias primas.

Tabla VI. 1.

MATERIAS PRIMAS	CA	CA₂	M
MATERIAS PRIMAS	CaAl₂O₄	CaAl₄O₇	MgO
Tamaño medio de partícula (µm)	11	13	10,37
Superficie específica (m²/g)	0,5	0,3	8,2
Densidad (g/cm³) (picnómetro de He)	2,88	2,89	3,44
DRX (PDF)*	70-0134	76-0106	45-0946

*PDF = Powder Diffraction File

VI. 3. 2. ESTUDIO EXPERIMENTAL

Se han seleccionado 7 composiciones (tabla VI. 2) que han sido homogeneizadas, prensadas y tratadas a diferentes temperaturas para establecer las compatibilidades en estado sólido y las relaciones de fusión dentro de las dos secciones isopletales MgO – CaAl₂O₄ y MgO – CaAl₄O₇ dentro del sistema ternario Al₂O₃ – CaO – MgO.

Tabla VI. 2

Composiciones seleccionadas. (En la tabla se indican los valores hasta la última cifra decimal exacta. Se realizó la pesada con cuatro decimales).

Muestras	Composición (% peso)		
	CaAl ₂ O ₄	CaAl ₄ O ₇	MgO
60CA	60,000	--	40,000
80CA	80,000	--	20,000
90CA	90,000	--	10,000
98CA	98,000	--	2,000
70CA ₂	--	70,000	30,000
84CA ₂	--	84,000	16,000
98CA ₂	--	98,000	2,000

Las mezclas se han preparado a partir de las materias primas, anteriormente expuestas, que se han homogenizado, tres veces en un mortero de ágata, con acetona, dejándose secar en una estufa a 60° C durante 24 horas. La MgO utilizada en estas mezclas se ha calcinado previamente a 950°C/ 2horas para asegurar que no poseía rastro de fases hidratadas, que interferirían en la pesada de las composiciones. Posteriormente se han prensado uniaxialmente en frío a 200 MPa obteniéndose muestras cilíndricas de ~5 mm de longitud por ~5 mm de diámetro.

Los compactos se han introducido en pequeños crisoles de platino que se han tratado térmicamente en atmósfera de aire a las temperaturas seleccionadas en un horno de alta temperatura ($T \leq 1800^\circ \text{C}$ en aire) con elementos calefactores Super- Cantal (Suiza), el cual está equipado con un controlador electrónico de temperatura con una exactitud de $\pm 1^\circ \text{C}$ (series 902-904, Invensys Eurotherm, West Sussex BN 13 3PL), (véase la figura 6. 14).

Los crisoles de platino, con las muestras dentro, se han suspendido de alambres de platino, en la zona caliente del horno eléctrico. Además, se ha sujetado junto a los crisoles, un termopar calibrado de Pt / 6Rh – Pt / 30Rh, cuya punta está siempre lo más cercana posible de las muestras (figura 6. 14 a). El tiempo necesario para que las muestras alcancen el equilibrio oscila entre 10 y 35 horas. Posteriormente las muestras se han sacado del horno, enfriándose bruscamente con una corriente de aire para congelar el equilibrio alcanzado a alta temperatura (técnica de “quenching”). En ocasiones, las muestras han tenido que ser remolidas tras el “quenching”, nuevamente prensadas y metidas en el horno, hasta que se ha conseguido alcanzar el equilibrio.

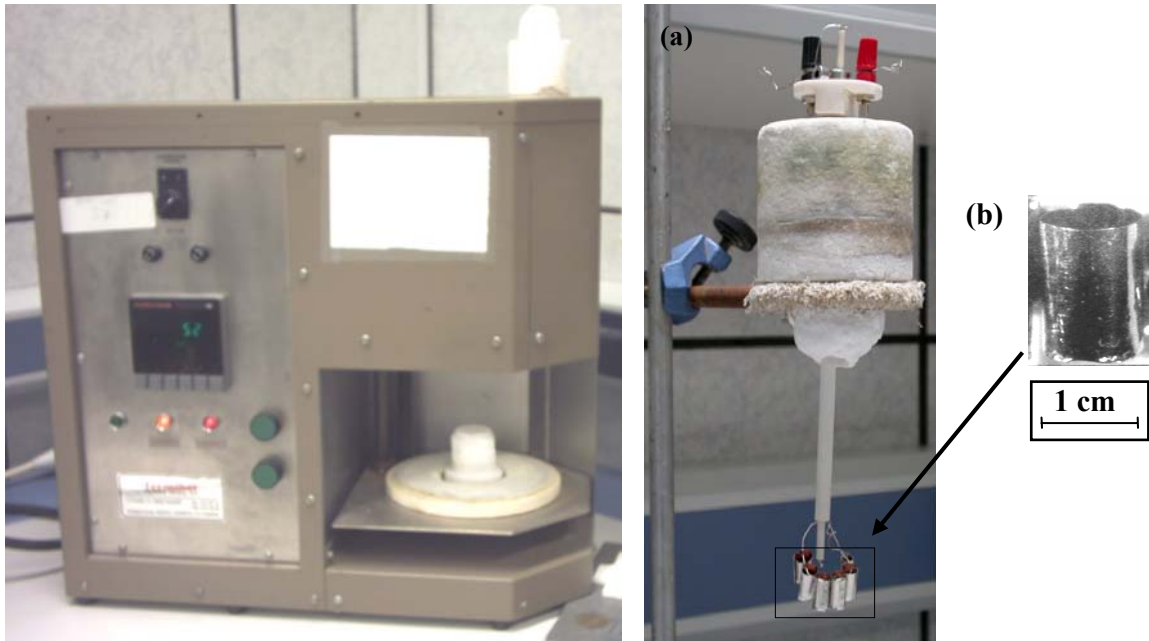


Figura 6. 14. Fotografías del horno eléctrico de alta temperatura (izquierda) y del termopar (foto a) con crisoles de platino (foto b) colgados al lado de la punta del termopar.

Las muestras, una vez recuperadas de los crisoles, se han cortado por la mitad en una microcortadora (con disco de diamante y utilizando alcohol isopropílico como lubricante). Una de las dos partes de cada pieza se monta en un portamuestras de plástico al que se le añade una mezcla de resina epoxi (EPOES) y endurecedor epoxi (EPOAR), (en una relación 8:1), dejándose endurecer durante 24 horas.

Una vez endurecida la resina, son desbastadas con muelas de 125, 60 y 40 μm y pulidas con una suspensión de diamante de 6, 3 y 1 μm respectivamente. En algunos casos se finalizó el pulido con una suspensión de cerio.

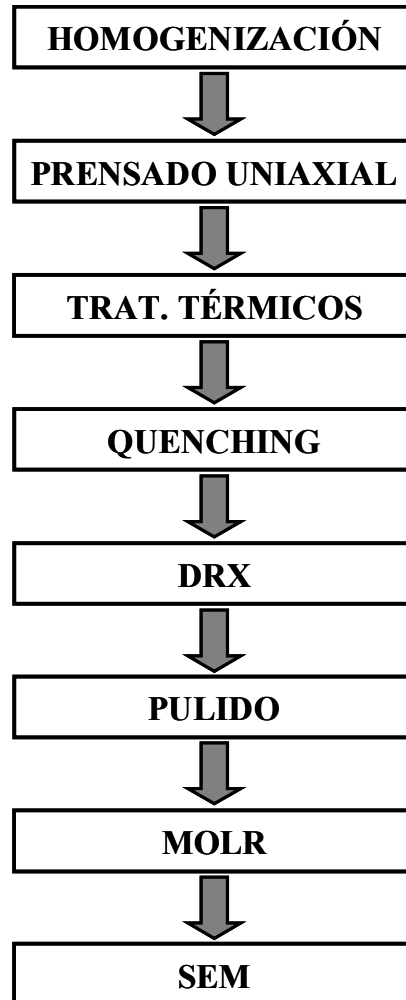


Figura 6. 15 Resumen de los tratamientos realizados a las siete composiciones.

La otra mitad de cada pieza cortada se ha molturado, y se ha analizado mediante difracción de rayos X para obtener un análisis cualitativo de las fases presentes en cada una de ellas. Las condiciones utilizadas son: barridos de 2 a 70° (2θ), con paso de 0,05° y tiempo de paso 1,5 segundos. Las muestras se rotan, a 15 rpm, durante la adquisición de los datos para minimizar las posibles orientaciones preferentes. El tubo de rayos X opera a 40 Kv y 30 mA.

La segunda etapa del análisis de las muestras ha consistido en la utilización de la microscopía óptica de luz reflejada (MOLR) sobre las superficies de las muestras pulidas. En algunos casos, como los de las muestras que contienen CaAl₂O₄, ha sido necesario atacar previamente con vapor de agua durante 10 – 30 segundos, para observar coloraciones azules o marrones dependiendo de la orientación de los cristales. Por otro lado, las muestras con CaAl₄O₇ se han atacado con ácido fluorhídrico, al 5% en volumen, durante 20- 30 segundos, para observar coloraciones azuladas o rosáceas.

Por último se ha utilizado un microscopio electrónico de emisión de campo (EC-MEB) para estudiar las microestructuras de las muestras con mayor detalle. Las fases presentes se han identificado mediante microanálisis usando un espectrómetro de dispersión de energías de rayos X (MDE, en inglés EDS). Estas técnicas de microscopía son esenciales para evaluar el estado de equilibrio de las muestras y diferenciar entre fases estables y desvitrificadas.

Todo el procedimiento experimental seguido para obtener las secciones isopletales MgO – CaAl₂O₄ y MgO – CaAl₄O₇ se resume en la figura 6. 15.

VI. 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

VI. 4. 1. CÁLCULOS TERMODINÁMICOS

Las principales diferencias entre los cálculos termodinámicos reportados para el sistema ternario Al₂O₃ – CaO. – MgO^[45,50] radican en los modelos utilizados para describir las fases líquidas y sólidas del sistema así como en la inclusión de las diferentes fases consideradas.

En este sentido, en la optimización realizada por Hallstedt^[45], la fase líquida fue descrita de acuerdo a un modelo de dos subredes, para líquidos iónicos^[54], mientras que la espinela (considerando el MgO como única solución sólida), la magnesia y el óxido de calcio (con diferentes soluciones sólidas) se describen como fases, con solución sólida, utilizando modelos de dos subredes^[55]. Todas las fases de aluminatos cálcicos, incluida el α -alúmina, se consideraron fases estequiométricas. Únicamente el Ca₃MgAl₄O₁₀, se incluye como una fase ternaria en el sistema y su energía libre de Gibbs se calcula a partir de los óxidos puros: CaO, MgO y Al₂O₃.

Por otro lado, en la optimización reportada por Jung *et al.*^[50] se han usado modelos más actualizados. En esta estimación, se describe la fase líquida con un modelo “cuasi químico^[56] modificado” (*modified quasichemical model*) mientras que la espinela (considerando la MgO como única solución sólida) se describe mediante un “formalismo de energía complejo de dos subredes” (*by the two-sublattice compound energy formalism*^[57]). Además se incluyen las fases ternarias $\text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$, $\text{CaMgAl}_6\text{O}_{27}$ y $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$ y se optimizaron sus correspondientes funciones de Energías libres de Gibbs.

Resumiendo, las proyecciones calculadas de la superficie de líquidos de los dos cálculos termodinámicos del sistema se diferencian principalmente en la zona de la Al_2O_3 debido a la inclusión de las fases ternarias $\text{CaMgAl}_6\text{O}_{27}$ y $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{28}\text{O}_{46}$ en el cálculo termodinámico reportado por Jung *et al.*^[50]. El resto de puntos invariantes obtenidos como resultado de las dos optimizaciones son similares. En este punto, merece la pena recordar que ninguno de los cálculos anteriormente mencionados incluye el compuesto binario $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ como una fase estable.

Para hacer una simple comparación entre los datos termodinámicos publicados hasta el momento^[45,50] y los resultados obtenidos experimentalmente en el presente trabajo se utilizó la metodología^[8] CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) para calcular, a partir de las funciones termodinámicas del sistema, propuestas por Hallstedt^[45,7,19], las secciones isopletales MgO – CaAl_2O_4 y MgO – CaAl_4O_7 del sistema ternario Al_2O_3 -CaO- MgO. Para el cálculo se utilizó la base de datos THERMO-CALC^[58] versión P. En las figura 6. 16 y figura 6. 17 se muestran los diagramas de fases para las dos secciones isopletales.

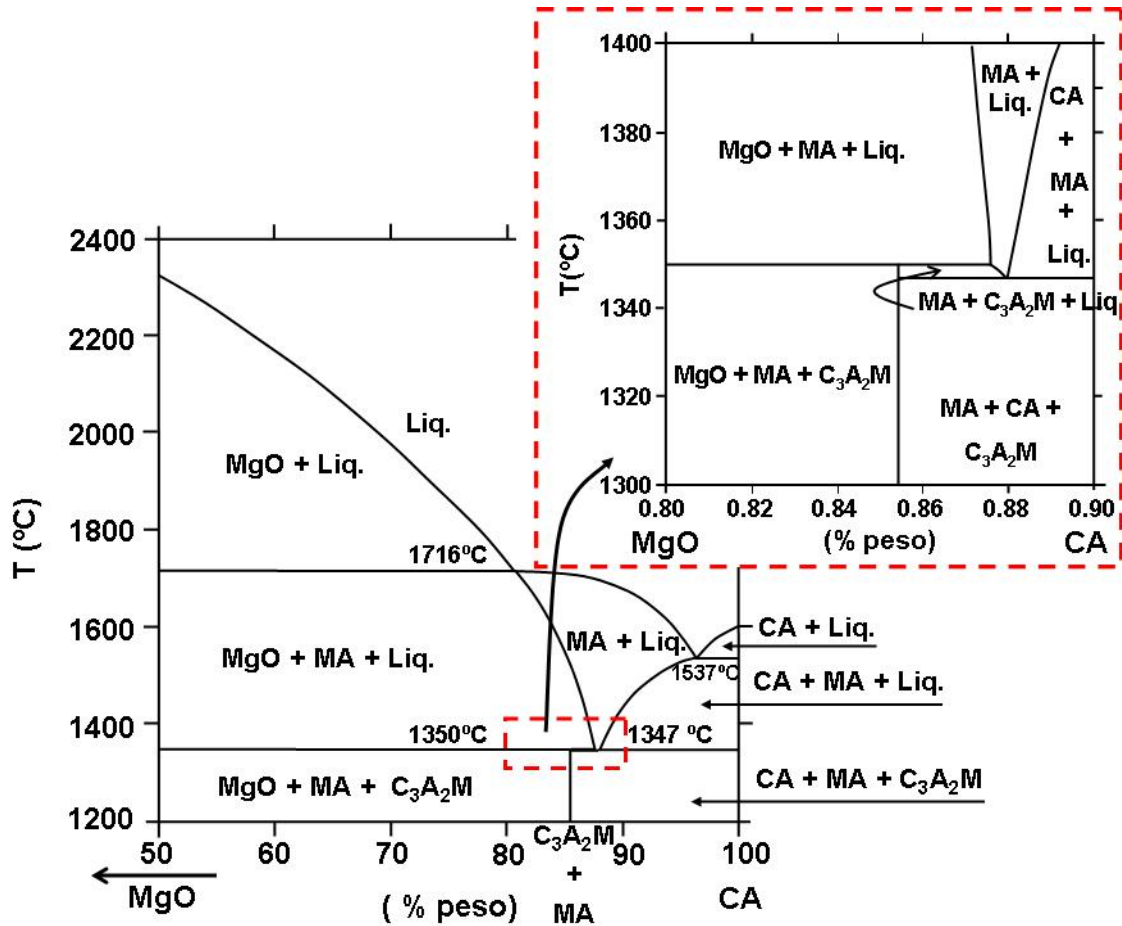


Figura 6. 16. Sección isoplethal $\text{MgO} - \text{CaAl}_2\text{O}_4$ calculada mediante la metodología CALPHAD a partir de las funciones termodinámicas propuestas por Hallstedt^[45,7,19].

En este punto hay que mencionar que los cálculos llevados a cabo utilizando los parámetros reportados por Jung *et al.*^[50] dan secciones isopletales que son cualitativamente iguales, pero algunas temperaturas y composiciones difieren notablemente de lo propuesto por Hallstedt^[45,7,19]. Por ejemplo, las líneas de temperatura que aparecen a 1716° y 1875°C, respectivamente, en la figura 6. 16 y figura 6. 17, se calculan a 1620° y 1810°C, cuando se utilizan los parámetros de Jung *et al.*^[50].

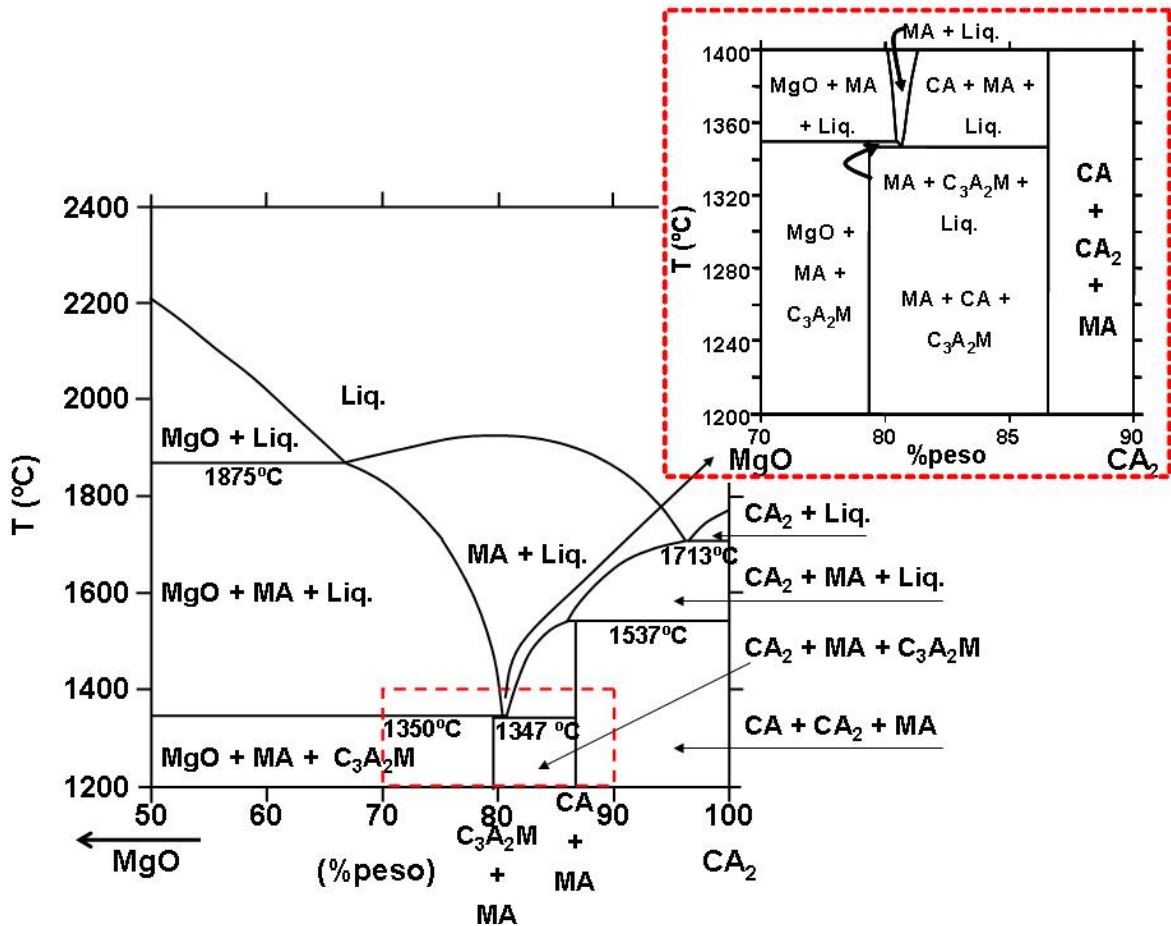


Figura 6. 17. Sección isoplethal MgO – CaAl₄O₇ calculada mediante la metodología CALPHAD a partir de las funciones termodinamicas propuestas por Hallstedt^[45,7,19].

VI. 4. 2. DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA SECCIÓN ISOPLETHAL MgO – CaAl₂O₄

Como se expuso con anterioridad, se realizaron distintos tratamientos térmicos a las cuatro composiciones seleccionadas (60, 80 90 y 98%, en peso, de CaAl₂O₄) para establecer esta sección isoplethal. En la tabla VI. 3 se muestran las cuatro composiciones seleccionadas dentro de la sección isoplethal MgO – CaAl₂O₄ con las temperaturas elegidas para dichas composiciones, así como los tiempos de cada tratamiento térmico. Adicionalmente, se indica cuando las muestras tuvieron que ser remolidas para asegurar que se alcanzase el equilibrio y se pueden observar también en ella las fases identificadas, coexistentes en el equilibrio.

La evolución de las fases de cada muestra con la temperatura se siguió mediante su estudio por difracción de rayos X, como puede observarse en la figura 6. 18. Es importante resaltar que, en algunos casos, los difractogramas muestran fases desvitrificadas durante el “quenching”. Véase, por ejemplo, la muestra, de composición 98CA, tratada a 1658° C durante 20 horas (figura 6. 18. b)). Por ello es indispensable el uso de técnicas de microscopía para elucidar las fases que se encuentran en el equilibrio.

Con este fin se utilizó un microscopio óptico con objeto de estudiar las microestructuras de las muestras, una vez realizados los “quenching”, en los distintos campos de cristalización del diagrama, así como un microscopio electrónico de emisión de campo (EC-MEB) con microanálisis, EDS, para identificar las distintas fases. En la figura 6. 19 se muestran las imágenes de las microestructuras, obtenidas con el microscopio electrónico, de las muestras tras congelar el equilibrio desde varias temperaturas.

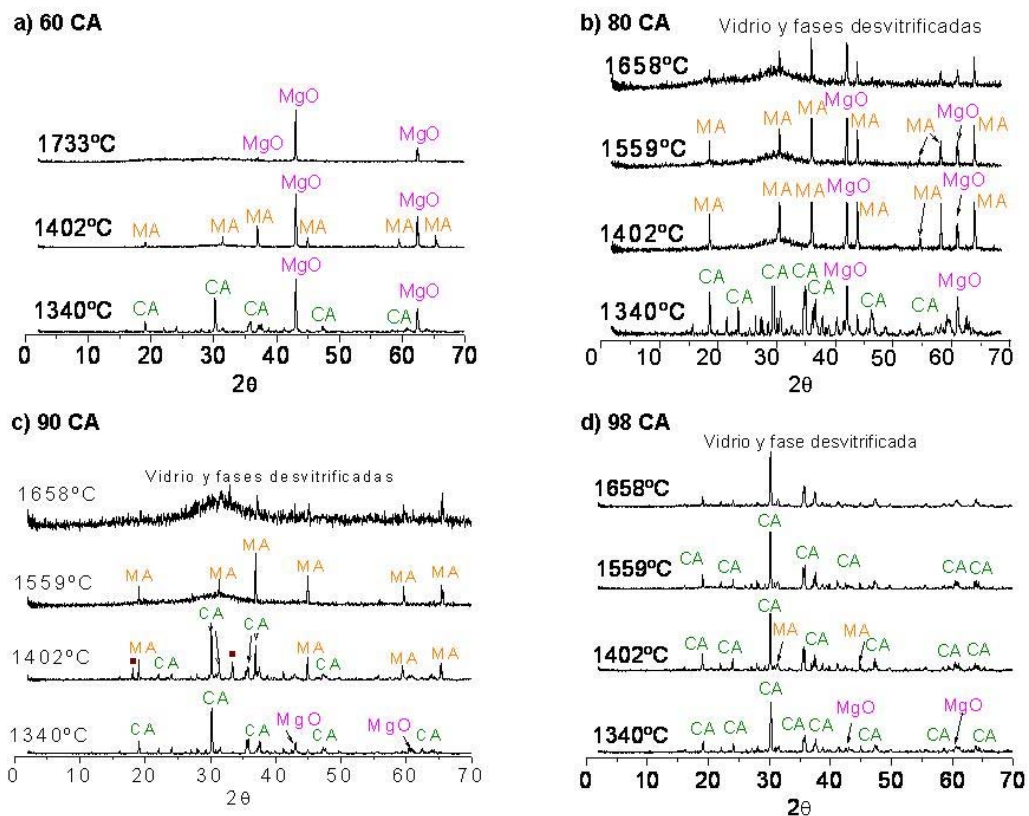


Figura 6. 18. Evolución de las composiciones seleccionadas con la temperatura, estudiada, tras congelar el equilibrio, mediante DRX. Es necesario mencionar que los difractogramas de DRX, en algunas ocasiones muestran fases desvitrificadas durante el quenching (■ = C₁₂A₇ desvitrificado). El uso de las técnicas de microscopía nos permite elucidar las fases en equilibrio.

Tabla VI. 3

Fases identificadas en el equilibrio en las composiciones seleccionadas de la sección isoplethal MgO – CaAl₂O₄. Las condiciones de equilibrio se evaluaron mediante las microscopias MOLR y EC – MEB. Las fases fueron identificadas por DRX, MOLR, MEB y análisis semicuantitativo por EDS.

Muestra	TEMPERATURA(°C) / TIEMPO (horas)*				
	1340° ± 1°/ 16+16	1402° ± 1°/ 11+12	1559° ± 1°/ 13+14	1658° ± 1°/ 10+10	1733° ± 1°/ 10
60CA	MgO+CA	MgO+MA+L	---	MgO+MA+L	MgO+L
80CA	MgO+CA	MgO+MA+L	MgO+MA+L	L	L
90CA	MgO+CA	CA+MA+L	MA+L	L	---
98CA	MgO+CA	CA+MA+L	CA+L	L	L

CA = CaAl₂O₄; MA = MgAl₂O₄ y L = Fase líquida a la temperatura indicada.

* En ocasiones fue necesario remoler las muestras para conseguir alcanzar el estado de equilibrio. Estas moliendas intermedias se han representado con el símbolo “+”.

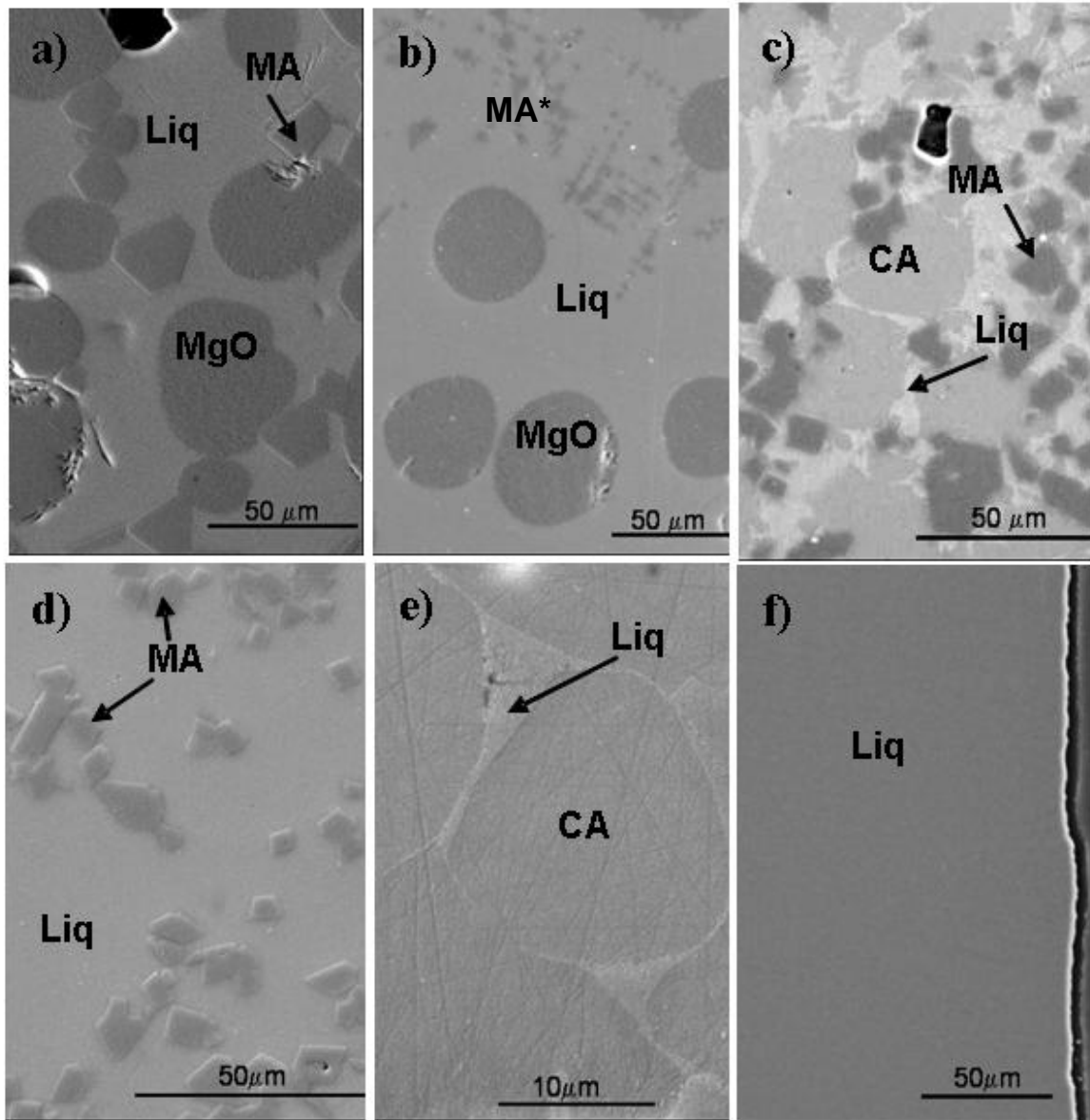


Figura 6. 19. Microestructuras típicas de muestras situadas en los diferentes campos de cristalización después de los “quenching”, a distintas temperaturas, obtenidas con el microscopio electrónico. Se identificaron las distintas fases mediante EC-MEB con microanálisis EDS. **a)** 60CA a $1658^\circ \pm 1^\circ\text{C}$; **b)** 60CA a $1733^\circ \pm 1^\circ\text{C}$; **c)** 90CA a $1402^\circ \pm 1^\circ\text{C}$; **d)** 90CA a $1559^\circ \pm 1^\circ\text{C}$; **e)** 98CA a $1559^\circ \pm 1^\circ\text{C}$ y **f)** 98 CA a $1733^\circ \pm 1^\circ\text{C}$. En la fotografía b) MA* desvitrificaciones de espinela durante el enfriamiento.

Con los resultados obtenidos hasta este momento, se trazó la sección isoplethal experimental $\text{MgO} - \text{CaAl}_2\text{O}_4$ del sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MgO}$, que se muestra en la figura 6. 20.

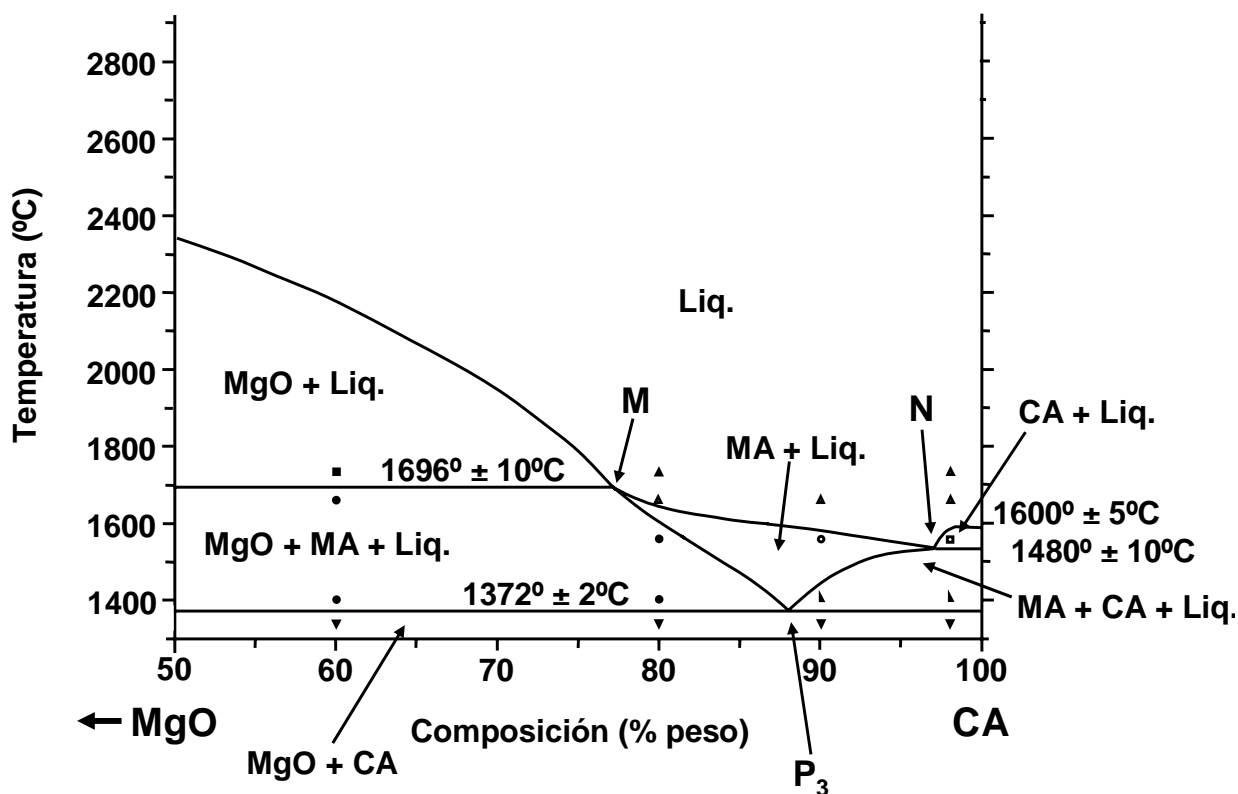


Figura 6. 20. - Sección isopleetal experimental, MgO – CaAl₂O₄, del diagrama ternario Al₂O₃ – CaO – MgO (figura 6. 11), trazada a partir de los resultados obtenidos. En el diagrama se han marcado con símbolos las cuatro composiciones (60% CA, 80% CA, 90% CA y 98% CA) a las cuales se les realizaron los tratamientos térmicos a 1340° ± 1° C, 1402° ± 1° C, 1559° ± 1° C, 1658° ± 1° C y 1733° ± 1° C (tabla VI. 3).

La sección obtenida, que se muestra en la figura 6. 20, proporciona nueva información que está en desacuerdo con los cálculos termodinámicos publicados del sistema ternario Al₂O₃ – CaO – MgO^[45,50].

Esta sección isopleetal muestra la existencia de la compatibilidad en estado sólido CaAl₂O₄ – MgO que no existe en la sección isopleetal deducida de los datos propuestos por B. Hallstedt^[45] e In-Ho Jung *et al.*^[50] (comparar la figura 6. 16 con la figura 6. 20). Los datos presentes revelan que esas fases son compatibles en estado sólido hasta la temperatura de 1372° ± 2° C.

A partir de esta temperatura comienza a coexistir y desarrollarse una fase líquida. Esta temperatura y la composición del punto marcado como P₃ en la figura 6. 20 corresponden a la proyección, en esta sección isoplethal, del punto peritético del subsistema CaAl₂O₄ – MgO – MgAl₂O₄ del sistema ternario Al₂O₃ – CaO – MgO, localizado a 52,5% de Al₂O₃, 40,55% de CaO y 6,95 % de MgO (en peso) de acuerdo con lo propuesto por De Aza *et al.*^[48,49] (figura 6. 24).

El resto de la sección isoplethal mostrada en la figura 6. 20 también difiere de la sección calculada a partir de los datos termodinámicos publicados^[45,50], en la no existencia de la compatibilidad en estado sólido entre MgO – MgAl₂O₄ – Ca₃MgAl₄O₁₀ (figura 6. 16).

Por otra parte, es importante mencionar que los puntos marcados como M y N en la figura 6. 20 confirman la composición y la temperatura publicadas por De Aza *et al.*^[48,49] para esos puntos en el sistema ternario Al₂O₃ – CaO – MgO (figura 6. 24). Es decir, M (1695° ± 10° C) se encuentra en la línea que delimita el campo primario de cristalización de MgAl₂O₄ (espinela) y MgO (periclasa) y N (1480° ± 10° C) está sobre la línea que delimita el campo primario de cristalización de MgAl₂O₄ y del CaAl₂O₄ en el sistema ternario.

VI. 4. 3. DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA SECCIÓN ISOPLETHAL MgO – CaAl₄O₇

En la tabla VI. 4 se muestran las composiciones seleccionadas para la sección isoplethal MgO – CaAl₄O₇, junto con las temperaturas y los tiempos de cada tratamiento térmico realizados dentro de esta sección.

Para conseguir alcanzar el equilibrio fue necesario remoler la mayoría de las muestras (todas menos las tratadas a 1714° C) después del primer tratamiento térmico. Este procedimiento se repitió dos veces en el caso de las muestras tratadas a 1653° C.

Las fases coexistentes, identificadas en condiciones de equilibrio, se muestran en la tabla VI. 4.

Tabla VI. 4

Fases identificadas en el equilibrio en las composiciones seleccionadas de la sección isoplethal MgO – CaAl₄O₇. Las condiciones de equilibrio se evaluaron mediante las microscopias MOLR y EC – MEB. Las fases fueron identificadas por DRX y análisis semi-cuantitativo por EDS.

Muestras	TEMPERATURA(°C) / TIEMPO (horas)*			
	1340°± 1°/ 16+16	1477°± 1°/ 13+12	1653°± 1°/ 10+12+13	1714°± 1°/ 12
70CA ₂	CA + MgO + MA	MgO + MA + L	MgO + MA +L	---
84CA ₂	CA + MgO + MA	CA + MA + L	MA + L	MA + L
98CA ₂	CA + CA ₂ + MA	---	CA ₂ + MA + L	CA ₂ + L

CA = CaAl₂O₄; MA = MgAl₂O₄ y L = Fase líquida a la temperatura indicada.

* En ocasiones fue necesario remoler las muestras para conseguir alcanzar el estado de equilibrio. Estas moliendas intermedias se han representado con el símbolo “+”.

La evolución de las fases presentes en cada muestra con la temperatura se siguió mediante el estudio por difracción de rayos X como puede observarse en la figura 6. 21.

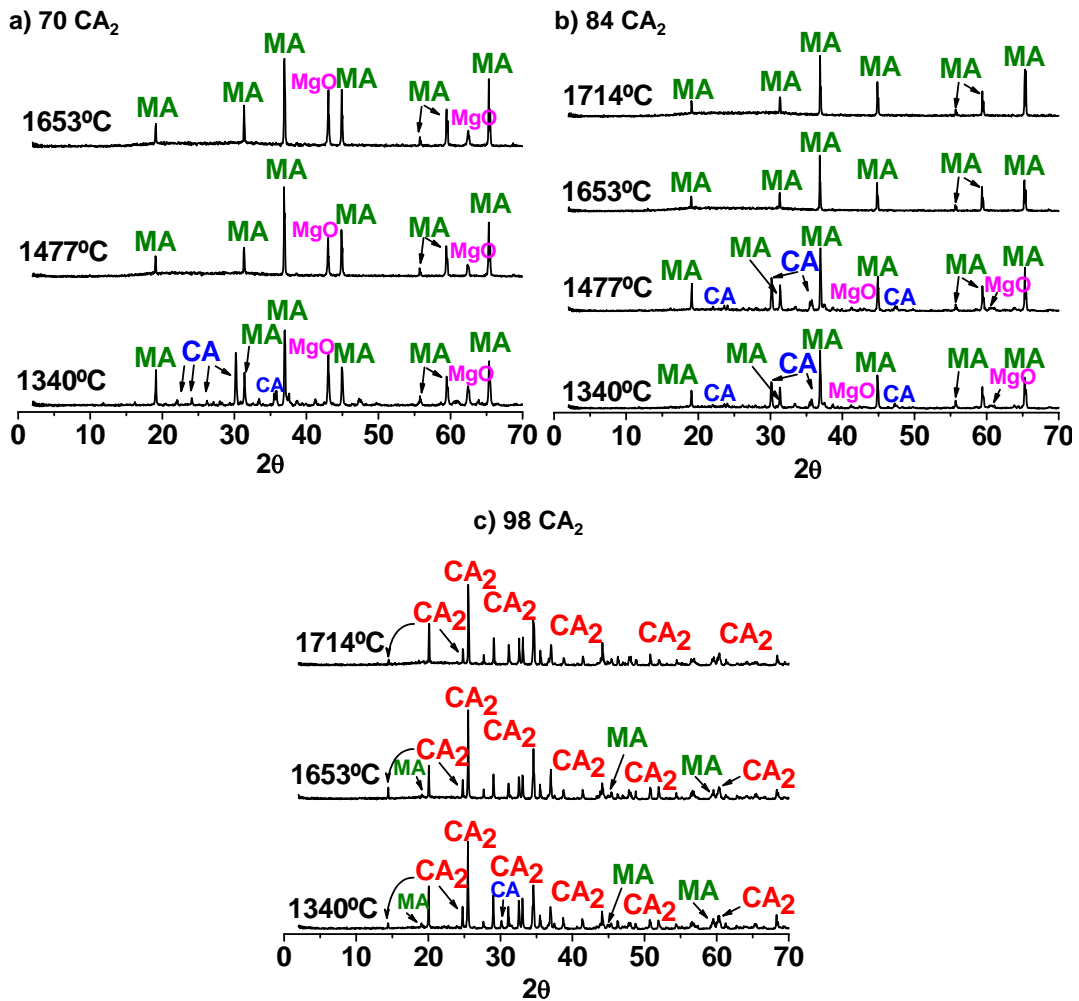


Figura 6. 21. Evolución de las tres composiciones seleccionadas con la temperatura. Estudio realizado por difracción de rayos X.

Para poder elucidar las fases presentes en equilibrio, el siguiente paso fue el estudio de las microestructuras en los diferentes campos de cristalización del diagrama de fases. Para ello se recurrió al microscopio óptico de luz reflejada (MOLR), y al microscopio electrónico de emisión de campo (EC – MEB) con microanálisis EDS para poder identificar cada una de las fases presentes en las muestras (véase figura 6. 22 y Tabla VI. 4).

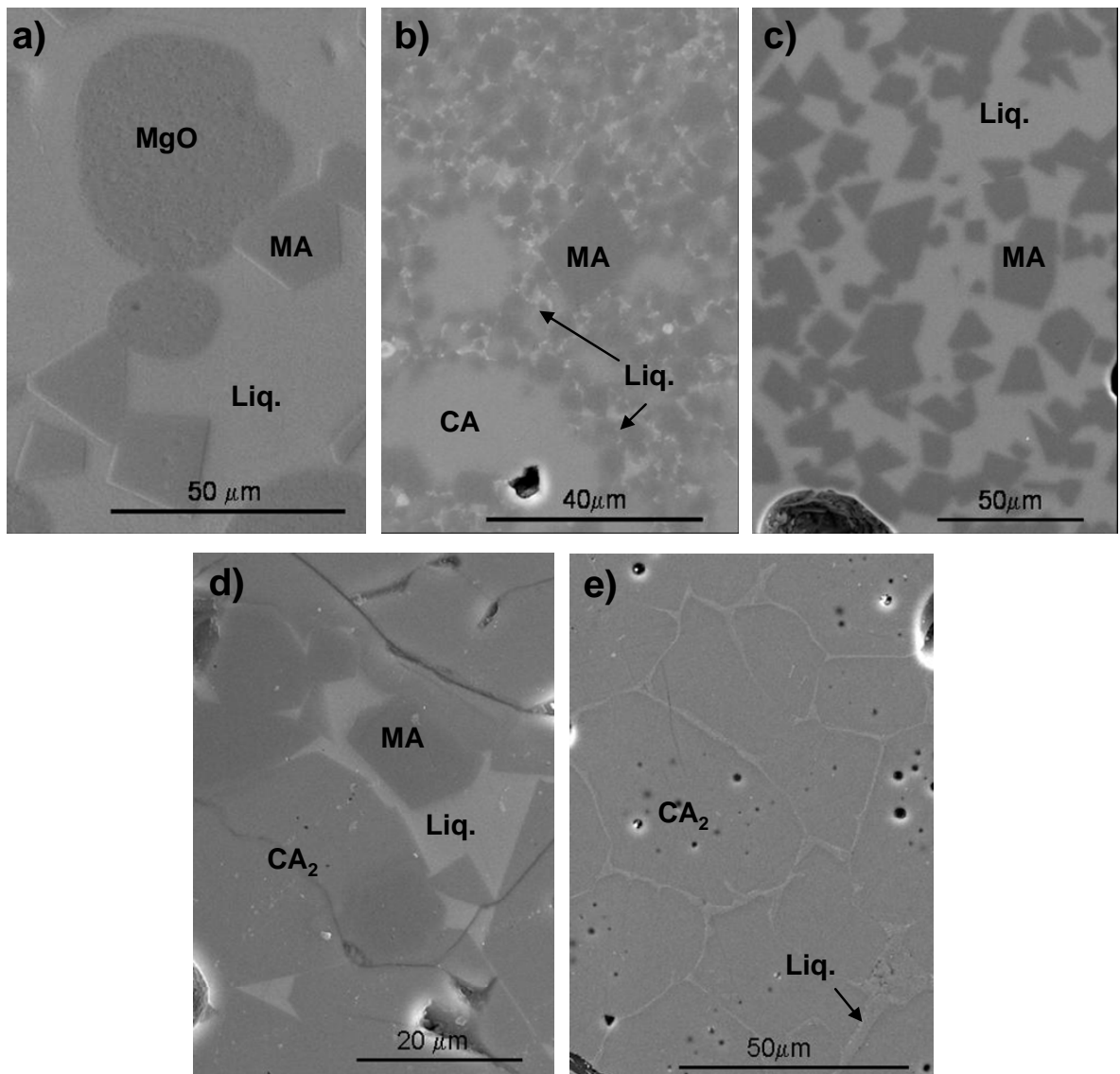


Figura 6. 22. Distintas fotografías obtenidas en el microscopio electrónico de barrido (EC – MEB) de las microestructuras de las muestras, en diferentes campos de cristalización, tras realizarles “quenching” desde distintas temperaturas. Se identificaron las distintas fases presentes mediante microanálisis EDS. **a)**: 70CA_2 a $1477 \pm 1^\circ\text{C}$; **b)**: 84CA_2 a $1477 \pm 1^\circ\text{C}$; **c)**: 84CA_2 a $1653 \pm 1^\circ\text{C}$; **d)** 98CA_2 a $1653 \pm 1^\circ\text{C}$ y **e)**: 98CA_2 a $1714 \pm 1^\circ\text{C}$.

Con los resultados obtenidos se dibujó la sección isoplethal experimental MgO – CaAl₄O₇, del sistema ternario Al₂O₃ – CaO – MgO, tal y como se muestra en la figura 6. 23. Una vez más, la sección obtenida proporciona nueva información que está en desacuerdo con las evaluaciones y optimizaciones termodinámicas publicadas del sistema ternario Al₂O₃ – CaO – MgO [45,50] hasta la fecha.

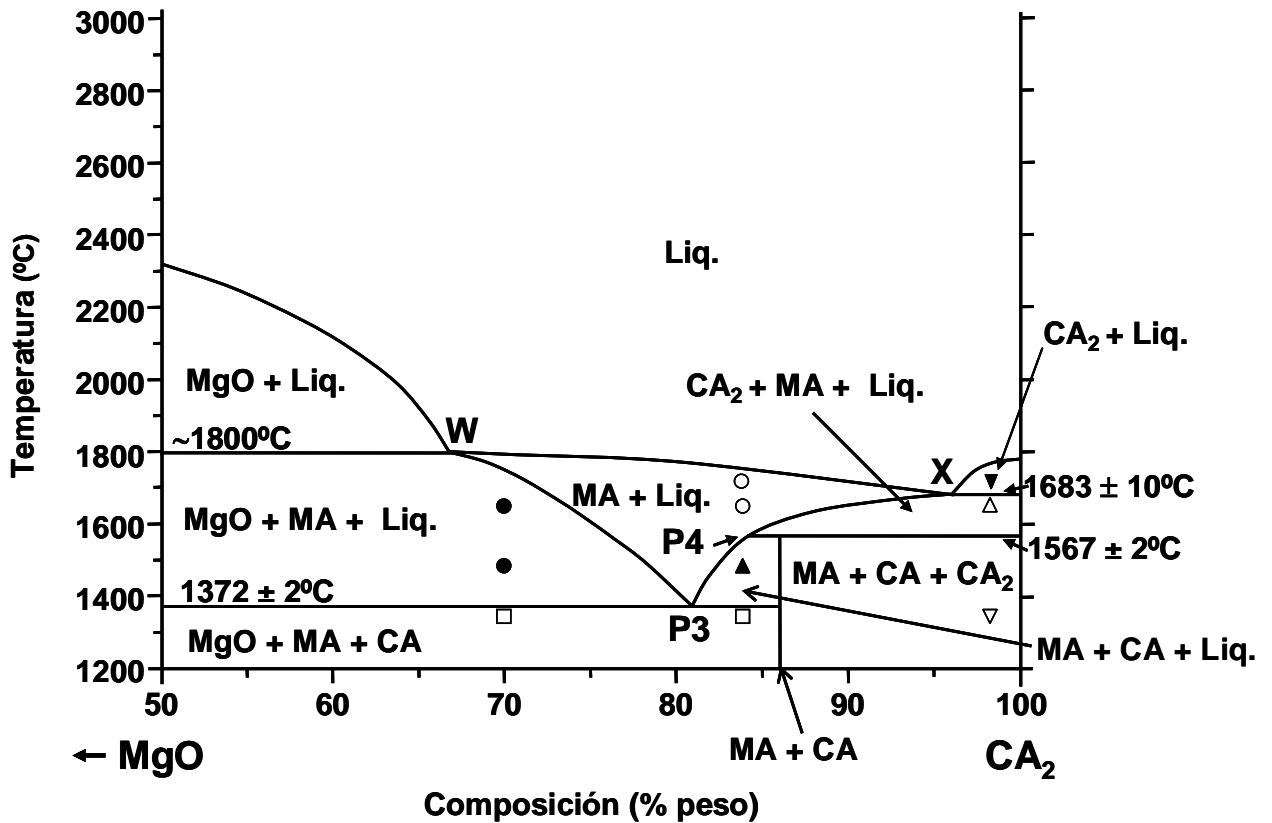


Figura 6. 23. - Sección isoplethal experimental, MgO – CaAl₄O₇, del diagrama ternario Al₂O₃ – CaO – MgO [59] (figura 6. 24) establecida con los resultados obtenidos. En el diagrama se han marcado con símbolos las tres composiciones (70% CaAl₄O₇, 84% CaAl₄O₇ y 98% CaAl₄O₇) a las cuales se les realizaron los tratamientos térmicos a las temperaturas de: 1340° ± 1° C, 1477° ± 1° C, 1653° ± 1° C y 1714° ± 1° C.

Esta sección isoplethal, $\text{MgO} - \text{CaAl}_4\text{O}_7$, confirma la existencia de la compatibilidad en estado sólido $\text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{MgO} - \text{MgAl}_2\text{O}_4$, que no existe en la sección isoplethal deducida con los datos propuestos por B. Hallstedt^[45] e In-Ho Jung *et al.*^[50]. Comparar la figura 6. 17 y la figura 6. 23. Los datos presentes revelan que esas fases son compatibles hasta la temperatura de $1372^\circ \pm 2^\circ\text{C}$, la cual, como ya se mencionó anteriormente, corresponde a la temperatura del punto peritético del subsistema $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{MgO} - \text{MgAl}_2\text{O}_4$ dentro del sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MgO}$ (punto P_3 en la figura 6. 20 y en la figura 6. 23). Esta compatibilidad en estado sólido, dentro del sistema ternario, no existe en los cálculos del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MgO}$ publicados por B. Hallstedt^[45] e In-Ho Jung *et al.*^[50].

Por otro lado el punto marcado como P_4 en la figura 6. 23 corresponde a la proyección en la sección isoplethal $\text{MgO} - \text{CaAl}_4\text{O}_7$ del punto peritético invariante del subsistema $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$ dentro del sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MgO}$, que tiene lugar a la temperatura de $1567 \pm 2^\circ\text{C}$ y está localizado, de acuerdo con los datos de De Aza *et al.*^[48,49], a 63,2% de Al_2O_3 , 33,3% de CaO y 3,50% de MgO (% en peso); véase la figura 6. 24.

Por último hay que destacar que los puntos marcados como W y X en la figura 6. 23 confirman la composición y temperatura de esos puntos en el diagrama ternario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MgO}$ recogido en la figura 6. 24. Más concretamente, W ($\sim 1800^\circ\text{C}$) está sobre la línea que limita el campo primario de cristalización de MgAl_2O_4 y MgO y X ($1683 \pm 10^\circ\text{C}$) se encuentra sobre la línea que delimita el campo primario de cristalización de MgAl_2O_4 y CaAl_2O_4 , en el sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MgO}$. De esta forma, se corrobora la gran extensión del campo primario de cristalización de la espinela dentro de este sistema (véase figura 6. 24).

Finalmente, esta segunda sección isoplethal, recogida en la figura 6. 23, confirma, una vez más, que la compatibilidad en estado sólido $\text{MgO} - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10}$ no existe en condiciones atmosféricas normales, condiciones estas, bajo las cuales se producen muchos procesos y desarrollos tecnológicos, así como tampoco existe la compatibilidad, en estado sólido, entre $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_{10} - \text{CaAl}_2\text{O}_4$.

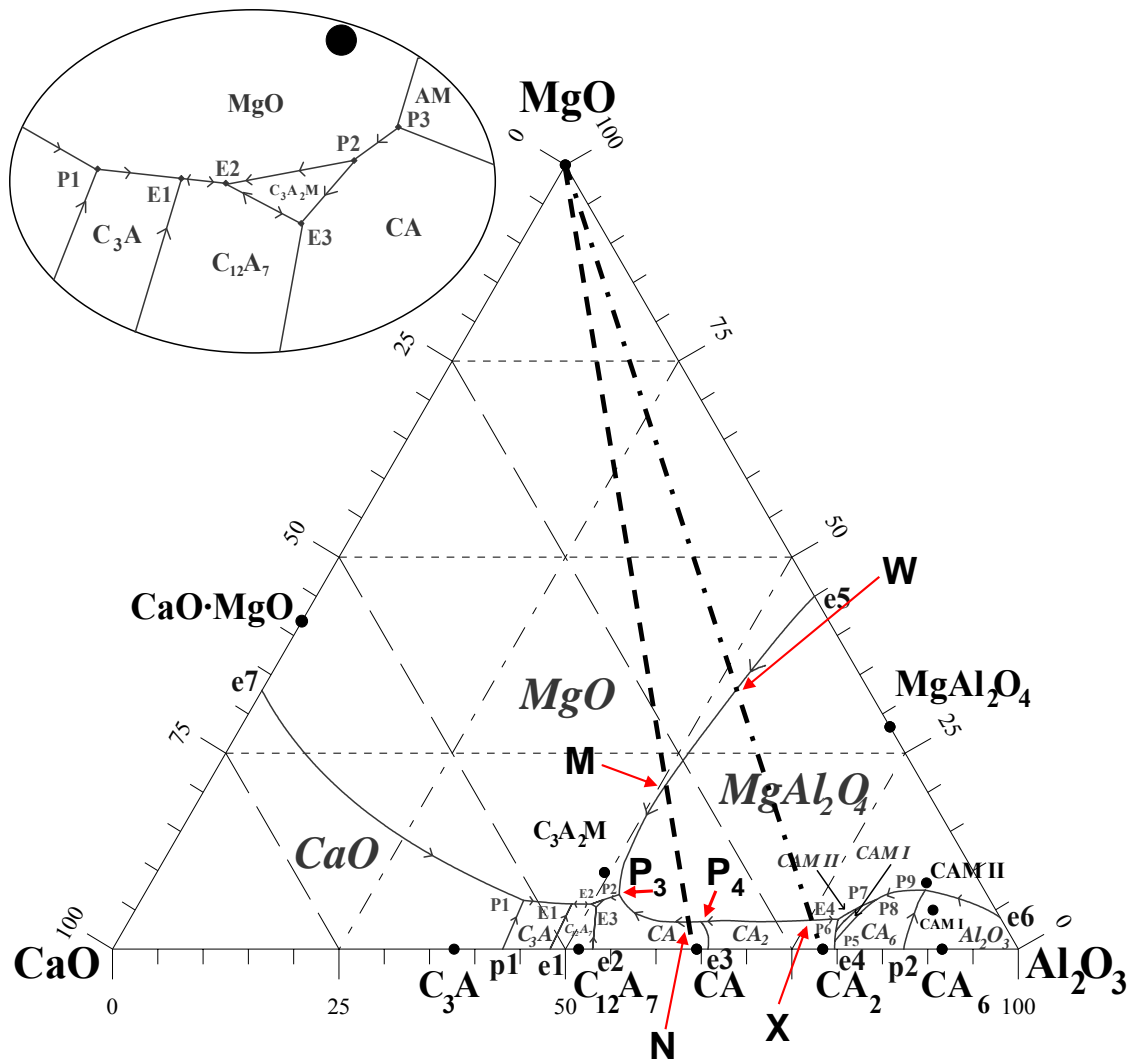


Figura 6. 24. - Diagrama ternario Al₂O₃ – CaO – MgO reportado por De Aza y col.^[48,49] mostrando, con línea punteada negra, las secciones isopletales MgO – CaAl₂O₄ (CA) y MgO – CaAl₄O₇ (CA₂) que han sido establecidas experimentalmente en este trabajo. Se muestran también los puntos M, N, W y X que intersectan las líneas monovariantes que delimitan el campo primario de cristalización de la espinela, MgAl₂O₄. Se pueden ver además los puntos invariantes, P₃ y P₄, mencionados anteriormente.

VI. 5. CONCLUSIONES

En este capítulo, sin perder de vista nuestro objetivo final de desarrollar, de una manera científica y fuera de todo empirismo, nuevos hormigones de magnesia con formación “in situ” (durante su puesta en servicio) de espinela, se ha abordado la determinación experimental de las secciones isopletales al sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MgO}$, que delimita la magnesia con los dos aluminatos cálcicos constituyentes principales de los cementos refractarios (monoaluminato y dialuminato de calcio). De los resultados obtenidos durante este estudio se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Se han establecido experimentalmente en condiciones atmosféricas normales, de presión y humedad, las secciones isopletales $\text{MgO} - \text{CaAl}_2\text{O}_4$ y $\text{MgO} - \text{CaAl}_4\text{O}_7$ dentro del sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MgO}$. Ambas secciones son sistemas pseudobinarios reales.

- Las secciones obtenidas proporcionan nuevos datos con información que está en desacuerdo con los cálculos y optimizaciones termodinámicos publicados hasta ahora del diagrama ternario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MgO}$. Las principales diferencias se resumen a continuación:
 - a) Se ha confirmado la existencia de la compatibilidad en estado sólido $\text{MgO} - \text{CaAl}_2\text{O}_4$ hasta la temperatura de $1372 \pm 2^\circ\text{C}$

 - b) Se ha demostrado la existencia de la compatibilidad en estado sólido $\text{MgO} - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_2\text{O}_4$ hasta la temperatura de $1372 \pm 2^\circ\text{C}$. Esta es la temperatura correspondiente al punto de fusión peritético del mencionado subsistema dentro del sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MgO}$.

- Las diferencias encontradas radican principalmente en la inclusión, o exclusión, del compuesto binario $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (Mayenita), como fase estable, en los estudios publicados del sistema ternario. La presencia o ausencia de este compuesto en el sistema tiene un importante impacto en las relaciones de compatibilidades en estado sólido y en las relaciones de fusión de todo el sistema ternario, cambiando la mayoría de estas relaciones. Dado que el $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ es una fase estable en condiciones atmosféricas

normales, de presión y temperatura, y que está presente en numerosos procesos tecnológicos y geológicos, este compuesto se ha de considerar una fase estable bajo condiciones atmosféricas normales.

- Los cálculos termodinámicos del sistema ternario Al₂O₃ – CaO – MgO encontrados en la bibliografía científica se deben considerar aproximaciones provisionales y deberían ser revisados teniendo presente las consideraciones expuestas y los nuevos datos aquí obtenidos. Especialmente en lo que se refiere a las relaciones de compatibilidad en estado sólido.
- La optimización del conocimiento científico acerca del sistema ternario Al₂O₃ – CaO – MgO aporta una información básica fundamental para el correcto diseño de las composiciones y el entendimiento del comportamiento en servicio de los hormigones de alúmina – espinela, magnesia – alúmina y magnesia – alúmina – espinela y es esencial para fabricar los materiales de manera reproducible, efectiva y económica.

REFERENCIAS

- [1] E. S. Sepherd, G. A. Rankin, F. E. Wright, "The binary systems of Alumina with Silica, Lime and Magnesia", *Am. J. Sci.* 28, p.p. 293-333, (1909).
- [2] G. A. Rankin, F. E. Wright, "The ternary system CaO- Al₂O₃ - SiO₂", *Am. J. Sci.* 39, p.p. 1-79, (1915).
- [3] K. Lagerqvist, S. Wallmark, A. Westgren, "X- Ray study of the system CaO-Al₂O₃ y SrO₂ - Al₂O₃", *Z. Anorg. Allg. Chem.* 234, p.p. 1-16, (1937).
- [4] N. E. Filonenko, I. VI. Lavrov, "Calcium hexaluminate in the system CaO - Al₂O₃ - SiO₂", *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* 66, p.p. 673-676, (1949).
- [5] R. W. Nurse, J. H. Welch, A. J. Majumdar, "The CaO-Al₂O₃ System in a Moisture-Free Atmosphere", *Trans. Br. Ceram. Soc.* 64, [9], p.p. 409-418, (1965).
- [6] N. Eliezer, R. A. Howald, A. J. Majundar, "Reply to Hemingway's comment on - Thermodynamic properties of Calcium Aluminates-", *J. Phys. Chem.* 86, p.p. 2803-2804, (1982).
- [7] B. Hallstedt, "Assessment of the CaO-Al₂O₃ System", *J. Am. Ceram. Soc.* 73, [1], p.p. 15-23, (1990).
- [8] N. Saunders, P. Miodownik, "CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide", Vol. 1, Pergamon Materials Series. Elsevier Science Ltd., Oxford, U.K., (1998).
- [9] R. K. Datta, "Thermal Expansion of 12CaO·7Al₂O₃", *J. Am. Ceram. Soc.* 70, [10], p.p. 288-291, (1987).
- [10] S. Srikanth, VI. S. Srinivasan, K. T. Jacob, M. Allibert, "Alloy-Oxide Equilibria in the System Ca-Al-O at 1373 K", *ReVI. Int. Hautes Temp. Refract.* 27, p.p. 131 - 139, (1991).
- [11] VI. K. Singh, F. P. Glasser, "High -Temperature Reversible Moisture Uptake in Calcium Aluminate, Ca₁₂Al₁₄O_{33-x}(OH)_{2x}", *Ceramics International.* 14, p.p. 59 - 62, (1988).
- [12] M. Lacerda, J. T. S. Irvine, F. P. Glasser, A. R. West, "High Oxide Conductivity in Ca₁₂Al₁₄O₃₃", *Nature.* 332, p.p. 525 - 526, (1988).
- [13] S. Sango, T. Miyakawa, T. Yasue, Y. Arai, "Effects of wet air on formation and thermal stability of 12CaO·7Al₂O₃", *Journal of the American Society of Japan.* 102, p.p. 772-777, (1994).
- [14] F. M. Lea, C. H. Desch, "The Chemistry of Cement and Concrete", Edward Arnold LTD, 2nd ed., pp: 1-637, St Martin's Press,, New York, (1956).

- [15] G. A. Rankin, H. E. Merwin, "The Ternary System CaO-Al₂O₃-MgO", *J. Am. Ceram. Soc.* 38, p.p. 568-588, (1916).
- [16] A. M. Alper, R. N. McNally, P. H. Ribbe, R. C. Doman, "The system MgO - MgAl₂O₄", *J. Amer. Ceram. Soc.* 45, [6], p.p. 263-268, (1962).
- [17] D. Viechnicki, F. Schmind, J. W. Mccauley, "Liquidus-solidus determination in the system MgAl₂O₄ - Al₂O₃", *J. Am. Ceram. Soc.* 57, [1], p.p. 47-48, (1974).
- [18] A. Muan, E. F. Osborn, "Phase Equilibria Among Oxides in Steelmaking", Vol., Addison- Wesley Publishing Company, Inc., Massachusetts, (1965).
- [19] B. Hallstedt, "Thermodynamic Assessment of the System MgO - Al₂O₃", *J. Am. Ceram. Soc.* 75, [6], p.p. 1497 - 1507, (1992).
- [20] T. Mori, "Solubility of Al₂O₃ in MgO", *Yogyo Kyokaishi.* 90, [9], p.p. 551-552, (1982).
- [21] VI. S. Stubican, R. Roy, "Mechanism of the Precipitation of the Spinel from MgO - Al₂O₃ Solid Solution", *J. Phys. Chem. Solids.* 26, p.p. 1293-1297, (1965).
- [22] A. S. Frenkel, K. M. Shmukler, B. Ya. Sukharevskij, N. VI. Gulko, "On the Mechanism on Dissolution and Precipitation of Spinel in Periclase Solid Solution", *DoKl. Akad. Nauk SSSR.* 130, [5], p.p. 1095-1098, (1960).
- [23] W. P. Whitney, VI. S. Stubican, "Interdiffusion in the System MgO - MgAl₂O₄", *J. Am. Ceram. Soc.* 54, [7], p.p. 349-352, (1971).
- [24] A. F. Henriksen, W. D. Kingery, "The Solid Solubility of ScO₃, Al₂O₃, CrO₃, SiO₂ and ZrO₂ in MgO", *Ceram. Int.* 5, [1], p.p. 11-17, (1979).
- [25] Y. M. Chiang, W. D. Kingery, "Grain-boundary Migration in Nonstoichiometric Solid Solutions of Magnesium Aluminate Spinel: I, Grain Growth Studies", *J. Am. Ceram. Soc.* 72, [2], p.p. 271-277, (1979).
- [26] A. Navrotsky, B. A. Wechsler, K. Greisinger, F. Seifert, "Thermochemistry of MgAl₂O₄ - Al_{8/3}O₄ Defect Spinel", *J. Am. Ceram. Soc.* 69, [5], p.p. 418-422, (1986).
- [27] K. Shirakusa, G. Yamaguchi, "Precise Measurements of the Crystal Data and the Solid Solution Range of Defective Spinel. MgO - n·Al₂O₃", *Yogyo Kyokaishi.* 82, [12], p.p. 34-37, (1974).
- [28] H. U. Viertel, F. Seifert, "Thermal Stability of Defect Spinels in the System MgAl₂O₄ - Al₂O₃", *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* 140, [1], p.p. 89 - 101, (1980).
- [29] K. Ando, M. Momoda, "Solubility of MgO in Single - Crystal Al₂O₃", *J. Ceram. Soc. Jpn. Int. Ed.* 95, p.p. 343-347, (1987).
- [30] H. Von Wartenberg, H. J. Reusch, E. Saran, "Schmetz-diagramme höchstfeurfester Oxide: VII Systeme mit CaO und BeO", *Ceram. Abstr.* 16, [10], p.p. 313, (1937).

- [31] O. Ruff, F. Ebert, U. Krawczynsky, "Die Binare Systeme: MgO-CaO, MgO-BeO, CaO-BeO", *Ceram. Abstr.* 13, [7], p.p. 181, (1934).
- [32] R. N. McNally, F. I. Peters, P. H. Ribbe, "Laboratory Furnace for Studies in Controlled Atmospheres; Melting Points of MgO in N₂ Atmosphere and Cr₂O₃ in N₂ and in Air Atmospheres", *J. Am. Ceram. Soc.* 44, [10], p.p. 491-493, (1961).
- [33] R. C. Doman, J. B. Barr, R. N. McNally, A. M. Alper, "Phase Equilibria in the System CaO-MgO", *J. Am. Ceram. Soc.* 46, [7], p.p., (1963).
- [34] C. W. Kanolt, "Melting Points of Some Refractory Oxides", *J. Wash. Acad. Sci.* 3, p.p. 315-318, (1913).
- [35] I. E. Campbell, "High Temperature Technology", Vol., John Wiley & Sons Inc., New York, (1956).
- [36] P. Wu, G. Eriksson, A. D. Pelton, "Critical Evaluation of the Thermodynamic Properties and Phase Diagrams of the CaO - FeO, CaO - MgO, CaO - MnO, FeO - MgO, FeO - MnO and MgO - MnO Systems", *J. Am. Ceram. Soc.* 76, [8], p.p. 2065-2075, (1993).
- [37] W. J. M. Van Der Kempt, P. R. Van Der Linde, J. G. Blok, H. A. J. Oonk, "The melting Properties of the Earth Alkaline Oxides; Thermodynamic Analysis of the Binary System (1-X) MgO + X CaO", Vol. 17, n^o1, pp: 57-65, Pergamon Press Ltd. CALPHAD, (1993).
- [38] P. D. Tevesch, "A Model to Compute Phase Diagrams in Oxides with Empirical or First - Principle Energy Methods and Application to the Solubility limits in the CaO - MgO System", *J. Am. Ceram. Soc.* 79, [8], p.p. 2033-2040, (1996).
- [39] R. B. Sosman, O. Andersen, "Composite Phase Equilibrium Diagram CaO - Al₂O₃ - MgO", *U.S. Steel Corporation.* p.p., (1933).
- [40] G. A. Rankin, H. E. Merwin, "The Ternary System CaO-Al₂O₃-MgO", *Z. Anorg. Allg. Chem.* 96, p.p. 309, (1916).
- [41] J. H. Welch, *Nature.* 191, p.p. 559, (1961).
- [42] J. H. Welch, *J. Sci. Instrum.* 38, p.p. 402, (1961).
- [43] A. J. Majumdar, "The Quaternary Phase in High-Alumina Cement", *Trans. Br. Ceram. Soc.* 63, [7], p.p. 357, (1964).
- [44] M. Ramakrishna Rao, "Liquidus Relations in the Quaternary Subsystem CaAl₂O₄ - CaAl₄O₇ - Ca₂Al₂SiO₇ - MgAl₂O₄", *J. Am. Ceram. Soc.* 51, [1], p.p. 50-54, (1968).
- [45] B. Hallstedt, "Thermodynamic Assessment of the CaO- MgO- Al₂O₃ System", *Journal of the American Ceramic Society.* 78, [1], p.p. 193-198, (1995).

- [46] M. Göbbels, E. Woermann, J. Jung, "The Al- Rich Part of the System CaO - Al₂O₃ - MgO. Part I. Phase RelationshipS", *J. Solid. State Chem.* 120, p.p. 358-363, (1995).
- [47] N. Iyi, M. Göbbels, Y. Matsui, "The Al- Rich Part of the System CaO - Al₂O₃ - MgO. Part II. Structure Refinement of Two New Magnetoplumbite - Related Phases", *Trans. Br. Ceram. Soc.* 120, p.p. 364-371, (1995).
- [48] A. H. De Aza, P. Pena, S. De Aza, "The system Al₂O₃-MgO-CaO. Part I. Primary phase field of spinel in the subsystem MgAl₂O₄-CaAl₄O₇-CaO-MgO", *Journal Am. Ceram Soc.* 8, [82], p.p. 2193-2203, (1999).
- [49] A. H. De Aza, P. Pena, J. E. Iglesias, S. De Aza, "The system Al₂O₃-MgO-CaO. Part II. Relationship in the subsystem Al₂O₃-MgAl₂O₄-CaAl₄O₇", *Journal Am. Ceram. Soc.* 4, [83], p.p. 919-927, (2000).
- [50] In-Ho Jung, S. A. Decterov, A. D. Pelton, "Critical Thermodynamic Evaluation and Optimization of the MgO-Al₂O₃, CaO-MgO-Al₂O₃ and MgO-Al₂O₃-SiO₂ Systems", *Journal of Phase Equilibria and Diffusion.* 25, p.p. 329-345, (2004).
- [51] W. Bussem, A. Eitel, "Die Struktur des Pentacalciumaluminats", *Zeit. für Krist.* 95, [175], (1936).
- [52] H. Bartl, "Roentgen-Einkristalluntersuchungen an (CaO)₃(Al₂O₃)(H₂O)₆ und an (CaO)₁₂(Al₂O₃)₇(H₂O). Neuer Vorschlag zur (CaO)₁₂(Al₂O₃)₇-Struktur", *Neues Q9 Jahrbuch fuer Mineralogie Monatshefte.* [9], p.p. 404-413, (1969).
- [53] I. Kohatsu, G. W. Brindley, "Solid State Reactions Between CaO and α -Al₂O₃", *Zeit. für Phys. Chem.* 60, p.p. 79, (1968).
- [54] M. Hilleri, B. Jansson, B. Sundman, J. Agren, "A two sub-lattice model for molten solutions with different tendency for ionization", *Metall. Trans. A.* 16A, p.p. 261-266, (1985).
- [55] M Hilleri, and L. I. Staffansson, "Regular solution model for stoichiometric phases and phases and ionic melts", *Acta Chem. Scand.* 24, p.p. 3618, (1970).
- [56] A. D. Pelton, P. Chartrand, "The modified quasichemical model.II-multicomponent solutions." *Metal Mater. Trans. A.* 32A, p.p. 1355-1360, (2001).
- [57] M. Hilleri, B. Jansson, B. Sundman, "Application of the compound energy model to oxide system", *Z. Metallkd.* 79, p.p. 81-87, (1988).
- [58] "Thermo-Calc Software", (version p.)Stockholm, Sweden, (2003).
- [59] A. H. De Aza, "*Diseño y desarrollo de materiales de alta alúmina con matrices de espinela y hexaluminato cálcico*", Universidad Autónoma de Madrid (UAM), Madrid, (1997).

CAPÍTULO VII

ESTUDIO DE LA EVOLUCIÓN DE LOS PROCESOS DE HIDRATACIÓN Y DESHIDRATACIÓN DE MAGNESIAS, SINTERIZADA Y DE GRADO REACTIVO

VII. 1. INTRODUCCIÓN

Como veíamos en la introducción del presente trabajo, los hormigones refractarios básicos de magnesia con espinela poseen una excelente resistencia a la corrosión, por escorias fundidas, a elevadas temperaturas^[1,2]. En dichos materiales, la espinela ($MgAl_2O_4$) se puede adicionar a la formulación como tal o bien se puede añadir una mezcla de cemento refractario, alúmina y magnesia en las proporciones adecuadas para formar la espinela “in situ” durante la puesta en servicio del material. Esta última opción aporta la ventaja de su menor coste. Por lo que en el presente trabajo, como ya se ha expuesto con anterioridad, se pretende estudiar y diseñar hormigones básicos de magnesia con formación “in situ” de espinela.

Hasta ahora se ha comprobado que las compatibilidades en estado sólido en el sistema ternario $Al_2O_3 - CaO - MgO$ entre la magnesia y los principales aluminatos cálcicos, $CaAl_2O_4$ y $CaAl_4O_7$, presentes en los cementos refractarios ofrecen la posibilidad de diseñar nuevos hormigones refractarios de magnesia con el empleo de cementos de aluminatos cálcicos que dan lugar a la formación de espinela “in situ” durante la puesta en servicio del material y con un bajo contenido de fase líquida a elevadas temperaturas ($>1650^\circ C$), durante el trabajo de dicho material.

La alta tendencia a la hidratación de la magnesia puede dar lugar a diversos problemas tecnológicos tales como su competencia con el cemento aluminoso por el agua de hidratación, expansiones volumétricas no deseadas e incluso explosiones durante el secado de una instalación^[3,4]. Sin embargo, escasean las investigaciones básicas y sistemáticas relativas al comportamiento frente a la hidratación de estos hormigones.

La adición de magnesia a los hormigones refractarios entraña, como se ha comentado, una serie de problemas tecnológicos^[5]. Las magnesias de grado refractario tienen elevados tamaños de cristal y bajas superficies específicas, por lo que son más resistentes a la hidratación a las temperaturas en las que se produce el encofrado y el secado (por encima de $110^\circ C$), pero a pesar de todo, pueden experimentar imprevisibles reacciones de hidratación. Esto puede llevar a reacciones de hidratación a temperaturas mayores de $100^\circ C$ (por ejemplo: cuando se produce el vapor de agua que proviene de la deshidratación de las fases hidratadas de los cementos refractarios^[6]).

La hidratación de la magnesia en el seno del hormigón endurecido, puede causar abombamientos y posteriormente grietas. En consecuencia, en el caso de que se dé la hidratación de estas magnesias sería deseable que se hidratasen durante la mezcla con agua y en las posteriores etapas de curado más que en los pasos siguientes al proceso de instalación y puesta en marcha del hormigón^[4,6].

Por lo tanto, la hidratación de la magnesia es un tema fundamental a estudiar a la hora de diseñar hormigones cuya matriz contenga este óxido. En el momento en que se le adiciona el cemento de aluminatos cálcicos, el comportamiento de hidratación de la magnesia puede ser muy distinto a cuando se encuentra sola^[7].

Por ello, el presente capítulo se dedica al estudio sistemático de los procesos de hidratación y de deshidratación de dos tipos de magnesias: una de grado reactivo (utilizada como modelo) y otra de grado refractario (sinterizada o calcinada “a muerte”). Mientras que en el siguiente capítulo se comparan estos procesos con los que tienen lugar en un cemento de aluminatos cálcicos y con sus mezclas con los dos tipos de magnesias estudiadas previamente.

La primera parte del capítulo comienza con una breve introducción sobre los materiales refractarios básicos y los tipos de magnesias, con la intención de aclarar algunos aspectos esenciales.

VII. 2. MATERIALES REFRACTARIOS BÁSICOS Y TIPOS DE MAGNESIAS

VII. 2. 1. MATERIALES REFRACTARIOS BÁSICOS

Llegado este punto es necesario dar una definición de los materiales refractarios básicos así como de los refractarios básicos de magnesia que son los materiales que nos competen.

Los materiales refractarios se clasifican tradicionalmente de dos maneras. La primera forma de clasificarlos es una clasificación física, basada en la forma de los distintos productos (conformados, no conformados y fibras). La segunda es una clasificación

química, basada en la composición. Algunos de estos refractarios están compuestos por un único componente químico, pero la mayoría están compuestos por numerosos constituyentes químicos combinados. Esta clasificación química los divide en: ácidos, neutros y básicos, aunque no se basa en el pH para clasificarlos. Los refractarios que están compuestos fundamentalmente por RO_2 (como SiO_2 , ZrO_2) son considerados ácidos. Los compuestos fundamentalmente por RO (como MgO , CaO) son incluidos en la categoría de básicos mientras que los de tipo R_2O_3 (como Al_2O_3 , Cr_2O_3) son considerados neutros^[8].

Una última forma de clasificar a los materiales refractarios es en base a los diagramas de equilibrio de fases, en los cuales se localizan sus componentes. Si bien ésta última forma no está tan extendida tradicionalmente, aporta una gran cantidad de información que en las otras clasificaciones no queda patente (como puede ser el efecto de las impurezas sobre su refractariedad por poner un ejemplo)^[9].

La Sociedad Americana para ensayos y Materiales (American Society for Testing and Materials, ASTM) define los *Refractarios Básicos* como “materiales refractarios cuyos componentes mayoritarios son el óxido de calcio (CaO), el óxido de magnesio (MgO) o ambos y que pueden reaccionar químicamente con refractarios ácidos, escorias ácidas o con flujos ácidos a elevadas temperaturas”, además añade que “para usos comerciales de estos materiales también se incluyen en esta definición los refractarios hechos con minerales de cromo o combinaciones de minerales de cromo y magnesia calcinada a muerte”. Por otro lado, los refractarios básicos presentan una excelente resistencia química frente a otros refractarios básicos, escorias básicas o flujos básicos a elevadas temperaturas. Además el CaO o el MgO se hidrolizan en agua para formar hidratos, por lo que el nombre de Refractario Básico describe realmente su comportamiento químico^[10].

Así pues, los refractarios de magnesia (MgO) son el representante clásico de los refractarios básicos y están caracterizados por una alta refractariedad (punto de fusión del MgO $\sim 2800^\circ C$). Estos refractarios jugaron un papel muy importante en el desarrollo de las industrias del hierro y el acero.

La ASTM define un *Refractario de Magnesita* como “un material refractario calcinado a muerte compuesto principalmente de óxido de magnesio cristalino”. Además se define el término *calcinado a muerte* como “el estado, de un material refractario básico, resultante de un tratamiento térmico que le proporciona al material una gran resistencia a la hidratación atmosférica así como a la recombinación con el CO₂”. La fórmula química del óxido de magnesio es MgO. Sin embargo, muchas de las magnesias calcinadas a muerte no contienen un cien por cien de MgO en peso, sino que poseen cantidades variables (generalmente menos del 3% en peso) de sílice, cal, óxido de hierro, alúmina, óxido de boro, etc^[10].

La utilización del término calcinada a muerte se debe a una de las formas de obtención de la magnesita para su uso en refractarios mediante combinaciones de procesos químicos y tratamientos térmicos^[10] (véase más adelante).

VII. 2. 2. FUENTES, TIPOS DE MAGNESIA Y PROCESOS DE OBTENCIÓN

Debido a que no existen depósitos naturales de gran extensión de óxido de magnesio, la mayor cantidad de magnesita, actualmente, se obtiene a través de tratamientos térmicos realizados a minerales ricos en magnesita, de entre los cuales, la magnesita^[10,11,12] (mineral de fórmula química MgCO₃) es el más comúnmente utilizado. La magnesita contiene un 47,6%, en peso, de MgO, por lo que la mitad del peso total de la misma se pierde, en forma de CO₂, durante los procesos de calcinación a los que se somete al mineral.

Este mineral puede encontrarse en la naturaleza en dos formas mineralógicas: magnesita macrocristalina y magnesita criptocristalina, dependiendo de su pureza. Sus aplicaciones industriales son diferentes, siendo la magnesita criptocristalina la más adecuada para la producción de magnesita utilizable en refractarios^[10].

Los principales yacimientos de este mineral se encuentran en España, en el paleozoico de Asturra y en el Trías del Puerto de Velate (Navarra), entre las pizarras cámbricas de Incio (Lugo) y otras localidades del noreste de Galicia, en el Puerto de la Cruz Verde en

El Escorial (Madrid), Sierra Menera en Teruel (Guadalajara) y Mallecina (Asturias). Se encuentran depósitos de magnesita del tipo compacto en Maro (Málaga), Itrabo (Granada) y Sierra de Gádor (Almería). También en Reinosa y San Miguel de Aguayo (Cantabria), Aguilar, Cadavedo y Playa de San Antolín (Asturias)^[12]. Otros importantes países productores son Grecia, Turquía, Brasil, Italia, Austria, Polonia, Rusia y China^[11].

El carbonato de magnesio, $MgCO_3$, descompone en óxido de magnesio y dióxido de carbono cuando se calcina a 650-700°C. En este proceso se produce una magnesia reactiva, susceptible de hidratación en condiciones ambientales normales^[13].

Si aumentamos las temperaturas de calcinación del carbonato, obtendremos magnesias de diferentes tipos con propiedades distintas y aplicaciones diferentes (véase la figura 7. 1 y la tabla VII. 1):

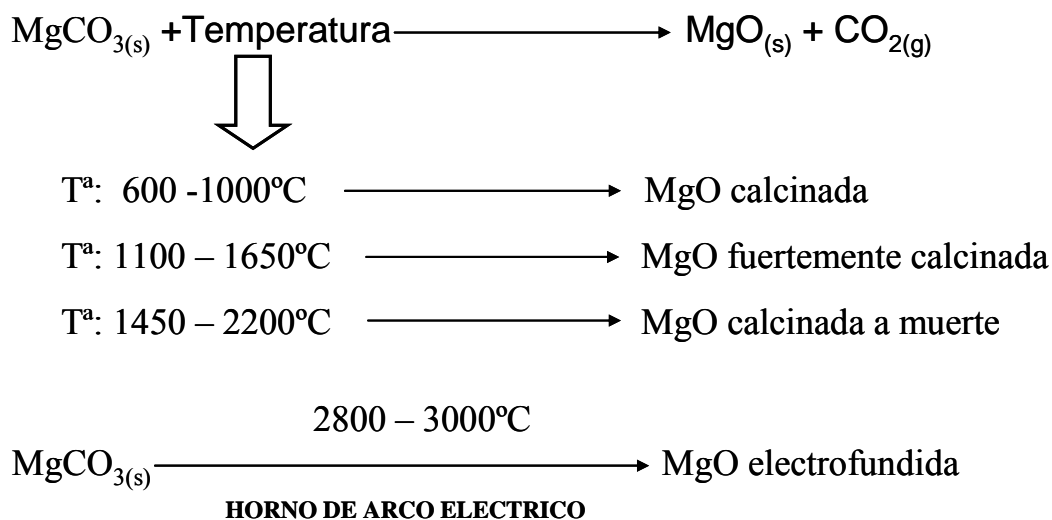


Figura 7. 1 - Reacciones de obtención de óxido de magnesio (MgO).

Como podemos observar en la tabla VII. 1 las diferentes temperaturas de calcinación influyen directamente en las propiedades físicas (tamaño de grano y superficie específica) y químicas (reactividad de la magnesia frente a agentes externos como puede ser la humedad o el agua de hidratación^[13]) de las magnesias obtenidas. La hidratación de los materiales de MgO para unas mismas condiciones ambientales (humedad relativa y temperatura) es fuertemente dependiente del tamaño de cristal y de su superficie

específica y se ha observado que a mayor superficie específica y menor tamaño de cristal, mayor es la tendencia del material a reaccionar con agua o CO_2 , formando hidratos o carbonatos respectivamente.

Otras fuentes de magnesia son minerales como la dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, la hidromagnesita, $\text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, la brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y la serpentina, $\text{MgSiO}_3(\text{OH})_2$.

Por otro lado, otras fuentes muy importantes para la obtención de magnesia son, el agua de mar y los depósitos de salmuera costeros, así como los depósitos subterráneos de sales, donde se obtiene brucita como fuente de magnesia. Las plantas más importantes para obtener magnesia a partir de agua de mar se encuentran en Japón, Gran Bretaña, Estados Unidos e Irlanda. Los depósitos de salmuera costeros más importantes se encuentran en Estados Unidos, México e Israel y los depósitos subterráneos de sales de MgCl_2 , a unos 1000 metros por debajo del nivel del suelo, se encuentran en Los Países Bajos^[10,14-16].

El método de obtención de magnesia a partir de agua de mar comienza pretratando el agua para eliminar el ácido carbónico. Los depósitos de salmuera costeros no requieren este paso previo. Entonces, esas aguas se mezclan con cal calcinada o dolomita calcinada en enormes tanques de reacción (la cantidad de dolomita calcinada utilizada, dobla prácticamente el porcentaje total de magnesia recuperada por unidad de agua procesada). Se produce la precipitación del hidróxido de magnesio, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, y la disolución resultante se lava, se espesa y se elimina el agua utilizando tanques de separación de alto vacío y filtrado. El producto filtrado se puede tratar directamente en un horno rotatorio y calcinar a muerte para obtener un producto de calidad estándar, la magnesia calcinada a muerte, aunque lo más frecuente es que ese producto obtenido de la filtración se calcine en hornos de solera múltiple (tipo Hoffman) para producir magnesia altamente reactiva. A continuación se produce el conformado de alta presión, obteniéndose el producto en forma de pastillas o bolas (pellets) que son calcinadas en hornos rotatorios para poder utilizarlas posteriormente como productos de magnesia especiales.

Tabla VII. 1 Algunas propiedades de los diferentes tipos de oxido de magnesio*.

Propiedad	MgO calcinada (600-1000°C)	MgO Fuertemente calcinada (1100-1650°C)	MgO Calcinada a muerte (1450-2200°C)	MgO electrofundida (2800-3000°C)
Superficie específica (m ² /g)	1-200	0,1-1,01	< 0,1	Extremadamente baja
Tamaño de cristal (µm)	1-20	20-40	30-120 (Incluso 200)	Del orden de mm
Comportamiento frente a la hidratación	Adsorbe vapor de agua y CO ₂ formando carbonatos básicos. Se hidrata rápidamente en agua fría. Se convierte en Mg(OH) ₂ cuando se expone a la humedad o agua.	Se hidrata muy lentamente formando Mg(OH) ₂	Muy resistente a la hidratación y a reaccionar con el CO ₂ .	Es la más resistente a la hidratación. No se hidrata o reacciona con el CO ₂ en condiciones normales.

* Propiedades Generales:

- Alta refractariedad: temperatura de fusión ~2800°C
- Alto coeficiente de expansión térmica: un MgO electrofundido del 99% en peso de pureza, con una densidad de 3,18g/cm³, experimenta una expansión lineal del 2% a 1425°C^[10].
- Alta conductividad térmica: ~37,7 W/(m·K) a 100°C y ~7,1 W/(m·K) a 1000°C^[11,17].

En el caso concreto del agua del mar muerto (Israel), una de las usadas en el presente trabajo, en primer lugar se deja que se produzca evaporación por efecto solar de las aguas superficiales de los tanques, para aumentar la concentración de salmuera y a continuación se elimina el boro mediante un proceso especial de intercambio de iones, y se somete al "sistema de Aman", un proceso de descomposición térmica, puesto a punto por el científico israelí doctor Joseph Aman^[18], sin la utilización de materias primas

externas, tras el cual se obtiene MgO y ácido clorhídrico. Este MgO es hidratado a hidróxido de magnesio, lavado, filtrado a vacío y calcinado en hornos de solera múltiple (tipo Hoffman) y calcinado a muerte en hornos verticales^[10].

VII. 3. ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE HIDRATACIÓN Y DESHIDRATACIÓN DE MAGNESIAS SINTERIZADA Y DE GRADO REACTIVO

En este apartado se expone el estudio sistemático de los procesos de hidratación y deshidratación de dos tipos de magnesias: una de grado reactivo (usada como modelo) y otra de grado refractario (sinterizada o calcinada a muerte).

El estudio se ha realizado mediante dilatometría, termogravimetría y análisis térmico diferencial desde temperatura ambiente hasta 1200°C. Así mismo, se han realizado tratamientos térmicos a temperaturas seleccionadas, que posteriormente han sido analizados mediante difracción de rayos X. Mediante esta última técnica, se han llevado a cabo medidas “in situ” durante el proceso de hidratación, de 0 a 62 horas, en condiciones de temperatura ambiente. Paralelamente se ha registrado y analizado la evolución del calor de reacción durante los procesos de hidratación, así como la variación de pH.

VII. 3. 1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

VII. 3. 1. A) MATERIAS PRIMAS

Se ha utilizado una magnesia de grado reactivo (MgO_R) de la empresa Merck y una magnesia de grado refractario (MgO_C) obtenida a partir de agua de mar y perteneciente a la empresa israelí *Dead Sea Periclase Ltd*^[18]. La caracterización detallada de ambas magnesias se expuso en los apartados IV. 1. 1. A) y IV. 1. 2., del Capítulo VI de materias primas.

En la tabla VII. 2 se recapitulan los análisis químicos y las propiedades físicas principales de la magnesia calcinada y la magnesia reactiva empleadas.

Tabla VII. 2

Especies químicas/Propiedades	MgO_{REACTIVA}	MgO_{CALCINADA}
Al₂O₃	N.D.	0,20 ± 0,02
CaO	0,015 ± 0,002	0,92 ± 0,03
Fe₂O₃	N.D.	0,22 ± 0,02
MgO	97,5 ± 0,2	97,1 ± 0,2
SiO₂	0,040 ± 0,043	0,92 ± 0,02
Na₂O	0,25 ± 0,02	N.D.
SO₃	0,008 ± 0,002	N.D.
Cl	0,009 ± 0,003	N.D.
CO₂	2,27	N.D.
PPC	3	0,68
Análisis Mineralógico	Periclasa	Periclasa
S_e BET (m²/g)	8,2	1,16
Tamaño partic. d₅₀ (µm)	10,4	10,3
Densidad (Pic. He)(g/cm³)	3,44	3,43

N.D. = Especies no detectadas.

PPC= Pérdidas por calcinación

De la tabla VII. 2 cabe destacar que ambas magnesias poseen un tamaño medio de partícula prácticamente igual, al igual que sus densidades, pero su superficie específica es muy distinta (8,2 frente a 1,16 m²/g) lo que nos indica que la magnesia reactiva (MgO_R) es mucho más rugosa en superficie lo que sugiere que su reactividad debe ser mayor.

Además, de la tabla VII. 2 podemos obtener datos relevantes como la relación molar cal/sílice (CaO/SiO₂). Se observa que los valores para ambas magnesias, en % en moles, son:

$$\text{CaO/SiO}_2 \text{ (para la MgO}_{\text{REACTIVA}}) = \mathbf{0,56 \text{ molar}}$$

$$\text{CaO/SiO}_2 \text{ (para la MgO}_{\text{CALCINADA}}) = \mathbf{1,53 \text{ molar}}$$

VII. 3. 1. B) PARÁMETROS CRÍTICOS EN EL PROCESADO DE REFRACTARIOS DE MgO

Las propiedades y el comportamiento de los materiales de magnesia están afectadas por los siguientes parámetros cuyos valores son críticos: (a) relación CaO/SiO₂ del silicato que está como segunda fase, (b) contenido de impurezas, y (c) tamaño de cristalito del MgO.

Tabla VII. 3. Influencia de la razón molar CaO/SiO₂ sobre la temperatura de primera formación de líquido en materiales de magnesia y fases secundarias formadas a altas temperaturas.

CaO/SiO ₂ molar	Fases que coexisten	Temperatura de formación de fase líquida (°C)
0-1.0	Mg ₂ SiO ₄ , CaMgSiO ₄ , MgO	1502
1-1.5	CaMgSiO ₄ , Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂ , MgO	1485
1.5-2	Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂ , Ca ₂ SiO ₄ , MgO	1575
2-3	Ca ₃ SiO ₅ , Ca ₂ SiO ₄ , MgO	1790
>3	CaO, Ca ₃ SiO ₅ , MgO	1850

En función de la relación CaO/SiO₂ se pueden formar las fases secundarias: monticellita = CaO·MgO·SiO₂ = CaMgSiO₄; merwinita = 3CaO·MgO·2SiO₂ = Ca₃Mg(SiO₄)₂, etc.

✓ RELACIÓN CaO/SiO₂

La magnesia funde a 2800 °C, pero la presencia de otros componentes junto a la misma hace que la temperatura de primera formación de líquido sea muy inferior, y en consecuencia las temperaturas máximas de trabajo en las magnesias quedan apreciablemente restringidas. En los “sinteres” de magnesia las impurezas fundamentales son: CaO y SiO₂, por lo que en una primera aproximación las relaciones de fusión de estos materiales, se pueden deducir de los datos aportados por el sistema MgO-SiO₂-CaO (véase la figura 7. 2).

En el mencionado sistema se puede apreciar, que las relaciones de compatibilidad de la magnesia dependen directamente de la relación CaO/SiO₂ del material, y por lo tanto la misma determinará en que lugar del diagrama está situado el material y la temperatura de formación de fase líquida. La tabla VII. 3 muestra el efecto de la razón CaO/SiO₂ en las relaciones de compatibilidad en estado sólido y las temperaturas de primera formación de fase líquida correspondiente a dichas áreas de compatibilidad (figura 7. 2).

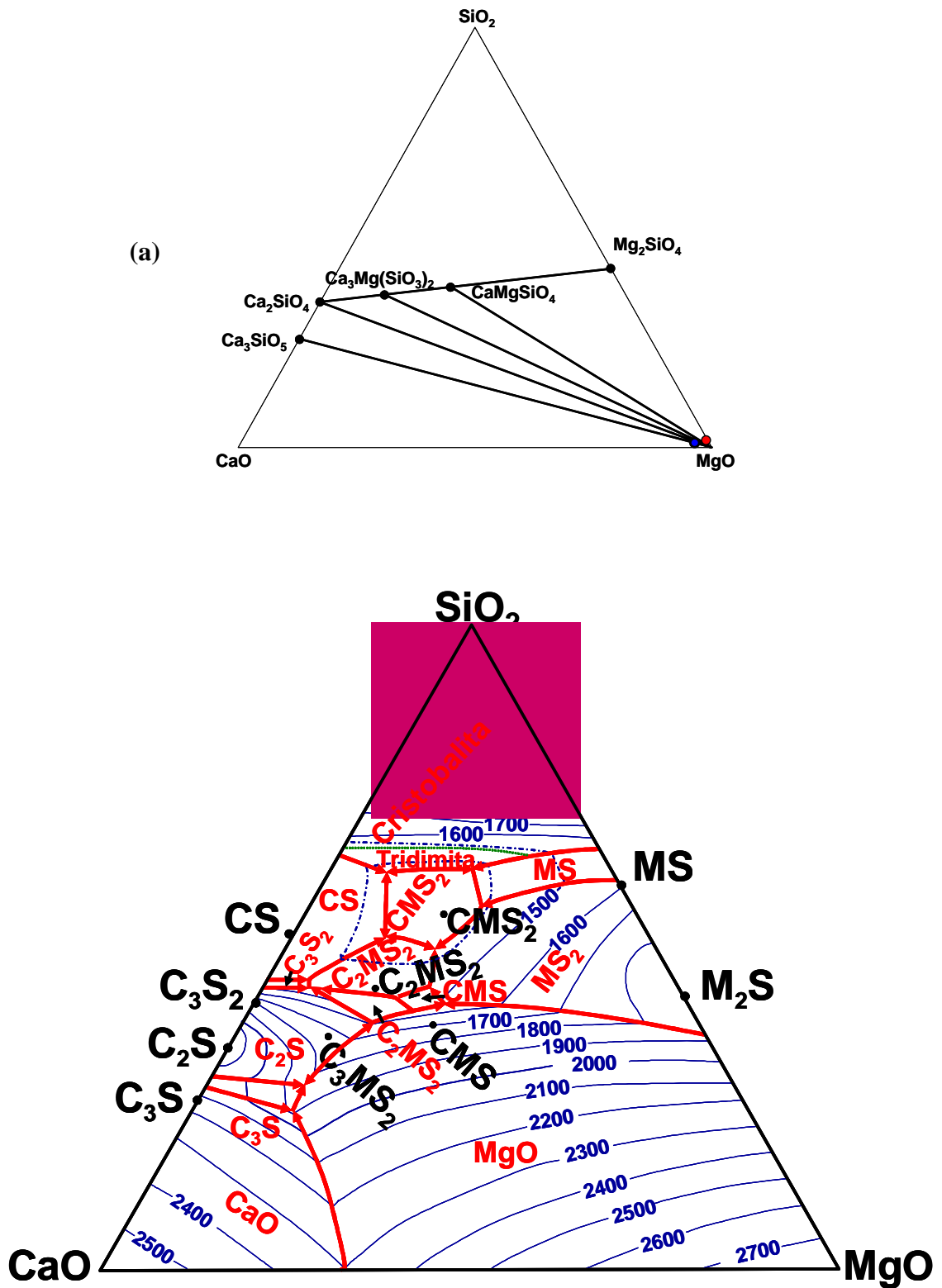


Figura 7. 2. - Sistema MgO-CaO-SiO₂. a) Compatibilidades en estado sólido de la zona de alto contenido en MgO y b) Proyección de la superficie de líquidus del sistema. La composición de las dos magnesias estudiadas se ha representado mediante puntos.

Aunque las relaciones presentadas, tabla VII. 3, son de gran utilidad para predecir las temperaturas de primera formación de fase líquida y las fases que coexisten en estado sólido en los sistemas ternarios en los que el MgO es una de las fases estables, los valores que se expresan no son exactos, ya que existe una apreciable solubilidad sólida de CaO en MgO. Aunque los valores de dicha solubilidad son bajos (2.5% a 1200 ° C), tienen un apreciable efecto sobre la razón CaO/SiO₂ y, en consecuencia, sobre las relaciones de compatibilidad y de fusión a altas temperaturas de la MgO. Este efecto se expone con toda claridad en la figura 7. 3, que representa la sección isoplethal para el plano del 1 % de sílice al sistema MgO-SiO₂-CaO. En este diagrama se puede apreciar el efecto de la solución sólida de CaO en la red cristalina de la periclusa sobre las relaciones de fusión para el plano de composición 99% de (MgO + CaO) - 1 % de sílice.

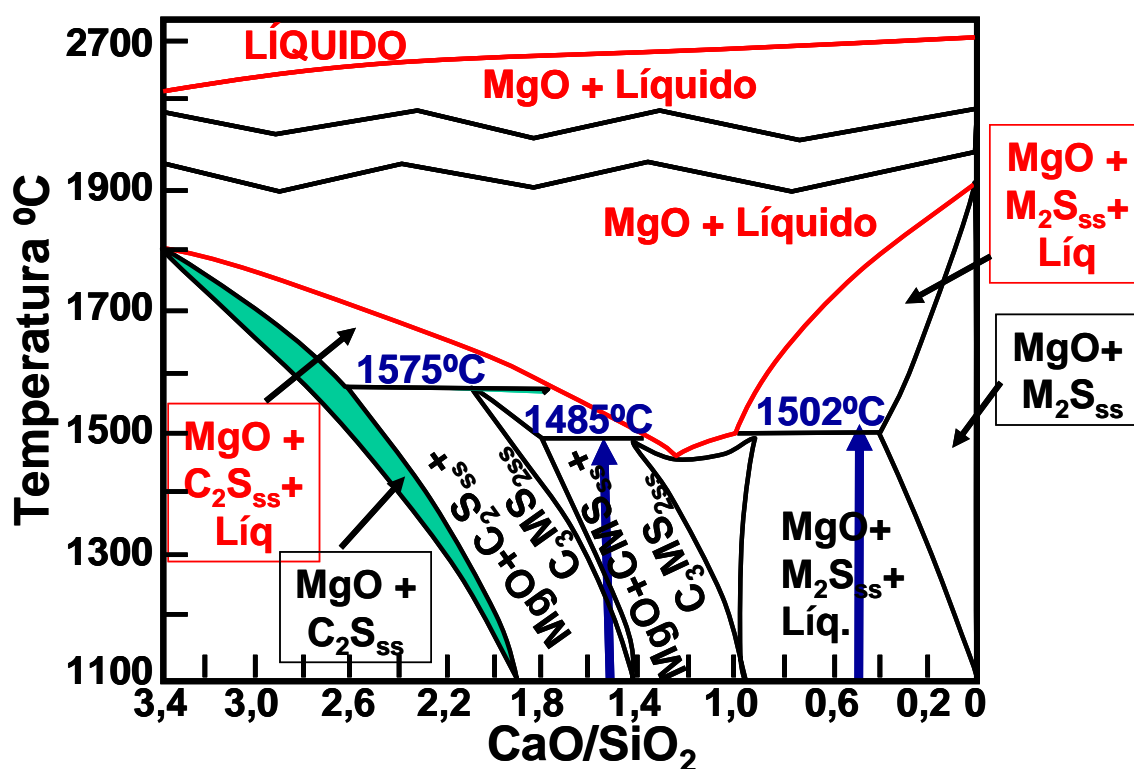


Figura 7. 3 - Sección isoplethal al 1% de SiO₂ del sistema ternario MgO-CaO-SiO₂ mostrando el efecto que la solución sólida decalcio en la red cristalina del MgO ejerce sobre las relaciones de compatibilidad y de fusión en los refractarios de magnesita. Se ha indicado la posición de los dos materiales de MgO estudiados mediante líneas azules.

✓ **CONTENIDO DE IMPUREZAS**

Efecto de SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, FeO.

Además de MgO, SiO₂ y CaO un refractario de MgO contiene cantidades variables de impurezas que proceden de las materias primas o son añadidas de forma deliberada, tales como: Al₂O₃, Fe₂O₃ y FeO que generan segundas fases de tipo espinela, que precipitan en la fase líquida y actúan como unión entre los granos, favoreciendo la sinterización del material. Para prever su efecto habría que considerar el sistema MgO-SiO₂-CaO-Fe₂O₃-FeO-Al₂O₃ por los cambios de oxidación que puede experimentar el hierro. Afortunadamente, debido a la solución sólida de Fe²⁺ en MgO (Mg_{1-x}Fe_xO) y de Al³⁺, Fe³⁺, Mg²⁺ y Fe²⁺ en la fase espinela (Mg²⁺, Fe²⁺)(Al³⁺, Fe³⁺)₂O₄ se simplifican las relaciones de compatibilidad (tabla VII. 4, figura 7. 3). Teniendo en cuenta esto las relaciones de fases pueden estudiarse de una forma bastante precisa teniendo en cuenta los diagramas de equilibrio cuaternario MgO-CaO-SiO₂-Fe₂O₃ y MgO-CaO-SiO₂-Al₂O₃.

En la tabla VII. 4 se indican las distintas fases, silicatos y ferritos que pueden aparecer como fases secundarias.

Tabla VII. 4. Efecto de la relación CaO/SiO₂ en la segunda fase formada en refractarios básicos.

CaO/SiO ₂	Fases formadas	Temperatura de calcinación típica (°C)
0-1	Mg ₂ SiO ₄ , CaMgSiO ₄ , (Mg, Fe) (Al, Fe) ₂ O ₄ , Mg _{1-x} Fe _x O	≈1425
1:1.5	CaMgSiO ₄ , Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂ , (Mg, Fe) (Al, Fe) ₂ O ₄ , Mg _{1-x} Fe _x O	≈1405
1.5:2	Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂ , Ca ₂ SiO ₄ , (Mg, Fe) (Al, Fe) ₂ O ₄ , Mg _{1-x} Fe _x O	≈1417
≥2	Ca ₂ SiO ₄ , (Ca ₂ Fe ₂ O ₅ , Ca ₄ Al ₂ Fe ₂ O ₁₀ , p. e. Ca fases (Mg, Fe) (Al, Cr, Fe) ₂ O ₄ , Mg _{1-x} Fe _x O	≈1320
2<x<3	Ca ₃ SiO ₅ , (fases con Ca), Mg _{1-x} Fe _x O	
>3	CaO, (fases con Ca), Ca ₃ SiO ₅ , Mg _{1-x} Fe _x O	

La importancia de la relación mencionada se aprecia al fijarnos en el diagrama de fases MgO – CaO – SiO₂. La relación existente entre la cal y la sílice controla fases cristalinas que existen en equilibrio a elevadas temperaturas (tabla VII. 3).

En el caso de la magnesia calcinada, cuya relación molar CaO/SiO₂ (1,53) se encuentra entre 1,5 y 2, se puede producir la formación de dos fases en equilibrio con el MgO, merwinita (Ca₃Mg(SiO₄)₂) y silicato dicálcico (Ca₂SiO₄), triángulo de compatibilidad en estado sólido MgO – C₃MS₂ – C₂S en la figura 7. 2 y la formación de una fase líquida puede comenzar a temperaturas ~1575°C.

Por otro lado, la relación molar CaO/SiO₂ para la magnesia reactiva es de 0,56, valor que, al ser inferior a 1, indica la posible formación de las fases monticellita (CaMgSiO₄) y forsterita (Mg₂SiO₄) en equilibrio con el MgO, triángulo de compatibilidad en estado sólido MgO – M₂S – CMS en la figura 7. 2, y de primera formación de fase líquida a partir de los ~1502°C, en los granos de magnesia.

La formación de fase líquida es la primera señal de deterioro del refractario y, como consecuencia, disminuye la refractariedad de los granos de magnesia, por esto, como se ha puesto de manifiesto, el valor de la relación CaO/SiO₂ juega un papel tan importante^[10,11].

Es importante mencionar, en este punto, que la cal puede entrar en solución sólida en los cristales de magnesia a elevadas temperaturas y esto complica lo anteriormente expuesto sobre el diagrama ternario MgO – CaO – SiO₂ (véase la figura 7. 2). La cantidad de cal que puede entrar en solución sólida en los cristales de MgO, en presencia de silicatos cálcicos, aumenta con el contenido creciente de cal en el silicato. Por ejemplo, cuando la relación CaO/SiO₂ aumenta de 1,4 a 3, la cantidad de CaO que puede entrar en solución sólida en el MgO aumenta también de 0,2% a 2 % en peso^[10,11].

VII. 3. 1. C) ENSAYOS Y TÉCNICAS EMPLEADAS

C. 1. Determinación de la relación agua/sólido

En primer lugar, se ha registrado y analizado la evolución del calor de reacción durante el proceso de hidratación de ambas magnesias. Para evaluar estos procesos exotérmicos se han preparado mezclas de cada una de las magnesias (unos 250g.) con agua desionizada, según una relación agua/sólidos (a/s) determinada.

Para establecer las relaciones a/s adecuadas, para cada caso, se ha realizado un ensayo normalizado consistente en ir adicionando agua y mezclar hasta que la pasta adquiere la consistencia necesaria como para poder moldearla con las manos y formar una bola. Este método denominado “Balling Hand” está registrado en la norma ASTM C 860 – 91^[19]. Este ensayo se utiliza para conocer la relación a/s adecuada de los cementos, dato esencial a la hora de la correcta instalación del material.

En las fotografías siguientes (figura 7. 4) se muestran los casos que se pueden dar a la hora de realizar la “bola” con la mezcla de cemento más agua:

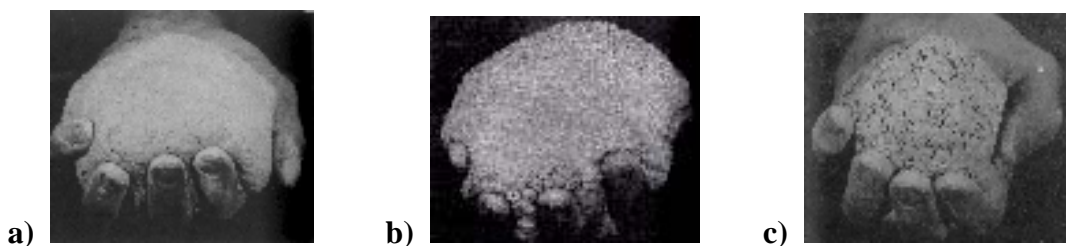


Figura 7. 4.- Fotografías realizadas durante el ensayo “Balling Hand”. a) En la primera fotografía se observa una mezcla demasiado seca. b) En la segunda fotografía se ha obtenido una mezcla demasiado fluida, la cual cae entre los dedos, por lo que no tiene una relación adecuada a/s. c) En la última imagen se ve como se ha conseguido una relación adecuada a/s.

Las relaciones que se han obtenido con ambas magnesias son:

- MgO_C $a/s = 0,2$
- MgO_R : $a/s = 2$

C. 2. Registro del calor exotérmico de reacción en función del tiempo

Los ensayos para registrar y analizar la evolución del calor exotérmico de reacción durante el proceso de hidratación se han realizado en una cámara adiabática cúbica de medidas 24,5 x 24,5 x 24,5 cm. Este equipo se ha diseñado y puesto a punto durante la presente Tesis Doctoral, en el Instituto de Cerámica y Vidrio del CSIC. Consta de un termopar para medir la temperatura ambiente del interior de la cámara en la cual se introducen un recipiente cilíndrico hermético con la pasta a hidratar (previamente vibrada) con un termopar en su núcleo (véase figura 7. 5).

Todo el dispositivo permanece cerrado durante 24 horas mientras los termopares registran la variación de potencial eléctrico (mV) cada segundo, que convenientemente convertido en temperatura mediante el programa “Picolog Technology” proporciona la variación de la temperatura con respecto al tiempo.

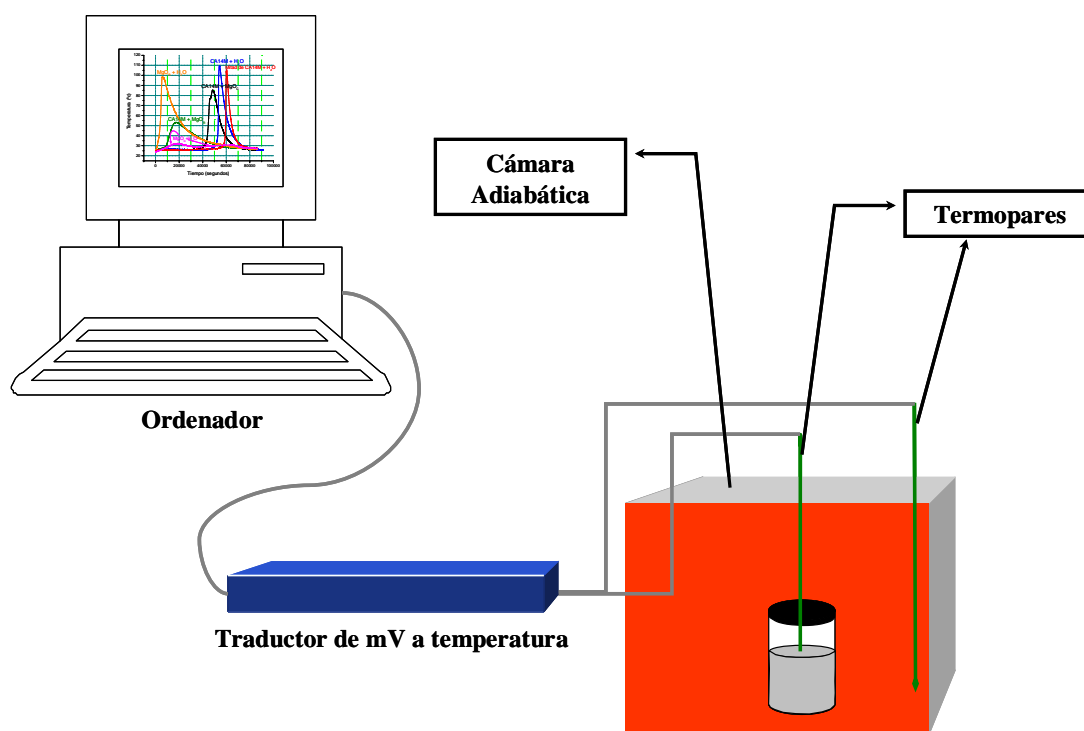


Figura 7. 5. Esquema de la cámara adiabática junto con el recipiente hermético en su interior, en el que se introduce la pasta a hidratar y los dos termopares mencionados en el texto. El equipo se encuentra conectado a un sistema de captura de datos y un ordenador.

C. 3. Registro “in situ” mediante DRX del proceso de hidratación (0-62 horas)

Paralelamente se ha estudiado el proceso de hidratación en tiempo real mediante Difracción de Rayos X. Las muestras se han preparado con la relación a/s correspondiente. Se han colocado inmediatamente en un portamuestras (de un polímero acrílico) y se han cubierto con una película de un polímero (previamente caracterizada por RX) para evitar la evaporación superficial de parte del agua. Se han medido difractogramas durante 62h, las 62 horas iniciales del proceso de hidratación (véase figura 7. 6). Las condiciones de medida del difractómetro han sido: barridos de 2 a 60: 2θ , con paso de $0,05^\circ$ y tiempo en cada paso de 1,5 segundos. Registrándose, de este modo, 128 barridos con una resolución temporal de 30 minutos.

Mencionar en relación al polímero usado para cubrir la muestra que se ha probado con distintos tipos hasta que, en colaboración con el Instituto de Polímeros del CSIC, se ha dado con un film de poliéster denominado Mylar® (DuPont), que es un polímero que soporta temperaturas desde -70°C hasta 150°C y no produce picos de difracción.

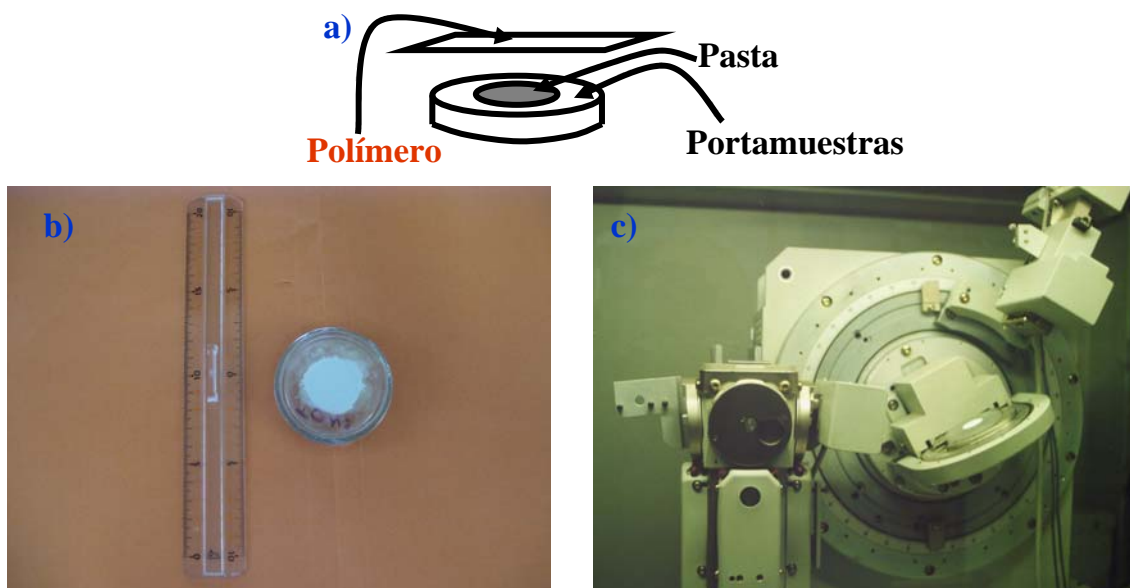


Figura 7. 6. a) Esquema del portamuestras en el que se coloca la pasta con la relación a/s adecuada para su hidratación y se cubre con la fina capa polimérica para evitar la pérdida de agua, b) Fotografía del portamuestras una vez preparado y c) Difractómetro de RX, del que se dispone en el ICV, en el cual se ha colocado el portamuestras para realizar las medidas en continuo durante 62 horas.

Con los datos de DRX obtenidos, se ha realizado, adicionalmente análisis de la variación de tamaño de cristalito de la fase hidratada de la magnesia (brucita) en función del tiempo.

C. 4. Estudio del proceso de deshidratación

Una vez sacada la muestra del recipiente interior hermético, se ha fracturado el material en trozos y se le han realizado un análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG), a 5°C/min., hasta 1100° C, con uno de los trozos sin moler. Mediante difracción de Rayos X (DRX) del material en polvo, se han analizado los hidratos presentes en la pasta hidratada.

El resto de la muestra fraguada se pone a secar en una estufa, a 110 °C durante 24 horas, para posteriormente realizar un ATD-TG, DRX y un estudio dilatométrico, a 5 °C/min. hasta 1200 °C, para identificar, en este caso, los hidratos presentes tras el secado y su evolución. Adicionalmente, la superficie de fractura de una muestra ha sido analizada mediante el MEB - EC para poder ver los cristales de los hidratos formados.

C. 5. Medidas de pH

Finalmente se evaluó la evolución del pH, en función del tiempo, con suspensiones de la magnesia en agua desionizada, con una relación agua/sólidos de 0,2 y 2 respectivamente.

VII. 3. 2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos y la discusión se exponen divididos en dos partes. En primer lugar se expone la hidratación de la pasta de óxido de magnesio con agua y en una segunda etapa se expone la deshidratación de la mezcla.

A. MAGNESIA REACTIVA (MgO_R)

A. 1. HIDRATACIÓN

A. 1. a) Cámara adiabática, ATD-TG y DRX

Se han mezclado y homogenizado mediante amasado manual, con la ayuda de una espátula y posterior vibrado, 50g. de la magnesia reactiva de la casa comercial Merck,

descrita anteriormente, con 100g de agua desionizada según la relación a/s = 2, y se procedió a registrar el calor exotérmico de la reacción de hidratación en función del tiempo en la cámara adiabática diseñada. El registro obtenido se ha recogido en la figura 7.7.

En la representación del calor de reacción registrado para esta magnesia se aprecia claramente un pico exotérmico con su máximo ($\sim 75^{\circ}\text{C}$) a 2,5 horas. Este pico se corresponde con el proceso de precipitación masiva de la fase hidratada, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Brucita), como se ha confirmado posteriormente mediante medidas de DRX.

Esta magnesia presenta una elevada superficie específica ($8,2 \text{ m}^2/\text{g}$), lo que indica que ha sido calcinada a una temperatura relativamente baja durante el proceso de síntesis. Como se observa en la figura 7.8 al aumentar la temperatura de calcinación del material disminuye la superficie específica de la periclusa. La elevada superficie específica del MgO explica su elevada velocidad de hidratación^[20]

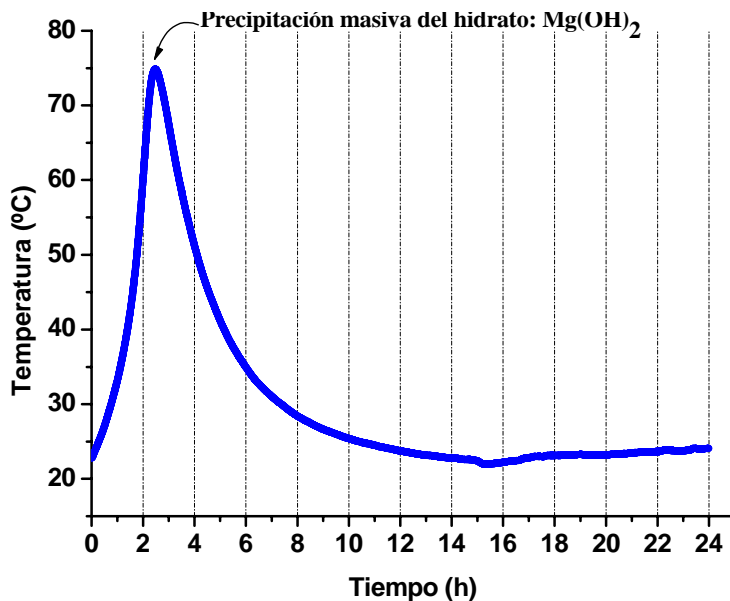


Figura 7.7.- Registro de la temperatura durante la reacción exotérmica producida al mezclar magnesia reactiva y agua, en la relación a/s = 2. Temperatura ambiente del ensayo 24°C .

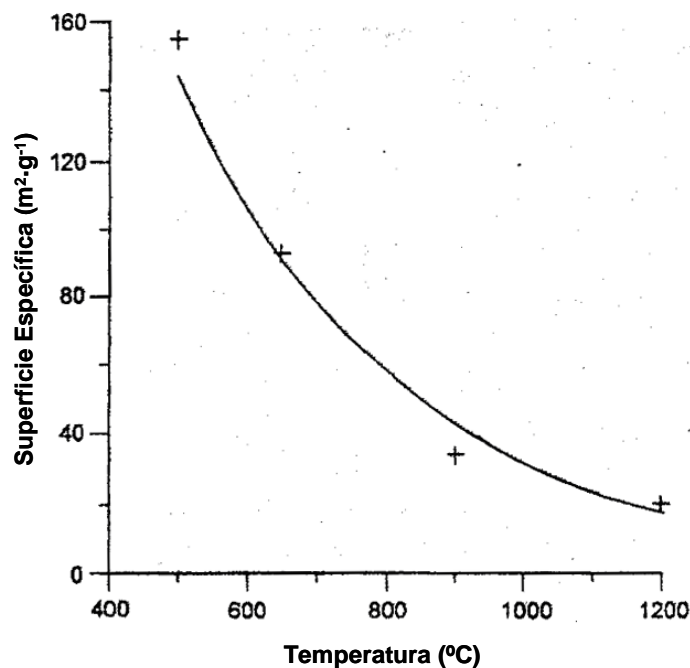


Figura 7.8.- Representación de la variación de la superficie específica de la magnesia frente a la temperatura de calcinación^[20].

La reacción que se produce entre la magnesia y el agua sigue la ecuación^[21,22,23,24]:



Donde el subíndice S indica sólido, L indica líquido y ΔQ el carácter exotérmico de la misma.

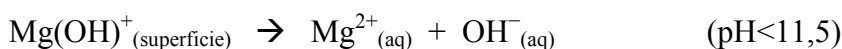
Esta reacción implica dos etapas^[23]: una primera etapa de disolución de la MgO seguida de una segunda etapa de precipitación del hidróxido, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ^[24]. Para ello, las moléculas de agua son adsorbidas químicamente en la superficie del óxido metálico según:



Donde los OH^- se encuentran en equilibrio con los cationes MgOH^+ en la superficie del MgO.

De acuerdo con lo expuesto por Rocha et al.^[23], el MgO a valores de pH ligeramente inferiores a $12,5 \pm 0,5$ se encuentra en forma de cationes $\text{Mg}(\text{OH})^+$ que predominan en la superficie de la magnesia. Sin embargo, a pHs inferiores a 11,5 lo que se tiene en

disolución son iones Mg^{2+} . Por lo que se propone que la siguiente reacción ocurre en el sistema:



La reacción está controlada por la disolución de MgO y el mecanismo consiste en los siguientes pasos:

- 1) El agua es adsorbida en la superficie y se difunde a través de los poros de las partículas de magnesia.
- 2) La disolución de los óxidos ocurre en las partículas, cambiando la porosidad con el tiempo.
- 3) Se produce una supersaturación de la disolución y, por tanto, una nucleación de $Mg(OH)_2$ en la superficie de las partículas de MgO seguida de una precipitación y crecimiento de cristales del hidrato.

Una vez registrado el pico exotérmico de reacción de la magnesia reactiva, se han realizado estudios mediante difracción de Rayos X y análisis térmico diferencial y termogravimétrico para analizar la evolución de esta reacción de hidratación. Como puede observarse en la figura 7. 9 la magnesia reactiva se hidrata por completo, observándose mediante DRX únicamente los picos de difracción correspondientes a la brucita o hidróxido de magnesio ($Mg(OH)_2$), transcurridas 24 horas.

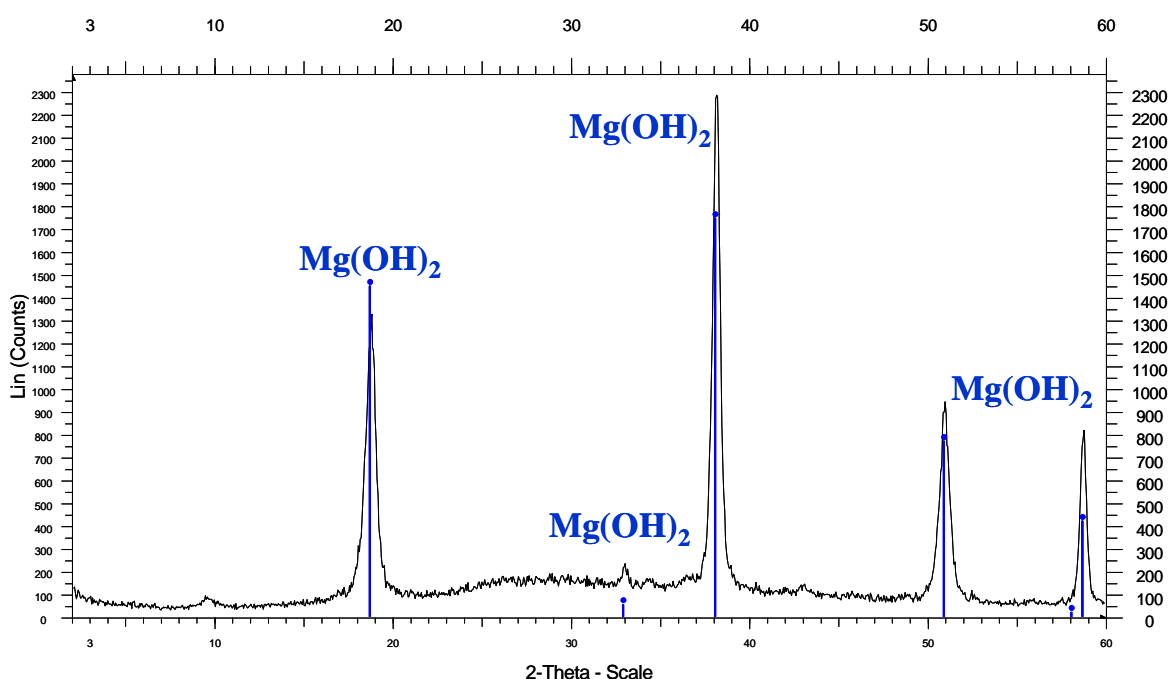


Figura 7. 9.- DRX a la muestra de MgO_R ($a/s= 2$) tras salir de la cámara adiabática (24 horas y $24^\circ C$). Sólo se observan picos de $Mg(OH)_2$.

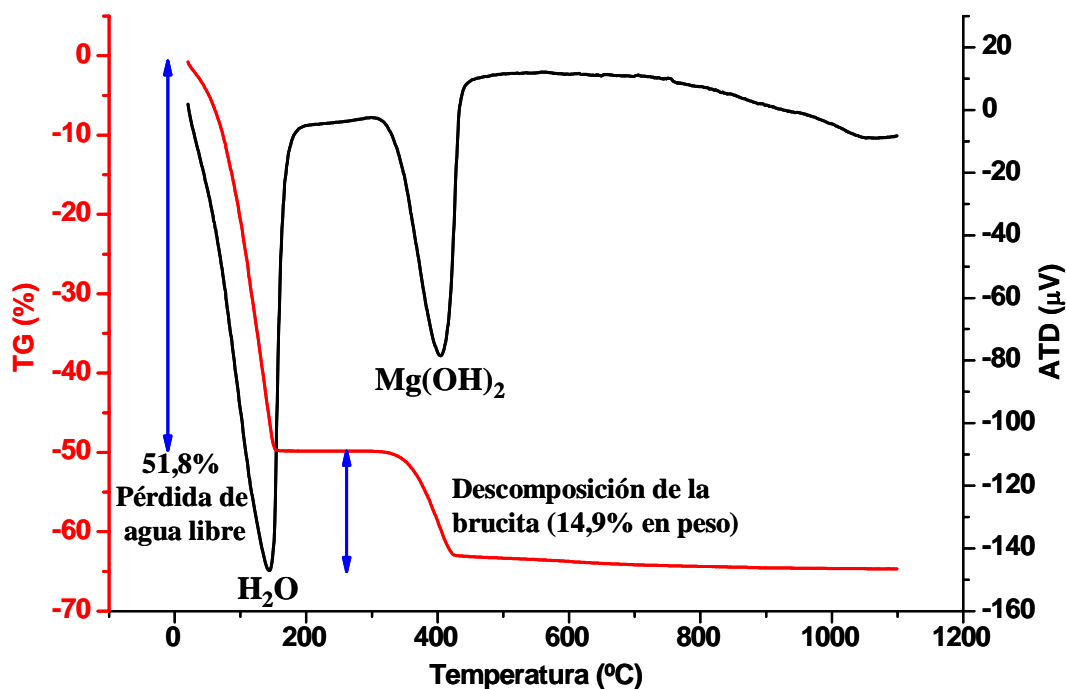


Figura 7.10.- ATD-TG de la muestra de MgO reactiva con agua, tras salir de la cámara adiabática.

En la figura 7.10 se muestra el ATD-TG de la muestra hidratada, tras pasar 24 horas en la cámara adiabática. En las gráficas se observa:

- Un primer pico endotérmico, en la curva de ATD, a unos ~150°C, correspondiente a la eliminación del agua adsorbida físicamente, asociado a una pérdida de peso del 51,8% (TG). Este valor corresponde a un exceso de agua.
- Un segundo pico endotérmico, menor que el anterior, a ~ 400°C, que corresponde a la descomposición del hidrato de magnesio, asociado a su vez, a una pérdida de peso del 14,9%, que indica una formación de un 48,2% de brucita y que corresponde perfectamente con la cantidad de magnesia añadida (el 33,3%). Luego se confirma que se ha hidratado la totalidad de la MgO reactiva.

Por último, en conjunto, el TG recoge una pérdida de peso total de 66,7%, que se prolonga hasta una temperatura de ~1000°C y corresponde con la totalidad de agua añadida.

A. 1. b) Hidratación “in situ” mediante DRX

Por otro lado, se ha realizado un ensayo de hidratación de la pasta de MgO_R con agua estudiándolo mediante Difracción de Rayos X en tiempo real. Para ello, como ya se ha mencionado, se coloca la pasta de magnesia y agua ($a/s = 2$) en un portamuestras y se realizan registros de difractogramas de rayos X consecutivos, de 30 minutos cada uno, durante 62 horas, de manera que se obtienen 128 difractogramas (véase figura 7. 11 y figura 7.12) que recogen las primeras 62 horas del proceso de hidratación. Estas medidas de hidratación coinciden con las realizadas en la cámara adiabática, viéndose claramente como a partir de 2,5 horas se detecta la cristalización masiva del $Mg(OH)_2$.

Mediante la integración del área de los picos de difracción más importantes de cada fase y la normalización de estas, se ha visualizado la formación y desaparición de las fases en función del tiempo en dos gráficas distintas (figura 7.12 y figura 7.13).

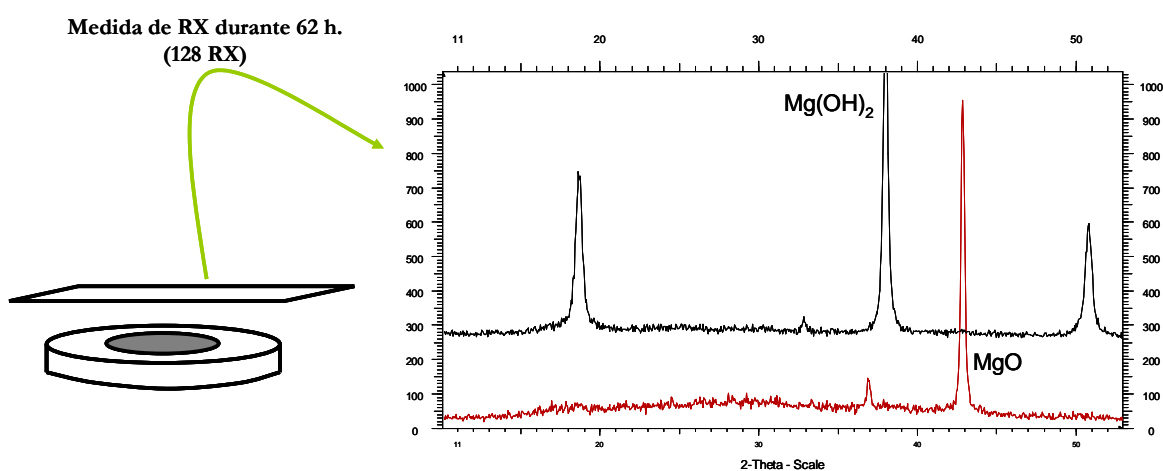


Figura 7. 11.- Difractograma número 1 (rojo), correspondiente a los 30 primeros minutos y difractograma número 128 (negro), correspondiente a las 62 horas, donde se observa, en el primero el MgO como fase principal y en el segundo, el $Mg(OH)_2$, como única fase presente.

En la figura 7.12 y en la figura 7.13 se observa perfectamente como se produce la aparición de la brucita desde los primeros 30 minutos y como a su vez, la magnesia va desapareciendo, hasta que su presencia es nula. Aproximadamente a las 2,5 horas se detecta la cristalización masiva del hidrato.

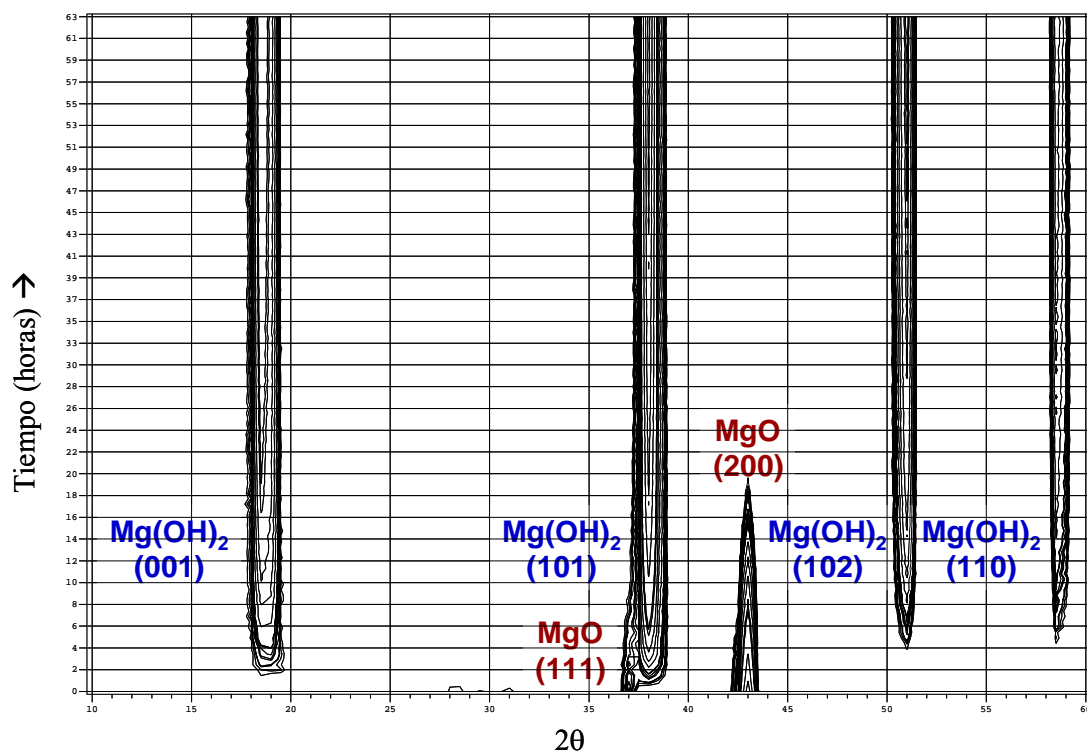


Figura 7.12.- Representación bidimensional de la evolución de los picos de difracción (001), (101), (102) y (110) de la $Mg(OH)_2$ y (111), (200) de la MgO con el tiempo de hidratación en horas.

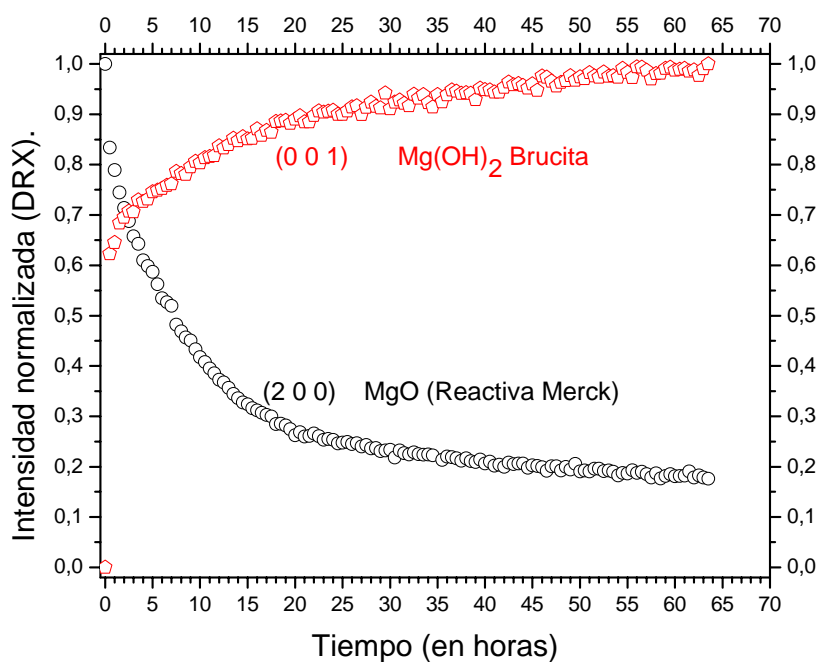


Figura 7.13.- Representación de la intensidad normalizada frente al tiempo de los picos de difracción (001) de la brucita y (200) de la magnesia. A partir de ~20 horas el valor asignado de intensidad al pico (200) de la magnesia (~0,2) se puede considerar nulo ya que está influenciado por el ruido de fondo del difractograma (véase también figura 7.12).

A. 1. c) Cálculo del tamaño de cristalito

Utilizando los difractogramas obtenidos durante el proceso de hidratación “in situ” en tiempo real, se ha procedido, haciendo uso del programa “Peakfit”, al cálculo de la anchura de los picos de difracción a la mitad de la intensidad máxima (FWHM), tomando como funciones de ajuste de la anchura de los picos las funciones de Gauss y Lorentz (pseudovoight). Las medidas se realizaron siempre dentro de una misma familia de planos cristalográficos^[25]. Se utilizaron la familia de planos (h 0 0) y (h k 0) del Mg(OH)₂.

Asumiendo que la anchura de las líneas de DRX para polvos con un tamaño menor a 100 nm se debe, entre otros factores, al tamaño de cristal, podemos relacionar ambas magnitudes mediante la ecuación de Debye - Scherrer^[26]:

$$\beta_c = \frac{K \times \lambda}{D_{hkl} \times \cos \theta}$$

$$\beta_c = \left(FWHM^2_{(Mg(OH)_2)} - FWHM^2_{(patrón)} \right)^{1/2}$$

$$D_{hkl} = \frac{(K \times \lambda)}{\left(\left(FWHM^2_{(Mg(OH)_2)} - FWHM^2_{(patrón)} \right)^{1/2} \right) \times \cos \theta}$$

Donde β_c es la anchura corregida a la mitad del pico de máxima intensidad (en radianes), λ es la longitud de onda utilizada y es igual a 1,542 Å, D_{hkl} es el tamaño aparente de cristal en la dirección hkl correspondiente al pico de máxima intensidad, K es un factor de forma que está comprendido entre 0.9 y 1 (utilizamos el valor de 0.9 para la ecuación de Scherrer)^[25] y θ es el ángulo de Bragg del pico de máxima intensidad.

En la figura 7.13 se muestra cómo la tendencia del tamaño de cristalito calculado en función del tiempo es exponencial y tiende a estabilizarse a partir de las ~20 horas de hidratación para dar un tamaño medio de cristalito en la dirección (h 0 0) del orden de $\sim 32 \pm 3$ nm y en la dirección (h k 0) de $\sim 93 \pm 3$ nm. Lo cual coincide con el consumo

total del magnesio en la mezcla, como se ha expuesto anteriormente (véase la figura 7.11 y la figura 7.12).

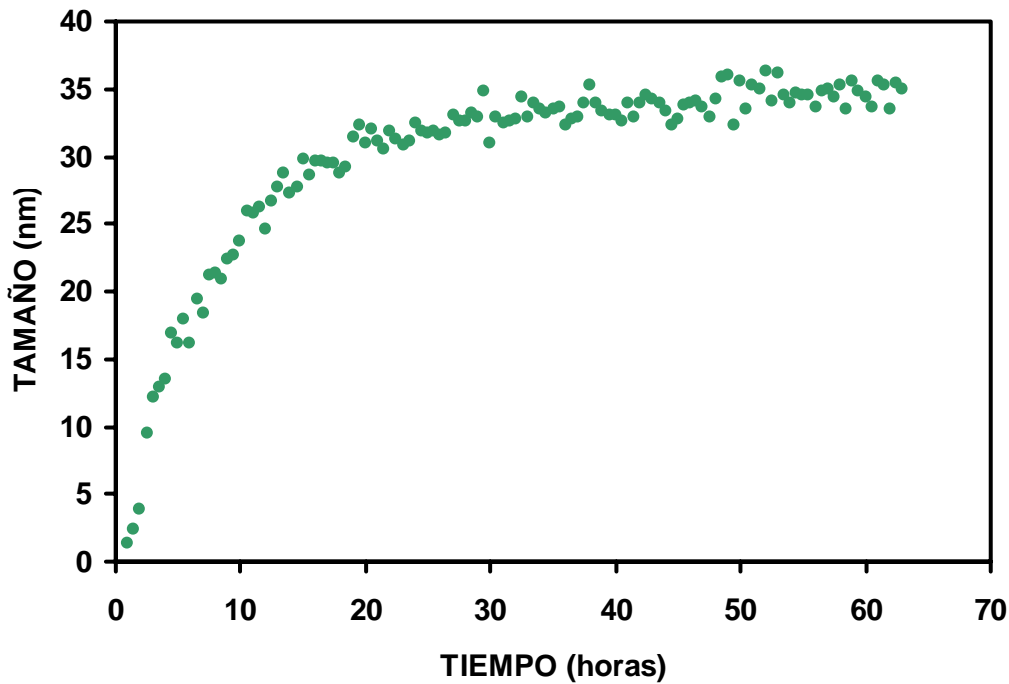


Figura 7.14.- Representación del tamaño de cristalito, calculado utilizando el pico (100) del $Mg(OH)_2$, en función del tiempo.

Estos datos se han comparado y completado con lo determinado por MEB para los cristales de brucita observados en la superficie de fractura de la magnesia hidratada y secada a $110^\circ C$. Las partículas de la brucita (placas hexagonales en las imágenes) presentan una fuerte anisotropía que hace que sean mucho más anchas (300-400 nm) que gruesas (~ 35 nm) (véase figura 7.15).

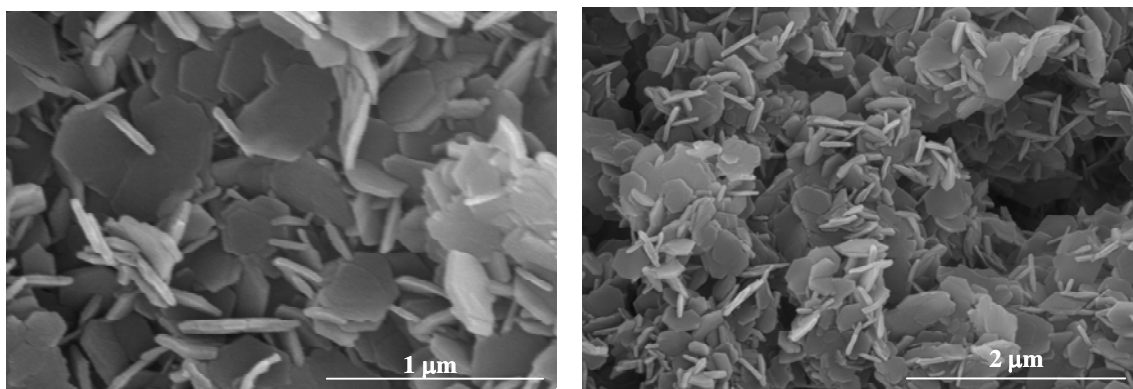


Figura 7.15.- Micrografías de la superficie de fractura de la magnesia reactiva, secada a $110^\circ C$ durante 24 horas. Se observan los cristales de la fase hidratada $Mg(OH)_2$ con un hábito de placas hexagonales.

A. 1. d) Medida del pH

Para conocer el valor del pH en la disolución, se ha preparado una disolución de 15 gramos de magnesia reactiva en 450 gramos de agua desionizada. Esto es 15 veces más de agua que la proporcionada por la relación a/s adecuada para la MgO_R , con la finalidad de evitar la precipitación masiva del hidrato y evitar así el endurecimiento o fraguado de la pasta.

Los valores de pH registrados durante las 24 horas se encuentran en el intervalo 9,4 – 10,8, teniendo un valor medio de pH de $10,2 \pm 0,4$. Este valor es muy próximo al reportado por otros autores para las suspensiones de MgO en agua (10 – 10,5)^[27].

Como se expuso anteriormente, según Rocha *et al.*^[23], este valor de pH se mantiene siempre por debajo de 11,5 durante el proceso de disolución del MgO en forma de cationes Mg^{2+} . A estos cationes, posteriormente se le unen los iones hidroxilo del agua (OH^-) para nuclear el hidrato ($Mg(OH)_2$) en la superficie de las partículas de MgO. Cuando se produce una supersaturación de la disolución, se produce la precipitación masiva del hidrato.

A. 2. DESHIDRATACIÓN:

A. 2. a) DRX, ATD-TG y dilatometría

Una vez fraguada la pasta de magnesia reactiva, se ha secado en una estufa a 110°C, durante 24 horas, y posteriormente se ha estudiado mediante DRX, ATD-TG y dilatometría.

En la figura 7.16 se presenta el difractograma de RX de la pasta una vez secada en la estufa.

Si se compara el ATD-TG de la figura 7.17 con el de la figura 7.10, se puede ver que la diferencia fundamental radica en la desaparición del primer pico endotérmico, que correspondía a la pérdida del agua adsorbida, y que en el segundo ATD se ha eliminado con el proceso de secado.

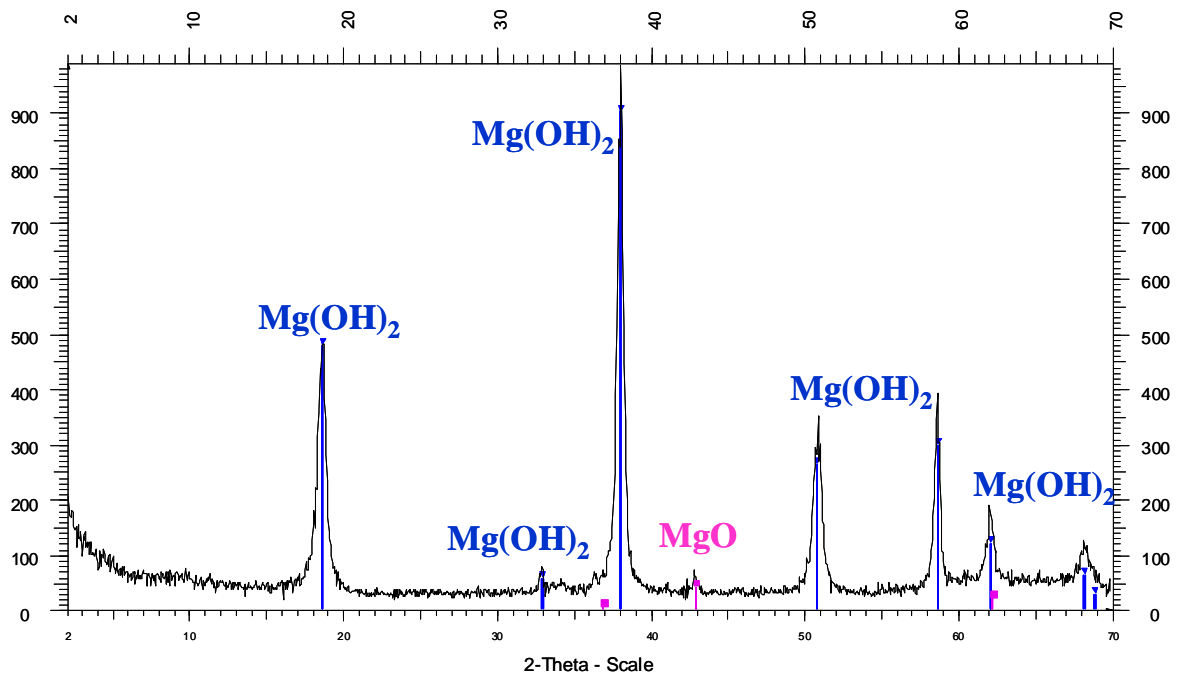


Figura 7.16.- RX realizados a la pasta de MgO_R tras secarse durante 24 horas, a $110^\circ C$. Se pueden observar trazas de MgO sin hidratar.

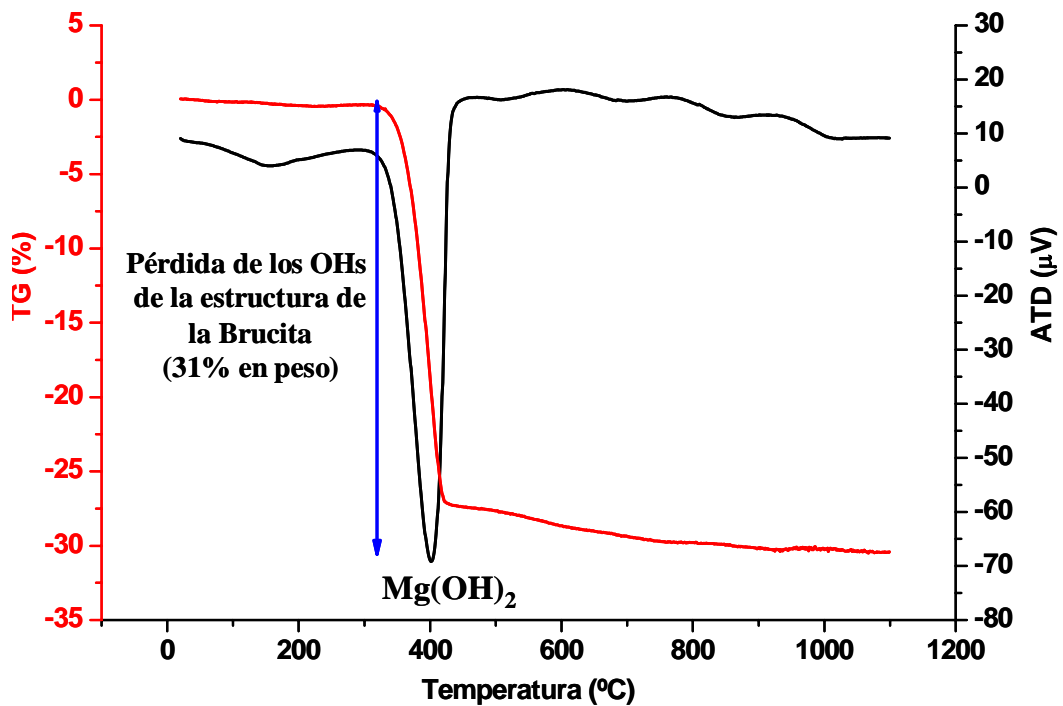


Figura 7.17.- ATD-TG del MgO_R con H_2O tras secarse 24 h. en una estufa a $110^\circ C$.

Los resultados de este ATD se confirman, al interpretar los datos aportados por la dilatometría (figura 7. 18). Se puede ver como el pico endotérmico asociado a la descomposición de la brucita a $\sim 400^{\circ}\text{C}$, se identifica, en esta última gráfica, con la contracción producida, a la misma temperatura, durante el estudio dilatométrico. La contracción observada se debe al aumento de densidad que sufre el material al pasar de brucita ($2,39 \text{ g/cm}^3 = \rho_{\text{Mg(OH)}_2}$) a periclasa ($3,64 \text{ g/cm}^3 = \rho_{\text{MgO}}$) y a la evaporación de agua asociada a la deshidratación.

Adicionalmente, se realizaron tratamientos térmicos a temperaturas seleccionadas para identificar la temperatura de recristalización de la magnesia (MgO) a partir de la brucita (Mg(OH)_2). En la figura 7. 18 se observa el registro de RX de la muestra tratada a 400°C , confirmando la recristalización de MgO a partir de esta temperatura. La morfología de los picos (anchos y poco agudos) hace ver que aún se trata de una estructura poco cristalina, ya que a esa temperatura se está formando nuevamente (o recristalizando) la fase de MgO desde el hidrato.

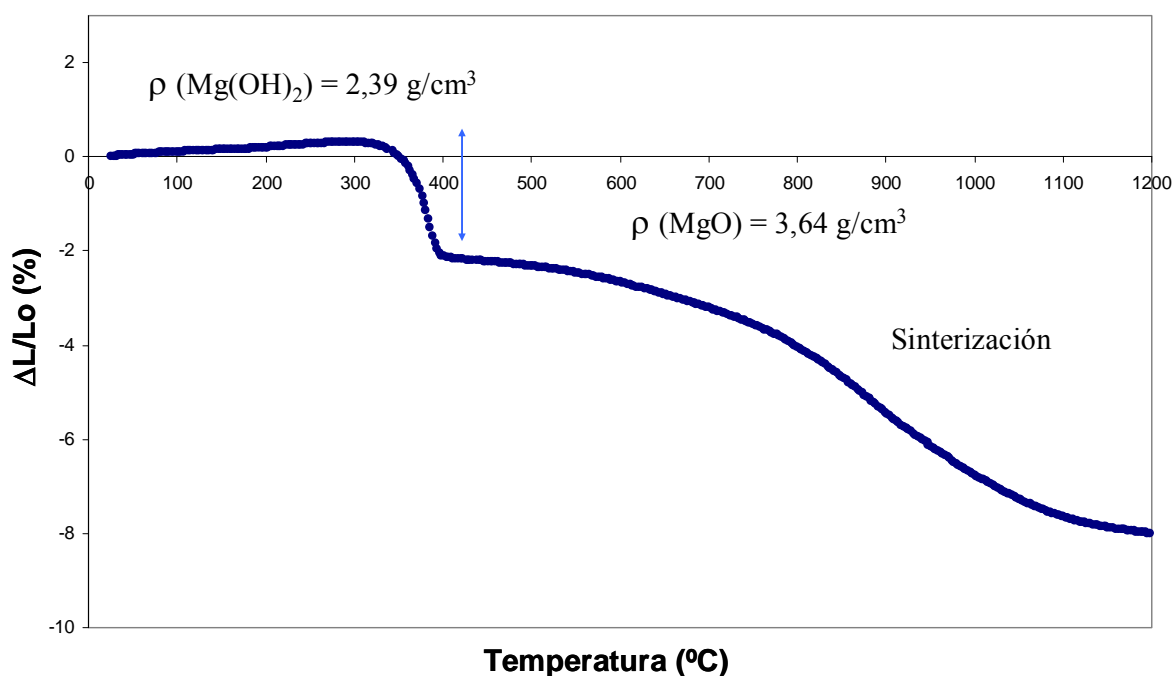


Figura 7.18.- Dilatometría realizada a la muestra de MgO_R hidratada tras secarla en la estufa a 110°C .

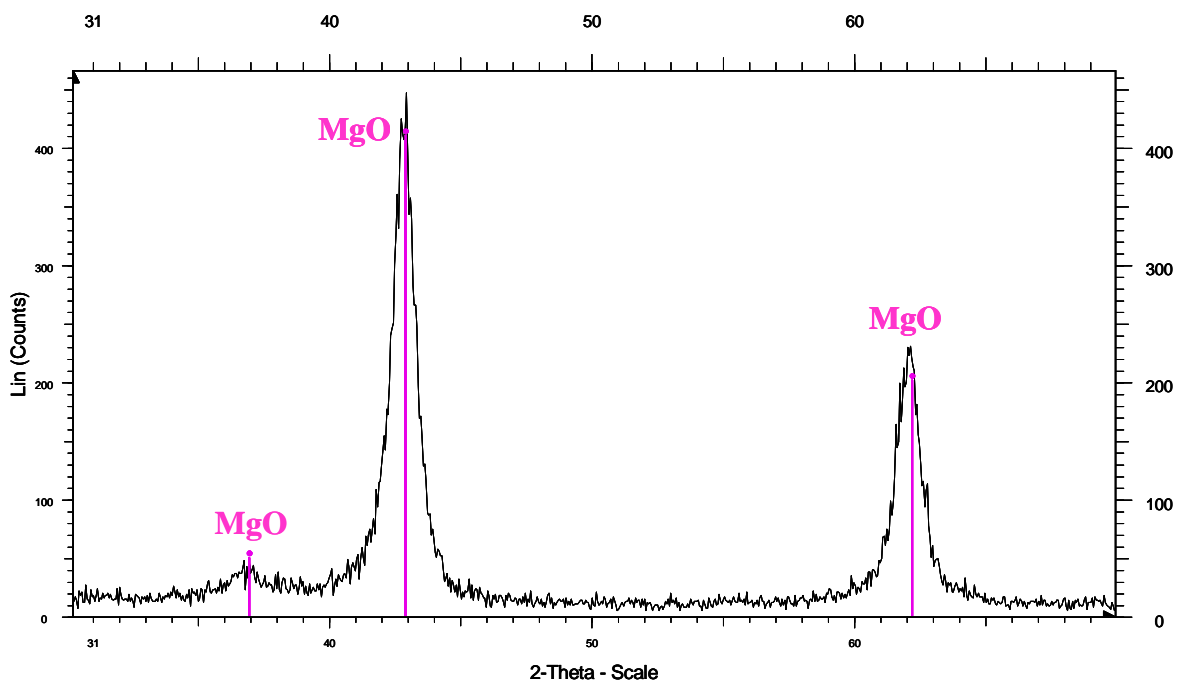


Figura 7.19.- DRX tras tratamiento térmico a 400°C. Obsérvese la baja cristalinidad de la fase recristalizada (MgO) a esta temperatura.

B. 1. MAGNESIA CALCINADA (MgO_C)

B. 1. HIDRATACIÓN

B. 1. a) Cámara adiabática, ATD-TG y DRX

Con la magnesia calcinada a muerte (MgO_C), procedente de agua de mar, de la empresa israelí Dead Sea Periclase Ltd, se procedió de la misma manera que con la MgO_R. Se han mezclado y homogenizado 50 gramos de magnesia con 10 gramos de agua, según la relación a/s= 0,2, previamente calculada. La mezcla se vibró dentro del recipiente hermético y se introdujo en la cámara adiabática diseñada para registrar durante 24 horas el calor exotérmico de la reacción de hidratación. Se ha de recordar que esta magnesia, debido al proceso de calcinación al que ha estado expuesta en su sinterización, ha de tener una baja reactividad frente al agua (véase la tabla VII. 1).

En la figura 7. 20 a) se expone el comportamiento exotérmico de la reacción de la magnesia calcinada en el agua. Se puede observar como se ha registrado un pico exotérmico que alcanza la temperatura de 32 °C en un tiempo de 4,5 horas, y como a las 18 horas, aproximadamente, comienza la formación de un nuevo pico, que, esta vez,

alcanza los 31 °C. La temperatura ambiente dentro de la cámara fue de 24 °C durante el ensayo.

Debido a la aparición del segundo pico exotérmico dentro de las primeras 24 horas de hidratación, se han realizado dos ensayos más con esta magnesia, dejando que se hidrate durante 48 (2 días) y 168 horas (7 días) y se ha comprobado que la hidratación se produce en etapas sucesivas y que la magnesia calcinada se hidrata poco a poco a medida que el agua difunde a través de los poros abiertos y bordes de grano del material (véase figura 7.20 b y c).

En la gráfica del calor de reacción tras 48 horas (figura 7.20 b), se ve como el primer pico exotérmico coinciden aproximadamente en tiempo y temperaturas (5 horas y 31°C) con el de la gráfica del calor de reacción tras 24 horas (figura 7.20 a), aunque el segundo se retrasa hasta las 25 horas. Además se observa el comienzo de la formación de un tercer pico exotérmico en torno a las 42 horas. Por ello se realizó un tercer ensayo con las mismas cantidades de agua y magnesia, dejándolo hidratarse en la cámara adiabática durante 168 horas.

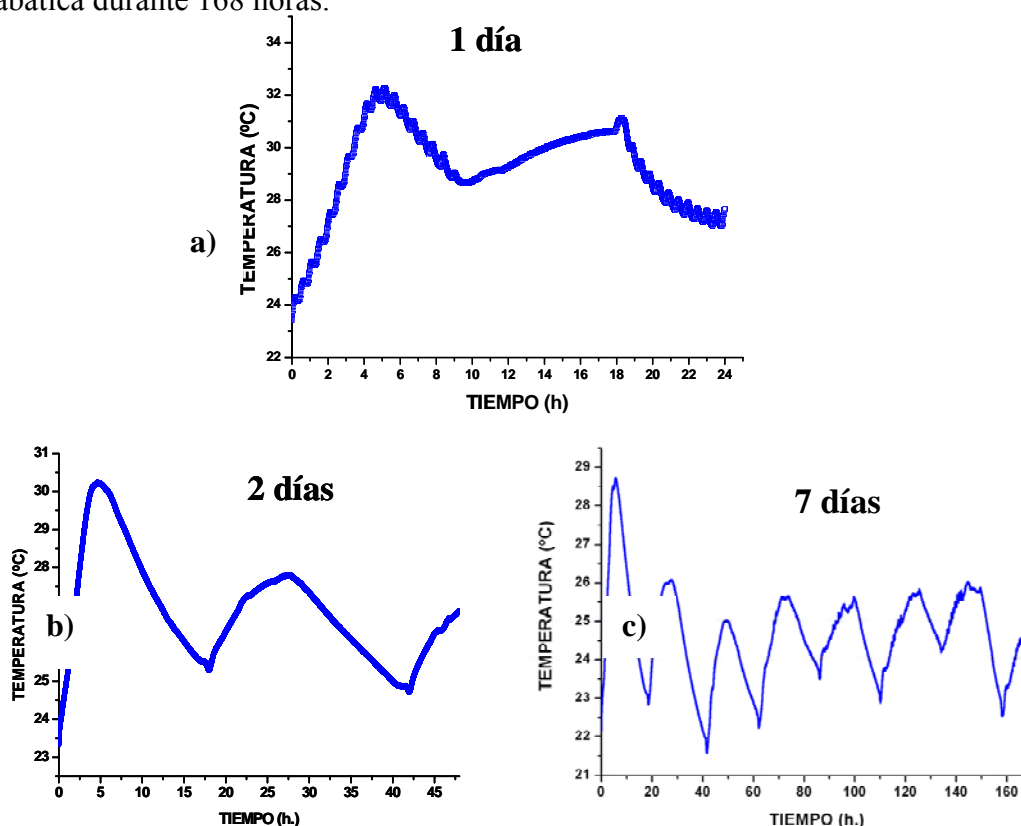
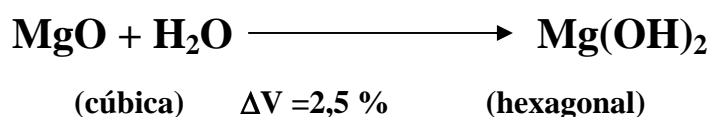


Figura 7.20.- Representación de la temperatura, alcanzada por la mezcla de magnesia hidratada, frente al tiempo. a) A las 24 horas, b) a las 48 horas y c) a las 168 horas.

En la figura 7. 20 c) de nuevo se ven los dos primeros picos exotérmicos transcurridas 5 y ~25 horas, pero también se observa como se suceden distintos picos exotérmicos a lo largo de los siete días que duró el ensayo y que alcanzan aproximadamente la misma temperatura todos ellos, unos 26-27 °C. Confirmándose que el proceso de hidratación de esta magnesia se produce de manera secuencial. Esto se puede explicar si se tiene en cuenta la microestructura de la periclasa(váse la figura 7.21). Hecho este recogido en la bibliografía por otros autores^[28].

La reacción de hidratación de la magnesia:



Conlleva un cambio de estructura cristalográfica, y por lo tanto, un incremento de volumen. En la figura 7.21 se muestra esquemáticamente la evolución de la hidratación de una magnesia policristalina, la cual se explica a continuación.

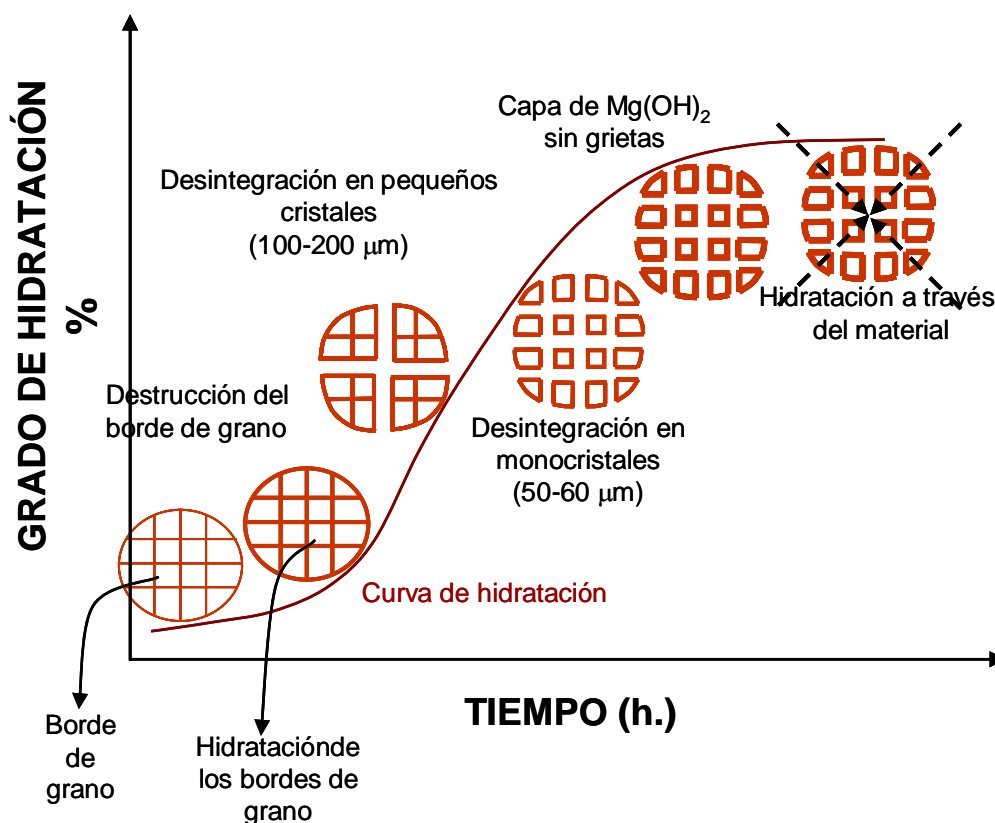


Figura 7. 21.- Esquema de la evolución de la hidratación de la magnesia policristalina.

Debido a la naturaleza policristalina del óxido de magnesio empleado como materia prima, el proceso de hidratación ocurre en dos etapas^[29]:

- En una primera etapa, es atacado el borde de grano debido a que presenta regiones con mayor energía libre, por lo que es más favorable para reaccionar con el agua. Se forma una primera capa de $Mg(OH)_2$, la expansión volumétrica provocada por la reacción de hidratación del MgO hace que se generen tensiones que romperán los enlaces de los bordes de grano. Este proceso se denomina *tiempo de inducción para la hidratación* y aumenta significativamente con el área superficial disponible que tengan las partículas (véase la figura 7.22).

- En una segunda etapa, la reacción de hidratación va avanzando de manera que las unidades cristalinas van siendo menores hasta que se convierten en monocristales, que debido a su elevada estabilidad química sufren un proceso de hidratación más lento, ya que el agua se ve obligada a atravesar una capa de $Mg(OH)_2$ que funciona como “barrera” para poder llegar al óxido e hidratarlo. En esta etapa, el proceso se vuelve dependiente de la velocidad de difusión y el crecimiento de los cristales de hidróxido ocurre continuamente en dirección al centro del cristal^[30], (véase figura 7. 21).

Tras el primer ensayo la muestra, una vez transcurridas las 24 horas, se saca del recipiente hermético, se fractura y se cogen muestras para realizar estudios mediante Difracción de Rayos X y análisis térmico diferencial y termogravimétrico.

Como puede observarse en la figura 7. 22, la magnesia se ha hidratado parcialmente, observando por DRX los picos característicos de difracción correspondientes al MgO , con una gran intensidad y la aparición de tres pequeños picos correspondientes a la brucita o hidróxido de magnesio ($Mg(OH)_2$).

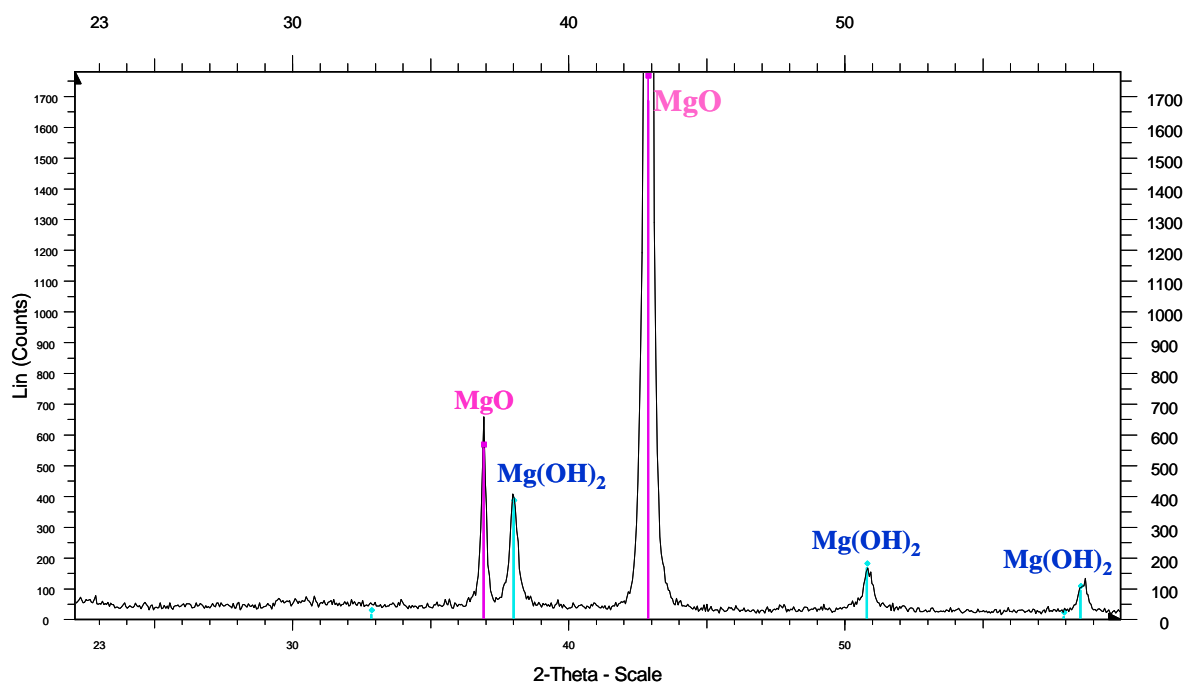


Figura 7. 22.- DRX realizado a la pasta de MgO_C con agua ($a/s = 0,2$) tras sacarla de la cámara adiabática. Se asignan las fichas PDF: 71-1176 para la magnesia, MgO y 82-2453 para la brucita, $Mg(OH)_2$.

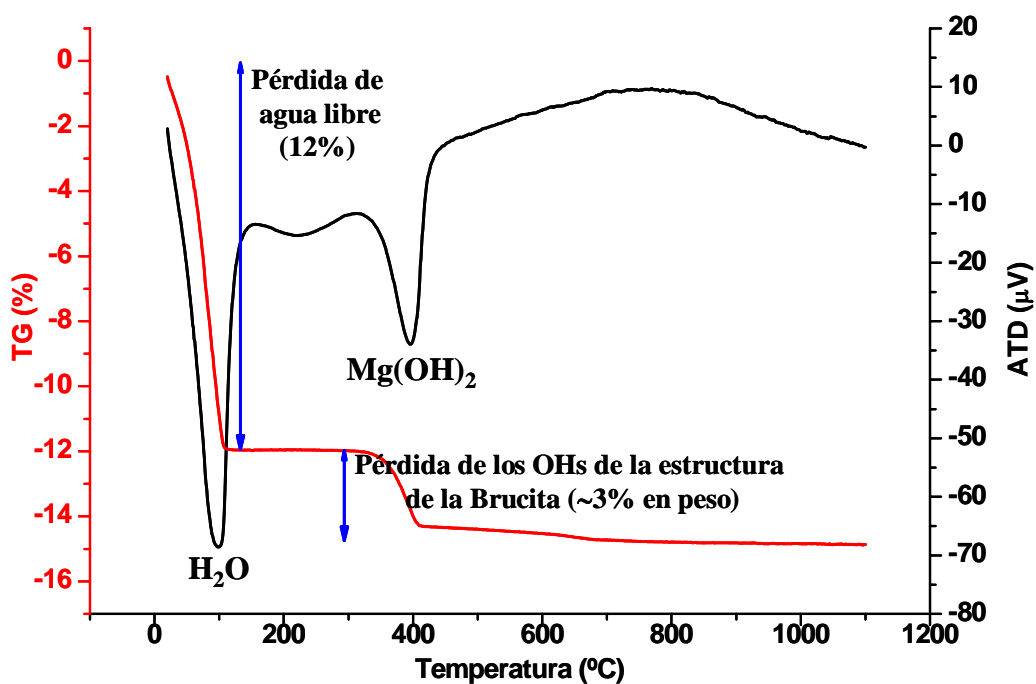


Figura 7. 23.- ATD-TG realizado a la muestra de MgO_C hidratada tras las 24 horas en la cámara adiabática.

En el ATD-TG se aprecia un primer pico exotérmico muy pronunciado en torno a los 100 °C, que corresponde a la pérdida de un 12% de peso de agua libre o adherida físicamente y en torno a los 400°C se observa otro pico que corresponde a una pérdida de un ~3% de peso, por la descomposición de la brucita ($Mg(OH)_2$) en periclusa (MgO) y agua.

Si se correlaciona esta pérdida de peso (3%) con la cantidad de agua de la estructura de la brucita formada y ésta, a su vez, con las cantidades de agua y MgO en la mezcla de partida, se puede llegar a la conclusión de que se ha hidratado tan sólo un 8% de la magnesia original transcurridas las primeras 24 horas. Si se compara con el 100% de magnesia hidratada en el caso de la magnesia reactiva a las 24 horas (figura 7.10) se puede tener una idea de los comportamientos tan diferentes que tiene ambas magnesias.

Comparando estos resultados con los obtenidos mediante DRX (figura 7.22) se puede verificar nuevamente que la magnesia se ha hidratado parcialmente.

B. 1. b) Hidratación “in situ” mediante DRX

Este ensayo se realizó en las mismas condiciones que las descritas para la magnesia reactiva. La única diferencia fue la relación adecuada a/s determinada mediante la norma descrita anteriormente y que en este caso, dio un valor de $a/s = 0,2$. Como ya se ha indicado los resultados coincidieron con los de la cámara adiabática, viéndose como después de 62 horas, existen pequeños picos característicos de $Mg(OH)_2$ y en cambio la MgO permanece casi en su totalidad sin hidratar, un 92% como se dedujo del ATD-TG (véase la figura 7. 23) transcurridas las 24 horas iniciales.

Utilizando las áreas de los picos cristalográficos de mayores intensidades, integrándolas y normalizándolas, se representó la formación y desaparición de las fases en función del tiempo en las gráficas de la figura 7. 25 y de la figura 7. 26.

En la gráfica de la figura 7.26, se observa como, en este caso, la aparición de la brucita se retrasa en el tiempo y además, se forma muy poca brucita, o lo que es lo mismo, la magnesia no se hidrata prácticamente. Por lo que en la misma gráfica se ve que la intensidad de los picos de difracción de la magnesia disminuyen, pero levemente.

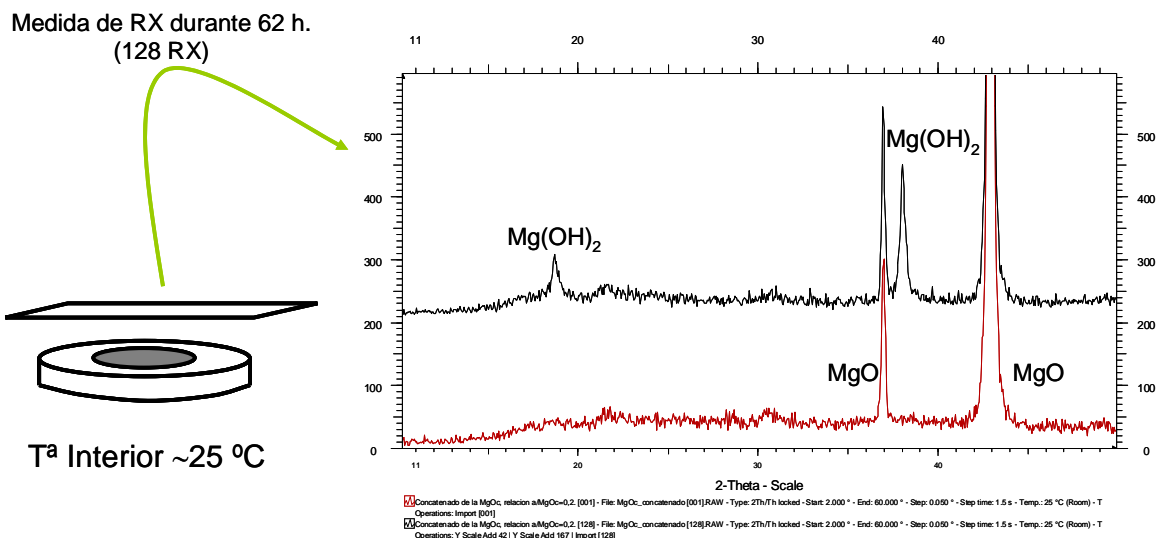


Figura 7. 24.- Registro del primer difractograma de RX (rojo), correspondiente a los primeros 30 minutos y último difractograma de RX (negro) registrado tras las 62 horas iniciales del proceso de reacción de la mezcla de MgO_c con agua.

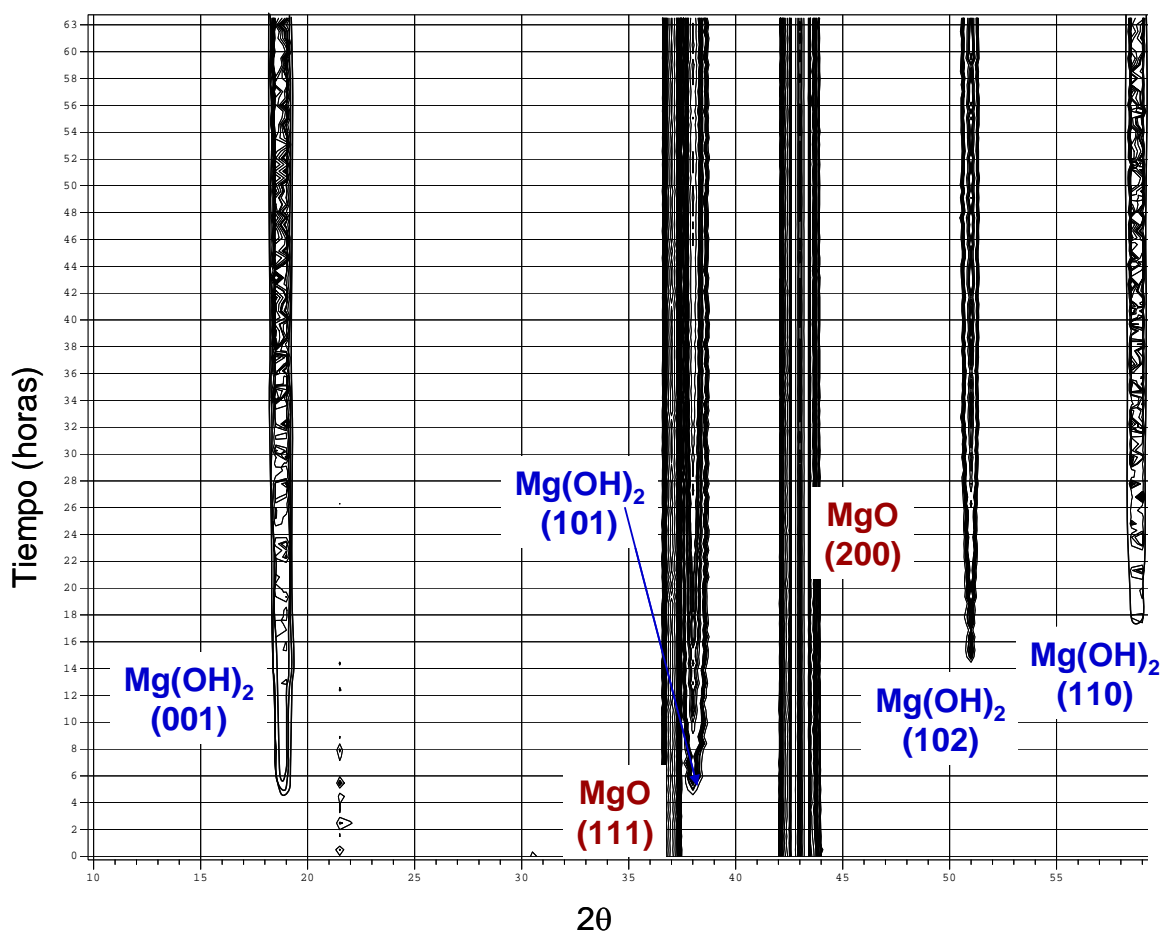


Figura 7. 25.- Representación bidimensional de la evolución de los picos de difracción (001), (101), (102) y (110) de la Mg(OH)₂ y (111), (200) de la MgO. Se observa la presencia durante todo el proceso del MgO. Comparar con la figura 7. 12.

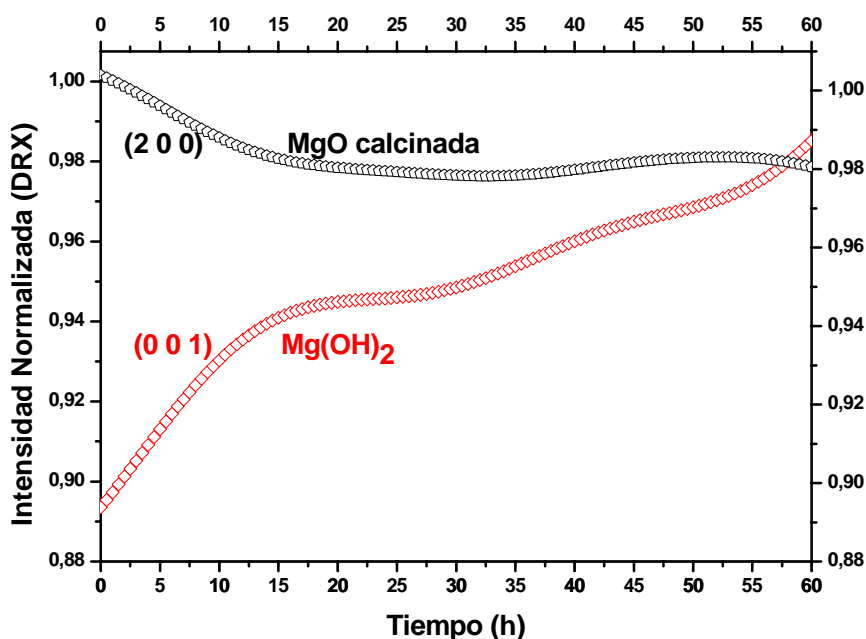


Figura 7. 26.- Representación de la intensidad normalizada frente al tiempo de los picos de difracción (001) de la brucita y (200) de la magnesia. Comparar con la figura 7.13.

B. 1. c) Cálculo del tamaño de cristalito

De la misma manera que se hizo con la magnesia reactiva, con los difractogramas obtenidos durante el estudio de la hidratación en tiempo real, se ha procedido a calcular el tamaño de cristalito de la misma forma descrita en el caso anterior^[25]. Nuevamente se han utilizado las familias de planos (h 0 0) y (h k 0) del Mg(OH)₂.

En la figura 7. 26 se muestra cómo la tendencia del tamaño de cristalito, en este segundo caso, está menos definida. Puede asumirse una tendencia exponencial, pero en este caso hay una mayor dispersión de datos. No se ve, como ocurría en el caso de la MgO_R, una estabilización en un tiempo determinado, sino que el tamaño de cristalito tiende a ir aumentando, lógicamente ya que se ha formado poca brucita aún y además lo hace muy lentamente. Se ha calculado el valor medio del tamaño de cristalito transcurridas 62 horas, en 32 ± 9 nm en la dirección (h 0 0) y 140 ± 9 nm en la dirección (h k 0).

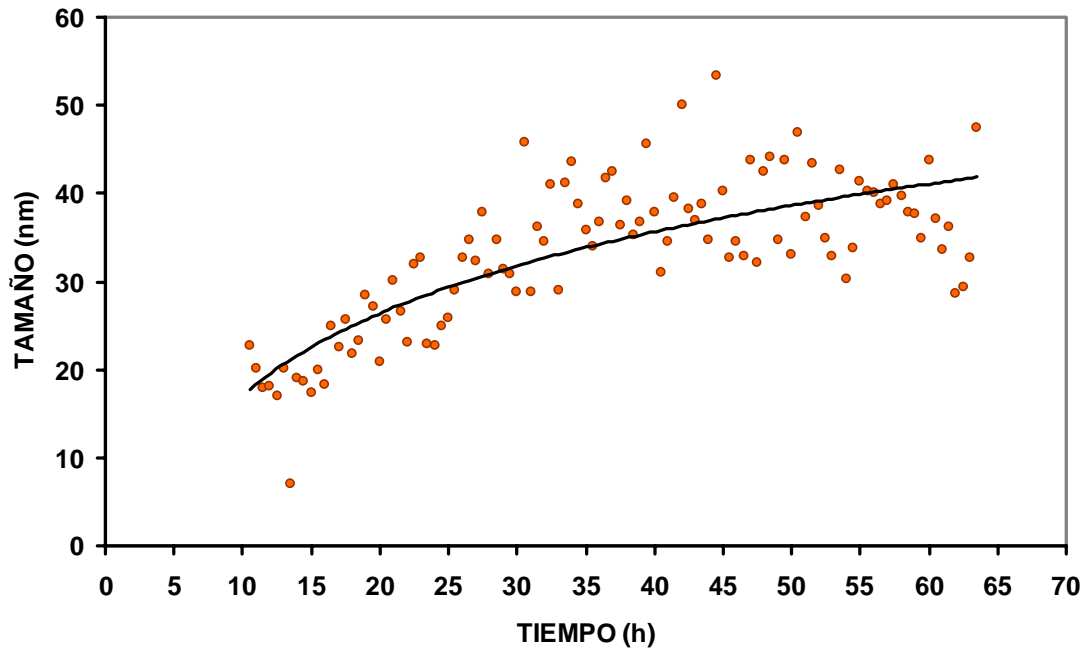


Figura 7. 27.- Representación del tamaño de cristalito, del pico cristalográfico (100) del $Mg(OH)_2$, en función del tiempo.

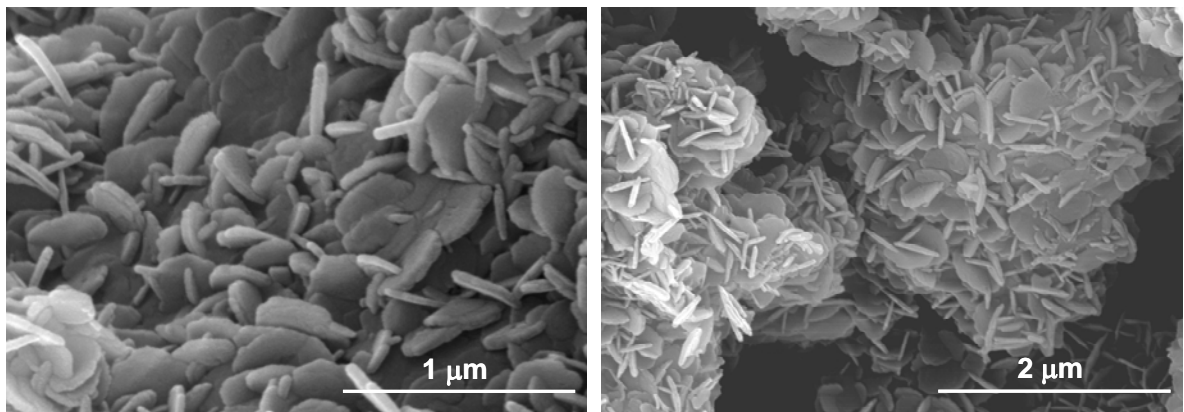


Figura 7. 28- Micrografías de la superficie de fractura de la magnesia reactiva, secada a $110^{\circ}C$ durante 24 horas. Se observan placas hexagonales pertenecientes a la brucita $Mg(OH)_2$.

En la figura 7. 28 se muestran dos imágenes de la superficie de fractura de la magnesia calcinada tras el secado a 110°C durante 24 horas, donde también se observan las placas hexagonales, de la brucita. Puede verse como la anchura de estas placas ronda los 300 - 400 nm. Hay que mencionar que estas muestras fueron secadas a 110°C durante 24 horas antes de ser vistas al microscopio electrónico, por eso su tamaño ha aumentado respecto del calculado mediante DRX con la muestra hidratada durante 62 horas a temperatura ambiente (~24°C).

B. 1. d) Medida del pH

Para conocer el valor del pH en la disolución, se procedió de la misma manera descrita para el caso anterior. En este caso se ha preparado una disolución de 15 gramos de magnesia calcinada en 45 gramos de agua desionizada. Esto es 15 veces más de agua que la proporcionada por la relación a/s = 0,2 con la finalidad de evitar la precipitación masiva del hidrato y evitar así el endurecimiento de la pasta durante la medida.

Los valores de pH durante las 24 horas registradas se encuentran en el intervalo 10,9 - 11,6, teniendo un valor medio de $11,4 \pm 0,2$. Este valor es superior al de la magnesia reactiva en más de un punto de pH, lo cual nos indica una menor disolución del MgO en forma de cationes Mg^{2+} por lo que se producen un menor número posible de uniones de estos con los iones hidroxilo del agua (OH^-) para dar la nucleación del hidrato ($Mg(OH)_2$) en la superficie de las partículas de MgO y un retraso en la saturación de la disolución y, por tanto, en la precipitación masiva del hidrato.

B. 2. DESHIDRATACIÓN:

B. 2. a) DRX, ATD-TG y dilatometría

Una vez fraguada la pasta de magnesia calcinada a muerte, se secó en una estufa a 110°C durante 24 horas como en el caso anterior y se procedió a su estudio mediante DRX, ATD-TG y dilatometría.

En la figura 7.29 se presenta el difractograma de RX obtenido de la pasta una vez secada a 110°C. Se puede observar como tras la etapa de secado no ha habido ningún cambio sustancial en el aspecto del difractograma en lo referente a los picos característicos de la magnesia y del hidrato (comparar con la figura 7. 22).

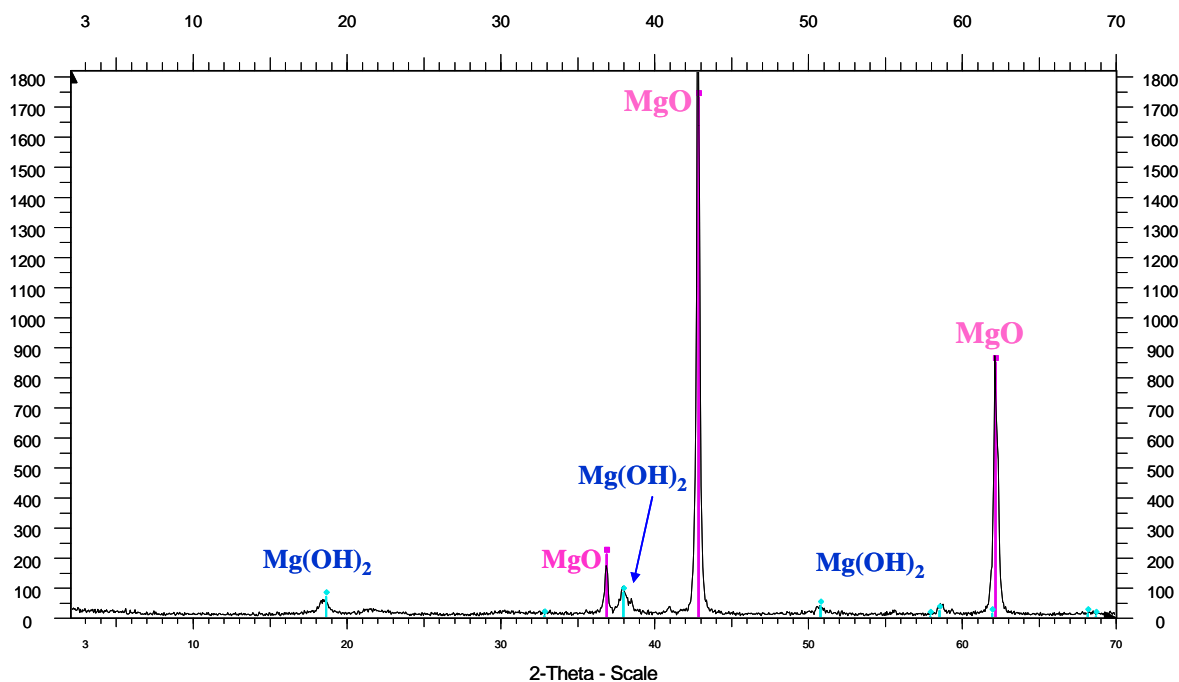


Figura 7. 29.- DRX realizada a la pasta fraguada tras secarla en una estufa a 110°C, durante 24 horas.

Si se compara el ATD de la figura 7.30 con el de la figura 7. 23, se aprecia claramente que la diferencia fundamental radica en la desaparición del primer pico endotérmico, que corresponde a la pérdida de agua adsorbida. Si bien, en este segundo ATD-TG se aprecia aún una pequeña pérdida de agua adsorbida en ese rango de temperaturas. Adicionalmente, comparando los registros de ATD-TG para la magnesia reactiva (MgO_R) y para la magnesia calcinada (MgO_C) (véase la figura 7. 17 y la figura 7. 30), se observa una pérdida de peso del 31% frente a una del ~4%, en peso, correspondientes a la descomposición endotérmica de la brucita. Lo cual pone de manifiesto nuevamente el menor grado de hidratación de la magnesia calcinada.

Estos datos se corroboran con los obtenidos mediante el estudio dilatométrico. En este caso se muestra, en la figura 7.31, una comparación de las dilatométrías de ambas magnesias para que se aprecien, más fácilmente, las diferencias existentes. Se puede ver como la contracción, que se produce a partir de los 300°C, debida a la descomposición de los hidratos, con el consiguiente cambio de volumen asociado, es mucho menor en la menos hidratada. A partir de esta temperatura la magnesia reactiva sufre un proceso de sinterización muy acusado, lo cual no ocurre en la magnesia calcinada, ya que esta

última presenta un grado previo de sinterización muy grande debido a su alta temperatura de calcinación.

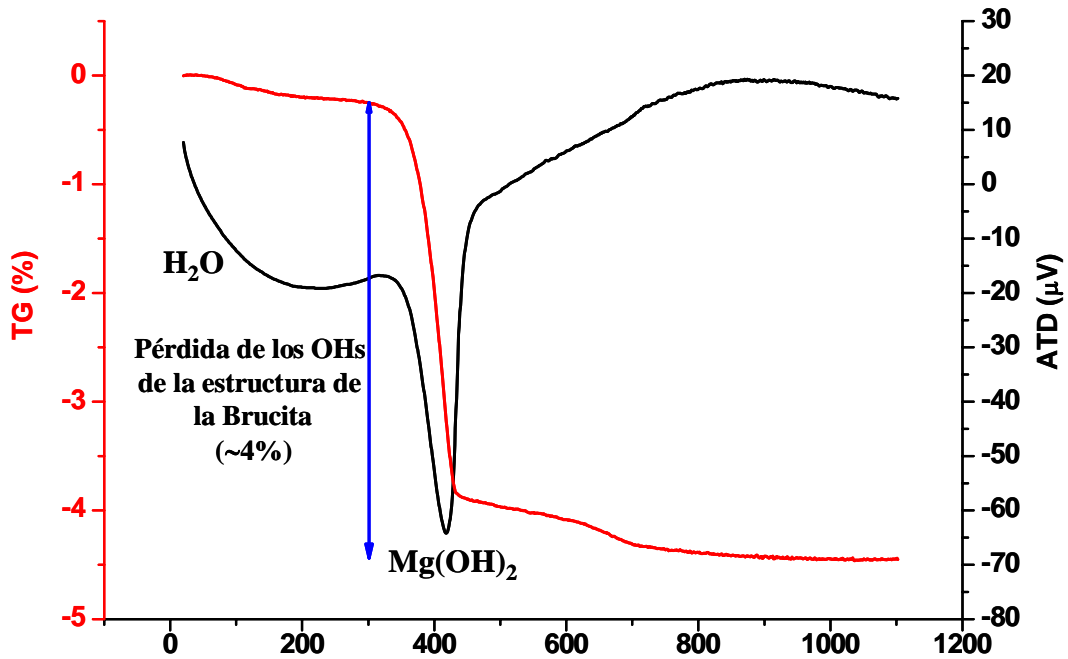


Figura 7.30.- ATD-TG después de sacar la pasta de la estufa a 110°C, durante 24 horas.

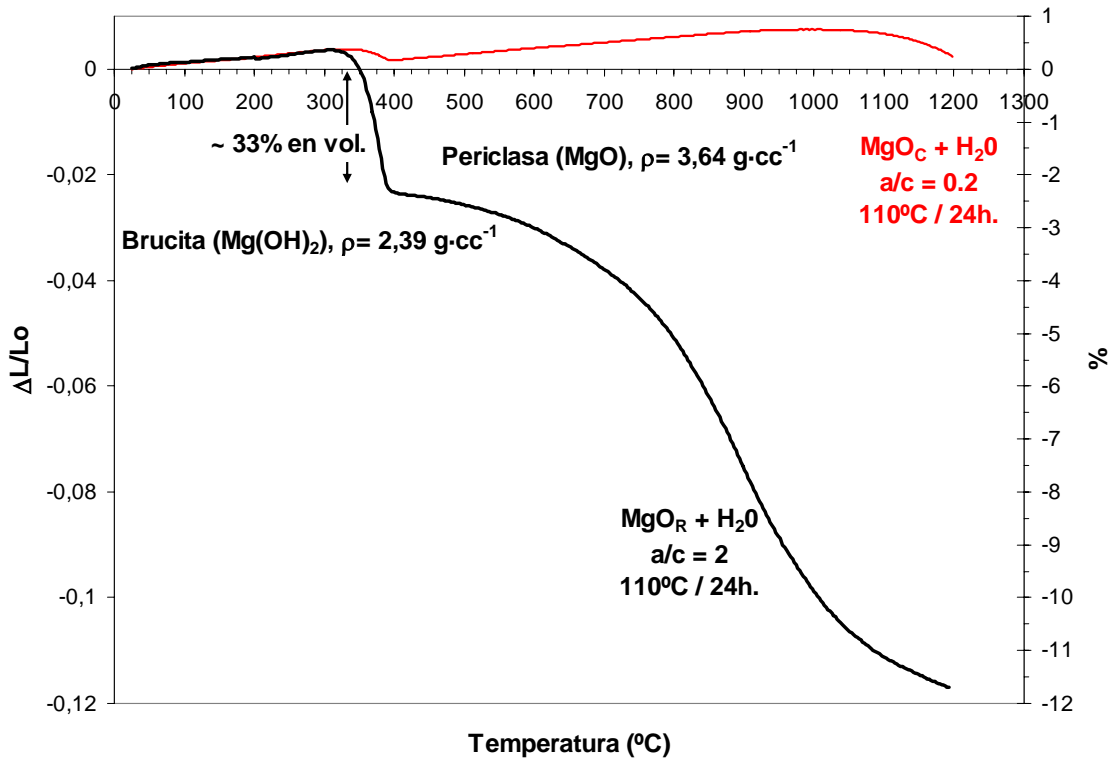


Figura 7. 31.- Comparación de las dilatométrías de ambas magnesias: la línea negra corresponde a la magnesia reactiva (MgO_R) y la línea roja corresponde a la magnesia calcinada (MgO_C).

VII. 3. 3. CONCLUSIONES SOBRE LOS PROCESOS DE HIDRATACIÓN Y DESHIDRATACIÓN DE MAGNESIA SINTERIZADAS Y DE GRADO REACTIVO

Con el objetivo final, de la presente Tesis Doctoral, de diseñar nuevas matrices para hormigones básicos de magnesita con formación “in situ” de espinela y teniendo presente que en la formulación de hormigones refractarios las adiciones de magnesita han de estar restringidas a partículas gruesas (normalmente de 50 μm) adecuadamente calcinadas, debido a su gran tendencia a reaccionar con el agua y los problemas que se pueden desprender de dicha reacción (expansiones volumétricas no deseadas, eliminación del agua durante la puesta en servicio del material y posibilidad de explosiones durante dicha eliminación), en este capítulo se ha expuesto el estudio sistemático de los procesos de hidratación y deshidratación de dos tipos de magnesias: una de grado reactivo (usada como modelo) y otra de grado refractario (sinterizada o calcinada a muerte).

Las principales conclusiones que se pueden obtener de este estudio son:

- Debido a su gran superficie específica (8,2 m^2/g) la magnesita reactiva (MgO_R) necesita una gran cantidad de agua para obtener la masa de consistencia normal según la norma ASTM C 860 -91^[19]: $a/s = 2$.
- El proceso de hidratación de la magnesita reactiva (MgO_R) a 24°C es muy rápido y al entrar en contacto con el agua, tras un proceso de disolución inicial y de saturación de dicha disolución, se produce la precipitación masiva de la forma hidratada, ($\text{Mg}(\text{OH})_2$, brucita), transcurridas 2,5 horas con un gran desprendimiento de calor ($\sim 75^\circ\text{C}$). Después de 20 horas del comienzo de la reacción, la hidratación de la MgO_R es del 100%.
- La magnesita calcinada (MgO_C) necesita una cantidad de agua mucho menor para obtener la masa de consistencia normal según la norma ASTM C 860 -91^[19]: $a/s = 0,2$. Esto es debido a su menor superficie específica (1,16 m^2/g), característica que le viene de su mayor temperatura de calcinación – sinterización.

- El proceso de hidratación de la magnesia calcinada, MgO_C , a 24°C , es muy lento y tiene lugar en etapas sucesivas de disolución, saturación y precipitación del hidrato ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) a medida que la reacción avanza hacia el interior de las partículas sinterizadas por los bordes de grano, disgregando estas partículas en otras menores. La primera precipitación de la fase hidratada se detecta a las ~ 5 horas desde el comienzo de la reacción con un desprendimiento de calor de $\sim 30^\circ\text{C}$. Transcurridas las primeras 24 horas, tan sólo el $\sim 8\%$ de la magnesia calcinada se ha hidratado.

- La optimización del conocimiento científico acerca de los procesos de hidratación y deshidratación de magnesia sinterizadas y de grado reactivo aporta una información básica fundamental para el posterior entendimiento de la influencia de la magnesia en los procesos de hidratación y deshidratación de los cementos de aluminatos cálcicos.

REFERENCIAS

- [1] K. Ghanbari Ahari, J. H. Sharp, W. E. Lee, "Hydration of Refractory Oxides in Castable Bond Systems - I: Alumina, Mgnesia and Alumina - Magnesia Mixtures", *J. Europ. Ceram. Soc.* 22, p.p. 495-503, (2002).
- [2] K. Ghanbari Ahari, J. H. Sharp, W. E. Lee, *J. Europ. Ceram. Soc.* 23, p.p. 3071-3077, (2003).
- [3] F. A. Cardoso, D. M. I. Murilo, M. M. Akiyoshi, V. C. Pandolfelli, "Effect of curing time on the properties of CAC bonded refractory castables", *Journal of the European Ceramic Society.* 24, p.p. 2073-2078, (2004).
- [4] W. H. A. H. Gitzen, L. D., "Explosive spalling of refractory castables bonded with calcium aluminate cement", *Am. Ceram. Soc. Bull.* 40, [8], p.p. 503-507,510, (1961).
- [5] H. Sarpoolaky, K. G. Ahari, W. E. Lee, "Influence of in situ phase formation on microstructural evolution and properties of castable refractories", *Ceramics International.* 28, [5], p.p. 487-493, (2002).
- [6] C. Parr, T. A. Bier, M. Vialle, C. Revais, UNITECR'99, Unified International Technical Conference on Refractories p.p. 19-21 1999.
- [7] G. Ye, T. Troczynsky, "Hydration of Hydratable Alumina in the Presence of Various form of MgO", *Ceramics International.* 32, p.p. 257-262, (2006).
- [8] Tarj (the Technical Association of Refractories), "Refractories Handbook", Published by TARJ. ISBN 4-935133-01-2, Japan, p.p. 578, p:2-7, (1988).
- [9] Salvador De Aza, "Introducción a los Materiales Refractarios. Curso sobre materiales refractarios (3-8 de junio de 2007). Organizado por el Instituto de Cerámica y Vidrio (A. Caballero y A. H. De Aza) y La Asociación Nacional de Fabricantes de Refractarios Españoles (ANFRE), con la colaboración de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio (SECV)." p.p., (2007).
- [10] Richard A. Landy "Magnesia Refractories, in Refractories Handbook", (C. A. Schacht), Pittsburgh, Pennsylvania, U.S.A, (2004).
- [11] Gerald Rotschka (Editor), Refractory Materials (Pocket Manual): Basics-Structures-Properties. 2nd edition. Vulkan Verlag, Essen. ISBN 3-8027-3154-9. p.p. 512 (2004).
- [12] [Http://Www.Uned.Es/Cristamine/Fichas/Magnesita/Magnesita.Htm](http://Www.Uned.Es/Cristamine/Fichas/Magnesita/Magnesita.Htm)
- [13] Mathibela Elias Aphane, Tesis Doctoral: "*The hydration of magnesium oxide with differents reactivities by water and magnesium acetate*, Advisor: Dr. E. M. Van Der Merwe", University of South Africa, South Africa, (2007).
- [14] C. C. Briggs, T. W. Lythe, "Magnesium Hidroxide Production From Brines of Seawater", *South African Patent, ZA 7006943.* p.p. 24, (1977).

- [15] J. H. Canterford, "Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review", 2, [1-2], p.p. 57-104, (1985).
- [16] H. Aral, B. D. Hill, G. J. Sparrow, "Salts from saline waters and value added products from the salts", *CSIRO minerals, Clayton, Victoria and Global Geoscience Service Inc., Adelaide, South Australia*. p.p. 42-64, (2004).
- [17] W. D. Kingery, "Introduction to ceramics", 2nd edition, New York, John Wiley, Academic Press, pp: 1027, (1976).
- [18] [Http://Www.Periclase.Com/Brome/Brome.Nsf/Entry?Readform&Mf=Viewframesetsearchbyglobalcode/Pbu31?Opendocument&Ws=Pbu31](http://Www.Periclase.Com/Brome/Brome.Nsf/Entry?Readform&Mf=Viewframesetsearchbyglobalcode/Pbu31?Opendocument&Ws=Pbu31)
- [19] ASTM C860-91, "Standard Practices for Determining and Measuring Consistency of Refractory Concretes", p.p. 251-256, (1991).
- [20] J. Blaha, "Kinetics of Hydration of Magnesium Oxide in Aqueous Suspension -Part 2 -The Effect of Conditions of Firing Basic Magnesium Carbonate on the Specific Surface area of Magnesium Oxide", *Ceramics - Silikaty*. 41, p.p. 21-27, (1997).
- [21] Y. Kato, N. Yamashita, K. Kobayashi, "Kinetic study of the hydration of magnesium oxide for a chemical heat pump", *Applied Thermal Engineering*. 16, [11], p.p. 853-862, (1996).
- [22] M. Maryska, J. Blaha, "Hydration kinetics of magnesium oxide - Part 3 - Hydration rate of MgO in terms of temperature and time of its firing", *Ceramics-Silikaty*. 41, [4], p.p. 121-123, (1997).
- [23] S. D. F. Rocha, M. B. Mansur, V. S. T. Ciminelli, "Kinetics and mechanistic analysis of caustic magnesia hydration", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 79, [8], p.p. 816-821, (2004).
- [24] V. S. Birchal, S. D. F. Rocha, M. B. Mansur, V. S. T. Ciminelli, "A simplified mechanistic analysis of the hydration of magnesia", *The canadian journal of chemical engineering*. 79, [4], p.p. 507-511, (2001).
- [25] H. P. Klug, I. E. Alexander, "X-Ray Diffraction Procedure for Polycrystalline and Amorphous Materials", John and Willey and Sons, New York, (1974).
- [26] J. Carretero, M. A. Sainz, S. Serena, A. Caballero, "Obtención de circonas estabilizadas (Ca, Mg - PSZ) nanocristalinas a partir de mezclas de dolomita y circona monoclinica mediante molienda de alta energía", *Bol. Soc. Esp. Ceram. V*. 42, [5], p.p. 303-310, (2003).
- [27] S. Zhang, Et Al, "Hydration of Aluminum Powder in Magnesium Containing Water", *J. Am. Ceram. Soc.* 88, [4], p.p. 1057-1059, (2005).
- [28] R. Salomao, L. R. M. Bittencourt, V. C. Pandolfelli, "A novel approach for magnesia hydration assessment in refractory castables", *Ceramics International*, (2006).

[29] A. Kitamura, K. Onizuka, K. Tanaka, "Hydration characteristics of magnesia", *Taikabutsu Overseas*. 16, [3], p.p. 3-11, (1995).

[30] R. Salomao, L. R. M. Bittencourt, V. C. Pandolfelli, "Aspectos da hidratação de óxido de magnésio em formulações de concretos refratários", *Cerâmica*. 52, p.p. 146-150, (2006).

CAPÍTULO VIII

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA MAGNESIA EN LOS PROCESOS DE HIDRATACIÓN/DESHIDRATACIÓN DE LOS CEMENTOS DE ALUMINATOS CÁLCICOS

VIII. 1. INTRODUCCIÓN

El presente capítulo se dedica al estudio sistemático de la influencia de la magnesia en los procesos de hidratación y deshidratación de los cementos de aluminatos cálcicos. En la primera parte del capítulo se ha considerado adecuado hacer una breve introducción sobre dichos cementos, con la intención de recopilar algunos aspectos esenciales.

VIII. 2. CEMENTOS DE ALUMINATOS CÁLCICOS

La introducción de nuevas tecnologías en los procesos de obtención de hierro y acero en la industria petroquímica y de la energía así como en la producción de metales féreos y no féreos ha dado lugar, en los últimos años, a un rápido desarrollo de nuevos y mejores hormigones refractarios. El desarrollo de cementos refractarios, con alto contenido en alúmina y alta pureza, susceptibles de ser utilizados como aglomerantes hidráulicos ha posibilitado, en gran medida, el desarrollo de los mencionados hormigones^[1].

Briebach^[2] clasifica los cementos de aluminatos cálcicos en tres categorías, cuyas composiciones químicas se pueden comparar fácilmente en el diagrama ternario $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ^[3] representado en la figura 8. 1.

El primer grupo está formado por los Cementos Pórtland, que son los cementos usados para la fabricación de argamasas y hormigones en la industria de la construcción. Otros tipos de Cementos Pórtland tales como los resistentes a los sulfatos, sólo difieren ligeramente en su composición química, variando la proporción de sus cuatro fases principales: Ca_3SiO_5 ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$), Ca_2SiO_4 ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) y $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$). El cemento Pórtland es con mucho el más barato de los tres tipos de cementos considerados pero presenta cambios de fases no deseados al ser calentado (formación de cal libre, etc.) que hacen que tenga un uso limitado como material refractario.

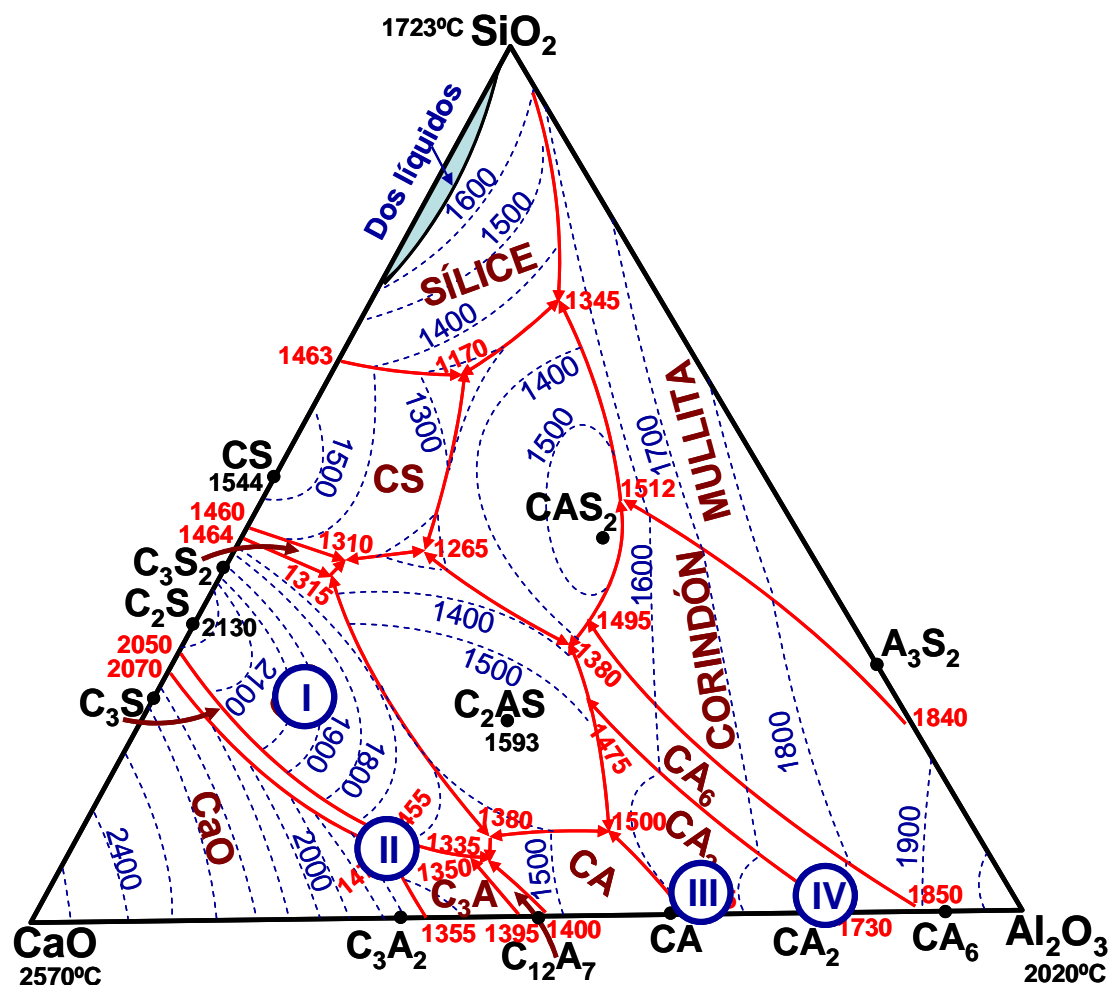


Figura 8. 1.- Diagrama de equilibrio de fases ternario CaO – Al₂O₃ – SiO₂^[3] sobre el que se han situado las composiciones de los diferentes grupos de cementos: I) Cementos Pórtland, II) Cementos fundidos, III) Cementos de alta alúmina (del 70% en Al₂O₃) y IV) Cementos de alta alúmina (del 80% de Al₂O₃).

El denominado Cemento Fundido (grupo II de la figura 8. 1) fue desarrollado en Francia en 1914 como una alternativa al material de construcción, para ser usado en presencia de aguas ácidas, especialmente aquellas que contienen sulfatos ya que éstas degradaban los Cementos Pórtland. Aunque fue desarrollado por su resistencia química a los sulfatos, su rápido endurecimiento y sus propiedades refractarias llamaron rápidamente la atención. Este cemento refractario no fragua más rápidamente que el Cemento Pórtland, sino que alcanza una resistencia considerable muy rápidamente, tanto que su resistencia a la compresión después de 24 horas de hidratación es comparable a la

obtenida por el denominado Cemento Pórtland de rápido endurecimiento después de 14 días de hidratación^[4-6].

El Cemento Fundido tiene su mayor aplicación como material refractario, ya que, en esta aplicación, los cambios de fase (de hidratos hexagonales metaestables a hidratos cúbicos estables) no tienen implicaciones negativas apreciables. Su uso como refractario está limitado, teóricamente por la temperatura de primera formación de fase líquida del subsistema $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ca}_2\text{SiO}_4 - \text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (1335°C)^[7] si bien la presencia de impurezas, fundamentalmente hierro, restringe su uso a 1250°C , temperatura del punto invariante del subsistema $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ca}_2\text{SiO}_4 - \text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} - \text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ ^[8]. Sin embargo la adición de agregados adecuados (bauxitas y/o alúmina) al Cemento Fundido hace que pueda ser usado en hormigones refractarios capaces de soportar temperaturas superiores a los 1400°C .

Los cementos refractarios de mayor pureza, grupos III y IV de la figura 8. 1, fueron desarrollados para fabricar hormigones capaces de soportar temperaturas más elevadas. Estos Cementos Refractarios de Aluminatos Cálcicos son los componentes hidráulicos activos utilizados en la formulación de hormigones refractarios y en ellos nos centraremos en este capítulo. Su mayor pureza y mayor contenido en alúmina eleva la temperatura a la que tiene lugar la primera formación de fase líquida ($\sim 1500^\circ\text{C}$) dentro del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$. Este tipo de cementos endurece con igual rapidez que el Cemento Fundido, pues la fase hidráulica activa sigue siendo el monoaluminato cálcico (CaAl_2O_4)^[9].

En la tabla VIII. 1 se presentan las composiciones mineralógicas de los distintos tipos de cementos en función de su contenido en alúmina junto con la actividad hidráulica de estos^[4-8,10].

Tabla VIII. 1

Velocidad de hidratación de las distintas fases en función de su contenido en alúmina

Velocidad de hidratación	% Al ₂ O ₃		
	Bajo 35 – 50	Intermedio 55 – 60	Alto 70 – 90
Rápida	CaAl ₂ O ₄	CaAl ₂ O ₄	CaAl ₂ O ₄
	Ca ₄ Al ₆ SiO ₁₆		
	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₇	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₇	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₇
	CaAl ₄ O ₇	CaAl ₄ O ₇	CaAl ₄ O ₇
	CaO	CaO	
	Ca ₂ SiO ₄	Ca ₂ SiO ₄	
Lenta	Ca ₄ Al ₂ Fe ₂ O ₁₀	Ca ₄ Al ₂ Fe ₂ O ₁₀	
	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇		
No se hidratan	CaTiO ₃	CaTiO ₃	
	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃

VIII. 2. 1. COMPOSICIÓN MINERALÓGICA DE LOS CEMENTOS REFRACTARIOS DE ALUMINATOS CÁLCICOS ANHIDROS

El diagrama de equilibrio binario CaO – Al₂O₃ representado en la figura 8. 2, suministra una valiosa información sobre los aluminatos cálcicos que pueden presentarse en un cemento refractario. Estos son: Ca₃Al₂O₆, Ca₁₂Al₁₄O₃₃, CaAl₂O₄, CaAl₄O₇ y CaAl₁₂O₁₉. De todos ellos, el Ca₃Al₂O₆ no aparece en los cementos aluminosos, aunque es un importante constituyente en los Cementos Pórtland.

El cemento fundido es producido por la fusión conjunta de calizas y bauxitas, mientras que, generalmente, los cementos más refractarios se producen mediante sinterización en estado sólido de alúminas y calizas de alta pureza (total de impurezas < 0,5%).

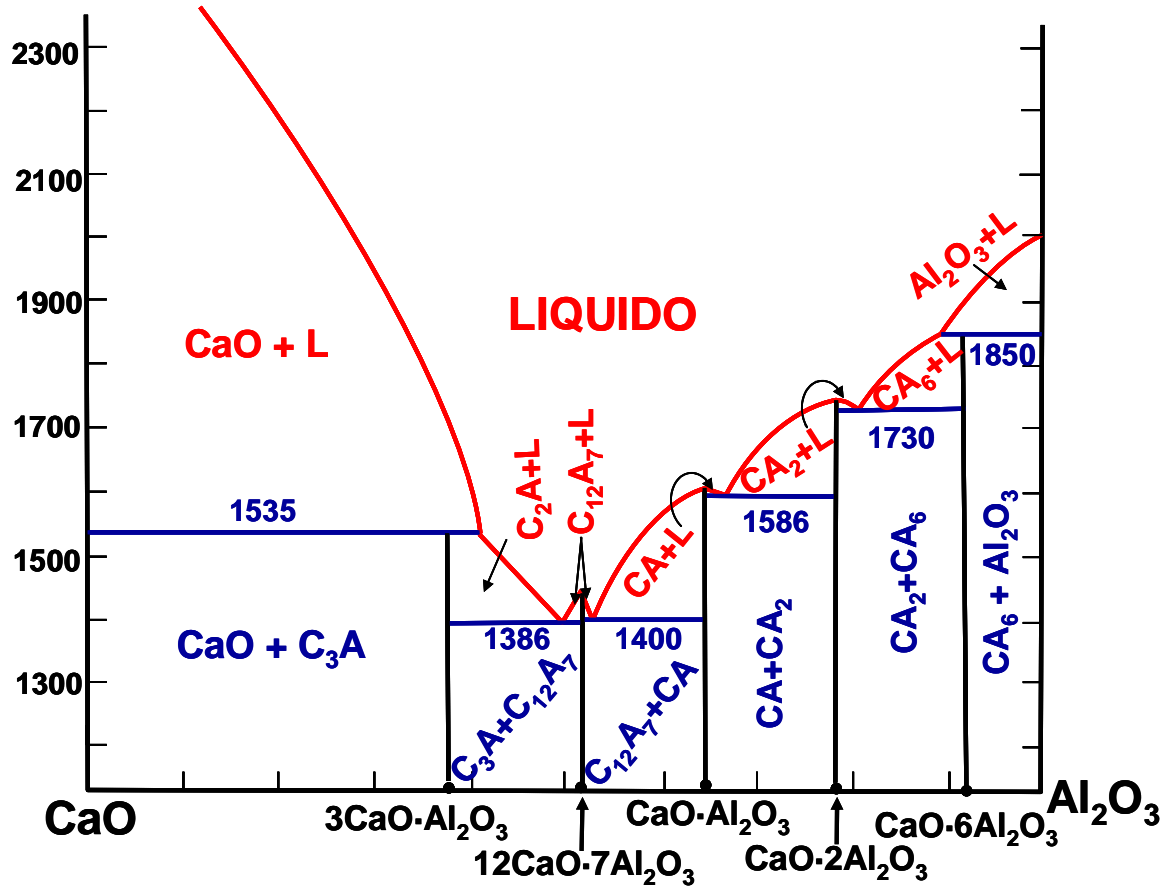


Figura 8. 2.- Diagrama binario CaO – Al₂O₃^[9].

Habitualmente estos cementos contienen las fases $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, CaAl_2O_4 , CaAl_4O_7 y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, en distintas proporciones, pero la fase presente en todos los cementos aluminosos es el monoaluminato cálcico (CaAl_2O_4), que es la fase hidráulicamente activa más importante (véase la tabla VIII.2). Se puede observar, también en dicha tabla, que los Cementos Fundidos contienen fases adicionales a los aluminatos cálcicos, tales como el $\text{CaAl}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ y $\text{CaAl}_2\text{SiO}_7$ (Brownmillerita y Gehlenita), debido a sus altos contenidos en hierro y sílice, mientras que los cementos de mayores contenidos en alúmina contienen, como fase adicional $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Esta es el resultado de una adición posterior a la fabricación con objeto de aumentar la refractariedad, pues dichos cementos se formulan dentro del subsistema $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ si las materias primas, caliza y alúmina, contiene como impurezas pequeñas cantidades de sílice^[9,11].

VIII. 2. 2. APLICACIONES DE LOS CEMENTOS REFRACTARIOS DE ALUMINATOS CÁLCICOS

Un cemento refractario es básicamente un producto finamente molido ($<75 \mu\text{m}$) que reacciona con agua a temperatura ambiente formando un material duro que puede ser calentado a elevadas temperaturas sin desconchados ni agrietamientos, manteniendo su resistencia a los ciclos térmicos. En la práctica el cemento se mezcla con un agregado ó árido más o menos refractario, dando lugar a lo que se denomina refractario no conformado y más comúnmente *hormigón refractario*. El resultado de su aplicación como recubrimiento refractario recibe la denominación de recubrimiento monolítico.

Los hormigones refractarios comparados con los refractarios convencionales ofrecen las ventajas de una instalación más rápida, menor coste y mayor flexibilidad, lo cual los hace más competitivos en aplicaciones industriales. Mediante proyección o gunitado un hormigón refractario puede ser instalado en la zona que va a cubrir, evitando incluso el ser moldeado. Un revestimiento puede ser instalado en un día, eliminando muchos de los pasos de la fabricación de los revestimientos tradicionales de ladrillos para lo que se requieren tareas mas especializadas.

Se pueden construir estructuras totalmente ancladas que reducen y simplifican el mantenimiento de las instalaciones. Su conductividad térmica es un medio o un tercio de la de un refractario convencional, lo que permite utilizar revestimientos más delgados e introducir mejoras en el aislamiento térmico. Presentan una buena resistencia al choque térmico y un mejor comportamiento frente al ataque por escorias o fundidos al no tener juntas inevitables en un material conformado de igual composición y microestructura.

Los hormigones refractarios se calcinan en servicio. Por lo que la primera vez que el horno se calienta, después de instalar el hormigón, la temperatura debe incrementarse lentamente para eliminar el agua retenida en el cemento hidratado, evitando que el vapor de agua rompa la estructura. La no calcinación de los hormigones refractarios, previamente a su puesta en servicio, es una ventaja adicional con respecto a los refractarios conformados, los cuales se calcinan previamente a su instalación a temperaturas iguales o superiores a las de trabajo.

Tabla VIII. 2

Composición mineralógica de algunos cementos refractarios comerciales.

(% en peso)	$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	CaAl_2O_4	CaAl_2O_7	Al_2O_3	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$	Ca_2SiO_4	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	CaTiO_3
	C_{12}A_7	CA	CA_2	$\alpha\text{-A}$	C_4AF	C_2S	C_2AS	CT
Cemento fundido I	0-12	48			38	1-2		
Cemento fundido II		45				3-6	35	14
Secar 71	6	44	30	20				
Secar 80	2	37	17	44				
Alcoa CA14	<1	46	54					
Alcoa CA25	6	46	13	35				

Es inevitable que aparezca un gradiente de temperatura entre la cara interior y exterior del hormigón refractario, dando lugar a un gradiente en la constitución mineralógica y en la textura y microestructura del material, que se traduce en un gradiente en la resistencia mecánica, lo que da lugar a la aparición de zonas frágiles en el interior del hormigón. Por todo ello el proceso de secado es una etapa crítica para el hormigón y ha de ser realizada con suma atención.

VIII. 2. 3. HIDRATACIÓN DE LOS CEMENTOS DE ALUMINATOS CÁLCICOS

Cuando se añade agua a un cemento tienen lugar cambios químicos y físicos dentro de este. La hidratación del cemento es un paso importante y tiene una gran influencia en la aplicación posterior del hormigón refractario. Las reacciones de hidratación convierten al cemento anhidro en diferentes fases hidratadas, que durante la puesta en marcha del revestimiento se descomponen liberando productos muy reactivos, que reaccionan formando aluminatos cálcicos no hidratados. Estas reacciones (proceso de sinterización) proporcionan una “aglomeración cerámica” al material a temperaturas mucho más bajas de las necesarias para sinterizar los aluminatos cálcicos anhidros.

La naturaleza y las proporciones de las fases hidratadas que pueden encontrarse en los cementos aluminosos, hidratados, varían ampliamente según las condiciones de temperatura, relación agua – cemento (a/c), contenido y tamaño de partícula de los aluminatos de calcio ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, CaAl_2O_4 , CaAl_4O_7), así como del resto de fases presentes y la humedad ambiente a la que estuvo sometido desde que fue amasado. También depende del tiempo transcurrido desde el comienzo de la hidratación.

En la figura 8. 3 se representa esquemáticamente la evolución de los hidratos que se pueden formar en una pasta de cementos de aluminatos cálcicos en función de la temperatura.

La hidratación de un cemento es la suma de las hidrataciones de cada uno de sus componentes, si bien es cierto que los diferentes aluminatos cálcicos anhidros reaccionan con el agua de diferentes formas. Cuando las fases más reactivas se hidratan, se generan cantidades apreciables de calor y cambios en el pH del agua de hidratación, que incrementan la temperatura de la pasta de cemento, lo cual favorece la reactividad de las fases más inertes.

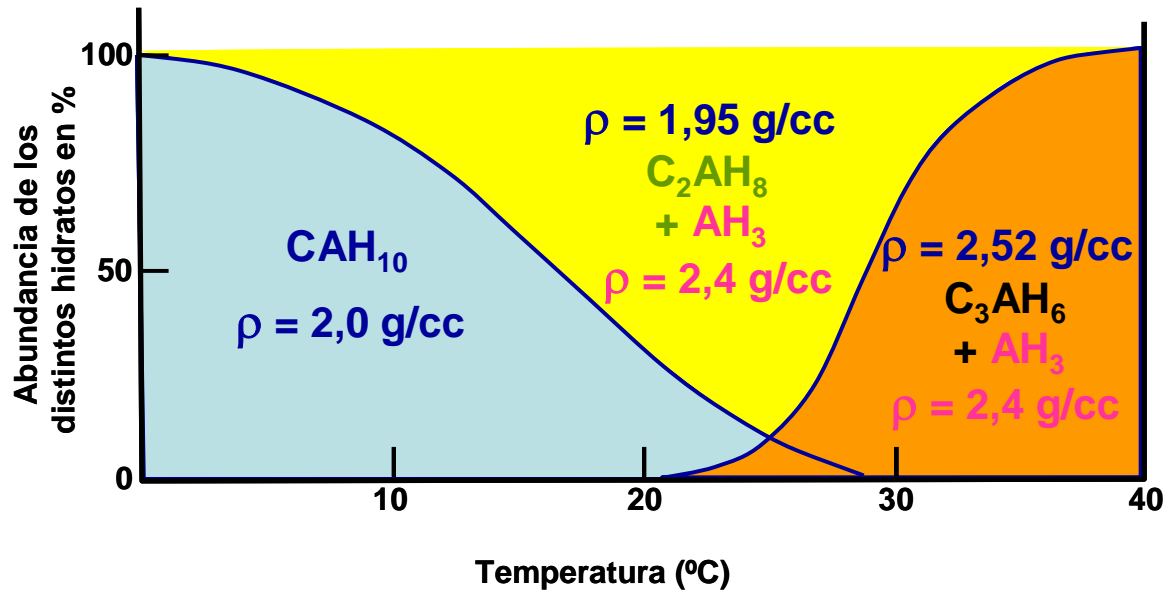


Figura 8. 3.- Esquema de la evolución de los hidratos formados en un cemento de aluminatos cálcicos con agua, en función de la temperatura. Se observa, en función de la temperatura, la formación de: $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (CAH_{10}), $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (C_2AH_8), $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (AH_3) y $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C_3AH_6).

En general, cuanto mayor es el contenido en cal del aluminato cálcico, mayor es su reactividad con el agua^[9]. Por lo tanto, debido a su alta reactividad, que puede dar lugar a lo que se conoce como “falso fraguado”, el $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ no es una fase deseable en los cementos refractarios y, en consecuencia, no ha de aparecer en los cementos aluminosos. Sí está presente en los cementos Pórtland en los que, debido a su gran reactividad es necesario añadir un regulador de fraguado, normalmente yeso. Si no se hace esto, puede producirse un falso fraguado inmediatamente después de la adición de agua, sin dar tiempo al cemento a endurecer adecuadamente. Por otro lado, el $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ es la fase más reactiva que puede encontrarse, en determinadas ocasiones, en los cementos refractarios de aluminatos cálcicos. El CaAl_2O_4 fase hidráulica fundamental en los cementos de aluminatos cálcicos, es menos reactivo que el $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ pero más que el CaAl_4O_7 . Ni el CaAl_2O_4 ni la $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ reaccionan, en condiciones normales, con el agua.

VIII. 2. 3. A) HIDRATACIÓN DEL CaAl_2O_4

Debido a que el CaAl_2O_4 es la fase mayoritaria de los cementos de alta alúmina, su hidratación ha sido estudiada con gran detalle^[12,13]. Cuando se mezcla el CaAl_2O_4 con el agua se forma una suspensión en la que las partículas sólidas de CaAl_2O_4 comienzan a disolverse, saturándose el agua con iones calcio y aluminio. La sobresaturación da lugar a la formación de aluminatos cálcicos hidratados y un gel de alúmina de composición $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, que nuclean y crecen permitiendo que se disuelva más CaAl_2O_4 no hidratado en la solución (figura 8. 4). Mediante este mecanismo de disolución - precipitación tiene lugar la formación de microestructuras resistentes formadas por el entrelazamiento de los cristales de los hidratos (véase la figura 8. 4).

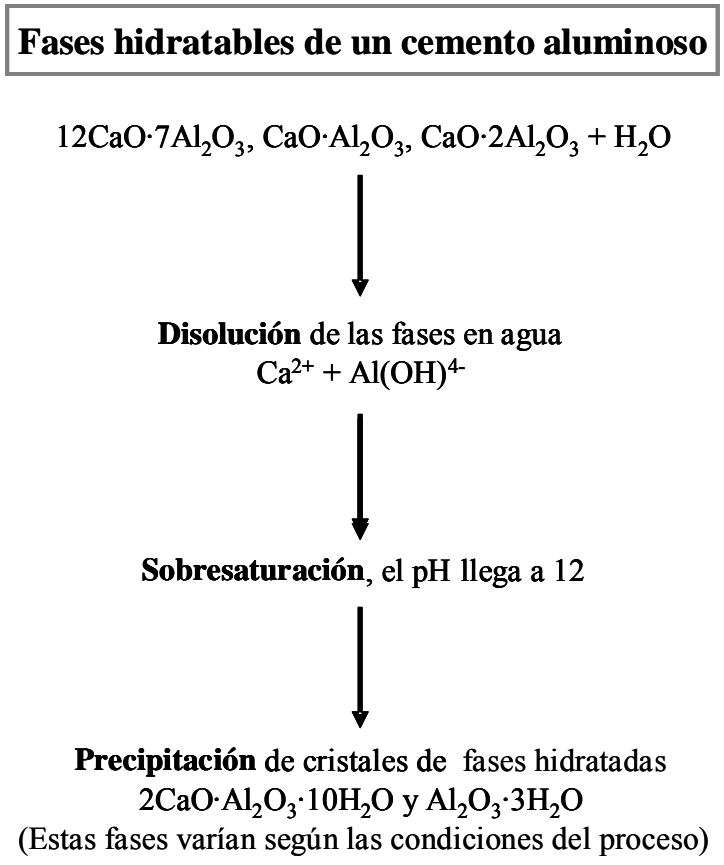


Figura 8. 4.- Esquema que muestra los primeros estadios del mecanismo de disolución precipitación que tiene lugar durante la formación de microestructuras por el entrelazamiento de cristales de los diferentes hidratos.

La hidratación del CaAl_2O_4 es muy compleja ya que pueden aparecer distintos hidratos. A temperaturas menores de 20°C , se forma el gel de alúmina de composición $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y un hidrato hexagonal metaestable de fórmula $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (CAH_{10}). Este hidrato, a temperaturas superiores a 20°C , se transforma en otro hidrato hexagonal también metaestable, de fórmula $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (C_2AH_8). El gel de alúmina cristaliza dando lugar a gibbsita, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (AH_3) a temperaturas superiores a 30°C . Con el tiempo y la temperatura el hidrato hexagonal metaestable (C_2AH_8) se transforma en la fase cúbica estable $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C_3AH_6 , hidrogranate). Todas las transformaciones de un hidrato en otro tienen lugar con significativos cambios de volumen que generan una gran porosidad en el cemento hidratado. En el esquema de la figura 8. 5 se representa la evolución de los hidratos en función de la temperatura.

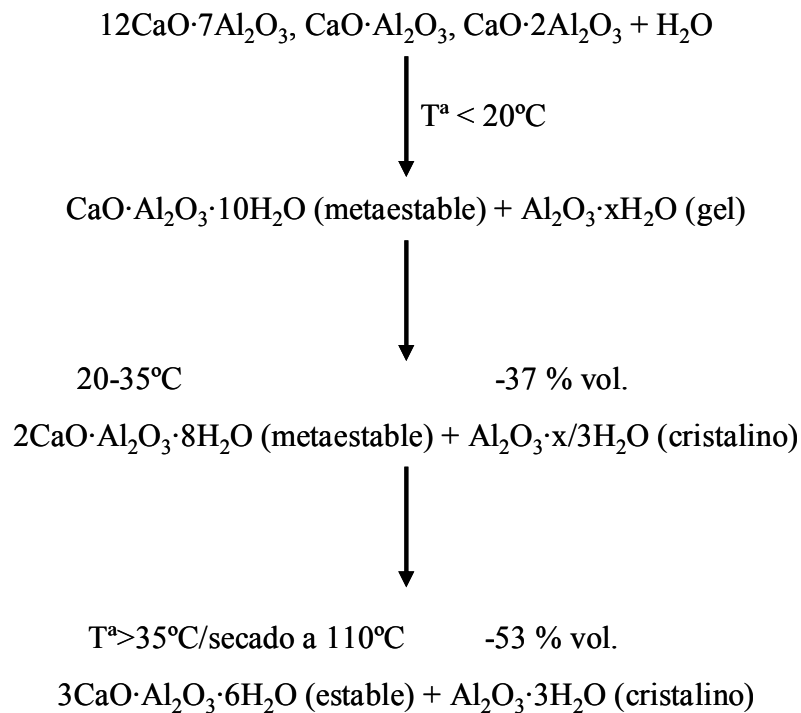


Figura 8. 5.- Esquema donde se representa la evolución de los hidratos en función de la temperatura.

Tabla VIII. 3

Densidad y sistema cristalino de algunos de los principales compuestos presentes en las pastas de cementos aluminosos.

COMPUESTOS ANHIDROS	SISTEMA CRISTALINO	DENSIDAD (g/cm ³)
CaAl₂O₄	Monoclínico	2,98
CaAl₄O₇	Monoclínico	2,86 – 2,91
COMPUESTOS HIDRATADOS	SISTEMA CRISTALINO	DENSIDAD (g/cm ³)
CaO·Al₂O₃·10H₂O*	Hexagonal	1,72 – 2
2CaO·Al₂O₃·8H₂O*	Hexagonal	1,94 – 1,95
3CaO·Al₂O₃·6H₂O**	Cúbico	2,52
Al₂O₃·3H₂O**	Monoclínico	2,40 – 2,42

* Metaestables: Su composición evoluciona hacia otros hidratos en función de la temperatura y/o el tiempo.

** Estables: Son los hidratos a los que evolucionan las otras fases con la temperatura y/o tiempo dando lo que se conoce como “conversión de hidratos”.

En la tabla VIII. 3 se muestran las principales características de estos hidratos^[6,14,15].

Las ecuaciones que representan, de una forma resumida, a todas estas reacciones se presentan en la figura 8. 6. Las proporciones relativas de estas fases dependen de varios factores como el tiempo, la temperatura de hidratación y la razón original agua/cemento. En particular, las cantidades relativas que pueden formarse de gel de alúmina (Al₂O₃·xH₂O gel) y Al₂O₃·3H₂O cristalino (Gibbsita), que procede de la evolución de dicho gel, pueden variar substancialmente, aunque normalmente las dos fases están presentes. Las ecuaciones de la figura 8. 6 están enteramente referidas al Al₂O₃·3H₂O cristalino. Las reacciones indicadas no deben ser consideradas como las únicas posibles ya que pueden producirse otros esquemas de reacciones con compuestos intermedios tales como^[10,9,16]: 3CaO·Al₂O₃·8H₂O (C₃AH₈), 3CaO·Al₂O₃·12H₂O (C₃AH₁₂), 3CaO·Al₂O₃·xH₂O (C₃AH_x).

La pasta de CaAl_2O_4 hidratada a 20°C , a las 24 horas, está formada fundamentalmente por $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, con algo de $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ gel, aunque si la cantidad de agua es limitada, puede formarse el $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ más rápidamente.

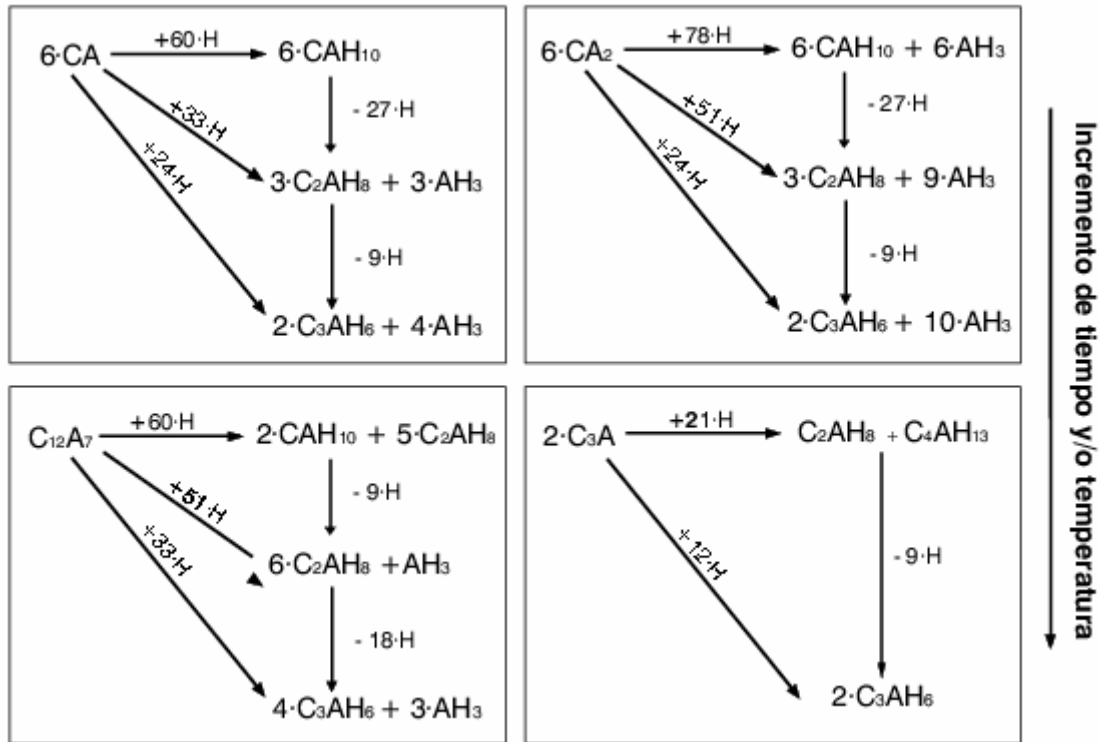


Figura 8. 6.- Procesos de hidratación de los aluminatos de calcio con agua^[17].

Una pasta hidratada a 30°C o a una temperatura superior contiene poco $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y presenta cantidades apreciables de $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Incluso, cuando inicialmente se forman cantidades substanciales de los hidratos hexagonales metaestables $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ y $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, estos se disuelven y recrystalizan como $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, que son los hidratos termodinámicamente estables a estas temperaturas. Este fenómeno, conocido como “conversión”, tiene lugar a cualquier temperatura en función del tiempo, si bien es un proceso cinéticamente lento por debajo de los 20°C . A temperaturas más altas el fenómeno se acelera y por encima de los 50°C , que es una temperatura normal en un cemento que está fraguando, la pasta está normalmente convertida después de un día.

Es de resaltar que el agua juega un papel esencial en la conversión y presumiblemente permite que tenga lugar un proceso de solución – precipitación. La propia agua liberada durante la conversión reacciona con los granos de CaAl_2O_4 , presentes en la pasta, que todavía no han reaccionado. Como consecuencia de la conversión se produce una pérdida de resistencia mecánica, causada en principio por el incremento de la porosidad que se genera debido a las diferentes densidades entre los hidratos hexagonales y cúbicos. Si la conversión se lleva a cabo lentamente, los poros que se desarrollan a causa del cambio de volumen pueden ser rellenados con la formación de nuevos productos hidratados procedentes de esta hidratación secundaria. Todos estos factores influyen apreciablemente en la resistencia del material.

VIII. 2. 3. B) HIDRATACIÓN DEL CaAl_4O_7

Aunque el CaAl_4O_7 es un constituyente minoritario en muchos de los cementos de aluminatos cálcicos, es un componente importante en los cementos refractarios de alta alúmina, pudiendo representar en algunos casos hasta un 50% en peso.

El CaAl_4O_7 forma los mismos productos de hidratación que el CaAl_2O_4 , pero da lugar a la formación de mucha más gibbsita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y gel de alúmina, debido a su distinta estequiometría. Las ecuaciones químicas correspondientes al CaAl_4O_7 se presentan en la figura 8. 6.

Como ocurre con el CaAl_2O_4 , los hidratos formados están fuertemente relacionados con la temperatura. Así, a 20°C, se forman más $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y gel de alúmina. A temperaturas mayores, el $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ se transforma en $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. En pastas hidratadas a más de 40°C se encuentra $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

La diferencia más significativa e importante entre el CaAl_2O_4 y el CaAl_4O_7 concierne a su reactividad, aunque se ha probado que el CaAl_4O_7 no es inerte^[1,18], permanece la idea de que es insuficientemente reactivo para ser efectivo como principal componente hidráulico de un cemento de este tipo. Chatterji y Majumdar^[19] reportan no haber detectado productos de hidratación del CaAl_4O_7 puro, después de 24 horas de hidratación a temperatura ambiente. Por el contrario Mel'nik *et al.*^[18] han demostrado

que el CaAl_4O_7 puro puede ser hidratado en un autoclave, consiguiéndose un producto superior al producido por el CaAl_2O_4 en cuanto a refractariedad y resistencia.

Para producir hormigones de refractariedad más elevada sería deseable un cemento basado principalmente en la fase CaAl_4O_7 , pero la lentitud de la velocidad de hidratación, fraguado y endurecimiento hace, que por el momento, sea comercialmente poco atractivo. Aunque en general el CaAl_4O_7 es una fase menor en el cemento inicial, frecuentemente se forma a altas temperaturas, cuando los productos de deshidratación de los hidratos reaccionan con la $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ presente en el cemento.

Por lo tanto, el CaAl_2O_4 sigue siendo la fase hidráulicamente óptima, pero al requerirse materiales cada vez más refractarios, se tiende a un mayor contenido de CaAl_4O_7 en el cemento aluminoso haciendo uso también de sus propiedades hidráulicas. Estas se pueden mejorar por el uso de aditivos, como por ejemplo $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, que acelera la hidratación y endurecimiento del mismo^[1].

VIII. 2. 3. C) HIDRATACIÓN DEL $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$

Existe en la bibliografía cierta controversia acerca de la estabilidad del $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. Kohatsu y Brindley^[20] obtuvieron esta fase en atmósfera seca, sin embargo destacaron que su cinética de formación era más favorable en atmósferas húmedas y Srikanth y col.^[21] afirman que el $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ es, en efecto, una fase estable en el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$. Más recientemente A. H. De Aza *et al.*^[22,23] incluyen este compuesto en su estudio experimental (véase, en el capítulo VI, la figura 6. 13 a) del sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MgO}$. Sin embargo, posteriormente In-Ho Jung *et al.*^[24] lo omiten (véase en el Capítulo VI, la figura 6. 13 b). Debido a que el $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ es una fase estable en condiciones normales de humedad en aire y a que el agua está presente en la mayoría de los procesos geológicos y tecnológicos, se ha de considerar una fase estable en condiciones normales.

Se han hecho pocos estudios sobre la hidratación del $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ puro y menos que hayan intentado controlar el grado de hidroxilación del $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. Reacciona muy rápidamente con el agua y si está presente en proporciones apreciables, en los cementos

de aluminatos cálcicos, da lugar a un fraguado muy rápido que impide el desarrollo de resistencias mecánicas elevadas.

Su alto contenido en cal favorece la formación de $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ a temperatura ambiente como principal producto de reacción, formándose pequeñas cantidades de $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$. A temperaturas más elevadas se forma $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. El esquema de las posibles reacciones de hidratación se presenta en la figura 8. 6. Es lógico esperar mucha menor cantidad de $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, cristalino o amorfo, en la hidratación del $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ que en la del CaAl_2O_4 o del CaAl_4O_7 .

VIII. 2. 3. D) HIDRATACIÓN DE MEZCLAS DE ALUMINATOS CÁLCICOS

En la hidratación de una mezcla de aluminatos cálcicos, cementos comerciales, la presencia de las fases más reactivas, CaAl_2O_4 o $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ tiene un efecto catalizador sobre las menos reactivas, CaAl_4O_7 , debido a la naturaleza exotérmica de las reacciones de hidratación. Por lo tanto, la hidratación de la fase más reactiva de la mezcla incrementa la temperatura de la pasta, incrementando así la cinética de hidratación de los otros aluminatos cálcicos presentes.

VIII. 3. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA MAGNESIA EN LOS PROCESOS DE HIDRATACIÓN Y DESHIDRATACIÓN DE LOS CEMENTOS DE ALUMINATOS CÁLCICOS

En este apartado se expone el estudio sistemático de los procesos de hidratación y de deshidratación de un cemento de aluminatos cálcicos del 70% en peso de alúmina y de sus mezclas, al 50% en peso, con dos tipos de magnesia: una de grado reactivo y otra de grado refractario (sinterizada o calcinada a muerte).

Al igual que en capítulo anterior, el estudio se ha realizado mediante dilatometría, termogravimetría y análisis térmico diferencial desde temperatura ambiente hasta 1200°C . Así mismo, se han realizado tratamientos térmicos a temperaturas

seleccionadas, que posteriormente han sido analizados mediante difracción de Rayos X. Mediante esta última técnica se han llevado a cabo medidas “in situ” durante el proceso de hidratación, de 0 a 62 horas, en condiciones de temperatura ambiente. Paralelamente se han registrado y analizado la evolución del calor de reacción durante los procesos de hidratación así como la variación de pH.

VIII. 3. 1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

VIII. 3. 1. A). MATERIAS PRIMAS

Se han utilizado las dos magnesia empleadas en el capítulo anterior (Capítulo VII): una magnesia de grado reactivo (MgO_R) de la empresa Merck y una magnesia de grado refractario (MgO_C) obtenida a partir de agua de mar y perteneciente a la empresa israelí *Dead Sea Periclase Ltd.* La caracterización de ambas magnesia se realizó en el capítulo IV, de materias primas, de la presente Tesis y en el Capítulo VII se han estudiado los procesos de hidratación y deshidratación, de ambas, por separado.

Adicionalmente, para realizar las mezclas que simulan parte de la matriz de un hormigón refractario se ha utilizado un cemento de aluminatos cálcicos, denominado CA14M^[25], de la empresa Almatris^[26]. Este es un cemento del tipo del 70% en peso de Al_2O_3 (véase la tabla VIII. 4). En la caracterización realizada a este cemento y recogida en el Capítulo IV de la presente Tesis se pudo confirmar, mediante un análisis cuantitativo de fases realizado por Difracción de Rayos X y empleando la metodología Rietveld, que está compuesto por un 49,9% de $CaAl_2O_4$, 42,7% de $CaAl_4O_7$ y 7,4%, en peso, de Al_2O_3 .

Los análisis químicos, así como los datos de las propiedades físicas más relevantes se recapitulan en la tabla VIII. 4.

A la vista de la caracterización físico-química de las tres materias primas empleadas en este estudio de hidratación/deshidratación se puede decir que las tres poseen una granulometría similar, ya que su tamaño medio de partícula es bastante parecido en torno a las $10,8 \pm 0,7 \mu m$.

Tabla VIII. 4
Análisis químicos y propiedades físicas de las materias primas utilizadas

Especies químicas/Propiedades	MgO_{REACTIVA}	MgO_{CALCINADA}	CA14M (% peso)
Al₂O₃	N.D.	0,20 ± 0,02	71,7 ± 0,3
CaO	0,015 ± 0,002	0,92 ± 0,03	27,3 ± 0,2
Fe₂O₃	N.D	0,22 ± 0,02	0,14 ± 0,02
MgO	97,5 ± 0,2	97,1 ± 0,2	0,098 ± 0,003
SiO₂	0,040 ± 0,043	0,92 ± 0,2	0,22 ± 0,02
TiO₂	N.D	N.D	0,025 ± 0,003
Na₂O	0,25 ± 0,02	N.D	0,27 ± 0,02
K₂O	N.D	N.D	0,029 ± 0,002
SO₃	0,008 ± 0,002	N.D	N.D
Cl	0,009 ± 0,003	N.D	N.D
CO₂	2,27	N.D	N.D
PPC	3	0,68	0,26
Análisis Mineralógico	Periclasa	Periclasa	CA, CA ₂ y Al ₂ O ₃
S_e BET (m²/g)	8,2	1,16	1,55
Tamaño partic. d₅₀ (µm)	10,4	10,3	11,6
Densidad (Pic. He) (g/cm³)	3,44	3,43	2,97

N.D. = Especies no detectadas, **PPC**= Pérdidas por calcinación

Por tanto, las superficies específicas nos dan información de la reactividad entre ellas. En este caso la mayor reactividad superficial la presenta la magnesia reactiva (Merck), como era de esperar.

Finalmente recordar que el presente estudio se ha realizado sobre el cemento CA14M sólo y sobre sus mezclas, al 50% en peso, con los dos tipos de magnesia.

VIII. 3. 1. B). ENSAYOS Y TÉCNICAS EMPLEADAS

B. 1. Determinación de la relación agua/sólidos

En primer lugar se realizaron los ensayos normalizados de “Ball-in-Hand”^[27] para calcular la cantidad de agua adecuada para cada una de las mezclas y para el cemento sólo. Las relaciones agua/ sólidos calculadas fueron:

$$\begin{array}{ll} \text{CA14M} & \text{a/s} = 0,3 \\ \text{CA14M} + \text{MgO}_C & \text{a/s} = 0,5 \\ \text{CA14M} + \text{MgO}_R & \text{a/s} = 1,9 \end{array}$$

B. 2. Registro del calor exotérmico de reacción en función del tiempo

Al igual que en el Capítulo VII, al estudiar la hidratación de ambas magnesia, lo primero fue registrar y analizar la evolución del calor exotérmico de reacción en las mismas condiciones descritas previamente (véase en el Capítulo VII) durante las 24 horas iniciales.

Una vez sacada la muestra del recipiente hermético de la cámara adiabática se le realizaron, al igual que en el estudio de las magnesia solas, distintos estudios mediante difracción de Rayos X (DRX), y análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG) a 5°C/min. hasta 1100° C, para detectar los hidratos metaestables presentes en la pasta hidratada. Los ensayos de ATD-TG se realizaron sobre trozos sin moler. La baja cristalinidad de muchos de estos hidratos los hace difíciles de detectar mediante difracción de rayos X. Por este motivo es frecuente usar la técnica de Análisis Térmico Diferencial para determinar las proporciones relativas de los hidratos y el grado de hidratación de la pasta de cemento.

B. 3. Registro “in situ” mediante DRX del proceso de hidratación (0 - 62 horas)

Paralelamente, al igual que se hizo en el capítulo anterior, se ha estudiado el proceso de hidratación en tiempo real mediante difracción de Rayos X. La descripción del procedimiento seguido se puede consultar en el Capítulo VII, en el apartado VII. 3. 1. C) 3.

B. 4. Estudio del proceso de deshidratación

Siguiendo el protocolo descrito en el capítulo anterior, un resto de las muestras fraguadas se secó en una estufa, a 110 °C durante 24 horas, para realizar ATD-TG, DRX y un estudio dilatométrico (cuyas condiciones fueron de 5 °C/min. hasta 1200 °C) para así poder detectar, en este caso, los hidratos estables consecuencia de la *conversión* y su descomposición al aumentar la temperatura. Adicionalmente se estudiaron las superficies de fractura en un MEB - EC.

B. 5. Medidas de pH

Finalmente se evaluó la evolución del pH, en función del tiempo, con disoluciones en agua desionizada.

VIII. 3. 2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. CEMENTO ALUMINOSO, CA14M

A. 1. HIDRATACIÓN

A. 1. a). Cámara adiabática, ATD- TG y DRX:

Al igual que en los casos anteriores, se mezclaron y homogenizaron mediante amasado manual, con la ayuda de una espátula y posterior vibrado, 250g de cemento CA14M y 75g. de agua desionizada, según la relación agua-sólidos a/s = 0,3, determinada para esta mezcla de cemento mas agua. Seguidamente, se procedió a registrar el calor exotérmico de la reacción de hidratación en función del tiempo en la cámara adiabática diseñada a tal efecto. El registro obtenido se ha recogido en la figura 8. 7.

En la figura 8. 7 se puede observar que no se detecta actividad térmica alguna (hidratación) hasta aproximadamente las 11 horas, detectándose un pico de temperatura muy intenso que alcanza los 117°C a las ~12 horas.

Es importante, en este punto, resaltar que este ensayo está realizado con una mezcla de cemento y agua solamente, para poder comparar adecuadamente estos resultados con los obtenidos posteriormente, al mezclar el cemento con las distintas magnesianas en el estudio que nos ocupa, sin introducir otras variables. Por lo tanto, es importante mencionar que no se puede correlacionar el tiempo transcurrido hasta alcanzar el

máximo del pico exotérmico con el tiempo normal de fraguado (setting time) y el correspondiente tiempo necesario para que se obtenga la suficiente resistencia mecánica en verde para proceder al desencofrado obtenidos según la Norma ISO 679^[28] o EN – 196 parte 3^[29].

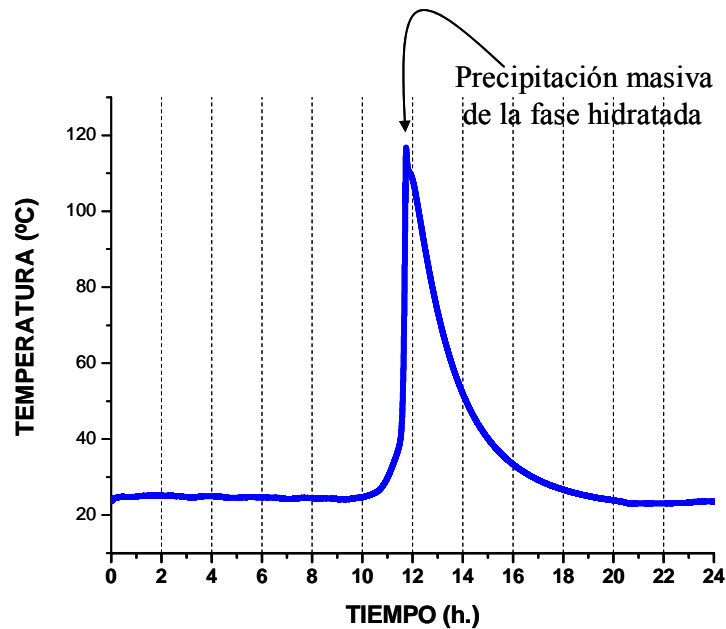


Figura 8. 7.- Registro de la temperatura durante la reacción exotérmica producida al mezclar el cemento CA14M y agua en la relación a/s = 0,3. Temperatura del ensayo 24°C.

El ensayo realizado con un cemento del 70% en Al_2O_3 , similar al que nos ocupa, según las citadas normas (25% de cemento, 12,5% de agua y 62,5% en peso de arena normalizada según la Norma ISO 679) registra un pico exotérmico a las ~5,5 horas, como se pueda observar en la gráfica de la figura 8. 8.

Para el cemento del 70% en alúmina que nos ocupa, CA14M, el máximo del pico exotérmico, correspondiente al tiempo necesario para obtener la suficiente resistencia mecánica en verde para proceder al desencofrado, se sitúa según la norma y la hoja de características de dicho cemento a los 400 minutos del comienzo de la reacción (6,6 horas)^[25].

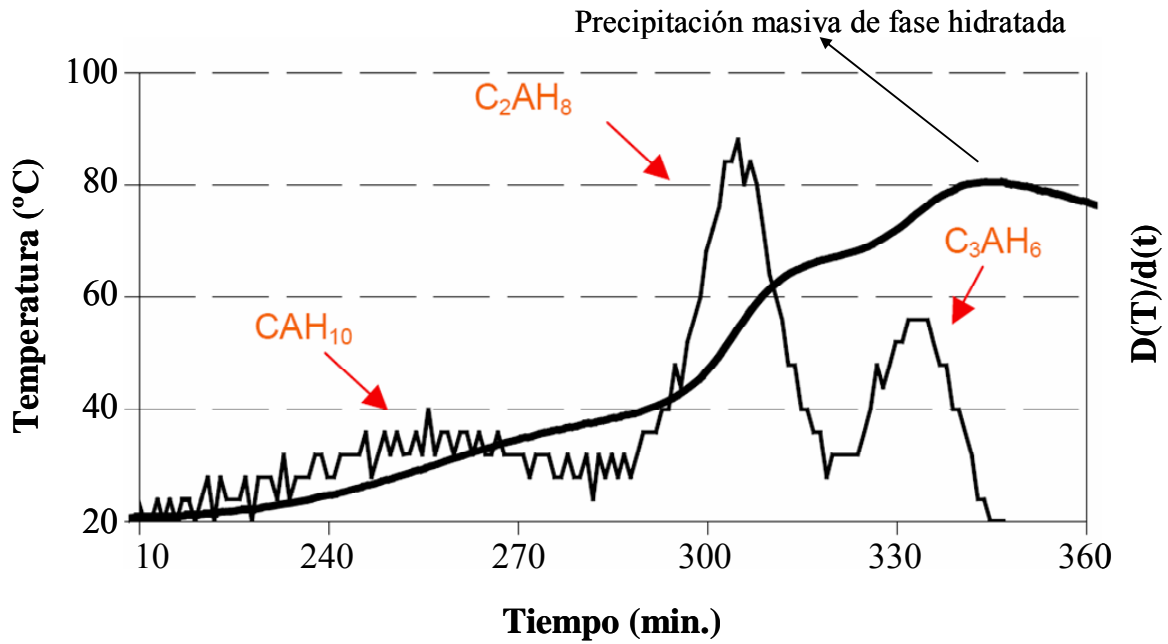


Figura 8. 8.- Registro de la temperatura y de la derivada de esta frente al tiempo, durante la reacción exotérmica producida al mezclar un 25% de cemento (del 70% en peso de Al_2O_3) con 12,5% de agua y 62,5%, en peso, de arena normalizada según la Norma ISO 679^[28] o EN – 196 parte 3^[29], según Alt *et al.*^[30]. Se indican los hidratos que precipitan según avanza la reacción.

El proceso de hidratación del cemento ocurre en varias etapas. La primera etapa se caracteriza por una reacción de floculación en la que la pasta pierde la movilidad y se correlaciona con el final del tiempo de trabajabilidad de la pasta (working time) y con el tiempo final de fraguado (setting time) determinado mediante el ensayo de la Aguja de Vicat^[9,31]. En la curva del perfil exotérmico registrado según la norma, esta etapa se correlaciona con un aumento de la temperatura de la pasta de 5°C. Tras esta etapa el cemento no tiene suficiente resistencia mecánica para ser desencofrado o manejado fácilmente.

La segunda etapa es la precipitación de hidratos propiamente dicha. Durante esta etapa los hidratos se forman a partir de una precipitación desde la disolución saturada. Esta precipitación masiva de hidratos es la que proporciona resistencia mecánica en verde suficiente para el desencofrado o manejo del cemento. En la curva del perfil exotérmico registrado según la norma se correlaciona con el máximo del pico exotérmico

registrado. Para que esta segunda etapa comience ha de haber una germinación de núcleos procedentes de la disolución saturada. Estos núcleos germinan sobre la superficie de las partículas presentes en la mezcla. Una vez formados, la reacción de hidratación procede según un ciclo continuo de disolución de las fases anhidras y la precipitación de hidratos y continúa hasta que todas las partículas anhidras hidratables que se encuentran en contacto con agua se consumen.

La reacción de disolución del cemento es exotérmica y por eso aumenta la temperatura hasta la precipitación masiva de los hidratos, punto en el cual cae el perfil de temperatura.

La diferencia en el tiempo transcurrido hasta alcanzar el máximo exotérmico de la reacción entre el ensayo realizado con el cemento solo (figura 8. 7) y el realizado según la norma, cemento más arena (figura 8. 8), se debe a la falta de sitios propicios para la germinación de los núcleos. Sin la presencia de otras partículas presentes en la mezcla, que proporcionen un mayor número de sitios activos, la reacción se ve retrasada en el tiempo, estando controlada en este caso, mayoritariamente, por la mineralogía del cemento. Cementos que contengan una mayor proporción de fases reactivas como puede ser el $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ crean una solución más rica en iones Ca^{2+} que los que tienen CaAl_2O_4 o CaAl_4O_7 . Siendo la relación $\text{Ca}^{2+}/\text{Al}(\text{OH})_4^-$ presente en la solución, la que gobierna la formación de los núcleos, asumiendo el resto de parámetros iguales. Estando todo ello en concordancia con los resultados obtenidos en el presente trabajo y lo reportado por otros autores^[30].

Adicionalmente en la figura 8. 9 se muestra el registro de la temperatura durante la reacción exotérmica producida al mezclar la mitad de la cantidad de cemento CA14M y agua (manteniendo la relación a/s = 0,3). El objeto del ensayo fue ver cómo influye la cantidad de cemento sobre el registro obtenido ya que en las mezclas con las magnésias que se estudiarán más adelante el cemento representa el 50% de los sólidos.

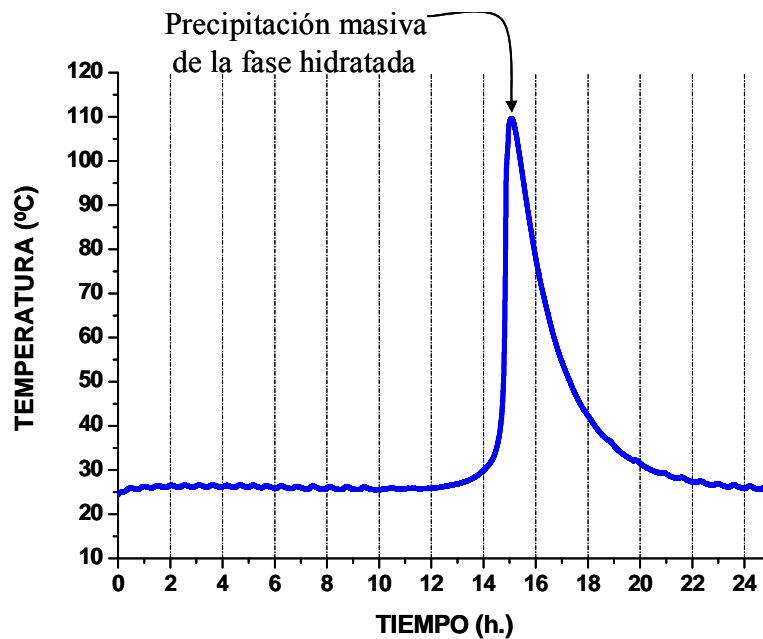


Figura 8. 9.- Registro de la temperatura en función del tiempo empleando un 50%, en peso, de la cantidad de cemento CA14M usado en el registro de la figura 8. 7. Resto de parámetros constantes.

Comparando las gráficas 8. 7 y 8. 9 se aprecia claramente que, la cantidad de cemento empleada en el ensayo no influye sobre el comportamiento térmico de la reacción.

Una vez registrado el pico exotérmico de reacción y aclarados los puntos discutidos en los párrafos precedentes, se realizaron estudios por DRX para determinar los hidratos que se habían formado tras las 24 horas iniciales de hidratación. Se puede observar en la figura 8. 10 la presencia de los hidratos estables $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C_3AH_6) y $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (AH_3). Esto es debido a que la temperatura ambiente de la mezcla se encuentra, durante todo el ensayo, por encima de los 20°C (a 24°C) y por lo tanto no se ve favorecida la formación de los hidratos metaestables (consultar la figura 8. 3 y la figura 8. 6). Así mismo se detecta la presencia de las fases principales del cemento, CaAl_2O_4 y CaAl_4O_7 , que aún permanecen tras la etapa de hidratación debido a que el agua añadida al cemento no ha sido suficiente para hidratar toda la pasta. Si bien es la relación a/s adecuada y recomendada para dicho cemento^[25] y para cementos similares del 70% en Al_2O_3 ^[30].

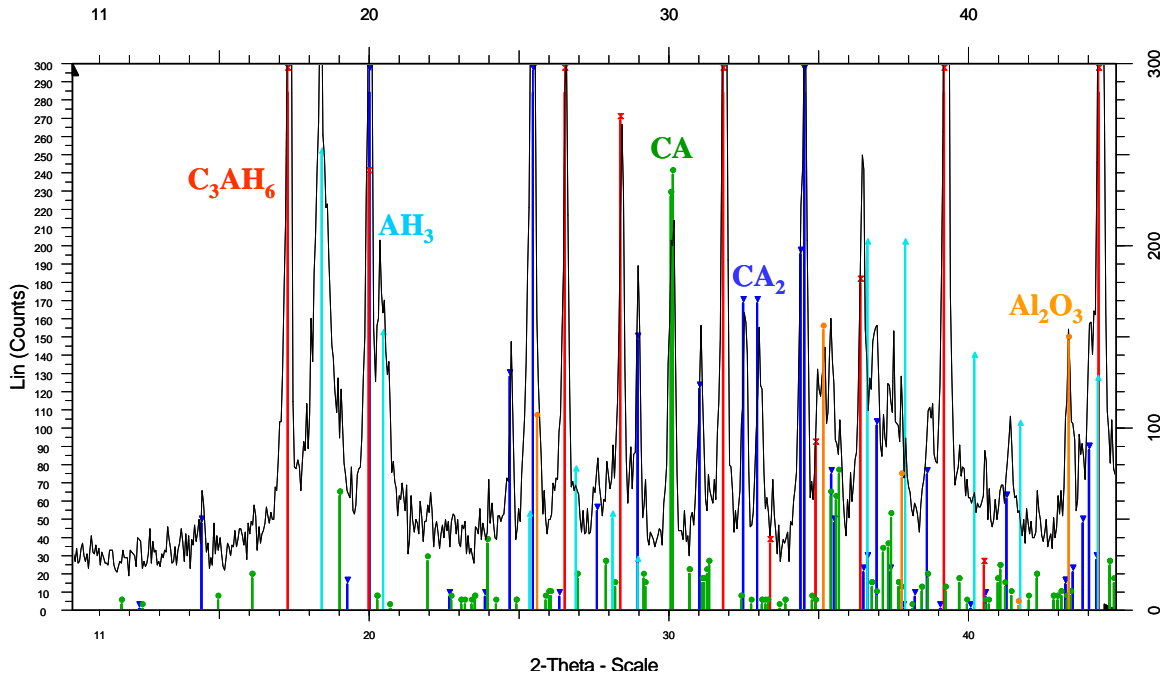


Figura 8. 10. – Difracción de rayos X realizada tras sacar la pasta fraguada de la cámara adiabática (24 horas, 24°C, a/s = 0,3).

Si se observa el difractograma de Rayos X de la figura 8. 10 se ve claramente la baja cristalinidad de los hidratos (picos de difracción anchos para las fases hidratadas), lo cual hace, en ocasiones, difícil su identificación.

Para completar el estudio se han realizado Análisis Térmicos Diferenciales antes y después de secar a 110°C la pasta para identificar los hidratos presentes y sus procesos endotérmicos de descomposición y transición en función de la temperatura.

Mediante los ATDs se comprobó la presencia de los hidratos característicos de cualquier cemento de aluminatos cálcicos (del 70% de Al_2O_3). Cada hidrato es fácilmente detectable por la presencia de un pico endotérmico característico de su descomposición en un rango de temperatura determinado^[12,13]. En primer lugar (véase la figura 8. 11) se observa la descomposición de una pequeña cantidad del hidrato metaestable $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (C_2AH_8) (que no se había detectado por DRX) y los geles amorfos de alúmina a temperaturas alrededor de los 200°C. A continuación los hidratos hexagonales estables $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (AH_3) y $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C_3AH_6), se descomponen sobre 300° y 350°C respectivamente, para dar lugar a la cristalización de

$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (C_{12}A_7) y a la formación de boehmita criptocrystalina ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$)^[32]. Esta desaparece en torno a los 500°C, En último lugar hay que destacar la formación del monoaluminato cálcico a partir de los 900°C, detectada por un pequeño pico exotérmico a esa temperatura por reacción entre el C_{12}A_7 y la Al_2O_3 .

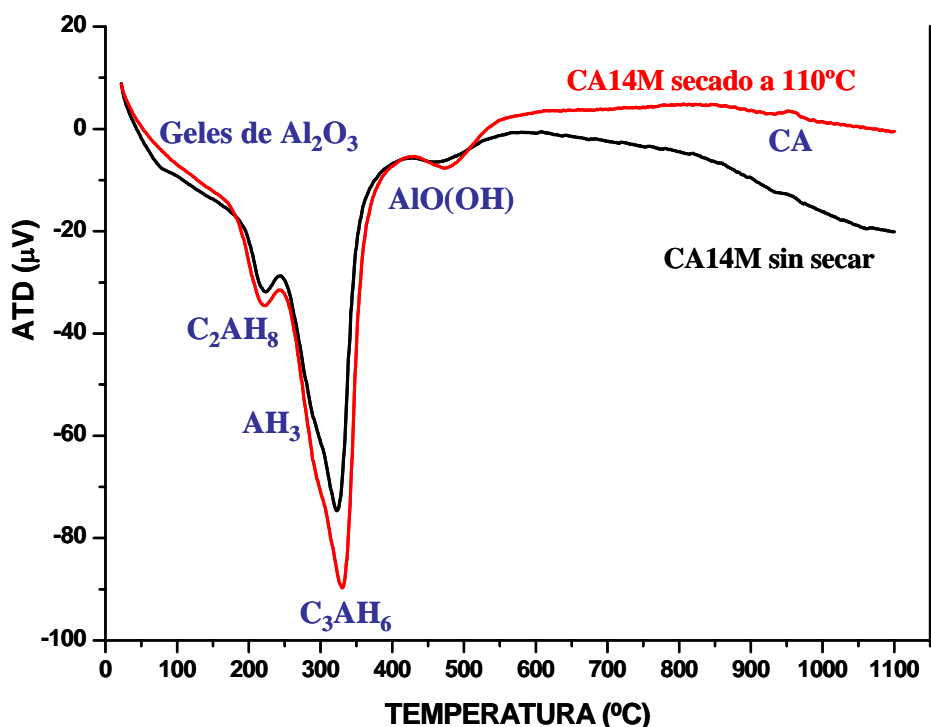


Figura 8. 11. – ATDs de la mezcla de cemento, CA14M, con agua ($a/s = 0,3$) antes y después de secarla a 110°C durante 24 horas. Se puede observar que en la muestra secada en estufa hay un menor contenido de geles de alúmina y una mayor cantidad de aluminatos cálcicos hidratados (C_2AH_8 y C_3AH_6).

A. 1. b) Hidratación In Situ Mediante DRX:

Este ensayo se realizó en las mismas condiciones que las descritas en el capítulo anterior para los dos tipos de magnesias. La única variable distinta fue la relación a/s empleada que en este caso fue 0,3 (véase la figura 8. 12).

Estas medidas confirmaron los datos obtenidos mediante el registro del calor exotérmico de reacción en la cámara adiabática. Observándose como a partir de las 11 horas comienza a detectarse la presencia de hidratos precipitados, siendo en torno a las 12 horas cuando se detecta la clara presencia de $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C_3AH_6) y

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (AH_3) (véanse figura 8. 12 y figura 8. 7). Si bien hay que mencionar que el gran número de picos de difracción presentes, CaAl_2O_4 , CaAl_4O_7 y algo de Al_2O_3 , queda remanente durante todo el proceso y el solapamiento de estos con los picos de los hidratos recién formados y el alto ruido de fondo debido a las fases amorfas, hacen de una gran complejidad seguir el proceso de una forma semicuantitativa como se ha hecho en el caso de las dos magnesianas estudiadas en el Capítulo VII.

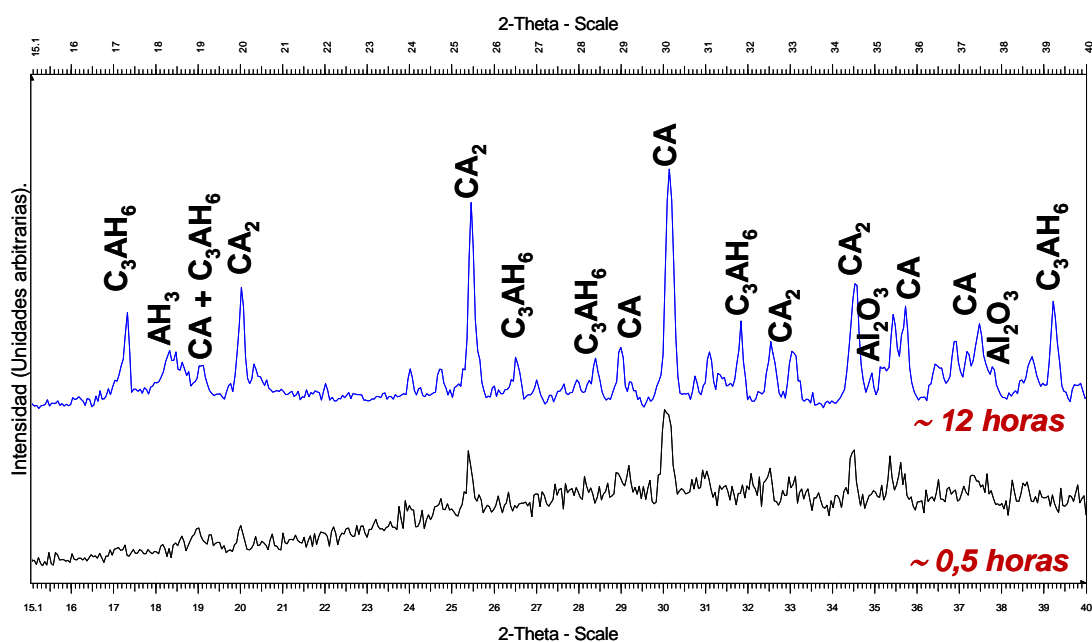


Figura 8. 12. –Difractogramas n° 1 (negro) correspondiente a los 30 primeros minutos y n° 24 (azul) correspondiente a las ~12 horas de inicio del proceso de hidratación.

En la figura 8. 12 se observa el difractograma registrado en primer lugar, transcurridos los 30 primeros minutos de hidratación (en color negro) con un alto nivel de ruido de fondo que se puede correlacionar con las fases disueltas que están formando geles y fases amorfas entre los picos remanentes de CaAl_2O_4 , CaAl_4O_7 y Al_2O_3 . Transcurridas 12 horas, en el difractograma registrado en el puesto 24 (azul) se observa la precipitación de los hidratos, fundamentalmente $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (C_3AH_6) y un poco de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (AH_3), coexistiendo con las fases remanentes del cemento y restos aún de fases amorfas.

A. 1. c) Medida del pH:

Para conocer el valor del pH en la disolución se procedió de la misma manera descrita para las magnesianas estudiadas en el Capítulo VII. Así, se mezclaron 15 gramos de cemento con 67,5 gramos de agua, añadiendo, igual que en los casos anteriores, 15 veces más de agua que la indicada por la relación a/s (= 0,3) idónea, para que en ningún caso fraguase la pasta de cemento durante las 24 horas que duró la medida del pH.

En este caso la variación de pH es menor que en los casos anteriores, estando los valores, durante las 24 horas, entre 11,4 y 12,4 con un valor medio es de $12,2 \pm 0,3$. Este valor de pH favorece la disolución de los aluminatos cálcicos, haciendo que aumente la velocidad de disolución y precipitación. Estos resultados están en concordancia con lo reportado por distintos autores para disoluciones de cementos de aluminatos cálcicos en agua^[33,34]. Las reacciones que se producen se esquematizan en la figura 8. 13.

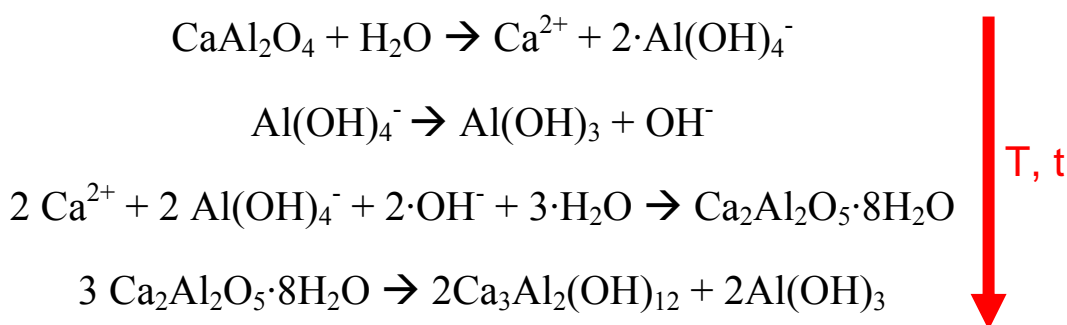


Figura 8. 13.- Esquema de reacciones que se producen cuando el monoaluminato cálcico entra en contacto con el agua.

A. 2. DESHIDRATACIÓN:

A. 2. a). DRX, ATD-TG y dilatometría:

Una vez fraguado el cemento, se ha secado en una estufa a 110°C durante 24 horas y posteriormente se ha estudiado mediante DRX, ATD-TG y dilatometría. El difractograma realizado tras secar el cemento a 110°C puso de manifiesto la presencia de los hidratos estables $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C_3AH_6) y $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (AH_3). Fases que ya estaban presentes en el cemento antes de su secado a 110°C ya que, como se ha

comentado, la hidratación se ha realizado a una temperatura de 24°C propicia para la formación de dichas fases (véase la figura 8. 10 y la figura 8. 3).

Adicionalmente, en las imágenes recogidas en la figura 8. 14 se muestra el aspecto de la superficie de fractura del cemento una vez secado a 110°C/24h. Se identifican distintas fases cristalinas que se corresponden con las fases detectadas mediante DRX.

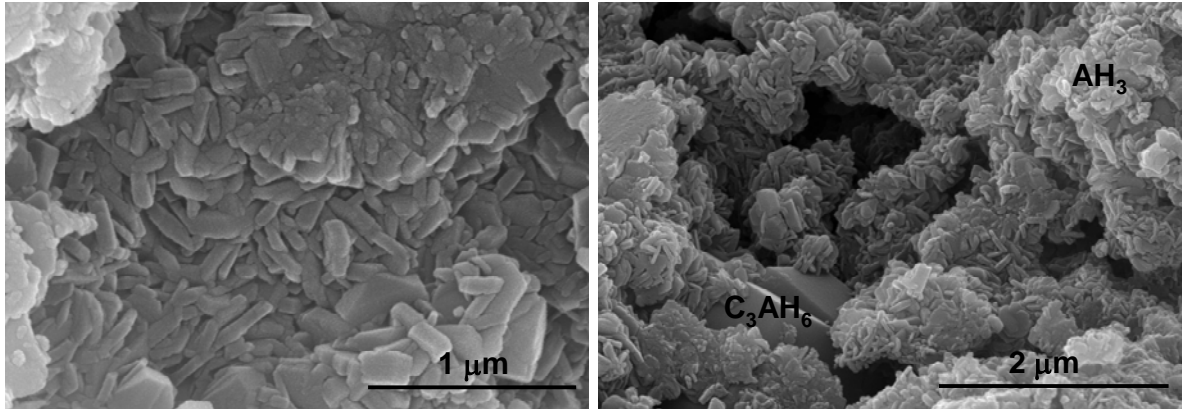


Figura 8. 14. – Fotografías de la superficie de fractura del cemento CA14M secado a 110°C.

En la figura 8. 15 se representa el ATD de la masa de cemento tras el proceso de secado a 110°C, junto a su TG correspondiente. Se detectan claramente los procesos endotérmicos de descomposición de los hidratos y la transformación de los hidratos metaestables en los hidratos estables, que están asociados a las correspondientes pérdidas de peso que se registran en el análisis termogravimétrico (véase también la figura 8. 11).

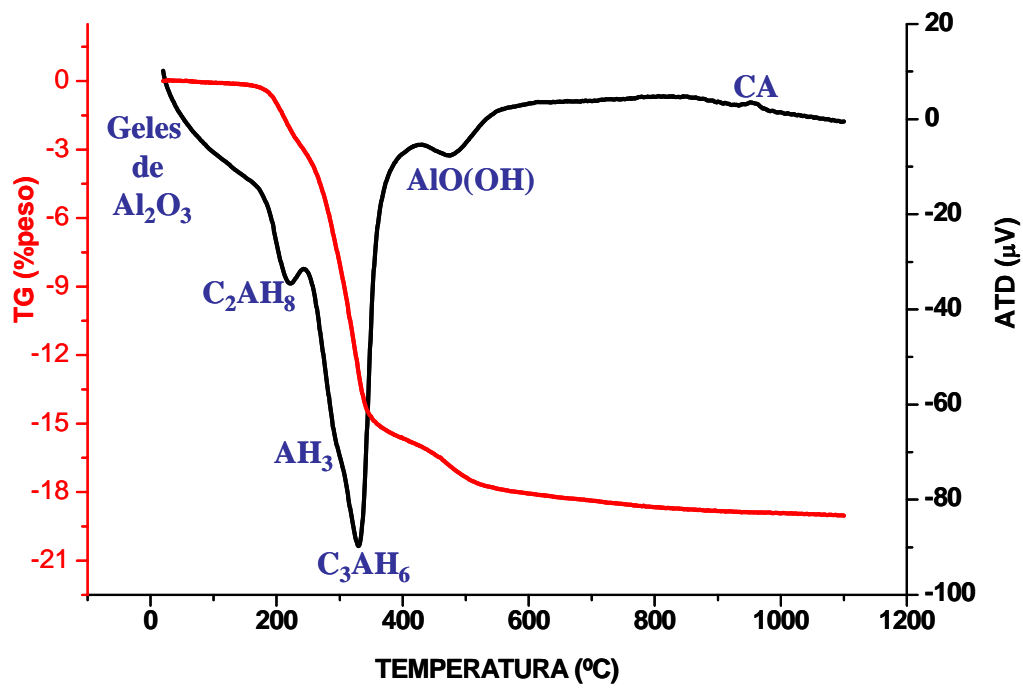


Figura 8. 15. – ATD-TG de la pasta de cemento de CA14M tras secarse a 110°C, durante 24 horas.

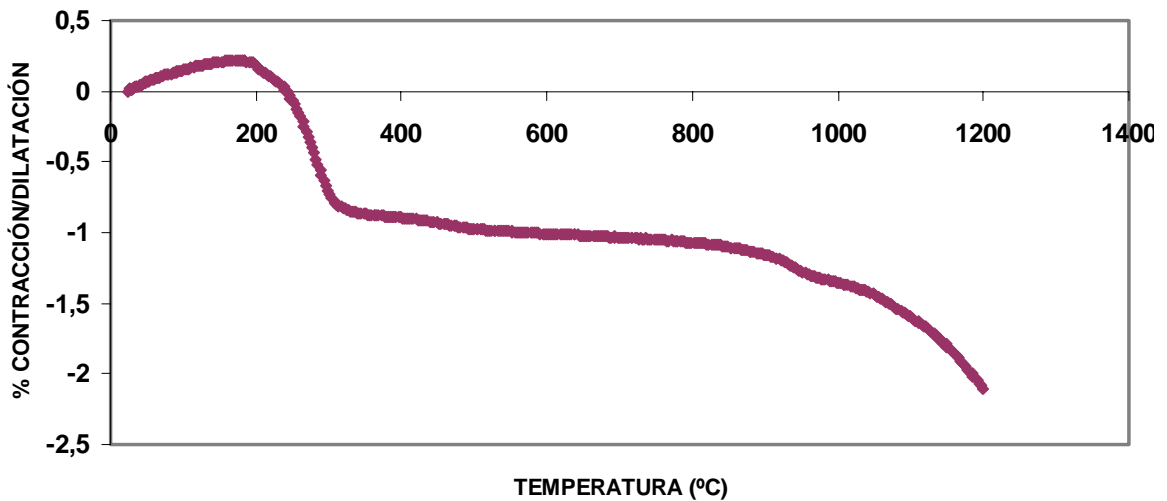


Figura 8. 16– Dilatometría realizada a una pieza del cemento fraguado, tras ser hidratado y secado a 110°C durante 24 horas.

Los resultados del ATD se confirman al interpretar los datos aportados por la dilatometría (figura 8. 16). El hecho más relevante registrado en esta última es la fuerte contracción registrada al producirse la descomposición de los hidratos $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C_3AH_6) y $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (AH_3) en torno a los 300°C (comparar la figura 8. 15 con la figura 8. 16). A temperaturas superiores a 900°C comienza la densificación del material, muy poroso y formado por partículas con un tamaño de grano muy fino y de muy baja cristalinidad tras las reacciones de deshidratación. A partir de los 1050°C se acentúa el proceso de densificación sensiblemente.

Una DRX realizada sobre una muestra tratada a 500°C durante 6 minutos puso de manifiesto que a esa temperatura ya no existen fases hidratadas y que se están formando nuevamente los aluminatos cálcicos. Detectándose a esa temperatura $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, CaAl_2O_4 y CaAl_4O_7 (véase la figura 8. 17).

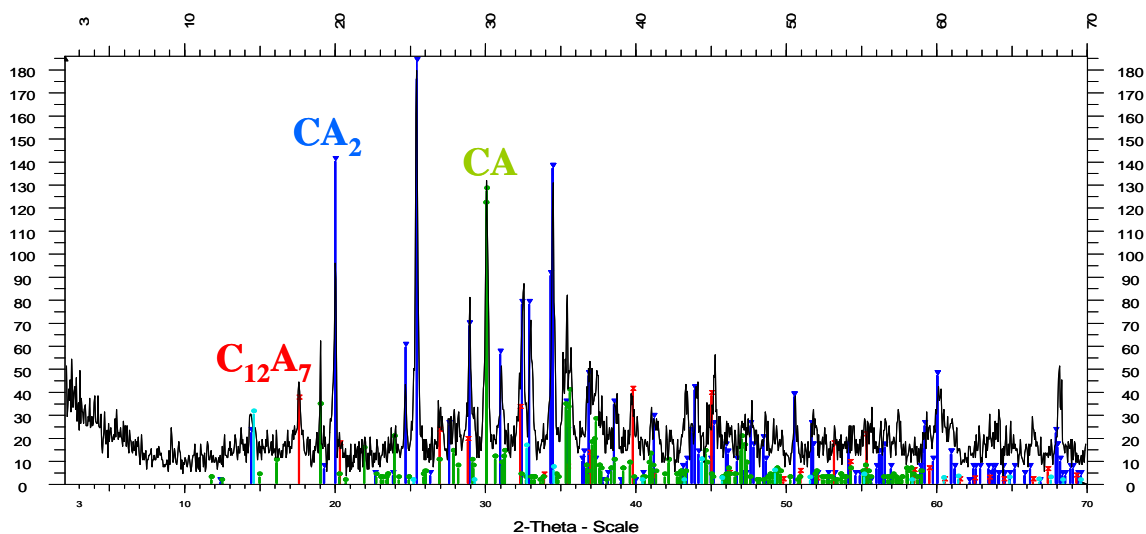
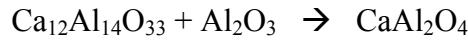


Figura 8. 17. – DRX de la muestra de cemento CA14M tratada a 500°C . Obsérvese que los picos de difracción son anchos, lo que significa un bajo grado de cristalinidad del material a esta temperatura.

Teniendo en cuenta todo lo expuesto, podemos establecer que durante el tratamiento térmico el cemento hidratado sufre un proceso de sinterización - reacción en el cual, se pueden establecer diferentes etapas:

1) En el intervalo de temperatura de 25° a 500°C, prevalecen las reacciones de hidratación – deshidratación, con una pérdida de agua de ~19% y la formación de fases con una cristalinidad muy baja, como el $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ y alúminas de transición.

2) A temperaturas superiores a 850°C tienen lugar reacciones expansivas como:



B. CEMENTO ALUMINOSO CA14M CON MAGNESIA REACTIVA, MgO_R .

Para esta mezcla se prepararon 250 g de cemento CA14M junto con 250 g. de magnesia reactiva (50% de CA14M + 50% de MgO_R) y se homogenizaron en una túbula durante 6 horas. Mediante la técnica de “Ball-in-Hand”^[27], anteriormente descrita, se calculó la relación agua/cemento adecuada, que en este caso fue de $a/s = 1,9$.

B. 1. HIDRATACIÓN

B. 1. a). Cámara adiabática, ATD- TG y DRX:

Al igual que en los casos anteriores se mezclaron y homogenizaron mediante amasado manual, con la ayuda de una espátula y posterior vibrado 250 g. de la mezcla con 475 g. de agua según la relación $a/s = 1,9$.

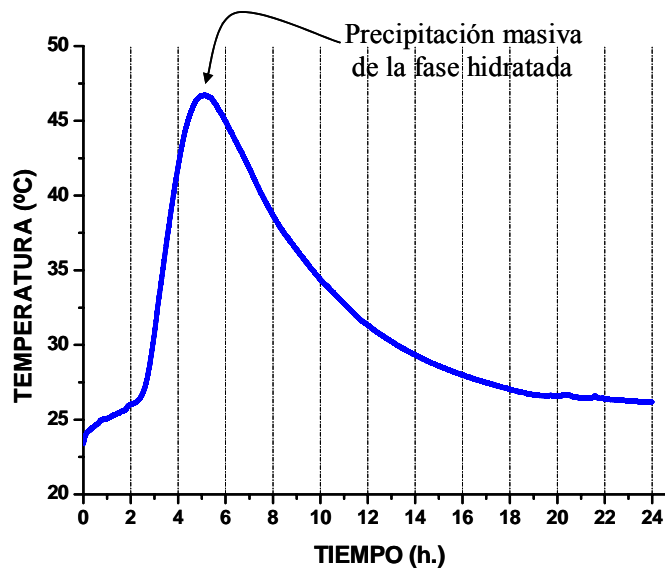


Figura 8. 18. – Pico exotérmico obtenido durante la reacción de hidratación de la mezcla de CA14M con MgO_R ($a/s = 1,9$). Temperatura del ensayo: 24°C.

Al igual que en los casos precedentes, en esta mezcla se registró el calor de reacción durante 24 horas en la cámara adiabática diseñada a tal efecto. El registro obtenido se ha recogido en la figura 8. 18. En dicha figura se puede observar actividad térmica (hidratación) desde, prácticamente, las primeras horas. En torno a las 3 horas comienza a detectarse un pico exotérmico muy intenso que alcanza los 47°C a las 5 horas.

En la figura 8. 19 se comparan los registros obtenidos para el cemento aluminoso CA14M y la magnesia reactiva, con el obtenido para la mezcla.

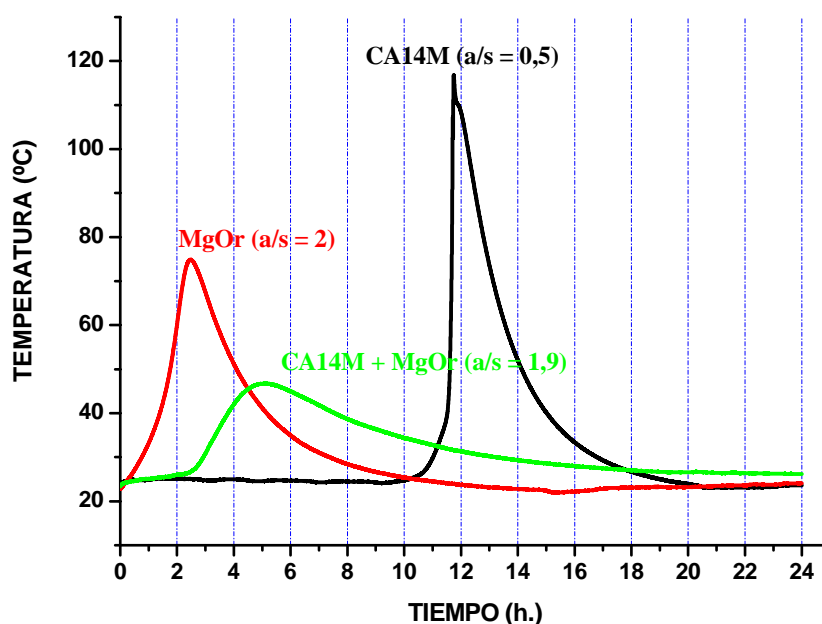


Figura 8. 19. – Comparación de los calores de reacción del cemento sólo (línea negra), la magnesia reactiva sola (línea roja) y la mezcla de ambos (línea verde).

Para poder interpretar lo ocurrido, una vez registrado el pico exotérmico de reacción, se realizaron estudios mediante DRX para determinar los hidratos que se habían formado tras las 24 horas iniciales del proceso de hidratación. Se puede observar en la figura 8. 20 que la totalidad del CaAl_2O_4 se ha hidratado, quedando de la mezcla inicial restos de CaAl_4O_7 y la práctica totalidad de MgO_R sin hidratar. Se detectan claramente picos de difracción del hidrato metaestable $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (C_2AH_8) y de los hidratos estables $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C_3AH_6) y $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (AH_3). El alto ruido de fondo pone en evidencia la presencia de fases transitorias amorfas y mal cristalizadas entre las que se puede intuir la presencia de trazas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y de un hidrato carbonatado mixto de

aluminio y magnesio como es el $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Hidrotalcita). Si bien su presencia incipiente no se puede concluir con total seguridad por el momento.

Una vez secada la pasta a 110°C durante 24 horas se volvió a registrar un espectro de DRX que se recoge en la figura 8. 21. Se puede ver claramente la descomposición del hidrato metaestable $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (C_2AH_8), que ya no está presente, en favor de una mayor presencia de $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C_3AH_6) y $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (AH_3). Igualmente se aprecian los restos de CaAl_4O_7 sin hidratar y la practica totalidad de la MgO_R sin alterar. Finalmente se puede confirmar la presencia del hidrato carbonatado mixto $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Si bien la presencia de trazas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sigue sin poder confirmarse con seguridad.

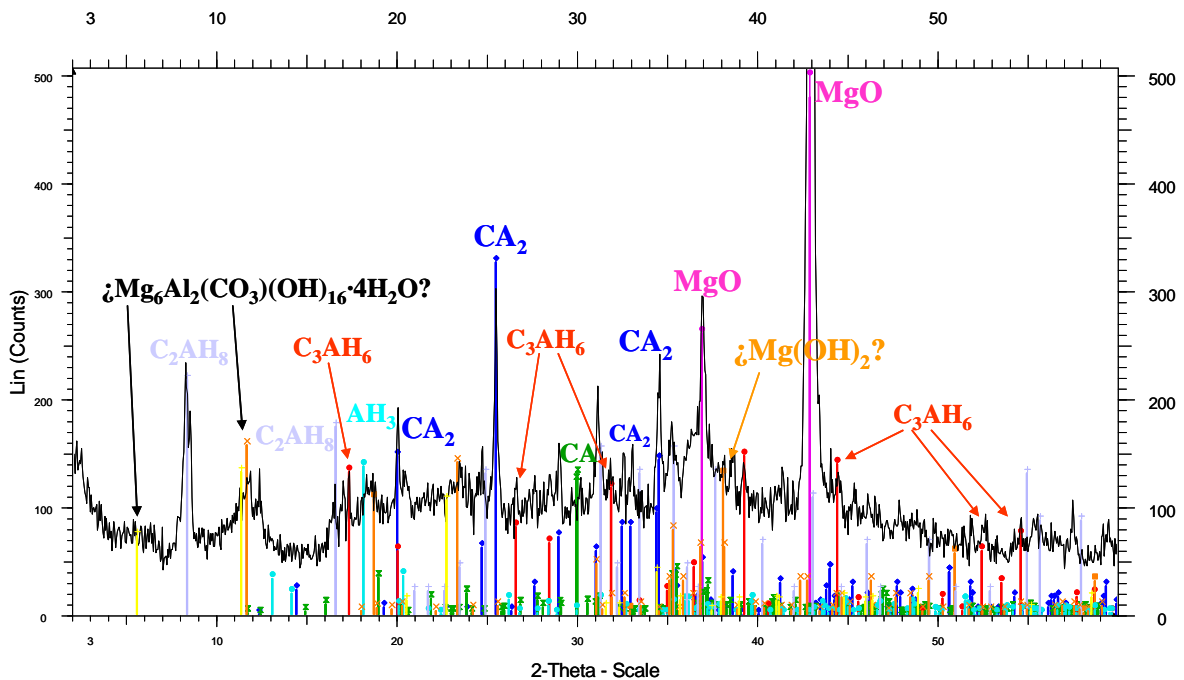


Figura 8. 20. - DRX de la mezcla CA14M con MgO_R y agua ($a/s = 1,9$) tras el ensayo en la cámara adiabática durante 24 horas. Ver texto para mayor detalle.

Para completar el estudio se realizó un ATD antes y después de secar la mezcla a 110°C con la intención de completar la identificación de los hidratos presentes y sus procesos endotérmicos de descomposición y transición en función de la temperatura (figura 8. 22). La información obtenida confirma los datos aportados por la DRX.

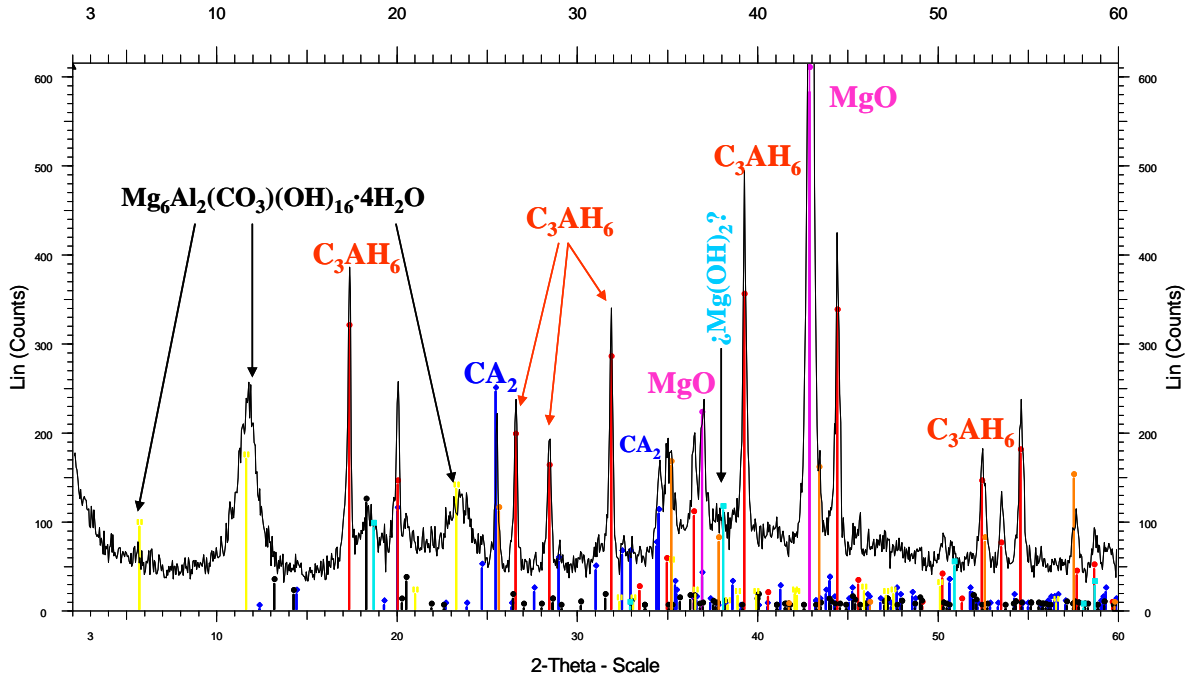


Figura 8. 21. – DRX de la mezcla, CA14M con MgO_R y agua ($a/s = 1,9$), tras ser secada a $110^\circ C$ durante 24 horas. Ver texto para detalles.

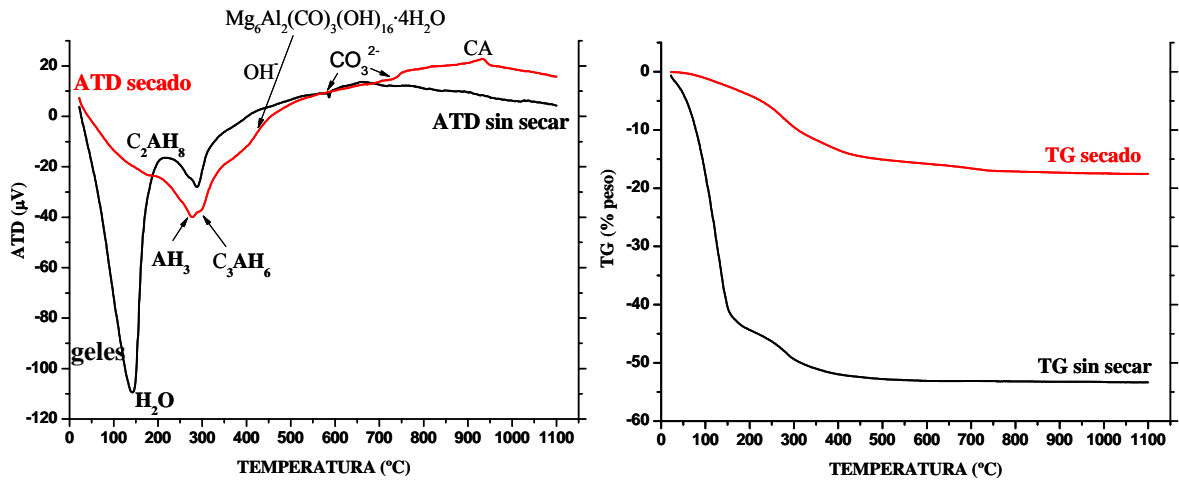


Figura 8. 22. – ATD de la mezcla de cemento CA14M con magnesia reactiva y agua, antes y después del secado a $110^\circ C$ durante 24 horas.

Como se puede deducir de la figura que recoge los ATDs, a partir de los 100°C aproximadamente se pierde una gran cantidad de agua que probablemente formaba geles (~50% en peso), (comparar las curvas de ATD sin secar y secado). La mezcla utiliza una pequeña cantidad del agua añadida para formar los hidratos cristalinos detectados mediante DRX. En las gráficas se indican las zonas en las que se ha detectado la descomposición de los hidratos formados. Se indica así la zona de descomposición de los hidratos $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (C_2AH_8), $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (AH_3) y $\text{CaO}3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C_3AH_6) en concordancia con lo reportado en la bibliografía^[12,13]. Además se observa la zona de descomposición de la Hidrotalcita que pierde, en primer lugar, el agua que posee entre capas sobre los 220°C, seguidamente los grupos hidroxilo sobre 360°- 400°C y se descarbonata progresivamente entre esta temperatura y los 800°C, temperatura hasta la cual está perdiendo peso (véase figura 8. 22). Hecho que está en concordancia con lo reportado en la bibliografía para la Hidrotalcita^[35-37].

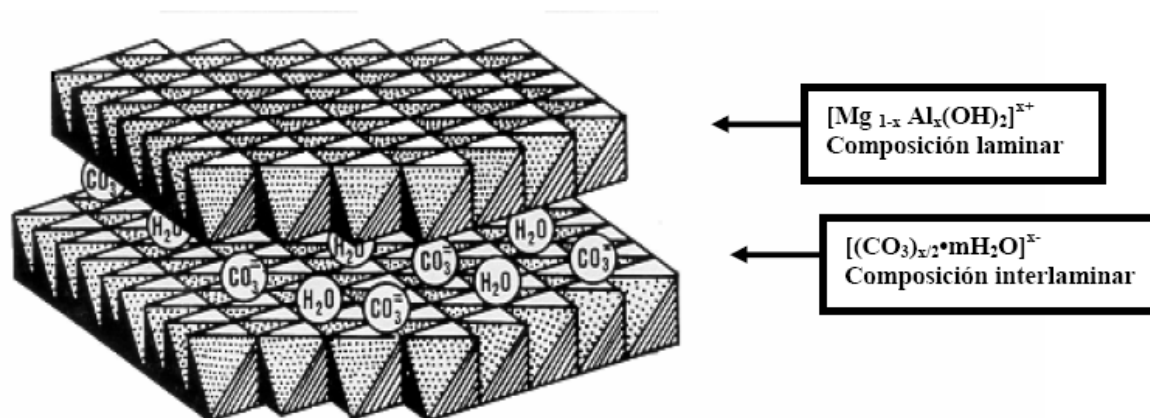


Figura 8. 23. – Representación de la estructura laminar de la Hidrotalcita.

B. 1. b) Hidratación “in situ” mediante DRX:

Este ensayo se realizó en las mismas condiciones que las descritas para los casos anteriores. La única variable distinta fue la relación a/s empleada que, en este caso, fue de 1,9.

Estas medidas confirman los datos obtenidos mediante el registro del calor exotérmico de reacción en la cámara adiabática (véase la figura 8. 18). Observándose como es, a partir de 5 horas, cuando comienza a detectarse la precipitación masiva de los hidratos ($2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (C_2AH_8), $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (AH_3) y $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C_3AH_6)).

Al igual que en el caso del cemento sólo, el gran número de solapamiento de picos y el alto ruido de fondo asociado a fases amorfas transitorias y mal cristalizadas hace inviable seguir el proceso de una forma semicuantitativa como se hizo en el caso de las magnesianas solas.

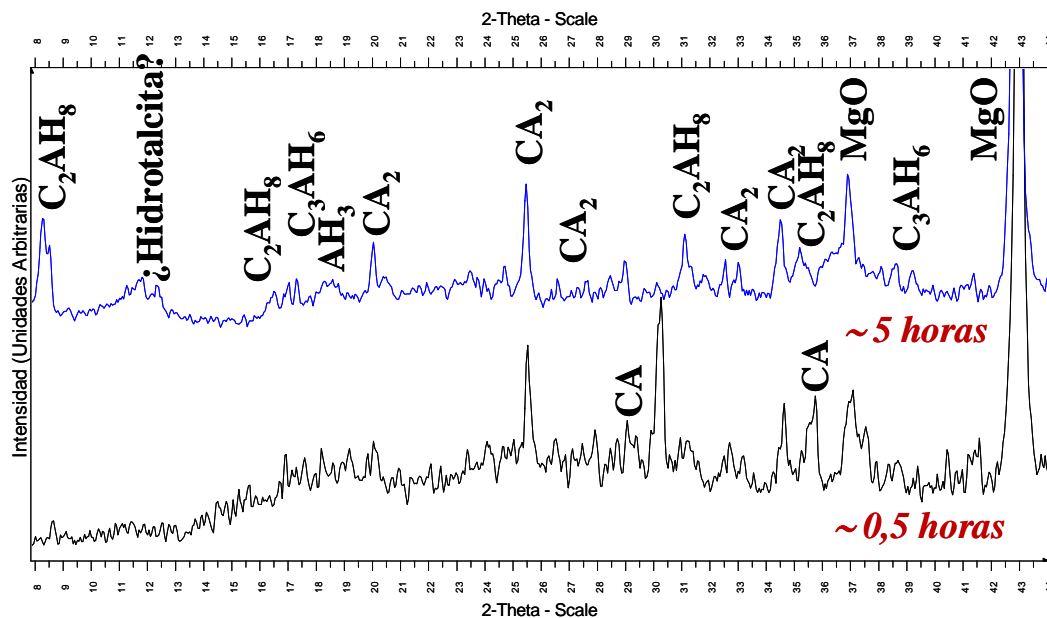


Figura 8. 24. - Difractogramas de RX transcurridos 30 minutos (número 1, color negro) y 5 horas (número 10, color azul) del comienzo de la reacción del CA14M y la MgOR con agua.

En la figura 8. 23 se observa el difractograma registrado en primer lugar, transcurridos los 30 primeros minutos de hidratación (en color negro) con un nivel de ruido de fondo apreciable, que se correlaciona con las fases disueltas y que están formando geles amorfos entre los picos remanentes de CaAl_4O_7 y de MgO_R , sin alterar prácticamente.

Transcurridas 5 horas, en el difractograma registrado en el puesto décimo (en azul en la figura) se observa la precipitación de $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (C_2AH_8), $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (AH_3) y $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C_3AH_6) coexistiendo con las fases remanentes de CaAl_2O_4 , CaAl_4O_7 , MgO y fases amorfas y mal cristalizadas transitorias.

B. 1. c) Medida del pH:

Para conocer el valor del pH de la disolución se procedió de la misma manera descrita anteriormente para los casos precedentes. Siguiendo dicho protocolo se añadió 15 veces

más de agua que lo indicado por la relación a/s para este caso y así evitar el fraguado de la mezcla durante la medida.

En este caso la variación de pH no es muy elevada, manteniéndose a lo largo de las 24 horas de medida en un rango de 9,7 a 10,2, calculando un valor medio de $10,0 \pm 0,1$. Este valor de pH es menor que los que daban el cemento con agua ($12,2 \pm 0,3$) y próximo al obtenido con la magnesia reactiva más agua ($10,2 \pm 0,4$).

B. 2. DESHIDRATACIÓN:

B. 2. a). DRX, ATD-TG y dilatometría:

Una vez fraguado el cemento, se ha secado en una estufa a 110°C durante 24 horas y posteriormente se ha estudiado mediante DRX, ATD-TG y dilatometría. Parte de los resultados obtenidos se han ido exponiendo durante el estudio del proceso de hidratación para facilitar la comparación de los resultados. El difractograma realizado tras secar la pasta de la mezcla a 110°C se recoge en la figura 8. 21 anteriormente comentada.

Adicionalmente, en las imágenes recogidas en la figura 8. 24 se muestra el aspecto de la superficie de fractura del cemento con la magnesia reactiva una vez seco a $110^{\circ}\text{C}/24$ horas.

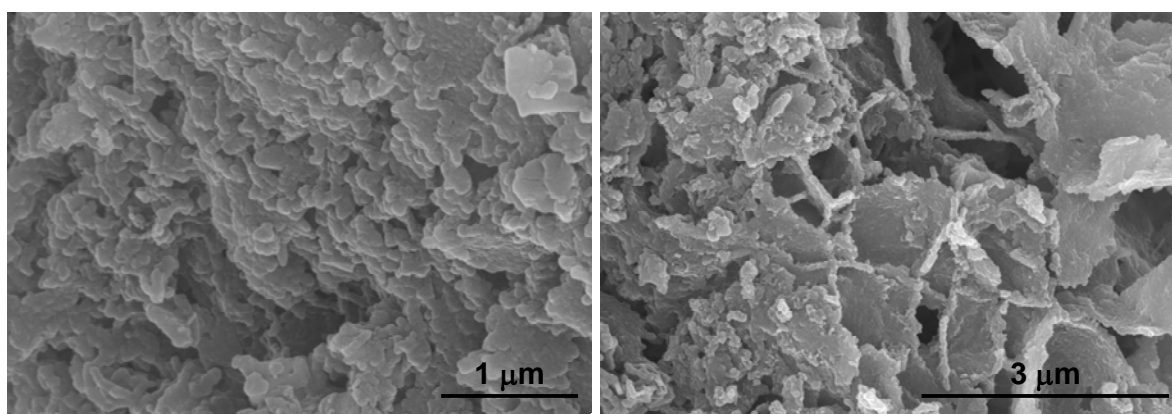


Figura 8. 25. – Micrografías de la superficie de fractura de la mezcla de cemento, CA14M, con magnesia reactiva, MgO_R , más agua, tras ser secada a 110°C durante 24 horas.

En la figura 8. 22 se recogió el ATD realizado tras el secado del material a 110°C/24h. Como se ha comentado con anterioridad, se detectan claramente los procesos endotérmicos de descomposición y transición de los hidratos en función de la temperatura, que están asociados a las correspondientes pérdidas de peso proporcionadas por el registro del TG.

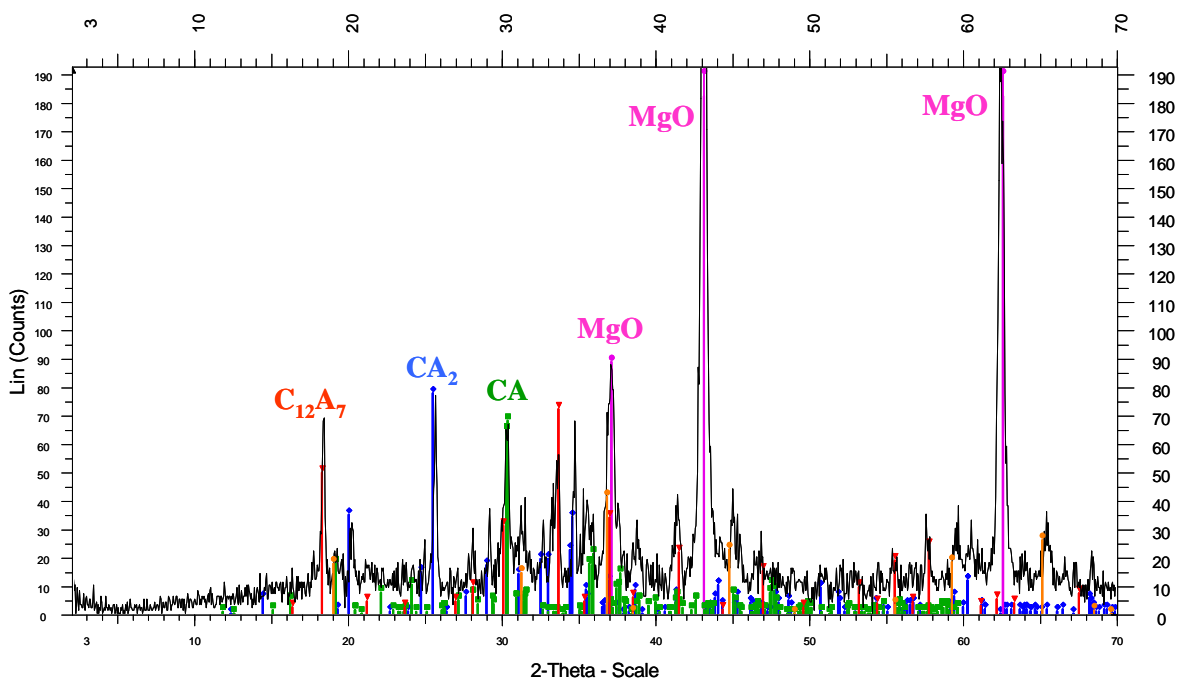


Figura 8. 26. – DRX de la mezcla de CA14M con MgO_R tras el ATD-TG a 1200°C.

Un DRX realizado sobre la muestra tras realizar el ATD-TG (véase figura 8. 26) puso de manifiesto que, a 1100°C se están formando nuevamente los aluminatos cálcicos. Detectándose la formación de Ca₁₂Al₁₄O₃₃, la formación de CaAl₂O₄ (véase el pico exotérmico ~1000°C en el ATD, figura 8. 22) y la presencia de CaAl₄O₇ y de MgO, que han estado presentes durante todo el proceso. Lógicamente, a mayores temperaturas, el Ca₁₂Al₁₄O₃₃ reacciona con la alúmina amorfa formando CaAl₂O₄.

En la figura 8. 27 se observa el registro dilatométrico obtenido con una muestra de la mezcla CA14M más MgO_R, comparándolo con el del cemento aluminoso, CA14M, sólo. El hecho más relevante registrado en este estudio es la fuerte contracción registrada al producirse la descomposición de los hidratos Al₂O₃·3H₂O (AH₃) y CaO·Al₂O₃·6H₂O (C₃AH₆) en torno a los 300°C y de la fase Mg₆Al₂(CO)₃(OH)₁₆·4H₂O

que, como se ha mencionado previamente, pierde el agua que tiene entre las capas de su estructura en torno a los 220°C, para perder los grupos (OH)⁻ posteriormente entre 360-400°C y los grupos (CO₃)²⁻ entre 400 y 800°C^[37,36,35]. A partir de esta temperatura se inicia el proceso de sinterización, que se acentúa a partir de los 1000°C. El proceso de sinterización tiene lugar entre las partículas parcialmente amorfas formadas tras la pérdida de agua de hidratación y la eliminación de CO₂^[35,36,37]. La mayor contracción con respecto al cemento sólo, se explica por la presencia de una mayor cantidad de agua en la relación a/s empleada (1,9 frente a 0,3) y por la formación de pequeñas partículas de fases de muy baja cristalinidad que experimentan una fuerte sinterización, procedentes de la gran cantidad de fases hidratadas formadas (véase la figura 7 17, dilatometría de la MgO_R).

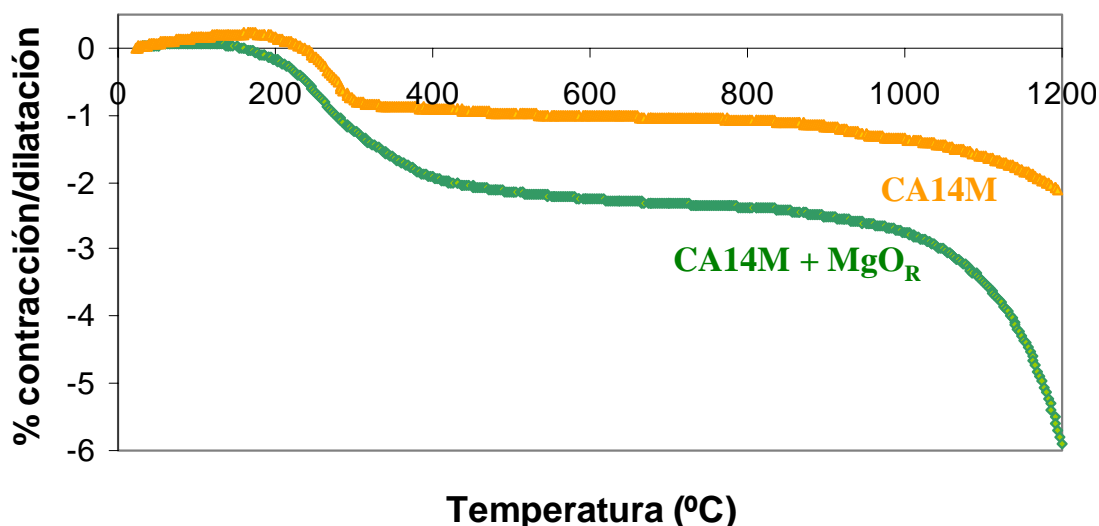


Figura 8. 27. – Comparación de los estudios dilatométricos del CA14M sólo (línea naranja) y la mezcla de CA14M con MgO_R (línea verde).

B. 3. DISCUSIÓN:

Con todos los resultados presentados hasta el momento y las discusiones parciales expuestas se puede concluir que, la presencia de MgO_R en el cemento aluminoso disminuye el tiempo necesario para alcanzar la etapa de floculación (véase la figura 8. 18), o lo que es lo mismo, disminuye el tiempo de trabajabilidad de la pasta (“working time”, aumento de la temperatura de la pasta en 5°C) relacionado directamente con el tiempo final de fraguado (“setting time”), determinado por el ensayo de la Aguja de Vicat^[38]. Igualmente, la etapa de precipitación de hidratos, que es la que realmente

proporciona resistencia mecánica al cemento y que se corresponde con el máximo del pico exotérmico registrado (véase la figura 8. 18) se adelanta en el tiempo pasando de 12 a 5 horas.

Esto es debido a varios hechos conjuntos. Por un lado, la presencia de MgO_R proporciona los sitios propicios necesarios para la germinación de los núcleos procedentes de la disolución saturada (véase el apartado A. 1. a) a partir de donde se da la precipitación masiva de los hidratos del cemento. En el caso del cemento sólo, al no existir estos sitios sobre la superficie de otras partículas presentes, se retrasa el proceso de 5 a 12 horas. Por otro lado, la presencia de MgO descende el pH de la disolución de $12,2 \pm 0,3$ a $10,0 \pm 1$, favoreciéndose la formación de una solución más rica en Ca^{2+} . Siendo la relación $Ca^{2+}/Al(OH)^4-$ presente en la solución la que gobierna la formación de los núcleos, asumiendo el resto de parámetros iguales^[30,34].

Este efecto del MgO_R tan acusado por el cemento, que adelanta su proceso de hidratación y fraguado, hace que el MgO_R se hidrate escasamente en la mezcla, dando lugar a la formación de una fase tipo Hidrotalcita ($Mg_6Al_2(CO)_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$) en concordancia con lo reportado por otros autores en la bibliografía más reciente sobre el tema^[35-37].

C. CEMENTO ALUMINOSO CA14M CON MAGNESIA CALCINADA, MgO_C

Igual que para la mezcla precedente, se mezclaron 250g. de cemento CA14M y 250 g. de magnesia calcinada, MgO_C , que se homogenizaron en una túrbula durante 6 horas. De esta mezcla se cogieron 250g, que se mezclaron con agua según la relación a/s = 0,5 anteriormente determinada.

C. 1. HIDRATACIÓN

C. 1. a) Cámara adiabática, ATD- TG y DRX:

Como en los casos anteriores se registró el calor de reacción de la mezcla de CA14M con MgO_C , durante 24 horas en la cámara adiabática diseñada a tal efecto. El registro obtenido se recoge en la figura 8. 28. En dicha figura no se observa actividad térmica hasta las 6 primeras horas aproximadamente, donde se comienza a registrar un efecto exotérmico muy intenso que alcanza su máximo a las 9 horas.

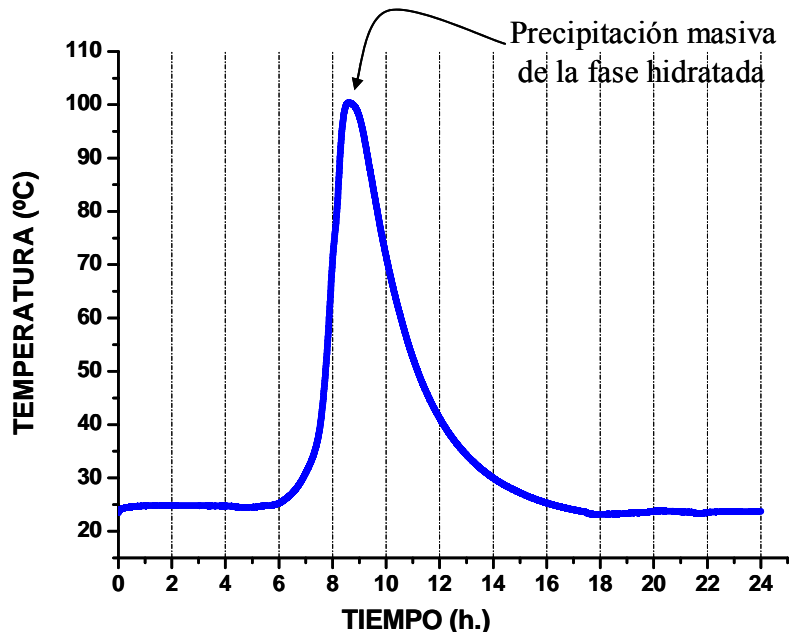


Figura 8. 28. – Pico exotérmico obtenido durante la reacción de la mezcla de cemento CA14M y MgO_C con agua. Temperatura del ensayo 24°C.

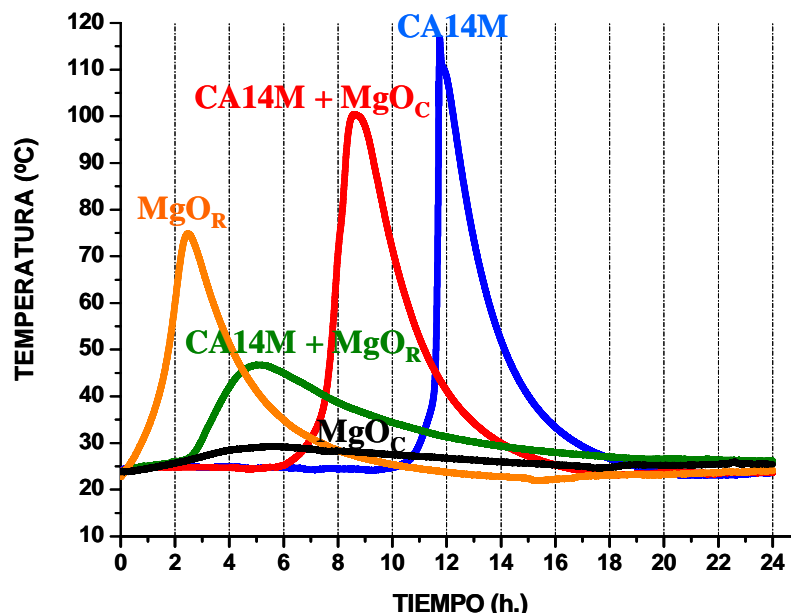


Figura 8. 29. – Comparación de los picos exotérmicos obtenidos en las reacciones de hidratación de: MgO_R (naranja), MgO_C (negro), CA14M con MgO_R (verde), CA14M con MgO_C (rojo) y CA14M (azul).

En la figura 8. 29 se comparan los registros obtenidos por el cemento aluminoso sólo, las magnesias solas (reactiva y calcinada) y las mezclas de estas con el cemento durante las primeras 24 horas.

Al igual que en el caso anterior, para poder interpretar lo ocurrido, una vez registrado el efecto exotérmico durante la reacción, se realizaron estudios mediante DRX para determinar los hidratos que se han formado tras las 24 horas iniciales del proceso de hidratación. Se puede observar en la figura 8. 30 que nuevamente la totalidad del CaAl_2O_4 se ha hidratado, quedando de la mezcla inicial restos de CaAl_4O_7 y la práctica totalidad de MgO sin hidratar. Se detectan pequeños picos de difracción correspondientes a una pequeña porción de MgO hidratado en forma de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y picos de difracción bien definidos de los hidratos estables $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (AH_3) y $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C_3AH_6). El nivel del ruido de fondo (~ 50 - 100 cuentas) pone en evidencia la presencia de fases mal cristalizadas de hidratos transitorios o geles amorfos.

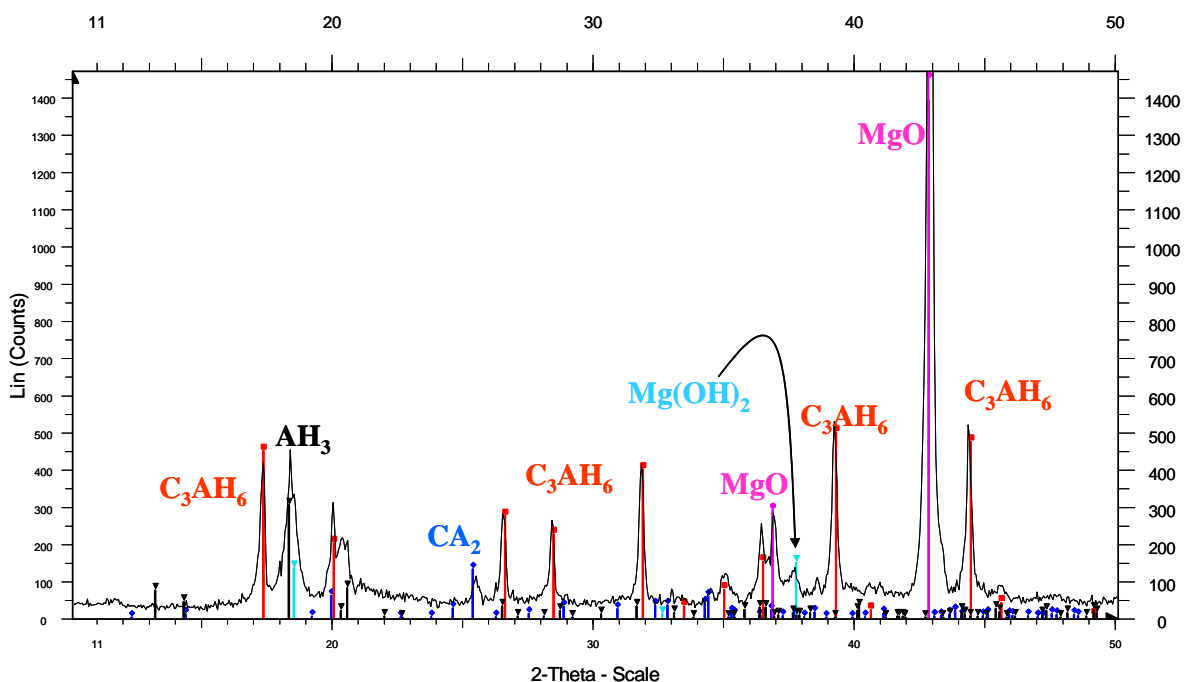


Figura 8. 30. – DRX de la mezcla de cemento CA14M y MgOc con agua ($a/s = 0,5$) tras el ensayo en la cámara adiabática, transcurridas 24 horas.

Una vez secado el material a 110°C durante 24 horas se volvió a registrar un espectro de DRX que se recoge en la figura 8. 31. Comparando ambos registros se aprecia una mayor presencia del hidrato $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C_3AH_6) (picos de difracción más intensos), permaneciendo el resto de fases más o menos igual.

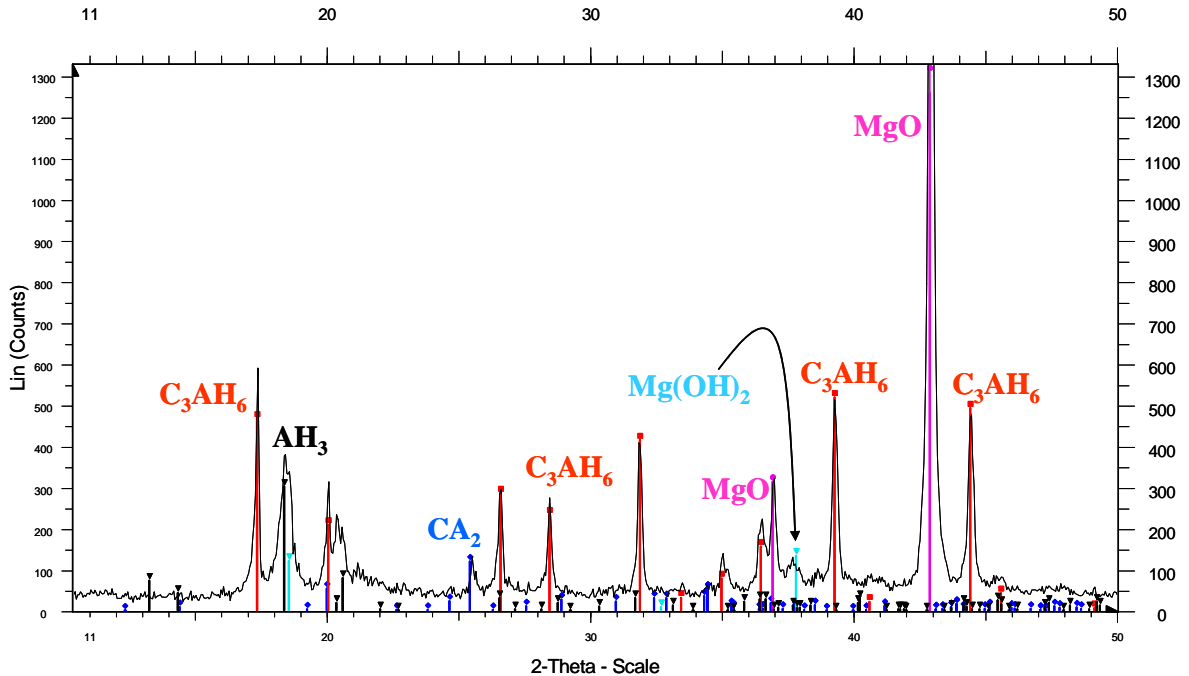


Figura 8. 31. – DRX después del secado a 110°C de la mezcla de cemento CA14M y MgOc con agua ($a/s = 0,5$).

Para completar el estudio se realizó un ATD-TG antes y después de secar la mezcla a 110°C, con la intención de complementar la identificación de los hidratos presentes y sus procesos endotérmicos de descomposición y transición en función de la temperatura. La información obtenida complementa y confirma los datos obtenidos mediante DRX.

Mediante los ATD-TG se comprobó la presencia de los hidratos característicos de cualquier cemento de aluminatos cálcicos^[12,13]. En primer lugar se observa la pérdida de una pequeña cantidad de agua libre que no ha entrado a formar parte de los hidratos, seguida de la descomposición de una pequeña cantidad del hidrato metaestable $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (C_2AH_8) que no se ha detectado claramente por DRX y los geles amorfos de alúmina a temperaturas próximas a los 200°C. A continuación los hidratos hexagonales estables $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (AH_3) y $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C_3AH_6) se descomponen sobre los 300 y 350°C respectivamente para dar lugar al hidrato criptocristalino

$\text{AlO}(\text{OH})$ que igualmente se descompone en torno a los $450\text{-}500^\circ\text{C}$. Solapada con estos picos ha de estar la descomposición de la pequeña cantidad de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, detectada mediante DRX, en torno a los 400°C . Todos estos efectos se reflejan en las curvas registradas de TG en la gráfica de la derecha (figura 8. 32).

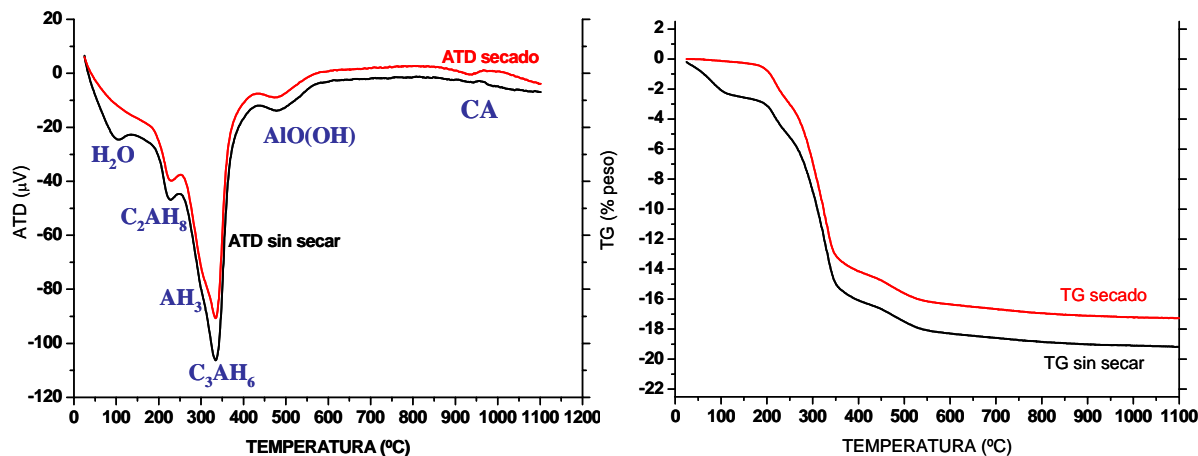


Figura 8. 32. – A la izquierda: ATDs de la mezcla de CA14M y MgO_c con agua sin secar y secada a 110°C durante 24 horas. A la derecha: TGs de la mezcla de CA14M y MgO_c con agua sin secar y secada a $110^\circ\text{C}/24\text{h}$.

C. 1. b) Hidratación “in situ” mediante DRX:

Este ensayo se realizó en las mismas condiciones que las descritas para los casos anteriores. La única variable distinta fue la relación a/s empleada que, en este caso, fue $a/s = 0,5$.

Estas medidas confirman los datos obtenidos mediante el registro del calor exotérmico de reacción en la cámara adiabática (figura 8. 28). Observándose como es a partir de las 9 horas cuando comienza a detectarse la precipitación masiva de las fases hidratadas ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (AH_3) y $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C_3AH_6) fundamentalmente) entre la presencia de fases mal cristalizadas de hidratos transitorios y geles remanentes además de las fases remanentes de CaAl_2O_4 (que a las 24 horas ya ha desaparecido) y de CaAl_4O_7 y de MgO .

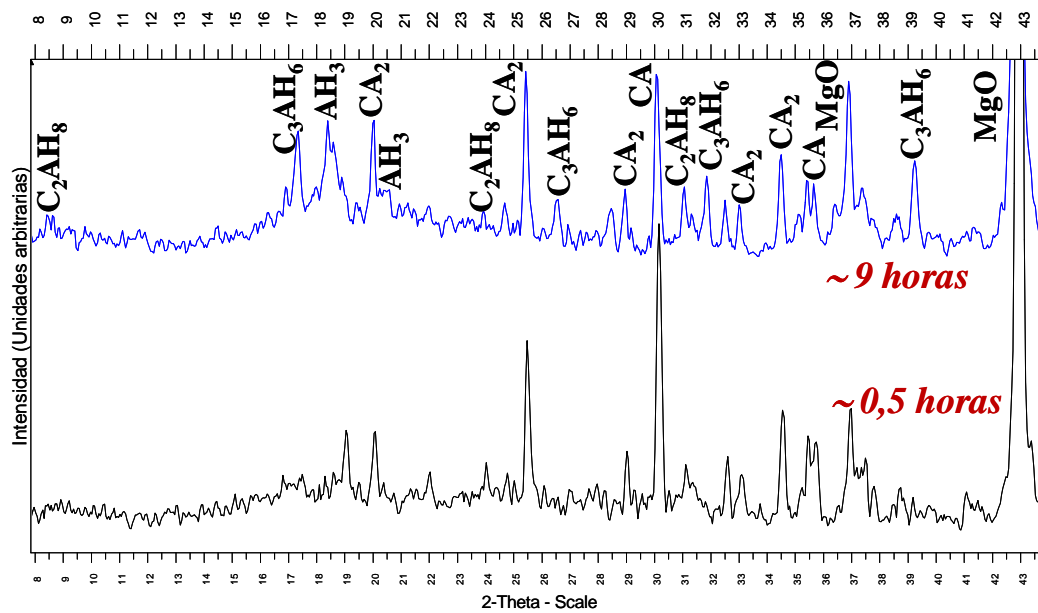


Figura 8. 33. - Difractogramas de RX transcurridos 30 minutos (color negro) y 9 horas (color azul) del comienzo de la reacción de hidratación de la mezcla de CA14M y MgO_C con agua.

En la figura 8. 33 se observa el difractograma registrado en primer lugar, transcurridos los primeros 30 minutos de hidratación (en color negro) con alto nivel de ruido de fondo que se correlaciona con las fases disueltas y que están formando geles. También se puede ver el difractograma obtenido transcurridas 9 horas, el difractograma registrado en el puesto número 18 (en color azul en la figura).

C. 1. c) Medida del pH:

Para conocer el valor del pH en la disolución, se procedió de la misma manera descrita con anterioridad para los casos precedentes. Siguiendo dicho protocolo se añadió 15 veces más de agua que lo indicado por la relación a/s para este caso y así evitar el fraguado de la pasta durante la medida. Así, se mezclaron 15 gramos de la composición con 56,26 gramos de agua.

La variación de pH a lo largo de las 24 horas de registro estuvo entre 12,2 y 13,1, teniendo un valor medio de $12,9 \pm 0,1$. Este valor de pH está próximo al obtenido para el cemento solo en agua ($12,2 \pm 0,3$) y más alejado del valor obtenido con la magnesia calcinada (MgO_C) en agua ($11,4 \pm 0,2$) o la magnesia reactiva (MgO_R) ($10,2 \pm 0,4$).

C. 2. DESHIDRATACIÓN:

C. 2. a). DRX, ATD-TG y dilatometría:

Una vez fraguada la mezcla del cemento y la magnesia calcinada, se secó en una estufa a 110°C durante 24 horas y posteriormente se estudió mediante DRX, ATD-TG y dilatometría. Parte de los resultados obtenidos se han ido exponiendo durante el estudio del proceso de hidratación para facilitar la comprensión de los resultados.

El difractograma realizado tras secar la muestra a 110°C se recoge en la figura 8. 31 anteriormente comentada.

Adicionalmente, en las imágenes recogidas en la figura 8. 34 se muestra el aspecto de la superficie de fractura del cemento CA14M con la magnesia calcinada una vez secados a $110^\circ\text{C}/24$ horas.

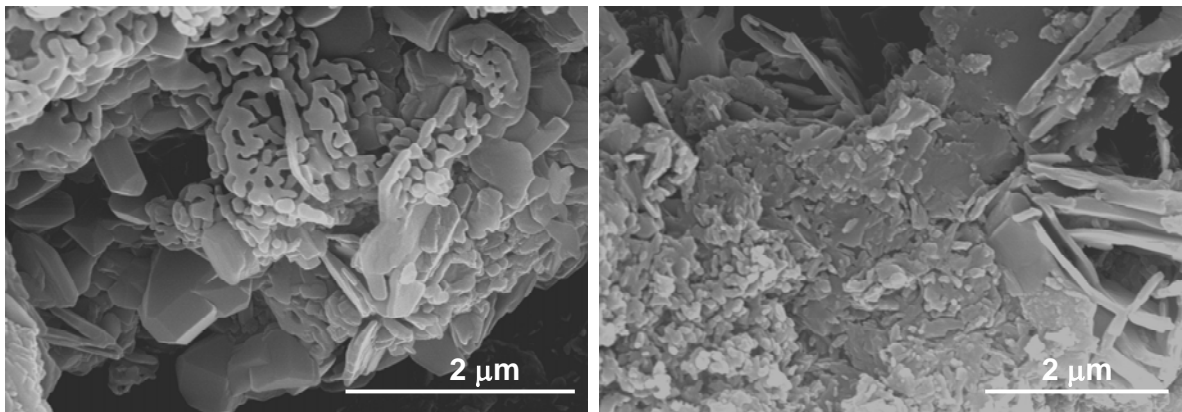


Figura 8. 34. - Micrografías de la superficie de fractura de la mezcla de cemento, CA14M, con magnesia calcinada, MgO_C , más agua, tras ser secada a 110°C durante 24 horas.

En la figura 8. 32 se ha recogido el ATD-TG realizado tras secar el material a 110°C/24h. Como se ha comentado con anterioridad se detectan claramente los procesos de descomposición endotérmicos y de transición de los hidratos característicos de un cemento de aluminatos cálcicos.

Un análisis mediante DRX, realizado sobre una muestra tratada a 700°C durante 6 minutos, puso de manifiesto que a esa temperatura ya no existen fases hidratadas y que se están formando nuevamente los aluminatos cálcicos, detectándose $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, CaAl_2O_4 , CaAl_4O_7 y MgO (véase la figura 8. 35).

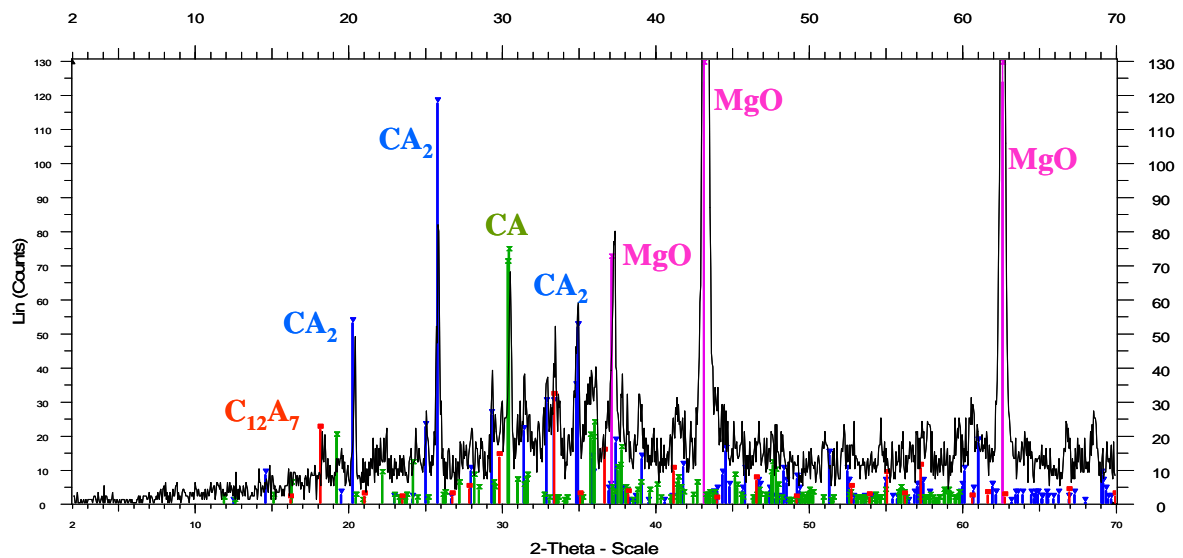


Figura 8. 35. – Difractograma de RX realizado a la mezcla de CA14M y MgOc con agua, tras ser tratada a 700°C durante 6 minutos. Cabe destacar que alguna de las fases está mal cristalizada (los picos de difracción son anchos), ya que se están formando a partir de los hidratos que se han descompuesto recientemente.

Los resultados del ATD-TG se confirman al interpretar los datos aportados por la dilatometría. En la figura 8. 36 se observa el registro obtenido con una muestra de la mezcla de CA14M con MgO_C , comparado con el del cemento sólo y el obtenido con la mezcla de CA14M con MgO_R .

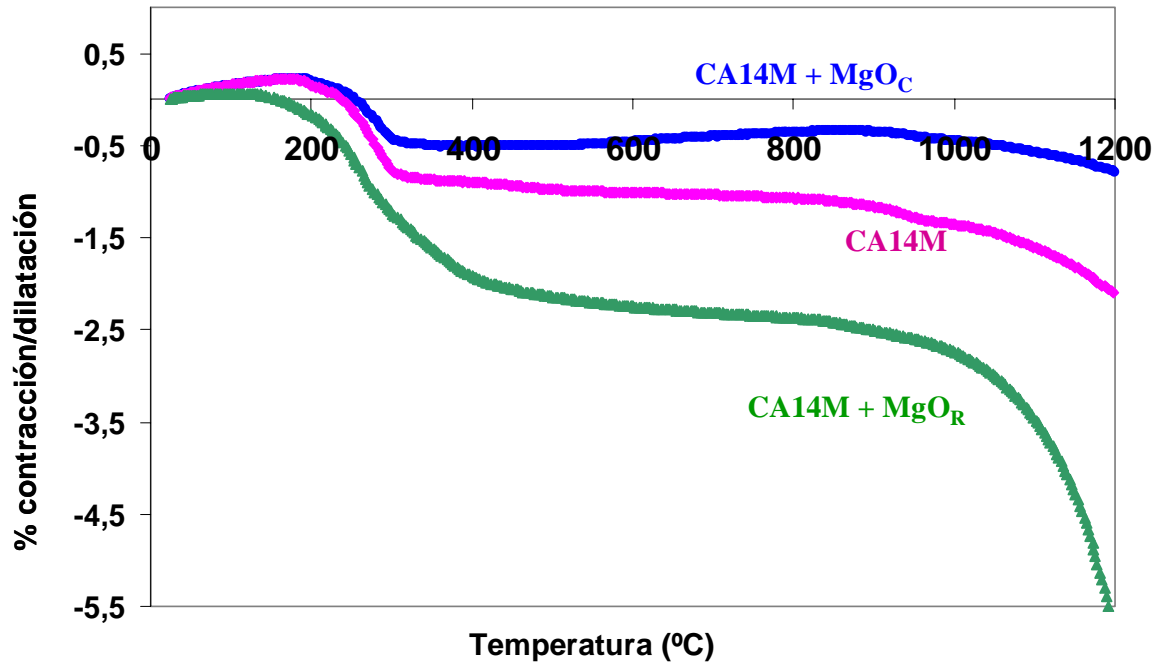


Figura 8. 36. – Comparación de las dilatométrías del cemento CA14M (línea rosa) con la de la mezcla de CA14M y MgO_C (línea gris) y con la de la mezcla de CA14M y MgO_R (línea amarilla).

El hecho más relevante registrado en este estudio es la fuerte contracción que ocurre al producirse la descomposición de los hidratos (fundamentalmente $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (AH_3) y $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C_3AH_6)) en torno a los 300°C. Tras la descomposición de dichos hidratos se inicia el proceso de sinterización pasados los 1100°C.

En comparación al cemento solo, la contracción es menor debido, en gran medida, a la presencia de las partículas de MgO_C, que presentan un alto grado de sinterización debido a su proceso de obtención (véase, en el Capítulo VII, la figura 7. 31: dilatométrica de la MgO_C) entre las partículas del cemento, que ha quedado poroso tras la pérdida del agua de hidratación.

En comparación con la muestra de CA14M con MgO_R, como se vio en el apartado dedicado a esa composición, la contracción es mucho mayor en esta última, debido a varios factores como es la presencia de MgO_R que experimenta una fuerte sinterización (véase, en el Capítulo VII, la figura 7. 18: dilatométrica de la MgO_R sola), la mayor cantidad de agua presente en la muestra ($a/s = 1,9$ frente a 0,5 y 0,3) y la presencia del

hidrato mixto carbonatado $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO})_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ que ha generado porosidad adicional en el material y que, retrasa el proceso ligeramente por la pérdida de CO_2 entre 400 y 800°C.

C. 3. DISCUSIÓN:

Con todos los resultados expuestos hasta el momento y las discusiones parciales presentadas hasta ahora, se puede concluir que la presencia de MgO_C en el cemento aluminosos disminuye el tiempo necesario para alcanzar la etapa de floculación, o lo que es lo mismo, disminuye el tiempo de trabajabilidad (“working time”, aumento de la temperatura de la pasta en 5°C), relacionado directamente con el tiempo final de fraguado (“setting time”) determinado por el ensayo de la Aguja de Vicat^[38] (véase la figura 8. 28). Igualmente, la etapa de precipitación masiva de hidratos, que es, como ya se ha mencionado, la que realmente proporciona resistencia mecánica al cemento y que se corresponde con el máximo del pico exotérmico registrado (véase la figura 8. 28), se adelanta en el tiempo, pasando de 12 horas a 9 horas.

Esto es debido principalmente a que la presencia de MgO_C proporciona los sitios activos necesarios para la germinación de los núcleos procedentes de la disolución saturada (véase el apartado A. 1. a) para mayor detalle), a partir de donde se da la precipitación masiva de los hidratos del cemento. En el caso del cemento sólo, al no existir estos sitios sobre la superficie de las partículas presentes, se retrasa el proceso de 9 a 12 horas.

En el caso de usar una magnesia reactiva el proceso se acelera aún más, de 9 pasa a 5 horas, y esto es debido principalmente, aparte del punto mencionado con anterioridad, al efecto del pH. La rápida reacción de la MgO_R con el agua descende el pH de la disolución con cemento de $12,2 \pm 0,3$ a $10,0 \pm 0,1$ favoreciendo, como ya se ha comentado, la formación de una solución más rica en Ca^{2+} . Siendo la relación $\text{Ca}^{2+}/\text{Al}(\text{OH})_4^-$ presente en la solución la que gobierna la formación de los núcleos.

En el caso de usar una magnesia calcinada (MgO_C) el pH de la disolución con cemento pasa de $12,2 \pm 0,3$ a $12,9 \pm 0,1$. Es decir, el efecto sobre el pH de la MgO_C es poco significativo, manteniéndose casi el mismo valor de cuando el cemento está sólo.

Podría decirse que, el efecto de la MgO_C es similar al proporcionado por la arena que se usa en las medidas realizadas según la Norma ISO 679^[28] o EN 196 parte 3^[38] y descritas en el apartado A. 1. a (véase la figura 8. 8). El papel principal de la arena se centra en proporcionar los sitios propicios para la germinación de los primeros núcleos a partir de donde se produce la precipitación de los hidratos. Según las citadas normas, el tiempo necesario para alcanzar el máximo del pico exotérmico estaría en las 6,6 horas. Próximo a las 9 horas que se obtienen al usar la MgO_C , que no altera, por tanto, el correcto comportamiento del cemento en cuanto a procesos de hidratación se refiere y a los posteriores procesos de deshidratación.

Adicionalmente, en el caso de la MgO_R , se detecta la formación de un hidrato mixto carbonatado de magnesio y aluminio tipo Hidrotalcita ($Mg_6Al_2(CO)_3(OH)_{16}\cdot 4H_2O$) que no se ha detectado en el caso de usar la MgO_C . Su formación en el primer caso se puede justificar por la disminución del pH de la solución (de $12,2 \pm 0,3$ a $10,0 \pm 0,1$) por lo que el CO_2 presente en la atmosfera es capaz de disolverse en el agua dando lugar a esta fase carbonatada. Esto está en concordancia con lo reportado por otros autores^[35-37], que indican que para que se forme la fase Hidrotalcita no es suficiente la presencia de MgO en una mezcla de MgO y Al_2O_3 hidratable, sino que se necesita que la magnesia tenga una gran reactividad para formar $Mg(OH)_2$ ^[36,37].

Si bien ambas magnesias aceleran el proceso de hidratación en mayor o menor medida según sus características, como se ha mencionado anteriormente al comentar la dilatometría, el uso de la MgO_R implica unas contracciones mayores durante el secado (deshidratación) ya que esta experimenta una fuerte sinterización. Por otro lado, la presencia de la fase carbonatada genera una porosidad adicional al perder el CO_2 que, si bien, puede generar canales que faciliten la pérdida del agua total con más facilidad, como comentan algunos autores^[35-37], puede retrasar las pérdidas de peso durante el secado, hasta los $800^\circ C$ (véase figura 8. 22).

VIII. 4. ESTUDIO DE LA VARIACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS CON LA TEMPERATURA

VIII. 4. 1. INTRODUCCIÓN

La utilización de los cementos aluminosos y de los hormigones formulados con ellos con fines refractarios implica necesariamente el paso de la etapa de aglomeración hidráulica, formación de hidratos cristalinos durante el fraguado, al de aglomeración cerámica, en la que la cohesión se debe a las reacciones de sinterización a alta temperatura que tienen lugar entre las fracciones más finas del cemento y entre este y los granos más finos de los áridos.

Entre ambas etapas tiene lugar, en todos los cementos aluminosos y los hormigones refractarios formulados con ellos, un conjunto de cambios mineralógicos (véase figura 8. 37, donde se recopilan estos cambios) que se traducen en importantes variaciones de las propiedades mecánicas. Así, todos los cementos y sus hormigones refractarios pierden, durante las primeras etapas de la calcinación, parte de la resistencia mecánica alcanzada durante el fraguado hidráulico, comportándose más frágilmente entre 100 y 900°C. Pero recobran su resistencia a temperaturas superiores debido a su significativo aumento de la densidad, consecuencia de las reacciones de sinterización (aglomeración cerámica).

Las reacciones de deshidratación van acompañadas de significativos cambios de densidad que afectan profundamente a la resistencia mecánica del cemento y, por tanto, de los hormigones que se fabrican con estos. La pérdida de resistencia de una pasta de cemento aluminoso se debe al aumento de la porosidad, asociado a la deshidratación de la pasta consecuencia de las grandes diferencias existentes entre las densidades de los distintos hidratos (véase la tabla VIII. 3)^[1].

M. Moset^[1,39] ha estudiado el efecto de la conversión sobre la resistencia mecánica en frío, el módulo elástico y la densidad aparente de una pasta de cemento comercial hidratado, a 20°C y 95% de humedad durante 24 horas y posteriormente tratado a 110°C/17h. con lo que todos los hidratos se transformaron en los hidratos estables $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C_3AH_6) y $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (AH_3).

Dichas probetas fueron tratadas térmicamente a temperaturas entre 300 y 1400°C. En las figura 8. 38 y 8. 39 se han representado la variación de la densidad, el módulo de rotura y el módulo elástico con la temperatura de tratamiento térmico.

En la figura 8.39 se observa claramente que el módulo elástico (E) y el módulo de rotura (M.O.R) presentan, en el intervalo entre 300 y 1100°C, un significativo descenso simultáneamente con un aumento en su porosidad aparente. En las probetas tratadas térmicamente entre 1100° y 1400°C tienen lugar procesos de sinterización que dan lugar a significativos aumentos en la densidad, módulo de elasticidad y resistencia de los cementos.

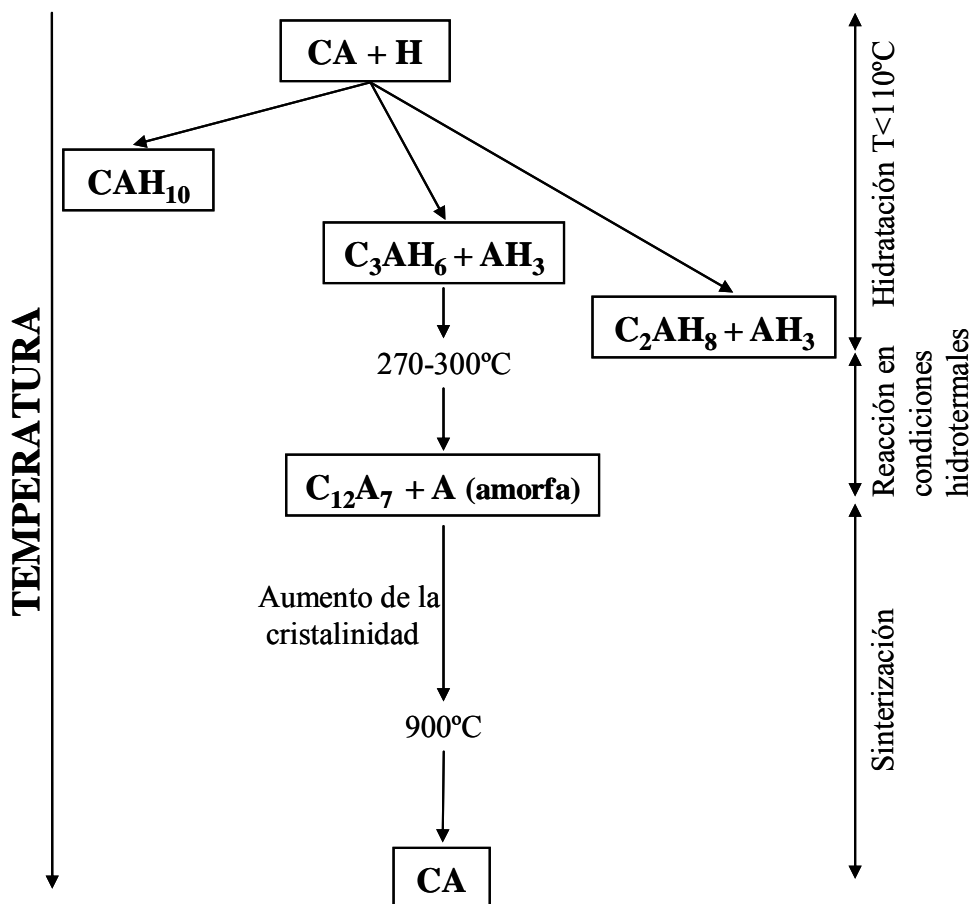


Figura 8. 37. – Cambios mineralógicos que tienen lugar en los cementos de alta alúmina, basados en monoaluminato cálcico (CaAl₂O₄), cuando son sometidos a tratamientos térmicos.

En las mencionadas gráficas se observa, pues, experimentalmente el significativo y bien establecido efecto de la porosidad sobre las propiedades mecánicas de un material cerámico. Esta disminución en las propiedades mecánicas con el tratamiento térmico a temperaturas intermedias se refleja igualmente en los hormigones de aluminatos cálcicos como han comprobado entre otros autores Cajda y Mc Gee^[40].

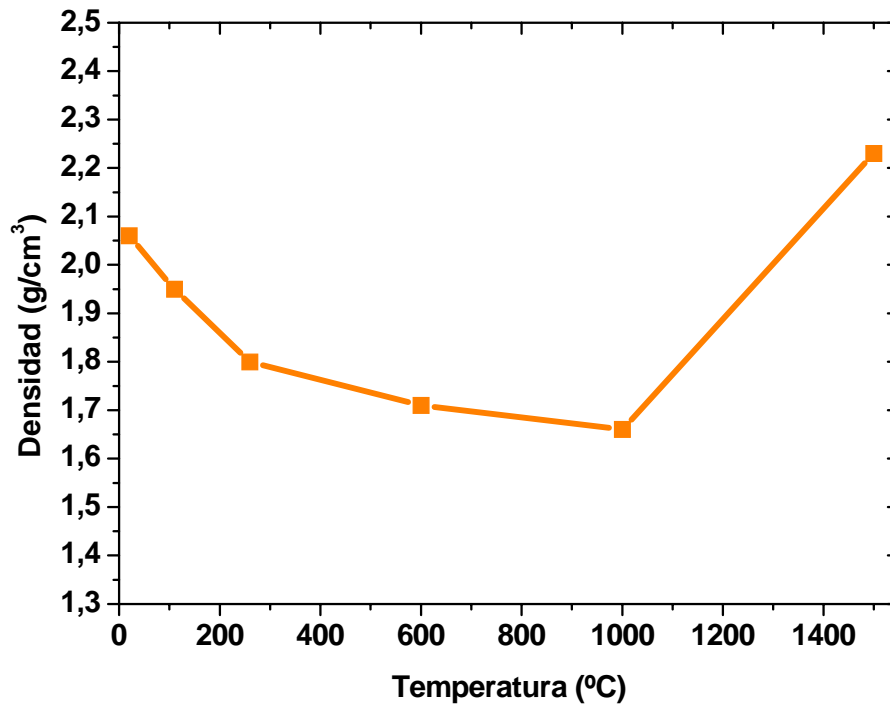


Figura 8. 38. – Variación de la densidad aparente con la temperatura de una pasta de cemento comercial (Alcoa, CA14) hidratada y convertida^[39].

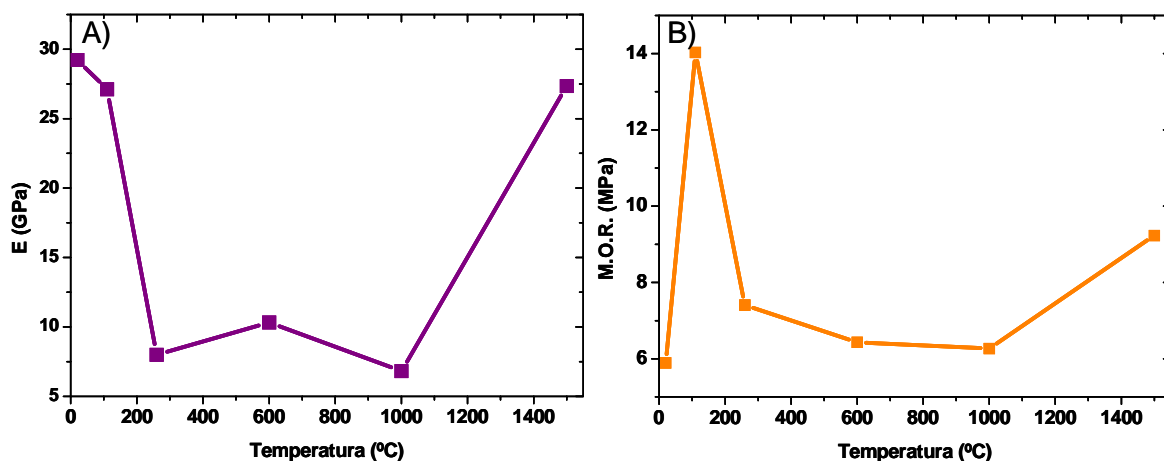


Figura 8. 39. – A) Variación del módulo elástico; B) Variación de la resistencia a la flexión con la temperatura de calcinación de una pasta de un cemento comercial (Alcoa, CA14) hidratada y convertida^[39].

VIII.4. 2. EXPERIMENTAL

Se ha estudiado el efecto del proceso de deshidratación con la temperatura sobre el módulo elástico y la resistencia mecánica en frío y se ha correlacionado con la variación de la densidad aparente y la porosidad de los materiales de:

- ✓ Cemento aluminoso CA14M
- ✓ Mezcla del cemento aluminoso CA14M con la magnesia calcinada (MgO_C)

En esta parte del estudio no se ha analizado la mezcla del cemento aluminoso CA14M con la magnesia reactiva ya que en un hormigón refractario, salvo para diseños muy concretos y aplicaciones en las que puede tener su interés, siempre se usan magnesias calcinadas. Si bien, el estudio de la mezcla con magnesia reactiva ha sido de gran utilidad hasta ahora como modelo y puede aportar luz para posibles diseños específicos en los que su uso si puede ser interesante.

Se prepararon dos grandes bloques con los materiales antes mencionados, que tras ser hidratados y fraguados durante 24 horas en la cámara adiabática, se secaron en una estufa a 110°C durante 24 horas. De los bloques se mecanizaron probetas prismáticas, de 3 x 4 x 45 mm³, que fueron cortadas en una cortadora Isomet 4000 (Biometa, BUEHLER) y rectificadas con una rectificadora de superficies planas modelo GER RS-50/25 (SEALTER). El procedimiento seguido se basó en todo momento en la Norma UNE- EN 843-1^[41].

Las probetas se trataron a las temperaturas máximas de 300°C, 500°C, 1000°C, 1200°C y 1400°C durante 1 hora utilizando velocidades de calentamiento muy bajas. El ciclo térmico está pensado para obtener un secado uniforme, permitiendo la evaporación del agua libre y la conversión de los hidratos (estacionamiento a 110°C), la eliminación del agua de constitución (estacionamiento a 440°C) y el comienzo de la aglomeración cerámica, sin que se produzcan agrietamientos y desconchamientos del material (véase la figura 8. 40).

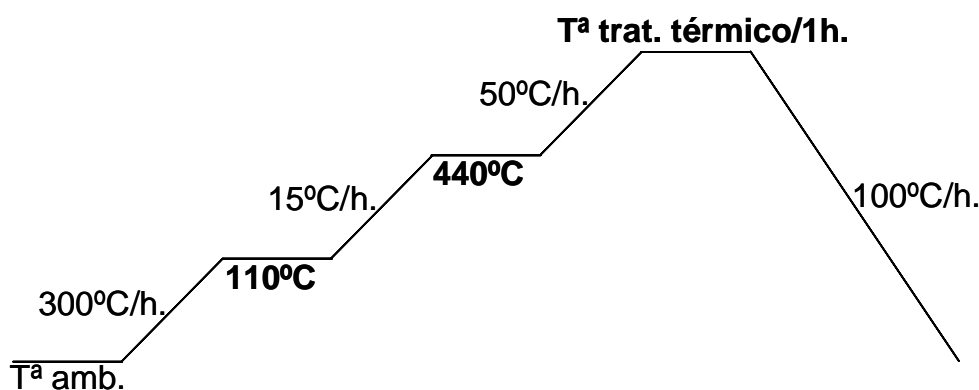


Figura 8. 40. - Ciclo de calentamiento para las barras de cemento sólo y de la mezcla de cemento con magnesia calcinada. Donde las temperaturas máximas de tratamiento fueron: 300, 500, 1000, 1200 y 1400°C.

VIII.4. 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las figura 8. 41 y 8. 42 se exponen los resultados de las medidas del módulo elástico, E y del módulo de rotura en frío, MOR, en función de la temperatura máxima del tratamiento térmico realizado.

Se pueden observar los datos obtenidos para el cemento comercial CA14M y la mezcla de CA14M con la magnesia calcinada (MgO_C). Las medidas de estas propiedades se realizaron tal y como se ha descrito en el Capítulo III de Técnicas y Métodos Instrumentales. Es de resaltar que se realizaron las medidas que se exponen a grupos de 9 probetas, en el caso del cemento sólo (CA14M) y a grupos de 6 probetas en el caso de la mezcla (CA14M + MgO_C).

El comportamiento de ambos materiales es el esperado. Ambos muestran una disminución de sus propiedades mecánicas (E y σ_f) en el rango de temperaturas que va desde 300° a 1000°C debido a la pérdida del enlace hidráulico y, por tanto, al aumento de la porosidad como se ha descrito anteriormente en la introducción de la variación de las propiedades mecánicas y se puede ver en las gráficas de la figura 8. 39.

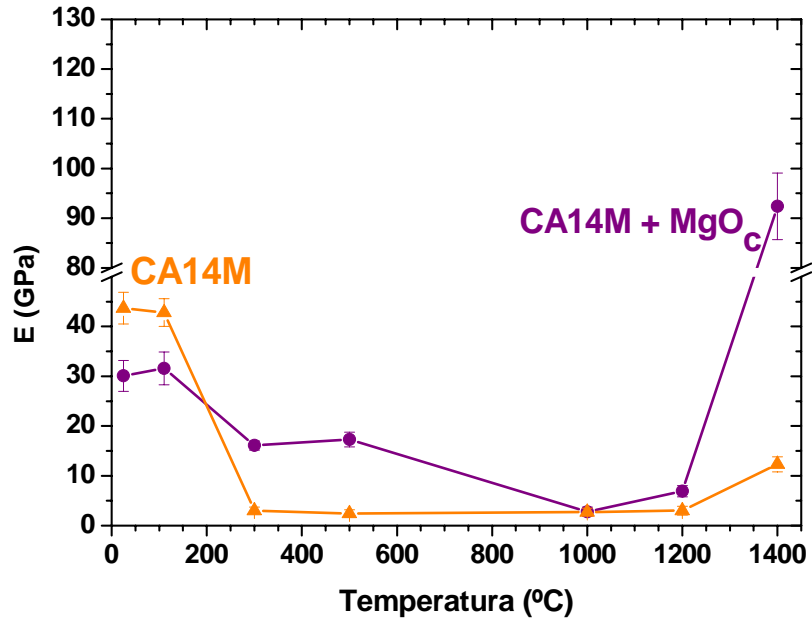


Figura 8. 41. - Comparación de la variación del módulo elástico del cemento sólo (línea naranja) con el de la mezcla de cemento con magnesia calcinada (línea morada). Los datos representados corresponden al modulo elástico determinado mediante el ensayo estático (véase el Capítulo III) ya que en el rango intermedio de temperaturas, al ser muy porosa la muestra, las medidas realizadas con la técnica del ensayo dinámico dieron, como es lógico, una dispersión muy grande. Siendo, por tanto, el método del ensayo estático el apropiado para este tipo de materiales.

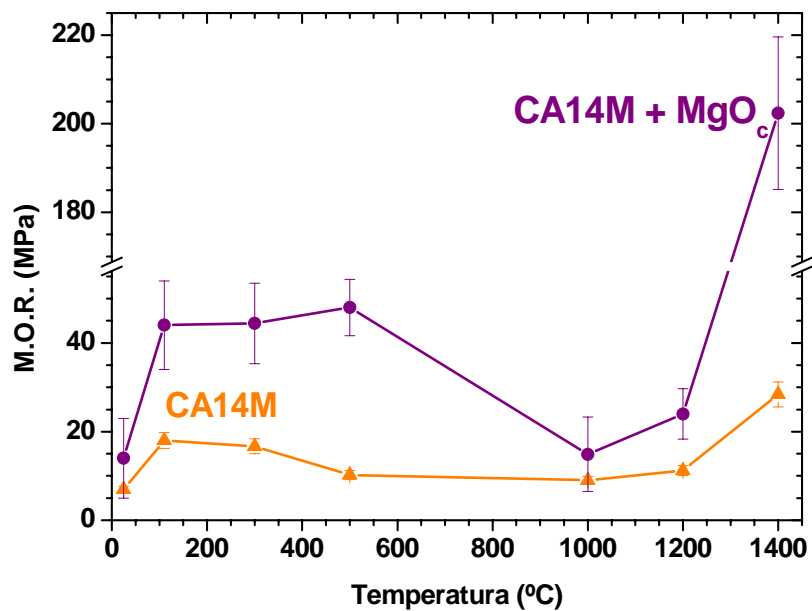


Figura 8. 42. - Comparación del módulo de rotura del cemento sólo (línea naranja) con el de la mezcla de cemento con magnesia calcinada (línea morada).

Para discutir los resultados mostrados anteriormente, se ha calculado la variación de la densidad en función de la temperatura (para el cemento sólo y para la mezcla) a partir de los datos registrados en las curvas de termogravimetría (TG) y de la dilatometría (véase la figura 8. 43). Cabe destacar que como, el ATD-TG y la dilatometría se midieron hasta la temperatura de 1100°C, sólo se ha podido hacer la representación de la densidad hasta esa temperatura. Pero según la variación de densidad que se muestra en la figura 8. 38 y la curva de densidad de un cemento de aluminatos cálcicos con espinela^[32,42], desarrollado previamente en nuestro grupo de trabajo, incluida en la figura 8. 43, es posible prever un comportamiento idéntico a elevadas temperaturas.

El cálculo realizado es el que se expone seguidamente ya que el análisis termogravimétrico muestra la variación de peso, ΔP , en función de la temperatura:

$$\Delta P = \frac{P_t - P_o}{P_o} \implies P_t = P_o (1 + \Delta P) \quad \text{Ecuación 7. 1}$$

Donde P_o es el peso inicial de la probeta y P_t el peso a cada una de las temperaturas t .

Y, la dilatometría muestra la variación dimensional de la muestra, Δl , en función de la temperatura:

$$\Delta l = \frac{l_t - l_o}{l_o} \implies l_t = l_o (1 + \Delta l) \quad \text{Ecuación 7. 2}$$

Donde l_o es la longitud inicial de la probeta y l_t la longitud de la probeta a cada temperatura.

Si sustituimos ambas expresiones en la de la densidad (ecuación 7. 6):

$$\rho_t = \frac{P_t}{V_t} = \frac{P_t}{l_t^3} \quad \text{Ecuación 7. 3}$$

Tendremos:

$$\rho = \frac{\rho_o}{(1 + \Delta l)^3} + \frac{\rho_o \times \Delta P}{(1 + \Delta l)^3} \quad \text{Ecuación 7. 4}$$

Donde ρ_o es la densidad, en verde de las probetas, que fue determinada por inmersión en mercurio: 2,24 g/cm³ para el CA14M sólo y 2,54g/cm³ para el CA14M con MgO_C.

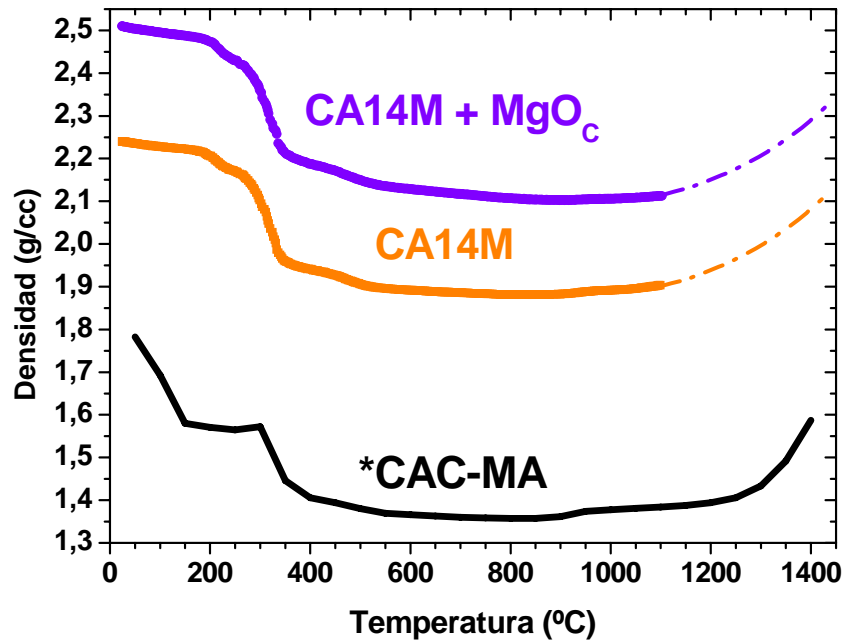


Figura 8. 43. – Variación con la temperatura de la densidad del cemento sólo, ($a/c=0,3$), (línea naranja) con la de la mezcla de cemento con magnesia calcinada, ($a/c=0,5$) (línea morada) y variación de la densidad de referencia de un cemento de aluminatos cálcicos conocido previamente estudiado^[32,42] (línea negra).

En la figura 8. 43 se puede ver que entre temperatura ambiente y $\sim 200^{\circ}\text{C}$ se produce una disminución de la densidad que se atribuye a la pérdida de agua libre así como a la deshidratación y a la conversión de los hidratos metaestables, CAH_{10} y AH_3 gel. Entre 300 y 400°C , se registra una nueva y acusada disminución de la densidad atribuida a la deshidratación de los hidratos estables, C_3AH_6 y AH_3 cristalino, procedentes de la conversión de los hidratos metaestables y del proceso de hidratación secundaria. Alrededor de los 500°C se registra una ligera disminución de la densidad, atribuible a la pérdida de agua residual, presente en forma de $\text{AlO}(\text{OH})$ amorfo o en forma de geles. Hasta $\sim 900^{\circ}\text{C}$, no se observa ningún cambio significativo, temperatura a la cual se registra una pequeña densificación, debido a la recristalización de la fase monoaluminato cálcico (CaAl_2O_4), como se ha confirmado previamente mediante otras técnicas ya expuestas. Por último, a partir de los 1100°C se intuye el comienzo de la densificación del material como consecuencia del inicio de la sinterización en estado sólido y comparando con el modelo del cemento de CAC que se muestra en la gráfica,

cabría esperar que a partir de los $\sim 1300^{\circ}\text{C}$ se incrementase bruscamente esa densificación, como consecuencia de la aparición de una fase líquida a esa temperatura.

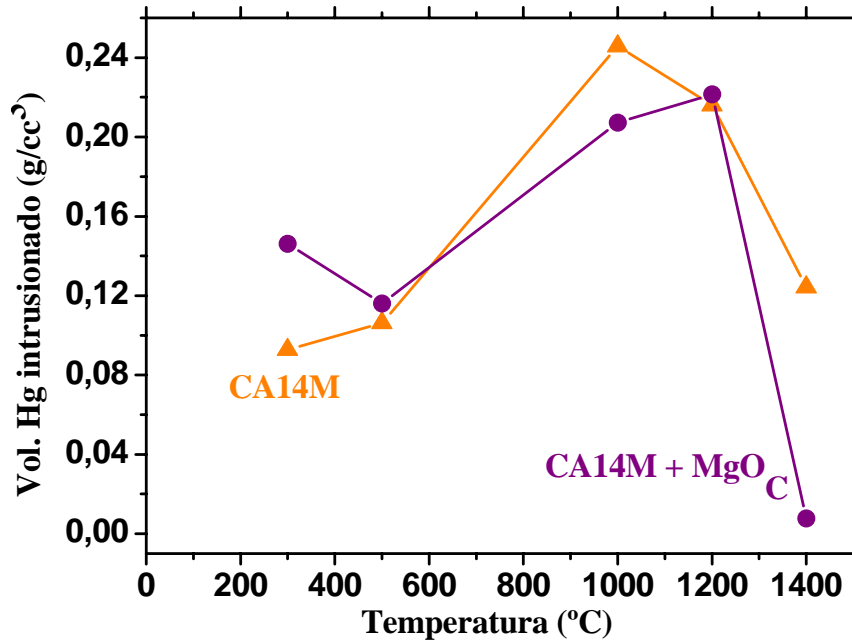


Figura 8. 44. – Comparación del volumen de mercurio (Hg) intrusado en las probetas de CA14M sólo (línea naranja) con las de la mezcla de CA14M con MgO_C (línea morada).

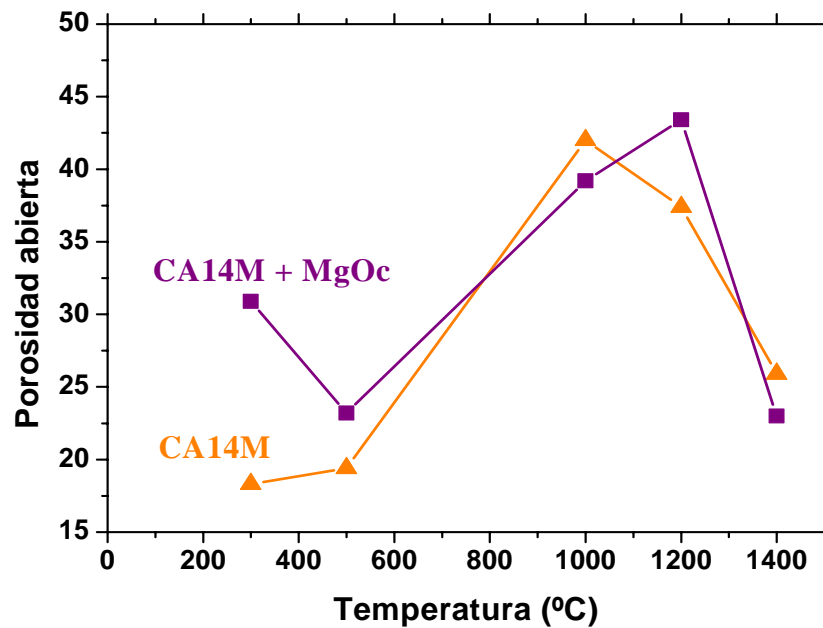


Figura 8. 45. – Comparación de la porosidad abierta de las probetas de CA14M sólo (línea naranja) con las de la mezcla de CA14M con MgO_C (línea morada).

Para completar estos datos se ha medido, mediante porosimetría de mercurio, el volumen de mercurio intrusionado (véase la figura 8. 44) y se ha calculado la porosidad abierta (véase la figura 8. 45). Datos estos últimos que están en total concordancia con lo expuesto hasta el momento.

En las cinco últimas figuras (desde la figura 8. 41 a la figura 8. 45) se aprecia claramente cómo el módulo elástico (E) y el módulo de rotura (σ_f) presentan, en el intervalo de 300°C a 1000°C, un significativo descenso, inversamente proporcional al aumento escalonado de la porosidad y, por tanto, del volumen de mercurio intrusionado, o lo que es lo mismo, que la disminución de las propiedades mecánicas en el intervalo de temperatura antes mencionado, está directamente relacionada con el aumento de la porosidad, provocado por la deshidratación que sufre el material, siendo el aumento de porosidad más acusado cuanto mayor sea la cantidad de hidratos formados en el material fraguado.

En el intervalo de temperatura de 1000 a 1400°C tienen lugar procesos de sinterización - reacción en los dos tipos de probetas, con la formación de aluminatos cálcicos y de la fase espinela a partir de los 1200°C (ésta última, únicamente en las probetas de la mezcla con MgO_C). Estas formaciones traen consigo aumentos de volumen que cierran porosidad y por consiguiente, aumentos de la densidad que se reflejan en el módulo de elasticidad y la resistencia a la rotura de los cementos. Los valores superiores, a partir de 1200°C, en el caso de la mezcla de cemento con magnesia calcinada, son debidos a la formación de la espinela que, al ser expansiva, proporciona un refuerzo adicional al material ocupando los huecos que ha dejado el agua de hidratación.

Como podemos observar en la figura 8. 41 y en la figura 8. 42, los valores del módulo de elasticidad (E) y del módulo de rotura (MOR) para la mezcla de CA14M con la magnesia calcinada, son también superiores a los del cemento sólo desde temperatura ambiente, en el caso de σ_f y desde ~200°C para E. A bajas temperaturas, esto se debe a la presencia de la magnesia calcinada (MgO_C) entre las partículas del cemento que, al poseer una alta densidad, refuerzan el material. Cuando el material pierde el agua y queda poroso, estas partículas de magnesia refuerzan también ya que son partículas con un alto grado de sinterización previa. A temperaturas altas, fortalecen al material por formación de la espinela como ya se ha mencionado.

Así pues, en las mencionadas gráficas se observa experimentalmente y se confirma el significativo y bien establecido efecto de la porosidad sobre las propiedades mecánicas de un material cerámico de este tipo^[40].

VIII. 5.- COMENTARIOS FINALES Y CONCLUSIONES

En el presente capítulo se ha expuesto un estudio sistemático de la influencia de la magnesia en los procesos de hidratación y deshidratación de los cementos de aluminatos cálcicos (CAC).

Los comentarios y conclusiones que se pueden extraer son los siguientes:

- El uso de la MgO (ya sea reactiva o calcinada a muerte) en un CAC disminuye el tiempo necesario para alcanzar la etapa de floculación, o lo que es lo mismo, disminuye el tiempo de trabajabilidad de la pasta, en comparación con una pasta de cemento sólo.
- Igualmente, el uso de MgO (ya sea reactiva o calcinada a muerte) en un CAC disminuye el tiempo necesario para que se produzca la etapa de precipitación masiva de hidratos, que es la que realmente proporciona la resistencia mecánica necesaria para poder proceder al desencofrado, en comparación con una pasta de cemento sola. En el caso de la MgO de grado reactivo, esta disminución puede ser del orden del 58% (de 12 a 5 horas) y en el caso de la MgO sinterizada, del orden del 25% (de 12 a 9 horas).
- Es de resaltar que la disminución de estos tiempos en comparación con la pasta de cemento solo no es tan significativa si se compara con los tiempos determinados con una mezcla de cemento con arena normalizada según la norma ISO 679 o EN 196 parte 3. El tiempo necesario para proceder al desencofrado según estas normas para el cemento empleado está en 5,5 horas frente a 5 horas si usamos una MgO reactiva y 9 horas si usamos una MgO sinterizada.
- El efecto de las magnesias sobre estos tiempos se explica adecuadamente por la aportación de la MgO (o de la arena en la Norma) de sitios propicios necesarios (núcleos activos) para la germinación de los cristales de las fases hidratadas formadas por un proceso de solución – precipitación, lo que favorece la precipitación masiva de

los hidratos y, por un efecto conjunto del valor de pH alcanzado en la disolución (en el caso de las MgO), según la magnesia empleada:

pH $12,2 \pm 0,3$ para el CAC

pH $12,9 \pm 0,1$ para la mezcla CAC-MgO_C

pH $10,0 \pm 0,1$ en el caso de la mezcla CAC-MgO_R

- El proceso de hidratación con su formación de hidratos correspondiente no difiere sustancialmente del reportado en la bibliografía científica para un CAC normal. En el caso de un MgO sinterizado no participa de forma significativa, en condiciones normales, en la formación de fases hidratadas mientras que en el caso de una MgO reactiva se detecta la formación de un hidrato mixto carbonatado de magnesio y aluminio del tipo Hidrotalcita ($Mg_6Al_2(CO)_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$) en concordancia con lo reportado en la bibliografía.
- Los procesos de deshidratación no difieren tampoco sustancialmente de lo reportado para CACs normales. En el caso de la MgO sinterizada no se han detectado diferencias, mientras que en el caso de la MgO reactiva, la presencia de la fase carbonatada ha de generar una porosidad adicional al liberar el CO₂ que, si bien, puede generar canales que faciliten la pérdida de agua total, retrasan igualmente las pérdidas de peso durante el secado hasta los ~800°C.
- Salvo para diseños muy concretos y aplicaciones en las que pueda tener interés, siempre se usarán magnesias sinterizadas en mayor o menor grado.
- En este sentido, la evolución de las propiedades mecánicas (E y σ_f) en función de la temperatura, para la mezcla de CAC y MgO sinterizada, es similar a la de un CAC comercial, dando valores sensiblemente superiores en todo el rango de temperaturas medido. Siendo estas diferencias muy acusadas a partir de 1200°C por la formación de la espinela ($MgAl_2O_4$) “in situ” en la formulación con MgO. Pasando de $\sim 30 \pm 6$ MPa en un CAC normal a 200 ± 17 MPa en la mezcla con MgO.

- Por lo expuesto, la adición de MgO a un CAC no tiene por qué afectar al correcto proceso de hidratación y deshidratación de un CAC. Pudiendo jugar un efecto favorable por la formación de espinela a alta temperatura.

REFERENCIAS

- [1] P. Pena, A. H. De Aza, "Cementos de aluminatos cálcicos. Constitución, características y aplicaciones", *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, (1999).
- [2] A. V. Briebach, "A Review of Refractory Hydraulic Cements", *Trans. brit. Ceram. Soc.* 71, p.p. 153-157, (1972).
- [3] E. F. Osborn, A. Muan, "System CaO - Al₂O₃ - SiO₂, composite. Revised and redrawn "Phase Equilibrium Diagrams of Oxide Systems". Plate 1, published by the", *American Ceramic Society and the Edward Orton, Jr., Ceramic Foundation*. Private Communication, p.p., (1960).
- [4] C. M. George, "VII th. Intl. Symposium Chemistry of Cement", (Paris, (1980).
- [5] C. M. George, "The Hydration Kinetics of Refractory Aluminous Cements and their Influence on Concretes Properties", *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 79, p.p. 82-90, (1980).
- [6] K. M. Parker, J. H. Sharp, "Refractory Calcium Aluminate Cements", *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 81, [2], p.p. 35-42, (1982).
- [7] E. F. Osborn, A. Muan, "Phase Diagram for Ceramists", (1964).
- [8] J. Schairer "The American Ceramic Society, figuras 866-875", (1900).
- [9] F. M. Lea, C. H. Desch, "The Chemistry of Cement and Concrete, 2nd edition. Editor: Edward Arnold. London, (1956).
- [10] G. Mc Zura, L. D. Hart, R. P. Heilich, R. P. Kopanda, "Refractory cements. Ceramics Proceedings, 1-2, pp. 46", Westerville, Ohio, (1983).
- [11] R. Martinez, Tesis Doctoral: "*Tesis Doctoral*", Universidad Complutense, Madrid, (1983).
- [12] J. M. Rivas Mercury, A. H. De Aza, X. Turrillas, P. Pena, "Hidratación de los cementos de aluminatos de calcio (Parte I)", *Bol. Soc. Esp. Cer. V.* 42, [5], p.p. 269-276, (2003).
- [13] J. M. Rivas Mercury, P. Pena, X. Turrillas, A. H. De Aza, "Hidratación de los cementos de aluminatos de calcio: Parte II, efecto de las adiciones de sílice y alúmina", *Bol. Soc. Esp. Cer. V.* 42, [6], p.p. 361-368, (2003).
- [14] J. E. Kopanda, G. Mac Zura "Production Processes, Properties and Applications for Calcium Aluminate Cements", Vol., (L. D. Hart), The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, (1990).
- [15] "Ficha JCPDS: 33 - 0018. Gibbsite, syn. Dana's System of Mineralogy, 7th edition", p.p., (1944).

- [16] C. M. George, "Aspect of Calcium Aluminate Cement Hydration. Presented at the Refractories Symposium American Ceramic Society", (1994).
- [17] J. M. Rivas Mercury, Tesis Doctoral: "*Tesis Doctoral: Influencia de adiciones de microsilíce en la físico - química de cementos refractarios*", Universidad Autónoma, Madrid, (2004).
- [18] M. T. Mel'Nik, N. N. Shapovalora and N. P. Lynda, *Zh. Prikl. Khim. (Leningrad)*. 45, p.p. pp. 1257, (1972).
- [19] S. Chatterji, and A. J. Majumdar, *Indian Concr. J.* 40, p.p. pp. 51, (1966).
- [20] I. Kohatsu, G. W. Brindley, "Solid State Reactions Between CaO and α -Al₂O₃", *Zeit. für Phys. Chem.* 60, p.p. 79, (1968).
- [21] S. Srikanth, V. S. Srinivasan, K. T. Jacob, M. Allibert, "Alloy-Oxide Equilibria in the System Ca-Al-O at 1373 K", *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.* 27, p.p. 131 - 139, (1991).
- [22] A. H. De Aza, P. Pena, S. De Aza, "The system Al₂O₃-MgO-CaO. Part I. Primary phase field of spinel in the subsystem MgAl₂O₄-CaAl₄O₇-CaO-MgO", *Journal Am. Ceram Soc.* 8, [82], p.p. 2193-2203, (1999).
- [23] A. H. De Aza, P. Pena, J. E. Iglesias, S. De Aza, "The system Al₂O₃-MgO-CaO. Part II. Relationship in the subsystem Al₂O₃-MgAl₂O₄-CaAl₄O₇", *Journal Am. Ceram. Soc.* 4, [83], p.p. 919-927, (2000).
- [24] In-Ho Jung, S. A. Deckerov, A. D. Pelton, "Critical Thermodynamic Evaluation and Optimization of the MgO-Al₂O₃, CaO-MgO-Al₂O₃ and MgO-Al₂O₃-SiO₂ Systems", *Journal of Phase Equilibria and Diffusion.* 25, p.p. 329-345, (2004).
- [25] [Http://Www.Almatis.Com/Download/Data-Sheets/Gp-Rcp_005_Calcium-Aluminate-Cements_1207.Pdf](http://Www.Almatis.Com/Download/Data-Sheets/Gp-Rcp_005_Calcium-Aluminate-Cements_1207.Pdf)
- [26] Almatis, "Calcium Aluminate Cements", p.p. 6.
- [27] ASTM C 860-91, "Standard practices for determining and measuring consistency of refractory concretes", p.p. 251-256, (1991).
- [28] ISO 679:1989, Methods of testing cements -- Determination of strength, *ISO (International Organization for Standardization)* <http://www.iso.org/iso/home.htm>
- [29] "NORMA UNE-EN 196-1: 2005. METODOS DE ENSAYO DE CEMENTOS. Asociación española de normalización y certificación AENOR. <http://www.aenor.es/>
- [30] C. Alt, L. Wong, C. Parr, "Measuring Castable Rheology by Exothermic Profile", *7th Biennial Worldwide Congress UNITECR '01. Ed by Alafar.* 3, p.p. 1517-1524, (2001).
- [31] [Http://Www.Almatis.Com/Download/Data-Sheets/Gp-Rcp_006_Cement_Test_Methods_1207.Pdf](http://Www.Almatis.Com/Download/Data-Sheets/Gp-Rcp_006_Cement_Test_Methods_1207.Pdf)

- [32] A. H. De Aza, Tesis Doctoral: "*Tesis Doctoral: Diseño y desarrollo de Materiales de Alta Alúmina con Matrices de Espinela y Hexaluminato Cálcico*", Universidad Autónoma, Madrid, (1998).
- [33] S. Zhang, S. Hashimoto, W. E. Lee, "Effect of calcium aluminate in water on hydration of aluminium powder", *British Ceramic Transactions*. 103, [4], p.p. 190-192, (2004).
- [34] J. D. Cox, J. H. Sharp, "The early hydration of refractory Calcium Aluminate Cement in presence of sodium carbonate", *Proc. Int. Conf. on Calcium Aluminate Cements, Edinburgh, UK, July 2001*. p.p. 249-266, (2001).
- [35] K. Ghanbari Ahari, J. H. Sharp and W. E. Lee, "Hydration of Refractory Oxides in Castable Bond Systems - I: Alumina, Magnesia and Alumina - Magnesia Mixtures", *J. Europ. Ceram. Soc.* [22], pp: 495-503, (2002).
- [36] G. Ye, T. Troczynski, "Effect of magnesia on strength of hydratable alumina-bonded castable refractories", *Journal of Materials Science*. 40, p.p. 3921-3926, (2005).
- [37] G. Ye, T. Troczynski, "Hydration of hydratable alumina in the presence of various forms of MgO", *Ceramics International*. 32, p.p. 257-262, (2006).
- [38] NORMA UNE-EN 196-3: 2005 - Métodos de ensayo de cementos. Parte 3: Determinación del tiempo de fraguado y de la estabilidad de volumen. <http://www.aenor.es/>
- [39] M. Moset, "Prácticas de residencia de la ETSIM. Madrid en el ICV-CSIC", (1997)
- [40] J. Cajda, Mcgee, "Elastic properties of calcium aluminate-cement-based concrete", *Bull. Am. Ceram. Soc.* 76, [4], p.p. 81-85, (1997).
- [41] Norma Española UNE- EN 843 - 1. Cerámicas Técnicas Avanzadas. Cerámicas Monolíticas. Propiedades mecánicas a temperatura ambiente." *AENOR*. p.p., (1996).
- [42] A. H. De Aza, P. Pena, M. A. Rodriguez, R. Torrecillas, S. De Aza, "New spinel-containing refractory cements", *J. Europ. Ceram. Soc.* [23], p.p. 737- 744, (2003).

CAPÍTULO IX

DISEÑO DE LA MATRIZ DE UN HORMIGÓN BÁSICO DE MAGNESIA-ESPINELA

El propósito de este capítulo es la formulación y el estudio de matrices de hormigones refractarios, dentro del sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MgO}$, con formación “in situ” de espínela. Para ello se ha utilizado una magnesia calcinada a muerte, una alúmina reactiva (también calcinada previamente) y dos cementos de aluminatos cálcicos: CA14M y CA25R que poseen un 70 y un 80% de Al_2O_3 respectivamente. Todas estas materias primas se han recogido en el Capítulo IV.

Con esta matriz, además de realizar la hidratación y deshidratación necesarias, se han estudiado los procesos a alta temperatura, donde se da la formación de espínela, por reacción en estado sólido, a partir de las materias primas: magnesia y cementos de aluminatos cálcicos (CA14M (70% Al_2O_3)) y CA25 (80% Al_2O_3)).

IX. 1. INTRODUCCIÓN

Para poder preparar la matriz del hormigón refractario con los dos tipos de cementos de aluminatos cálcicos, se debe, en primer lugar, formular teóricamente esas matrices.

Para ello, partimos de la base de que un hormigón de este tipo (formado por magnesia y cementos de aluminatos cálcicos) consta, aproximadamente, de un ~74% de magnesia, un ~20% de espínela y un ~6% de cemento de aluminatos cálcicos, en peso.

Además este tipo de hormigones poseen distintas fracciones granulométricas que van desde 3 a 5mm, 1 a 3mm, 0,5 a 1mm y por último la fracción más fina menor de 0,5 mm.

Si consideramos la matriz de ese futuro hormigón (fracción de menos de 0,5 mm) como un 40% en peso de la composición total del mismo, estará constituida, teniendo en cuenta que toda la espínela y todo el cemento van a formar parte de ella (la magnesia también constituye parte de los denominados “gruesos”) por (véase la figura 9. 1):

- 6% de cemento (CAC)
- 20% de espínela (MgAl_2O_4)
- 14% de magnesia (MgO)

Y, si se recalcula este 40% de la matriz al 100%, ya que se va a trabajar con las matrices, se obtiene:

- 15% de cemento (CAC)
- 50% de espinela ($MgAl_2O_4$)
- 35% de magnesia (MgO)

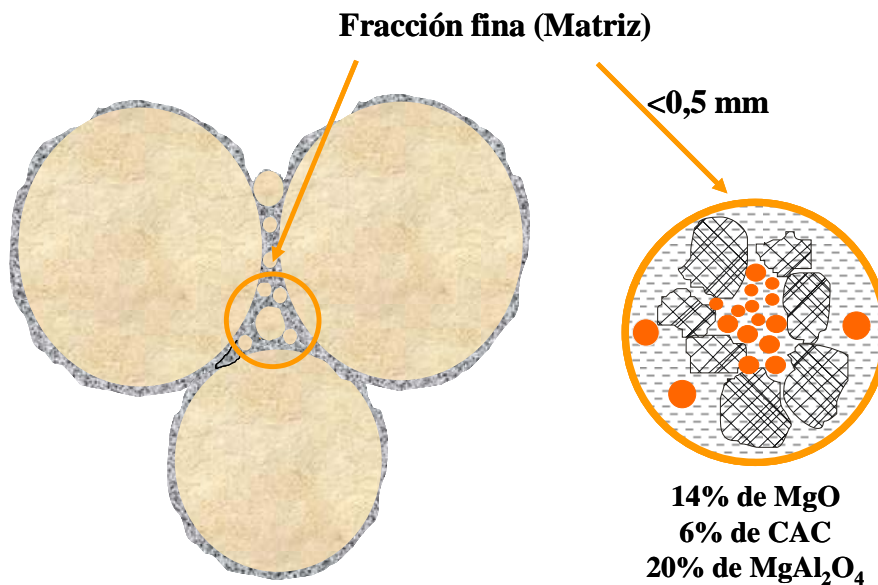


Figura 9. 1.- Representación esquemática de un hormigón, a la izquierda, formado por la matriz o finos (fracción más pequeña) y por gruesos. A la derecha se muestra un detalle de la matriz formada, en el caso que nos acontece, por magnesia, cemento de aluminatos cálcicos y espinela.

IX. 1. 1. SELECCIÓN DE LAS COMPOSICIONES EN EL SISTEMA $Al_2O_3 - MgO - CaO$

Se va a trabajar con dos tipos de cementos de aluminatos cálcicos que se diferencian únicamente en el porcentaje de alúmina que poseen: un cemento del 71,7% de alúmina, CA14M (ALMATIS), que se ha utilizado ya en los Capítulos VII y VIII de la hidratación, y cuya caracterización se vio en el Capítulo IV de Materias Primas (véase la tabla III. 5 y la figura 3. 19), y un cemento del 79,9% de alúmina, CA25R (ALMATIS), véase también la figura 3. 20.

IX. 1. 1. A) MATRIZ 70: MATRIZ COMPUESTA POR CA14M, Al_2O_3 y MgO

Como se ha visto anteriormente, en la matriz del hormigón se tendrá un 15% de cemento de aluminatos cálcicos, un 50% de espinela y un 35% de magnesia. Por lo que, en ese 15% de cemento habrá, si el mismo posee un 70% de alúmina, un 10,5% de Al_2O_3 y un 4,5% de CaO. Por lo que la composición en óxidos de la Matriz con CA14M es:

- 4,5% de CaO (en el 15% de cemento).
- 46,33% de Al_2O_3 (35,83% de Al_2O_3 , en el 50% de $MgAl_2O_4$ y 10,5% en el 15% de cemento).
- 49,17% de MgO (14,17% de MgO que se encuentra en el 50% de $MgAl_2O_4$ y 35% que se encuentra como MgO en el total de la matriz).

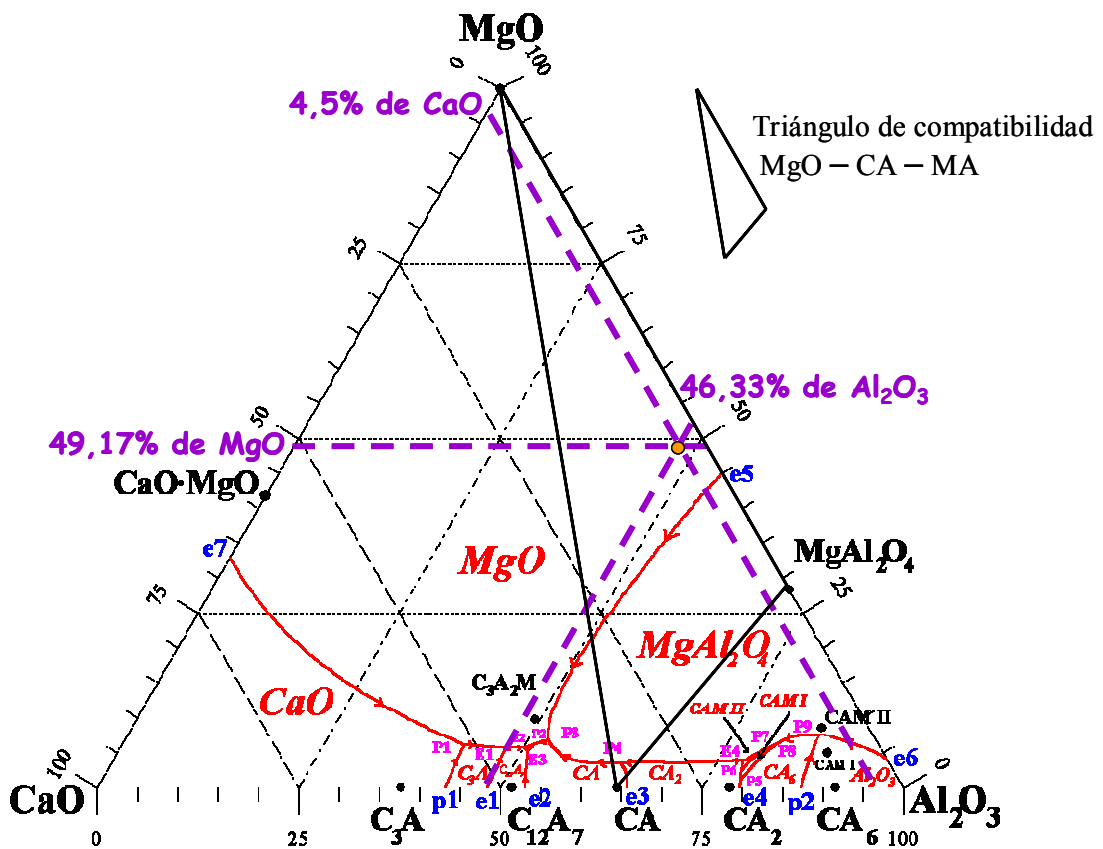


Figura 9. 2. - Representación de la composición de la matriz 70, en óxidos, en el diagrama ternario $Al_2O_3 - CaO - MgO$, dentro del triángulo de compatibilidad $MgO - CaAl_2O_4 - MgAl_2O_4$, marcado con líneas negras.

Esta composición está situada, dentro del sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MgO}$, en el triángulo de compatibilidad $\text{MgO} - \text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$, por lo que se puede calcular, mediante la regla de la palanca, la composición expresada en las fases compatibles dentro del sistema y se obtiene:

- 12,68% de CaAl_2O_4
- 53,23% de MgAl_2O_4
- 34,09% de MgO

Dicha composición no se puede formular directamente con una mezcla de cemento y magnesia (ya sea el cemento del 71,7% o incluso del 79,9% en alúmina). Se tiene que calcular con una mezcla de cemento, MgO y alúmina y variará en función de la cantidad de alúmina que posea el cemento.

En la figura 9. 3 se muestra la línea de unión del cemento del 70% de alúmina con MgO y la línea que parte de la composición de 100% Al_2O_3 y pasando por la composición de la matriz corta a la línea de unión cemento del 70% MgO .

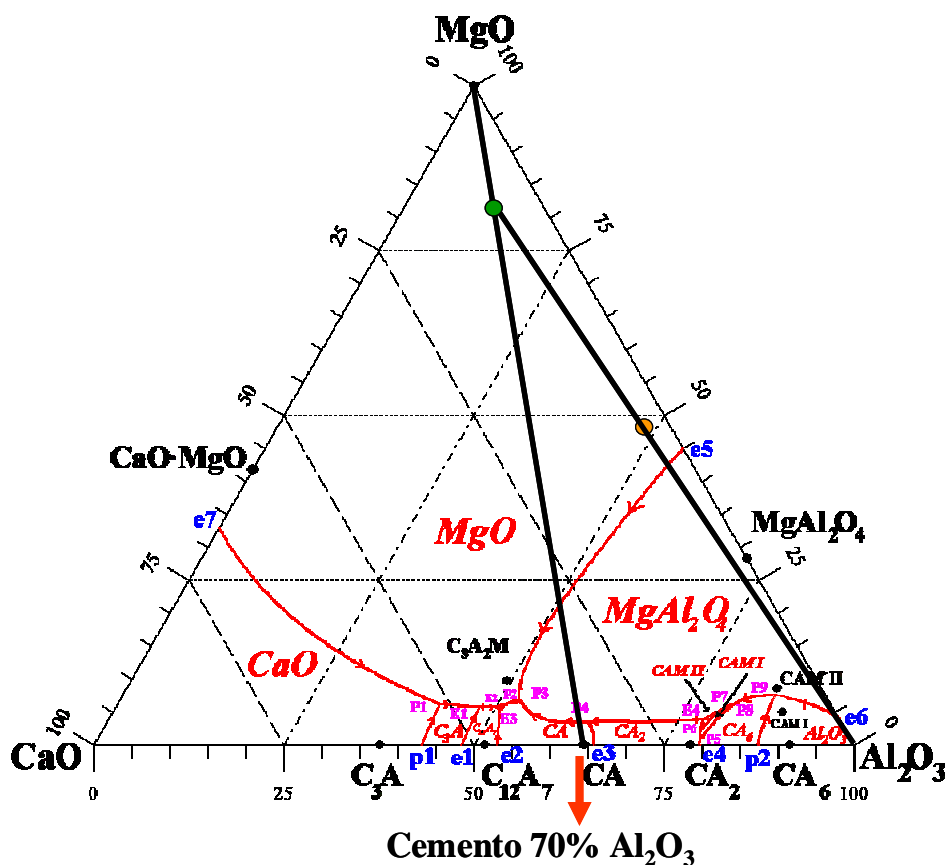


Figura 9. 3.- Diagrama ternario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MgO}$, donde se han representado las líneas de unión del cemento del 70% con la MgO y la línea del 100% de alúmina con la composición de la matriz. Ambas líneas cortan en el punto marcado de color verde.

Así pues, el porcentaje de Al_2O_3 necesario para situar la composición en la localización de la matriz, calculada por “la regla de la palanca” es de un 34,2%. El resto será la mezcla de MgO y cemento, o sea, un 65,8%. Y las cantidades de cada uno se calculan a partir de la línea de unión MgO – cemento 71,7% Al_2O_3 , en el punto de corte con la línea del 100% de Al_2O_3 , y que pasa por la composición de la matriz. La composición final de la formulación para la matriz que contiene el cemento CA14M es:

- 34,2% de Al_2O_3
- 17,1% de CA14M
- 48,7% de MgO

IX. 1. 1. B) MATRIZ 80: MATRIZ COMPUESTA POR CA25R, Al_2O_3 y MgO

El procedimiento seguido para realizar los cálculos para la matriz con el CA25R es análogo. La diferencia está en la posición de la línea del cemento del 79,9% en Al_2O_3 (véase figura 9. 4).

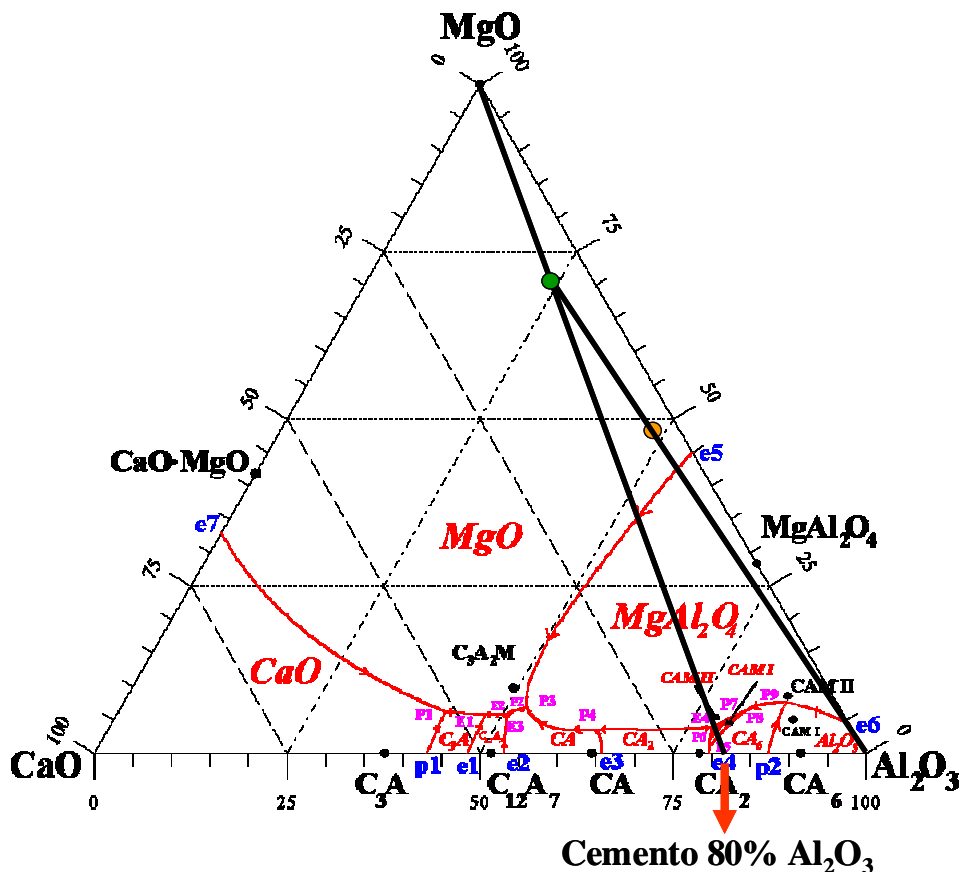


Figura 9. 4.- Diagrama ternario Al_2O_3 – CaO –MgO, donde se han representado las líneas de unión del cemento del 80% con la MgO y la línea del 100% de alúmina con lo composición de la matriz. Ambas líneas cortan en el punto marcado de color verde.

La composición final de la formulación para la matriz que contiene el cemento CA25R es:

- 25,7% de Al_2O_3
- 25,6% de CA25R
- 48,7% de MgO

IX. 1. 1. C) CÁLCULO DEL PORCENTAJE DE LÍQUIDO DE LA MATRIZ EN AMBOS CASOS, A 1696°C, CONSIDERANDO EQUILIBRIO:

Se quiere calcular, antes del inicio del estudio de las matrices, la cantidad de fase líquida que se formará a alta temperatura porque, aunque esta formación en ciertos casos es beneficiosa para las reacciones de formación de especies, en este caso, esa cantidad de líquido debe ser mínima.

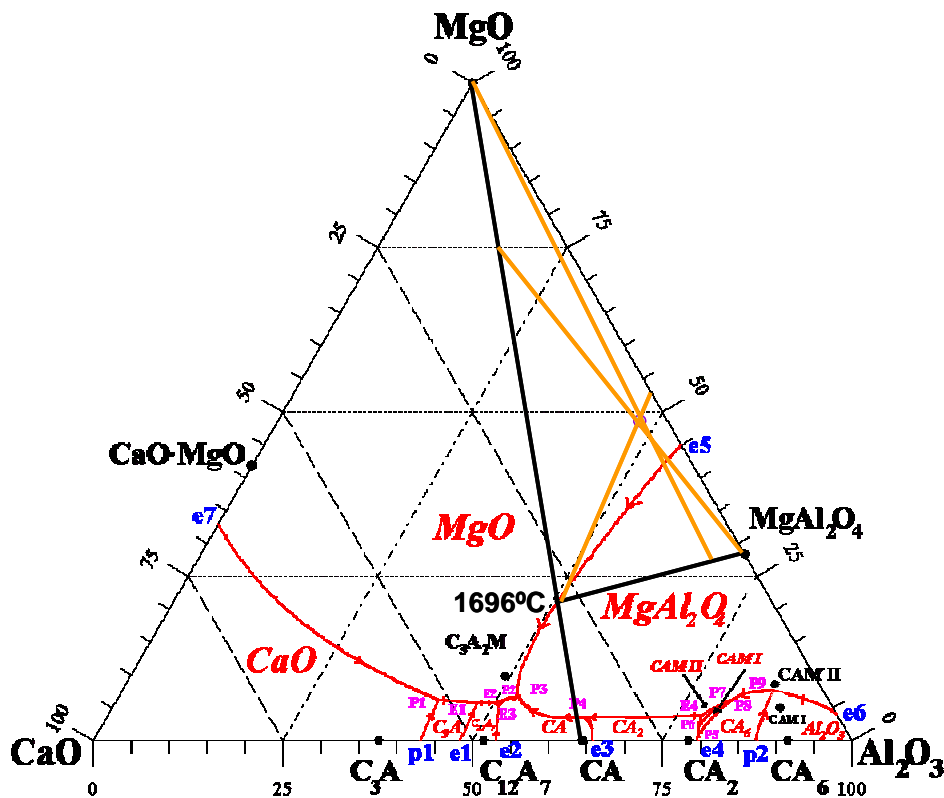


Figura 9. 5.- Diagrama ternario $Al_2O_3 - CaO - MgO$ donde se ha marcado la temperatura de 1696°C. Temperatura, que al unir la con el extremo del ternario, del 100% de MgO, y con la espinela, delimita el triángulo, que mediante cálculos por la regla de la palanca, nos da la composición de la matriz a esa temperatura.

En la figura 9. 5 se han indicado la composición de la matriz y el triángulo de conexión a la temperatura de 1696°C. Sobre esas líneas se han realizado los cálculos para las distintas fases, en % en peso, en la matriz y en el hormigón final, obteniéndose:

- 29,7% de magnesia
- 54,1% de espinela
- 16,2% de fase líquida

Estas cantidades corresponden a la matriz que, recordemos, es el ~40% del total del hormigón, por lo que la cantidad de líquido existente en el hormigón es de ~6,5%, cantidad bastante pequeña que no interferirá en el material de manera negativa.

Por lo tanto, los criterios seguidos para localizar la composición de la matriz con un cemento del 70% de Al_2O_3 han sido:

- ✓ Que se pueda formar la espinela (MgAl_2O_4) in situ.
- ✓ Minimizar la formación de fase líquida a elevada temperatura.
- ✓ En el diagrama ternario, se ha formulado la composición dentro del triángulo de compatibilidad $\text{MgO} - \text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$, ya que estas son las fases que se pretende tener en la matriz del hormigón dependiendo de la temperatura a la que se encuentre.

Además, esta última parte del trabajo, sobre el diagrama ternario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MgO}$, se ha apoyado en el conocimiento adquirido tras el estudio de las dos secciones isopletales (Capítulo VI), que nos dieron los dos puntos de temperatura sobre la línea eutéctica (marcada en azul en la figura 9. 6): 1696°C y 1800°C, que han servido para definir dicha línea hasta la temperatura de ~1995°C ($=e_5$). Estas dos secciones isopletales: $\text{MgO} - \text{CaAl}_2\text{O}_4$ y $\text{MgO} - \text{CaAl}_4\text{O}_7$ dividen el triángulo de compatibilidad $\text{MgO} - \text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$ de manera que, la inclusión de nuestra composición en cada uno de ellos, nos da una temperatura de desaparición de la espinela. Así, si formulamos en el primer triángulo, el que tiene en su vértice la magnesia y en la base las temperaturas de 1696°C y 1800°C, la desaparición de la espinela se daría a los 1800°C como máximo. Por ello, hemos formulado en el otro triángulo, que tiene por vértice la magnesia y en la base las temperaturas de 1800°C y 1995°C, para asegurarnos de que la espinela desaparece a temperaturas superiores a las requeridas en servicio (entre 1800° y 1995°C).

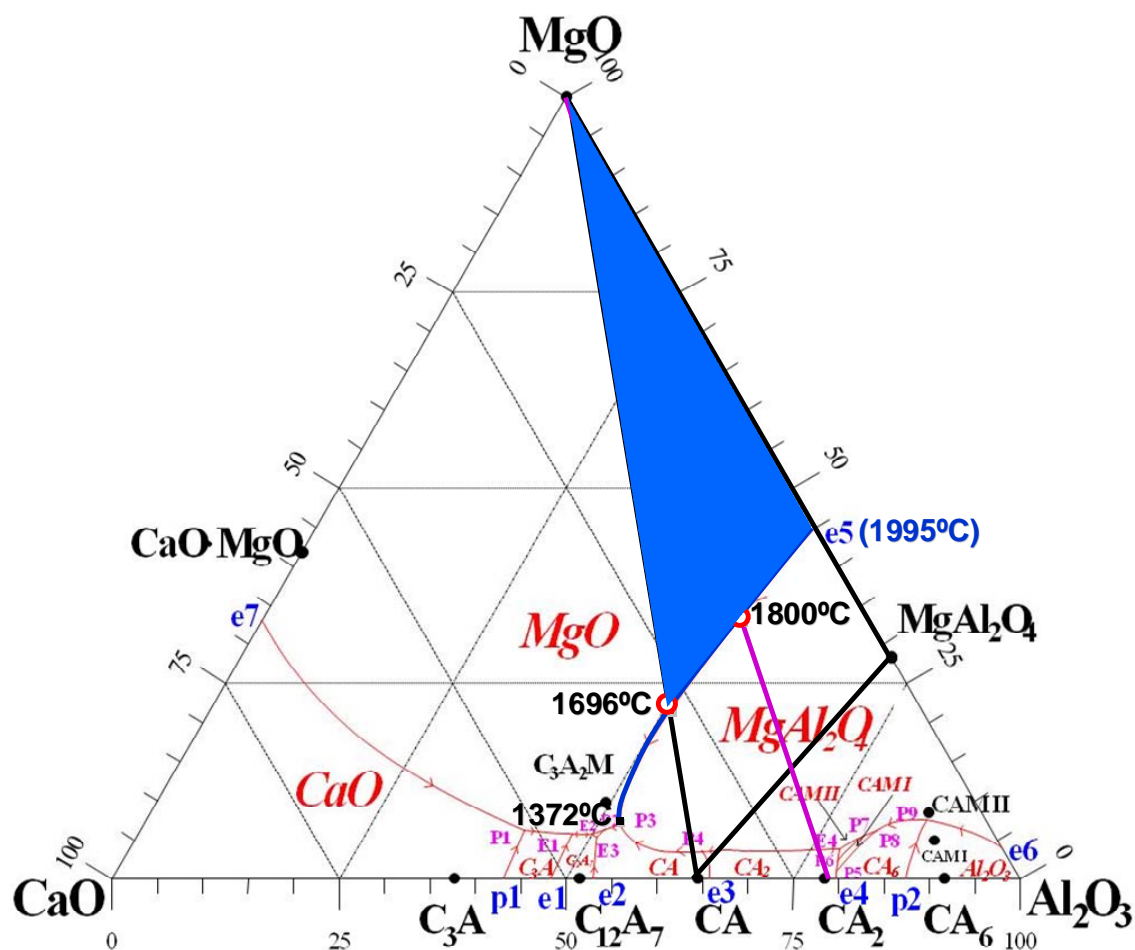


Figura 9. 6. - Diagrama ternario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MgO}$ donde los campos primarios de cristalización de MgO , CaAl_2O_4 y MgAl_2O_4 se resaltan en color (azul claro, rosa y amarillo) así como el triángulo de compatibilidad entre las mismas fases se ha marcado en negro. Además se han marcado las dos secciones isopletales $\text{MgO} - \text{CaAl}_2\text{O}_4$ y $\text{MgO} - \text{CaAl}_4\text{O}_7$, con sus temperaturas eutécticas: 1696°C y 1800°C , que delimitan los dos subtriángulos mencionados en el texto.

IX. 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

IX. 2. 1. MATERIAS PRIMAS

Para el estudio de la matriz del hormigón refractario, se han utilizado las siguientes materias primas: Magnesia calcinada a muerte (de la empresa israelí Dead Sea Periclase Ltd), alúmina calcinada (CT-3000-SG, de Alcoa), cementos de aluminatos cálcicos del 71,7% de alúmina, CA14M, y del 79,9% de alúmina, CA25R, de Almatís. Las características más relevantes de estas materias se recogen en la tabla IX.1.

Tabla IX. 1.- Recapitulación de la caracterización de las materias primas que conforman las dos matrices.

	MgO	Al ₂ O ₃	CA14M	CA25R
d ₅₀ (μm)	11,3	0,7	11,6	4,60
ρ (g/cm ³)	3,4	3,9	2,97	3,25
S _e (m ² /g)	1,16	8	1,55	6,2

El cemento CA14M consiste en una mezcla de CaAl₂O₄ (49,9%), CaAl₄O₇ (42,7%) y Al₂O₃ (7,4%), tal y como se puede ver en el difractograma de Rayos X del polvo (véase figura 9. 7) que concuerda con las fichas patrones de referencia: CaAl₂O₄ (70-0134), CaAl₄O₇ (76-0706) y Al₂O₃ (75-0783).

El cemento CA25R consiste en una mezcla de CaAl₂O₄ (41,6%), CaAl₄O₇ (7,8%), Al₂O₃ (45,9%) y Ca₁₂Al₁₄O₃₃ (4,7%), como se observa en el difractograma de la figura 9. 8 que concuerda con las fichas patrones de referencia: CaAl₂O₄ (70-0134), CaAl₄O₇ (76-0706), Al₂O₃ (74-1081) y Ca₁₂Al₁₄O₃₃ (09-0413).

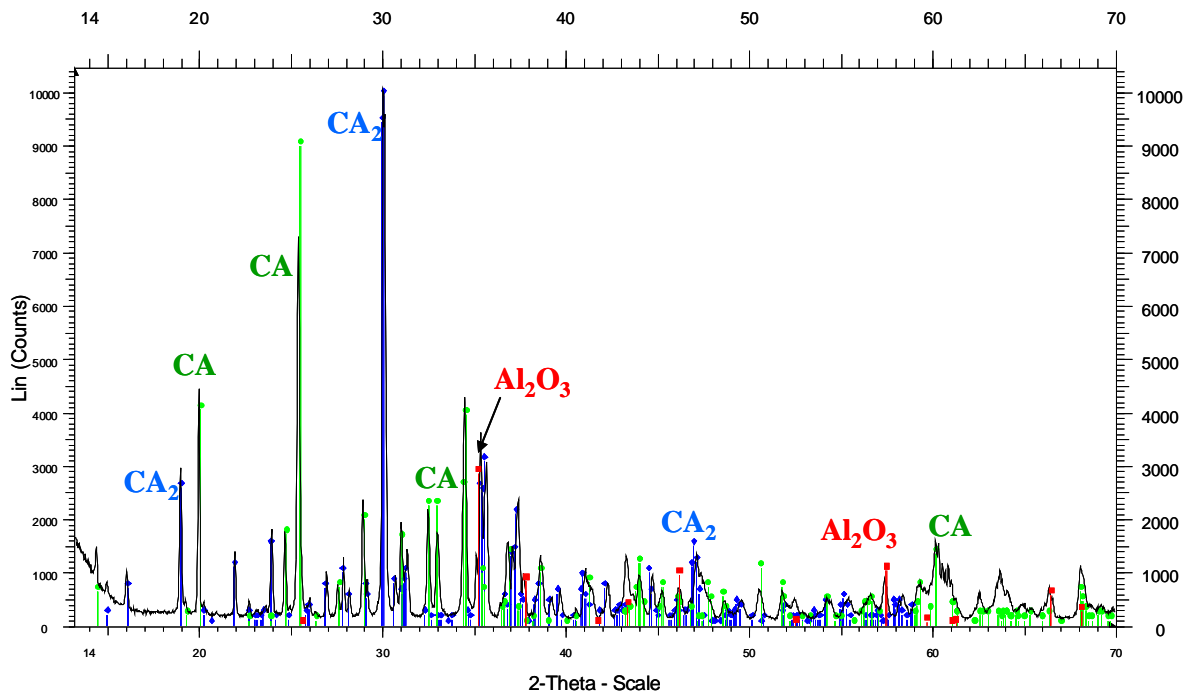


Figura 9. 7.- Difractograma de rayos X del cemento CA14M empleando.

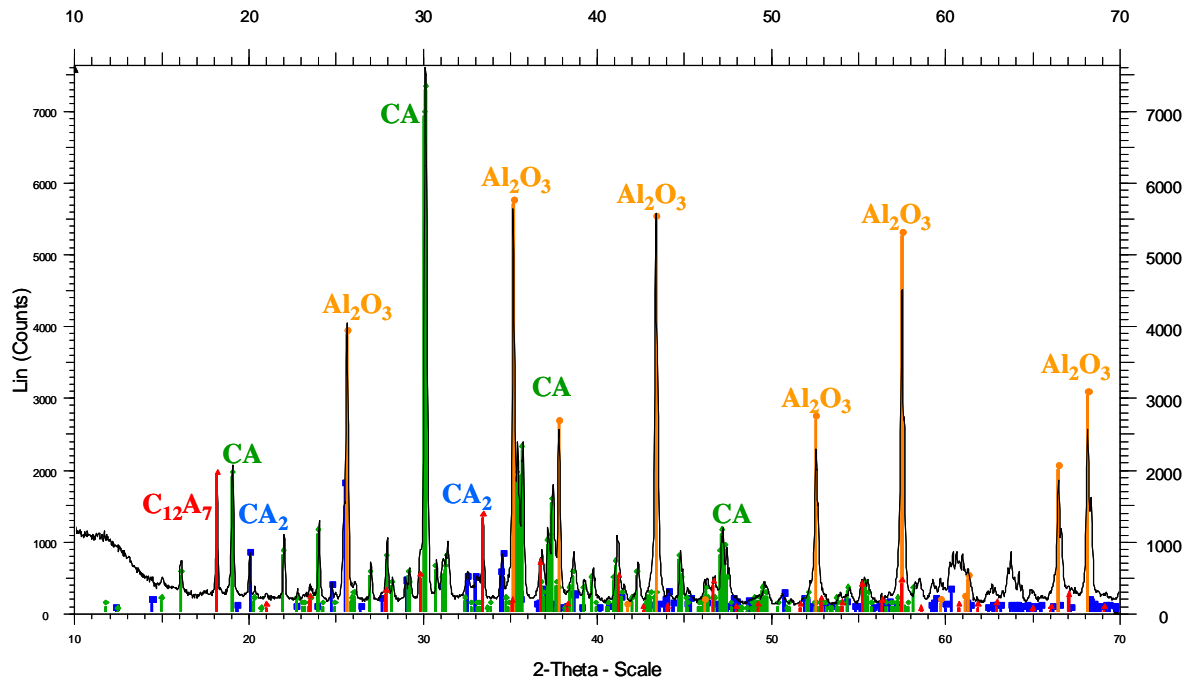


Figura 9. 8.- Difractograma de rayos X del cemento CA25R empleando.

La composición de las matrices se diferencia en el cemento, y este a su vez por el contenido de alúmina que poseen, por lo que se denominarán, de ahora en adelante: **MATRIZ 70** a la matriz que contiene el cemento CA14M (~72% de Al_2O_3) y **MATRIZ 80** a la matriz que contiene el cemento CA25R (~80% de Al_2O_3).

Se han preparado dos kilos de la Mezcla 70, compuesto por: 648 g. de Al_2O_3 (34,2%), 343 g. de CA14M (17,1%) y 974 g. de MgO_C (48,7%). De la misma manera, se han preparado dos kilos de la Mezcla 80 añadiendo: 513,2 g. de Al_2O_3 (25,7%), 512,2 g. de CA25R (25,6%) y 974,6 g. de MgO_C (48,7%). Ambas mezclas se han homogenizado, en seco, durante 6 horas en una túrbula y se han dejado bien tapadas en los botes, de doble cierre, para evitar posibles hidrataciones.

IX. 2. 2. ENSAYOS Y TÉCNICAS EMPLEADAS

El estudio de las matrices se ha dividido en dos partes:

- ✓ En primer lugar, se ha realizado el estudio del comportamiento de la matriz frente a los procesos de hidratación y deshidratación. Se ha aplicado el mismo procedimiento empleado hasta el momento respecto de la hidratación y deshidratación de las mezclas,

y asegurar que no habrá problemas con el agua adicionada, necesaria para la formación del hormigón. Porque, recordemos que, la cantidad de agua añadida es clave a la hora de calentar el hormigón en servicio, ya que debe eliminarse en forma de vapor lo antes posible para evitar futuros desconchamientos o abombamientos del material.

✓ La segunda parte del estudio se ha basado en el estudio de los procesos de reacción y sinterización a elevadas temperaturas para conocer las fases formadas, sus microestructuras y su comportamiento.

Los resultados del estudio de estas dos matrices se exponen por separado, comenzando por la matriz con el 71,7% de Al_2O_3 (MATRIZ 70).

IX. 2. 2. A) ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LA MATRIZ FRENTE A LOS PROCESOS DE HIDRATACIÓN Y DESHIDRATACIÓN

Al igual que se hizo en el Capítulo VII y VIII de hidratación y deshidratación de las magnesias, cementos y las mezclas de estos, se ha medido el pico exotérmico de reacción ó calor de reacción desprendido durante la reacción de hidratación de ambas matrices.

Para ello, se han realizado diferentes pruebas, consistentes en ir adicionando agua y mezclando hasta obtener la pasta de consistencia normal^[1], teniendo como referencia las cantidades de agua necesarias en las mezclas de cemento y magnesia ($a/s = 0,3$). Se han obtenido relaciones, para ambas matrices, de: $a/s = 0,2$.

Una vez determinada la temperatura y el tiempo del pico exotérmico de las dos matrices, se ha caracterizado la pasta fraguada tras 24 horas, mediante DRX, ATD-TG y se han realizado estudios de sinterización reactiva (dilatometría), para el estudio de los procesos de hidratación y posterior deshidratación..

Además, se ha hecho uso del microscopio de calefacción para asegurar, antes de realizar los tratamientos térmicos a elevadas temperaturas, el buen comportamiento del material frente al aumento de la temperatura.

IX. 2. 2. B) ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE REACCIÓN Y SINTERIZACIÓN A ELEVADAS TEMPERATURAS

Se han realizado, como se ha mencionado anteriormente, tratamientos térmicos, con velocidades de calentamiento de 5°C/minuto, y tiempos de estancia de 12 minutos y 11 horas, a las temperaturas de:

- 400°C /12 minutos
- 800°C /12 minutos
- 1000°C /12 minutos
- 1200°C /12 minutos
- 1400°C /12 minutos
- 1500°C /11 horas
- 1600°C /11 horas
- 1650°C /11 horas
- 1700°C /11 horas

Una vez transcurrido este tiempo, se ha realizado un enfriamiento brusco o “quenching” sobre las muestras para mantener el equilibrio a cada una de las temperaturas mencionadas. Estas muestras han sido embutidas y pulidas hasta 1 μm y se les ha realizado un ataque durante 2,25 minutos con ácido fluorhídrico al 10%, para destacar el borde de grano, en cada una de ellas. Posteriormente, las muestras han sido observadas con el microscopio óptico de luz reflejada (MOLR) y el microscopio electrónico de barrido (MEB), para determinar sus microestructuras y mediante microanálisis (EDS) se han determinado las fases presentes a cada temperatura.

Por último, se han realizado estudios cuantitativos mediante la metodología Rietveld, para calcular la cantidad de fase líquida formada en ambas mezclas, tratadas a 1600° y 1700°C.

IX. 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IX. 3. 1. ESTUDIOS DE HIDRATACIÓN Y DESHIDRATACIÓN PARA LA MEZCLA 70

IX. 3. 1. A) Calor exotérmico, DRX y ATD-TG

Se ha registrado el pico exotérmico de la Matriz 70, compuesta por cemento (CA14M, 17,1%), alúmina (Al_2O_3 , 34,2%) y magnesia calcinada (MgO , 48,7%), como puede verse en la figura 9. 9. Este registro se realizó de la misma forma que se hizo con todas las mezclas tratadas en los capítulos VII y VIII. La mezcla con la cantidad de agua necesaria ($a/s = 0,2$), se ha introducido en un bote cerrado herméticamente y este a su vez se ha colocado en el interior de la cámara adiabática, con un termopar introducido dentro, y se ha registrado la variación de la temperatura en función del tiempo durante 24 horas.

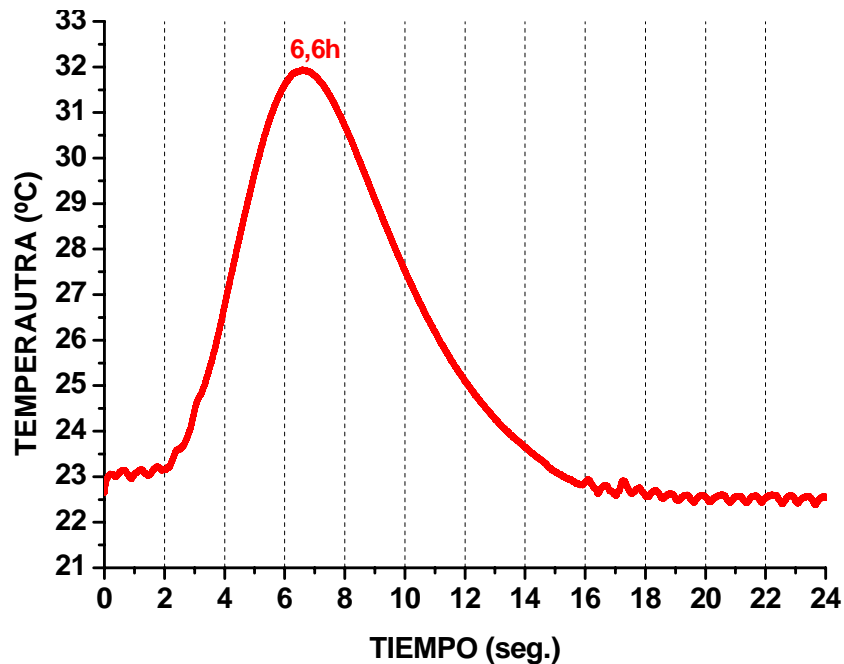


Figura 9. 9.- Se muestra la representación del calor de reacción (6,6 horas) de la Matriz 70. Ese mismo ensayo realizado con el cemento CA14M, según norma, da un pico exotérmico a las 6,6 horas^[2,3].

En la gráfica de la figura 9. 9, se puede observar que no se detecta actividad térmica alguna (hidratación) hasta aproximadamente las 2 horas, detectándose un pico de temperatura que alcanza los 32 °C a las ~6,6 horas. El máximo del pico exotérmico, correspondiente al tiempo necesario para obtener la suficiente resistencia mecánica en

verde para proceder al desencofrado, se sitúa según la norma y la hoja de características de dicho cemento a los 400 minutos del comienzo de la reacción (6,6 horas)^[3]. Si recordamos el valor de este pico, que representa la precipitación masiva de hidratos, para la mezcla de cemento sólo, CA14M (figura 8. 7), con agua o la mezcla de cemento CA14M con magnesia calcinada, MgO_C (figura 8. 27), vemos como a medida que aumenta el número de sitios activos para la germinación de los núcleos que darán lugar a los hidratos, se adelanta en el tiempo esta formación de hidratos, se ve favorecida.

Por lo tanto, podemos decir que la matriz formulada con un cemento del 71,7% en Al₂O₃ tiene un comportamiento frente a la hidratación análogo al que presentan los hormigones aluminosos.

Una vez transcurridas las 24 horas del ensayo del calor de reacción (o pico exotérmico) se ha realizado un RX a la pasta fraguada para ver que fases se han hidratado y como se encuentran. En la figura 9. 10 se observa como la alúmina permanece inalterada, no se ha hidratado, la magnesia se ha hidratado muy levemente (se observan trazas de brucita), y la fase hidratada es el cemento, ya que se observan los hidratos metaestables CAH₁₀ y C₂AH₈. Se observa algo de ruido en el fondo del difractograma debido a la presencia de los hidratos amorfos así como de los geles formados.

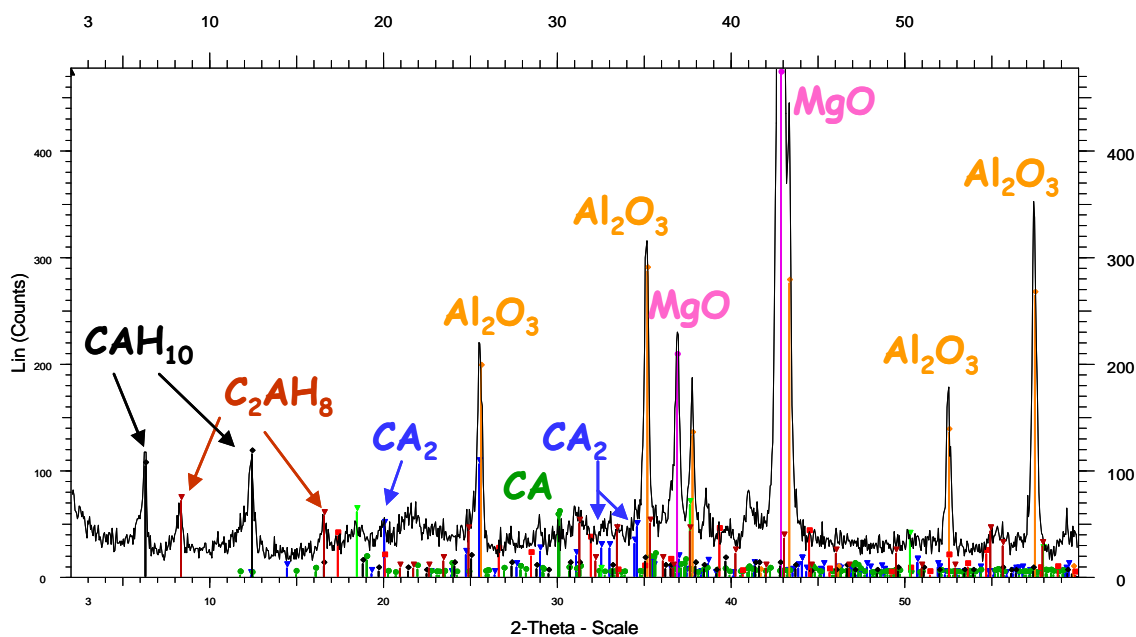


Figura 9. 10. – DRX de la pasta fraguada, de la Matriz 70, tras registrar el pico exotérmico de reacción.

Además del estudio mediante DRX se ha realizado un análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico, para poder asegurarnos de la aparición de los hidratos y las siguientes formaciones de fases.

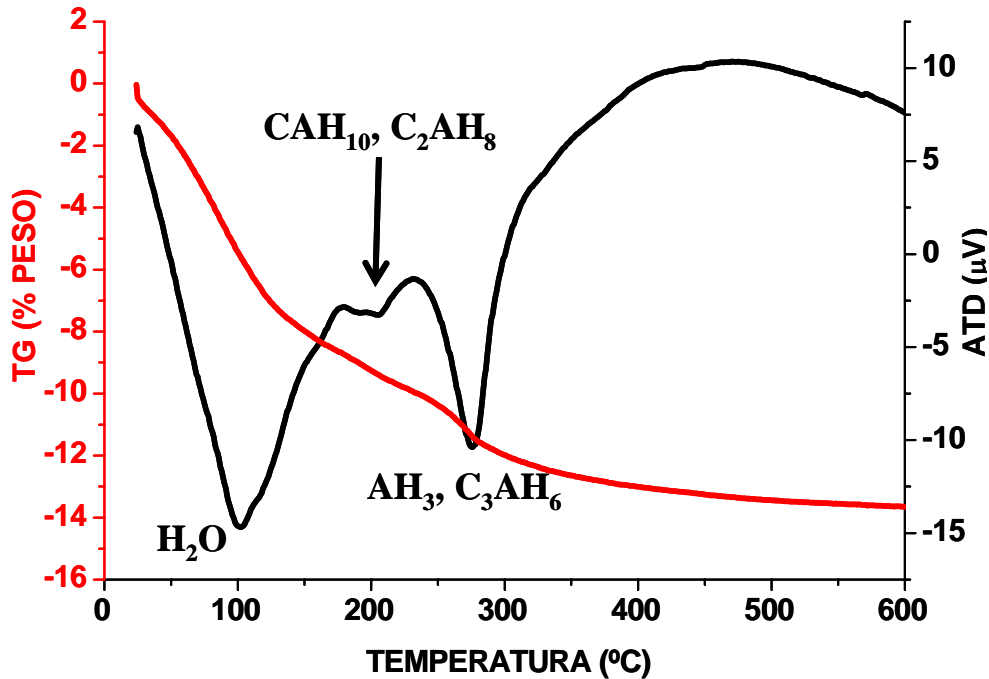


Figura 9. 11. – ATD-TG de la mezcla 70 tras secado a 110°C durante 24 horas, registrado de 0 a 600°C, para el estudio de la deshidratación de la Matriz 70.

En la figura 9. 11 se observa la eliminación del agua libre o adsorbida en torno a los 100°C, a continuación, a los ~200°C, la descomposición de los hidratos metaestables $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (CAH_{10}) y $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (C_2AH_8) que se observan por RX, luego, cerca de los 300°C, la descomposición de los hidratos estables $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (AH_3) y $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C_3AH_6). Todas estas descomposiciones, representadas en el ATD-TG como picos endotérmicos, van asociadas a pérdidas de peso, registradas con el TG, que finalizan sobre los 600°C, habiendo perdido un ~14% del peso inicial. Recordemos que esta pérdida de peso debe finalizar lo antes posible, ya que no es interesante que el material continúe perdiendo peso a medida que aumentamos la temperatura. Esta temperatura marcará el ciclo de cocción del hormigón.

IX. 3. 2. ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE REACCIÓN Y SINTERIZACIÓN A TEMPERATURAS SELECCIONADAS

IX. 3. 2. A) ATD-TG

Una vez realizado la difracción por rayos X y el ATD-TG, la pasta fraguada sacada del calorímetro, se ha secado durante 24 horas a 110°C, en una estufa. Y, de nuevo se realizaron estudios de ATD-TG además de un estudio dilatométrico a 5°C/min hasta 1200°C y estudios de microscopía de calefacción.

En la figura 9. 12 se ha representado el ATD-TG, realizado a la mezcla 70, pero en este caso, hasta la temperatura de 1200°C, para poder observar fenómenos de formación o aparición de fases. En el se han destacado en color tres zonas: la primera zona (señalada en azul claro) hasta la temperatura de 550°C, engloba los picos endotérmicos provocados por la deshidratación del material (que se han explicado en el apartado IX. 3. 1. A). Una segunda zona (amarilla) entre 900 y 950°C, en la que se observa la aparición de un pequeño pico exotérmico debido a la recristalización de los aluminatos cálcicos, y por último, se ha marcado una tercera zona (en color rosa) en la que se adivina una zona exotérmica que puede corresponder, como se verá un poco mas adelante, a la formación de la fase espinela, que es expansiva.

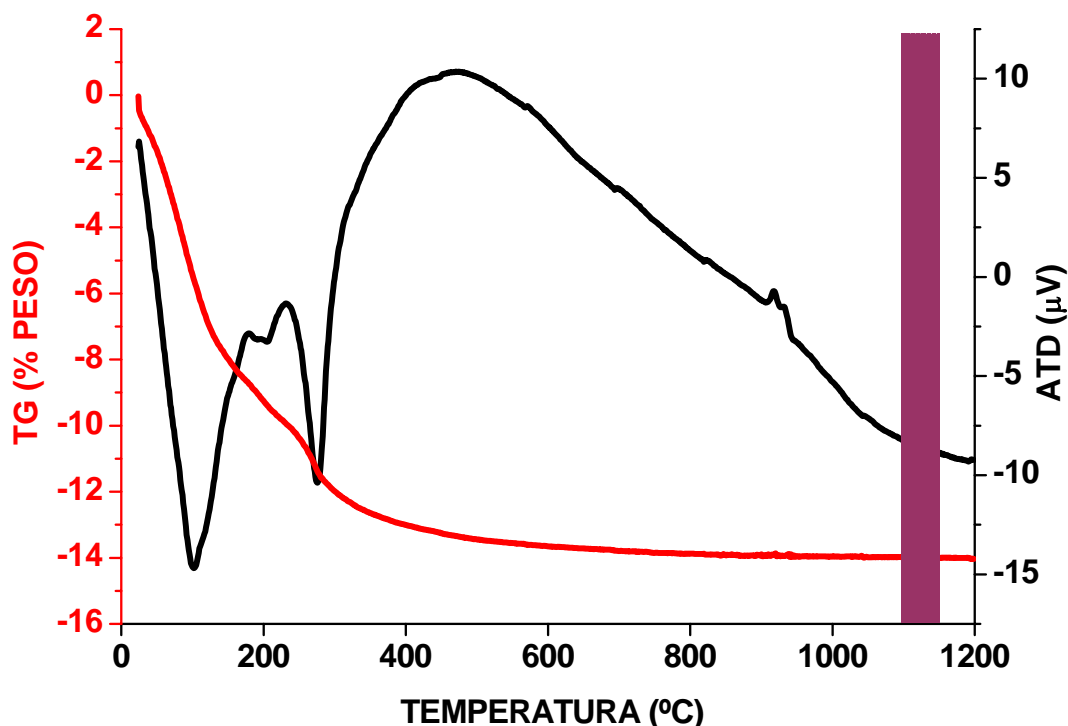


Figura 9. 12. – ATD-TG de la Mezcla 70 tras ser secada a 110°C/24horas.

IX. 3. 2. B) DILATOMETRÍA Y MICROSCOPIA DE CALEFACCIÓN

Además, se realizaron estudios dilatométricos y por microscopía de calefacción para conocer el comportamiento de la matriz 70 frente al aumento de temperatura, sus cambios de volumen así como la posible formación de fase líquida.

En la figura 9. 13 se ha representado la variación del volumen de una probeta de la mezcla de la matriz 70 (en %) frente a la variación de la temperatura (hasta 1550°C). Se han señalado en color, nuevamente, las zonas a destacar. En primer lugar desde ~100° hasta ~350°C, se ha señalado en morado, una zona donde se observa una leve contracción del material debida a la desaparición de los hidratos. A partir de aquí, la probeta se mantiene prácticamente inalterable hasta que, a la temperatura de ~1100°C (donde comienza la zona azul claro) se observa una gran contracción del material que se produce en dos etapas, marcadas con sus diferentes pendientes: una primera menos pronunciada, debida al reagrupamiento de las partículas del material y, en torno a la temperatura que se marca en la figura, ~1325°C, da comienzo una sinterización más acusada, con una pendiente mayor, debida a la aparición de pequeñas cantidades de fase líquida.

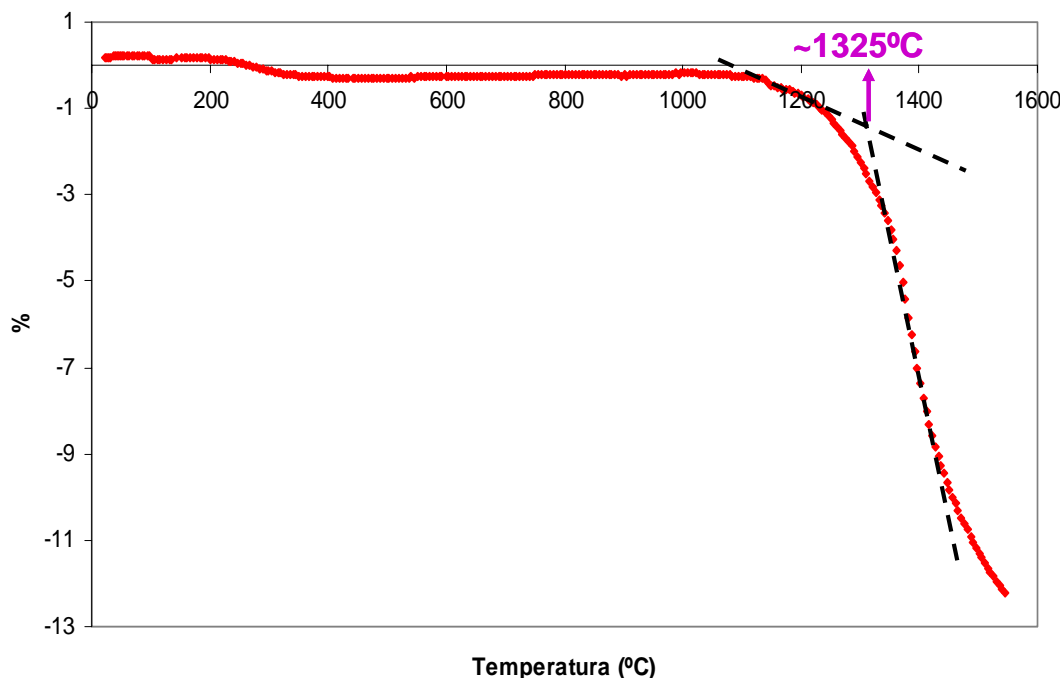


Figura 9. 13. – Dilatometría realizada a una muestra de la Matriz 70, a 5°C/min. hasta 1550°C.

También se ha utilizado la microscopía de calefacción para ver el comportamiento de dilatación o contracción del material frente a la variación de temperatura y para conocer la posible cantidad de fase líquida formada. Se representa la variación del área de la probeta (en %), cuyas fotografías se muestran a la izquierda y a la derecha de la figura 9. 14, frente a la temperatura, medida hasta los 1550°C.

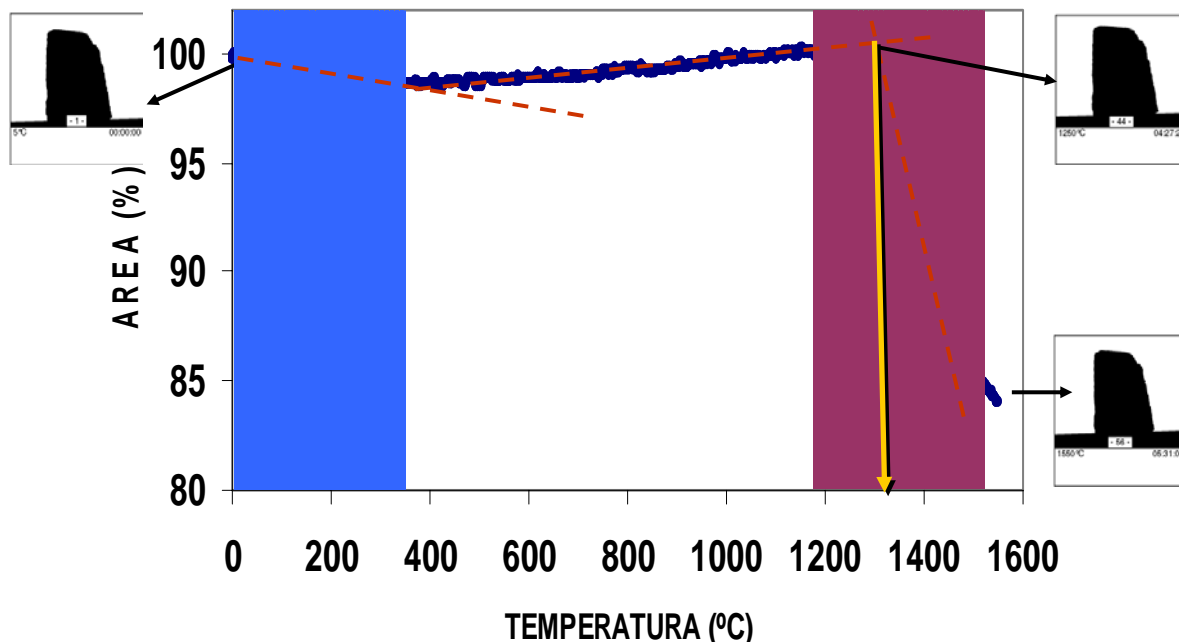


Figura 9. 14. – Medida de la contracción/dilatación de una probeta de la mezcla 70 en el microscopio de calefacción hasta 1550°C, con temperaturas de calentamiento y enfriamiento de 5°C/minuto.

En la figura 9. 14 se observan distintas zonas que cabe destacar. Desde el comienzo del calentamiento se produce una pequeña contracción del material, debido en primer lugar a la pérdida de agua a los 100°C y luego, hasta los 400°C, a la transformación de los hidratos metaestables en estables, cuya densidad es mayor y por tanto su volumen menor (zona azul). A continuación, en torno a los 800°C, comienza un leve efecto expansivo, hasta alcanzar la temperatura de ~1200°C, que se debe a la formación de los distintos aluminatos cálcicos junto con la formación de la espinela, que es expansiva. En este punto hay que destacar que el microscopio de calefacción registra este leve efecto expansivo de la espinela ya que la muestra se coloca sobre un soporte de platino, sin tener ninguna otra sujeción, y en cambio, en la dilatometría, la muestra se coloca sobre un soporte, pero se ajusta a un palpador, que es el que detecta los cambios de volumen

en la muestra y que ejerce una carga determinada sobre la muestra, por lo que el leve efecto expansivo de la espínela pasa desapercibido.

Y a partir de la temperatura de 1200°C, se produce un descenso brusco del grado de contracción, que se debe al comienzo de la sinterización. Nuevamente esta sinterización comienza a tener una pendiente pronunciada a partir de la temperatura de ~ 1375°C, temperatura de primera aparición de fase líquida, que facilita la sinterización (que está bastante próxima a la temperatura del punto eutéctico de 1372°C).

Si se observan las fotografías de la probeta (en la figura 9. 14) de la matriz 70 a temperatura ambiente, 1275°C y 1550°C se ve como la forma de la misma, los bordes superiores, no han variado prácticamente con el aumento de la temperatura, esto quiere decir que se ha formado muy poca cantidad de fase líquida.

IX. 3. 2. C) TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Como se ha explicado anteriormente se han realizado tratamientos térmicos a diferentes temperaturas, con tiempos de permanencia de 12 minutos y 11 horas, para saber las temperaturas a las cuales se forman las distintas fases y cuales se encuentran en equilibrio.

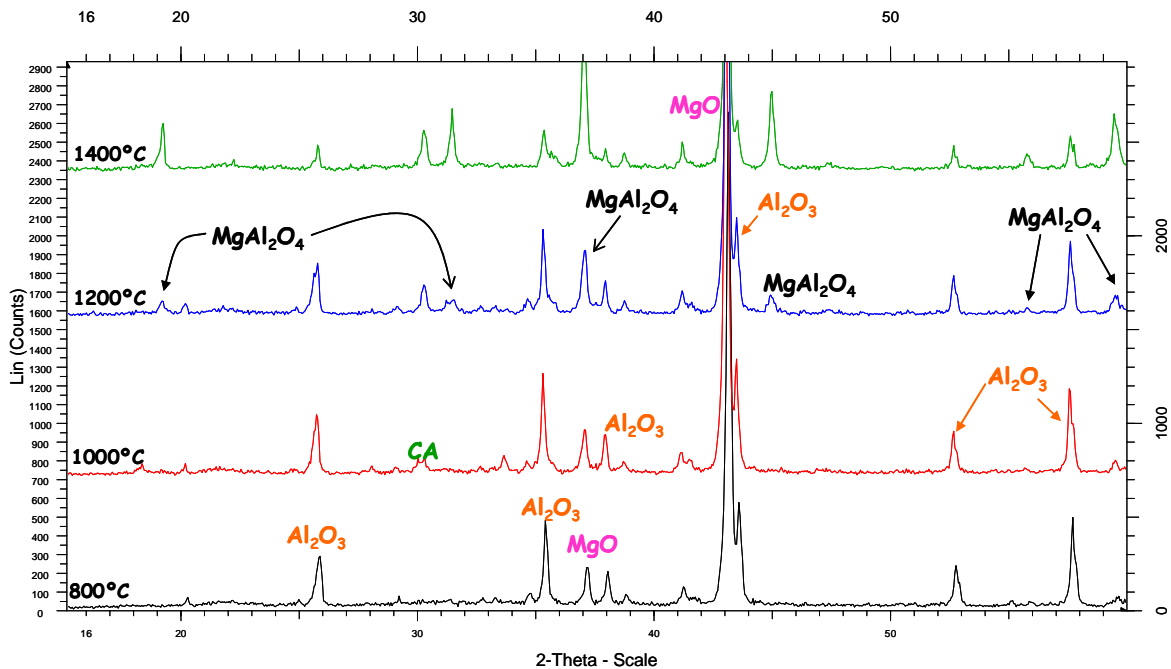


Figura 9. 15.- DRX tras los tratamientos térmicos, durante 12 minutos, desde 800 hasta 1400°C.

Como se puede ver en la figura 9. 15, desde los 400°C hasta los 1200°C, se observa la presencia de MgO y Al₂O₃, sin hidratar. Estas son fases compatibles en estado sólido hasta la temperatura del punto invariante (P₃ = 1372 °C) del triangulo de compatibilidad CaAl₂O₄ – MgAl₂O₄ – MgO en el diagrama ternario Al₂O₃ – MgO – CaO, a partir de la cual reaccionan para formar espinela (MgAl₂O₄) (véase la figura 9. 16).

En el difractograma de RX de 1000°C se puede ver la aparición de unos pequeños picos de CaAl₂O₄, y en el difractograma de 1200°C, los primeros picos debidos a la formación de la espinela, MgAl₂O₄. Datos estos de RX que corroboran lo que se intuía mediante ATD-TG, dilatometría y el microscopio de calefacción.

Además se observa la aparición de una fase líquida (representada por el ruido de fondo que se observa a bajos ángulos) que va aumentando a medida que aumenta la temperatura, y que cuantificaremos más adelante mediante la Metodología Rietveld.

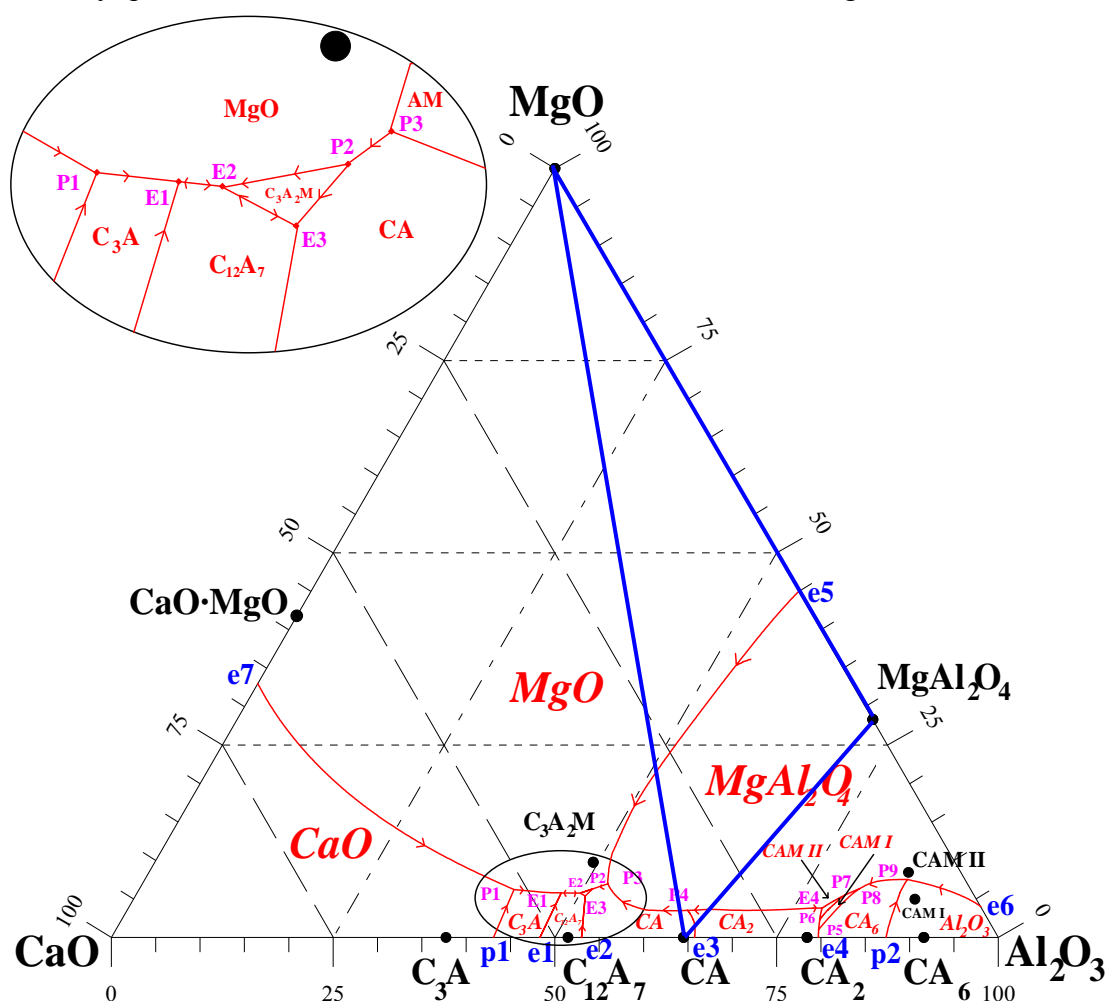


Figura 9. 16.- Diagrama ternario Al₂O₃ – MgO – CaO estudiado por De Aza y colaboradores, donde se ha marcado el triángulo de compatibilidad MgO – MA – CA^[4].

Se realizaron, además, tratamientos térmicos desde 1500 a 1700°C, dejando las muestras durante 11 horas, para asegurarnos de alcanzar el equilibrio (véase figura 9. 17).

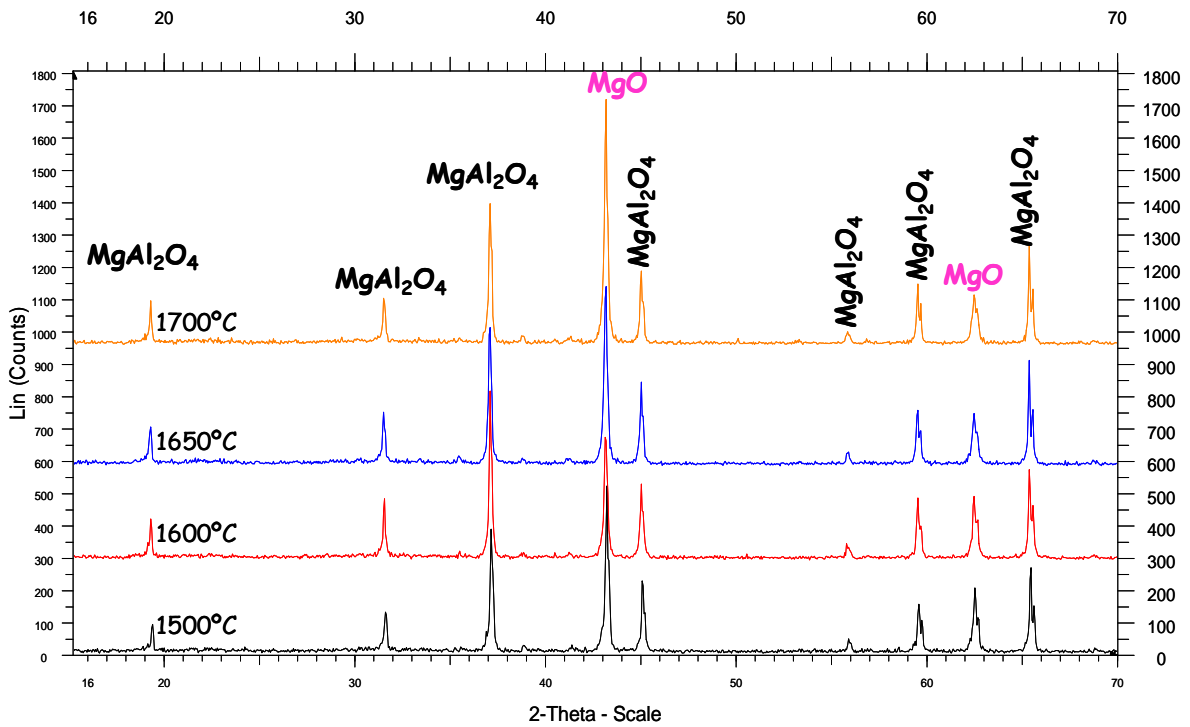


Figura 9. 17.- DRX de los tratamientos térmicos realizados a la matriz 70 a 1500, 1600, 1650 y 1700°C.

La cantidad de MgO y de Al₂O₃ se ve disminuida una vez alcanzada la temperatura de 1200°C y a medida que aumenta la temperatura, desaparece la Al₂O₃ totalmente. La magnesia, sin embargo, se mantiene (ya que la matriz 70 está formada por MgO en un 48,7%) y a partir de 1650°C comienza aumentar su cantidad. En la figura 9. 17 , en los dos primeros RX, de 1500 y 1600°C, se observa la espinela y una disminución en la cantidad de magnesia. Y, a partir de 1650°C, esta proporción se invierte, siendo mayor la cantidad de magnesia que la de espinela, pero estando presentes ambas fases.

IX. 3. 2. D) MEB-EDS

La evolución de la microestructura de la Matriz 70, a las distintas temperaturas, se ha estudiado mediante MOLR y MEB – EDS. Como se puede observar en la figura 9. 18, los cristales de espinela van creciendo a medida que aumenta la temperatura, vemos

como a 1500°C, las partículas no son mayores de 2-4 μm , la magnesia es escasa, y la cantidad de vidrio es bastante pequeña.

En la fotografía de 1600°C, las partículas de MgAl_2O_4 son mayores (5-7 μm) así como la cantidad de vidrio que existe entre ellas también ha aumentado. Se observan además granos de magnesia de $\sim 10 \mu\text{m}$. Al analizar las fotografías de los tratamientos de 1650 y 1700°C se aprecia una diferencia sustancial en el tamaño de los granos de MgAl_2O_4 , que alcanzan en algunos casos las 15-17 μm . Además se puede ver más magnesia, granos más grandes, y mayor cantidad de fase vítrea. Por último en el caso del tratamiento a 1700°C, los granos de espinela han crecido hasta valores mayores de las 20 μm , la fase vítrea se aprecia fácilmente y la magnesia también se observa en mayor cantidad.

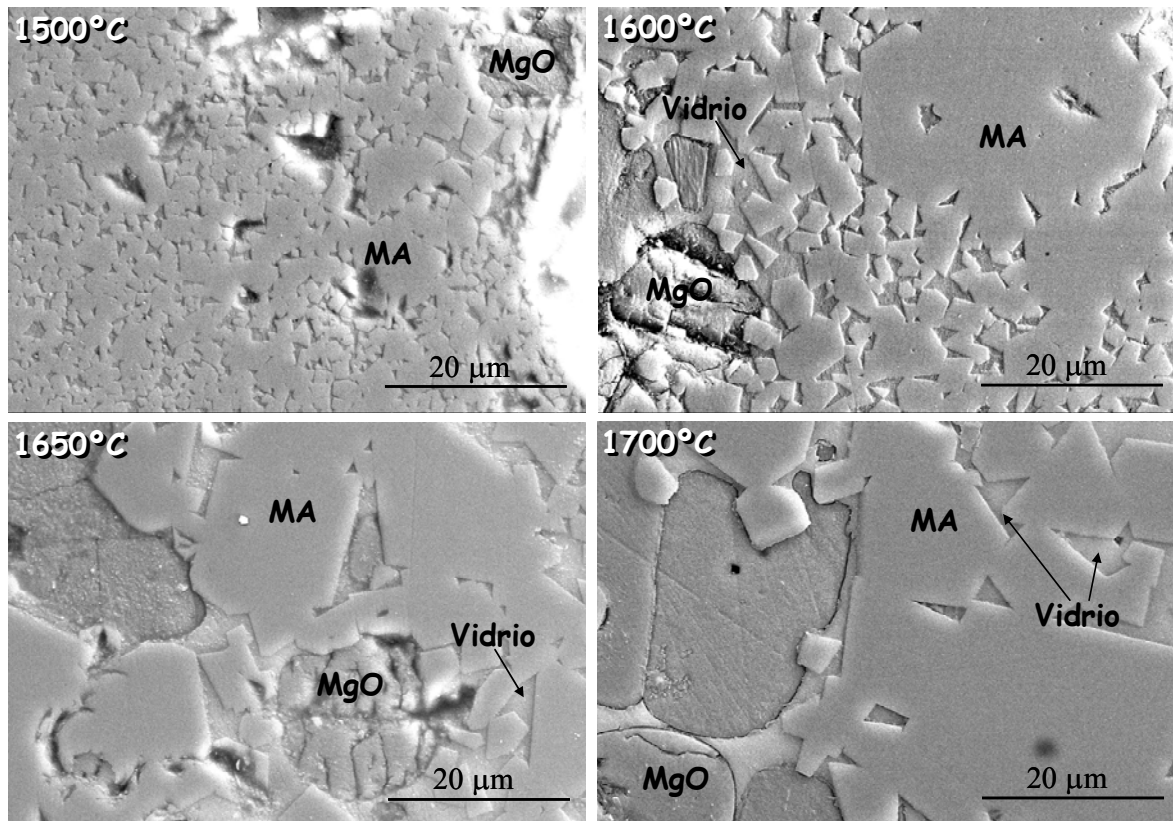


Figura 9. 18.- Micrografías obtenidas en el microscopio electrónico de barrido (SEM), de la matriz 70 tratada a 1500, 1600, 1650 y 1700°C, durante 11 horas. Las muestras fueron atacadas con HF al 10% durante 2,15 minutos.

Adicionalmente se realizaron microanálisis en todas las muestras tratadas desde 1500 a 1700°C, para conocer de manera exhaustiva las fases presentes así como sus composiciones. Se ha observado como la composición de la espinela varía desde un 29 ± 1% de MgO y 71 ± 1% de Al₂O₃, a 1500°C hasta 27 ± 1% de MgO y 74 ± 1% de Al₂O₃, a 1700°C y sabiendo que la composición teórica de la espinela es de un 29% de MgO y un 71% de Al₂O₃, vemos como la espinela posee Al₂O₃ en solución sólida. Por otro lado la composición de la MgO desde 1500°C a 1700°C varía desde un 97 ± 1% de MgO con un 3% de Al₂O₃ en solución sólida hasta un 91 ± 4% de MgO con un 10 ± 1% de Al₂O₃ en solución sólida. El vidrio tiene una composición variable a medida que aumenta la temperatura.

IX. 3. 2. E) REFINAMIENTO RIETVELD

Para cuantificar las fases presentes en las muestras tratadas térmicamente, se ha empleado el refinamiento Rietveld. Se ha hecho para las muestras tratadas a 1700° y a 1600°C, donde se detectó una pequeña cantidad de fase vítrea, que también ha sido cuantificada.

Para aplicar este método, se han preparado mezclas con un 25% en peso de un patrón, CaF₂ y el 75%, en peso, de las muestras tratadas térmicamente. La mezcla se ha realizado en un mortero de ágata y ha utilizado acetona para facilitar la homogenización de la misma. Los difractogramas utilizados para el análisis mediante el método Rietveld requieren mayores tiempos de adquisición para lo cual se redujo el paso a 0,03° y la permanencia se aumentó a 20 segundos, lo que permite obtener difractogramas con mayor calidad, para facilitar el análisis cuantitativo de las fases.

• ANÁLISIS DE LOS DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X

Los difractogramas de Rayos X se analizaron con el paquete de programas GSAS. La forma de picos usada fue la pseudo-Voigt y como se ha indicado algunas fases presentan ensanchamiento anisotrópico en los picos de difracción y hay que tenerlo en cuenta. En todas las estructuras se han usados los coeficientes de agitación térmica isotrópicos publicados. Los anisotrópicos se usaron para obtener los isotrópicos.

Los parámetros refinados, en general fueron: los coeficientes de la función del ruido de fondo, la celda unidad de todas las fases, el cero del goniómetro, los parámetros de la forma de los picos y los factores de escala de cada fase.

• RESULTADOS

Como se ha dicho anteriormente, el refinamiento Rietveld permite determinar el porcentaje de fase amorfa (A) presente en la muestra mediante la siguiente ecuación^[5]:

$$A = \frac{1 - (W_R/R_S)}{100 - W_S} \times 10^4\%$$

Donde W_S es el porcentaje del patrón en la mezcla inicial y R_S es el porcentaje del patrón obtenido del análisis Rietveld.

Como ya se mencionó en el Capítulo III de la presente Tesis, al escoger el CaF_2 como patrón para nuestro cálculo cuantitativo, debemos aplicar una corrección denominada *corrección por microabsorción*, debido a la gran diferencia numérica que existe entre los coeficientes de absorción lineal de los componentes de la mezcla, MgO y MgAl_2O_4 ($99,37$ y $106,1 \text{ cm}^{-1}$) con respecto al CaF_2 ($285,8 \text{ cm}^{-1}$). Para ello debemos conocer, los valores de estos coeficientes de absorción, las densidades y los tamaños de partícula de las distintas fases, así como las cantidades aproximadas que esperamos obtener de las distintas fases tras el ajuste.

MEZCLA 70 TRATADA A 1700°C:

En la tabla IX. 3 se muestra el resultado del análisis cuantitativo de fases de los datos de DRX de esta mezcla de la Matriz 70 tratada a 1700°C, los valores de R_{WP} , los valores corregidos, teniendo en cuenta el fenómeno de microabsorción de la mezcla antes mencionada y los valores R_F individuales. El refinamiento Rietveld teniendo en cuenta las tres fases convergió a 25% de patrón, 29% de MgO y 46% de MgAl_2O_4 . Y una vez realizada la corrección, teniendo en cuenta los coeficientes de absorción, las densidades y los tamaños de partícula de cada una de las fases (entre otros factores), la mezcla 70 posee un ~14% de vidrio.

Tabla IX. 3. – Datos necesarios para el cálculo cuantitativo mediante la metodología Rietveld y resultados de la misma.

	R_{WP} (%)	Corrección (% peso)	R_F (%)
Vidrio	~11	14	-
MgO		31	1
MgAl₂O₄		55	6

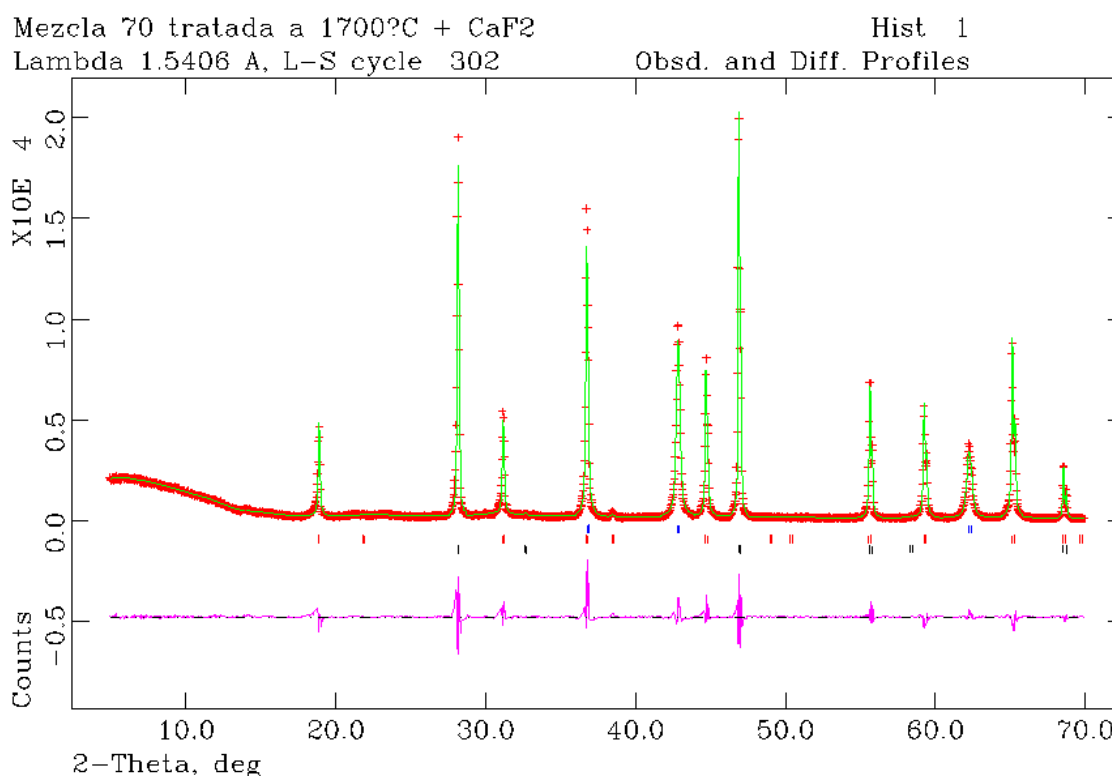


Figura 9. 19. – Ajuste, mediante la metodología Rietveld, del RX realizado a la muestra 70 tratada a 1700°C. En la figura se puede ver el difractograma observado (cruces rojas), el difractograma calculado (línea verde) y la diferencia de ambos viene dada por la línea de la parte inferior (color rosa). Las pequeñas marcas verticales de colores corresponden a los índices de Miller de cada fase, siendo de abajo a arriba: CaF₂ las marcas negras, MA las marcas rojas y MgO las azules.

Los valores obtenidos experimentalmente de las distintas fases a 1700°C concuerdan con los calculados teóricamente al principio del presente Capitulo.

IX. 3. 3. ESTUDIOS DE HIDRATACIÓN Y DESHIDRATACIÓN PARA LA MEZCLA 80

IX. 3. 3. A) Calor exotérmico

Para la mezcla 80, que recordemos está compuesta por un 48,7% de MgO, un 25,7% de Al₂O₃ y un 25,6% de CA25R (cemento del 80% de Al₂O₃), se han realizado los mismos ensayos tanto en la etapa de hidratación y deshidratación, como en la posterior de los tratamientos térmicos. Debido a que los resultados obtenidos son muy similares, y a que este estudio refuerza lo obtenido para la matriz 70, sólo destacaremos parte de los resultados obtenidos.

En el caso del ensayo del calor exotérmico, se ha realizado, una vez más, en la cámara adiabática, mezclando la muestra 80 con la cantidad de agua adecuada según la relación agua sólidos (a/s =0,2).

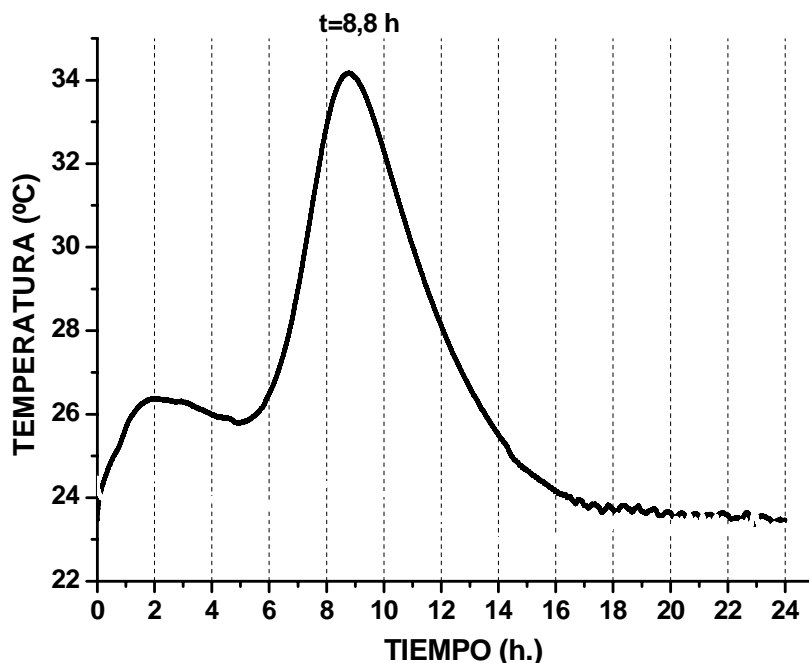


Figura 9. 20. – En la gráfica se muestra la representación del calor de reacción (8,8 horas) de la Matriz 80.

En la gráfica de la figura 9. 20, se puede observar como, en este caso, no se detecta actividad térmica alguna (hidratación) hasta aproximadamente las 2 horas, detectándose un pico de temperatura que alcanza los ~ 34 °C a las $\sim 8,8$ horas. Esto se debe una vez más a la presencia de la magnesia calcinada, que hace que existan sitios activos propicios para la germinación de los núcleos que darán lugar a los hidratos. El retraso en el tiempo de la aparición del pico exotérmico de la mezcla 80 respecto de la mezcla 70 se debe a que esta mezcla posee una mayor cantidad de alúmina, que no reacciona con el agua, por lo que se ralentiza ligeramente la hidratación.

IX. 3. 4. ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE REACCIÓN Y SINTERIZACIÓN A TEMPERATURAS SELECCIONADAS

IX. 3. 4. A) MEB-EDS

De la misma manera que se ha estudiado la Matriz 70, se han observado distintas micrografías de la Matriz 80 a las temperaturas de 1500, 1600, 1650 y 1700°C. Como puede verse en la figura 9. 21, la evolución del tamaño de la fase espinela se da igual que en el caso de la matriz 70 (téngase en cuenta que las fotografías no tienen los mismos aumentos) y que la cantidad de vidrio también aumenta ligeramente a medida que aumenta la temperatura. Además se observan dos tipos de magnesias: unos cristales redondeados (como puede verse en la fotografía de la Matriz 80 a 1600°C) y unos granos con formas de tablas, que están más erosionados, debido al pulido al que se sometieron las muestras para poder observarlas por el microscopio electrónico.

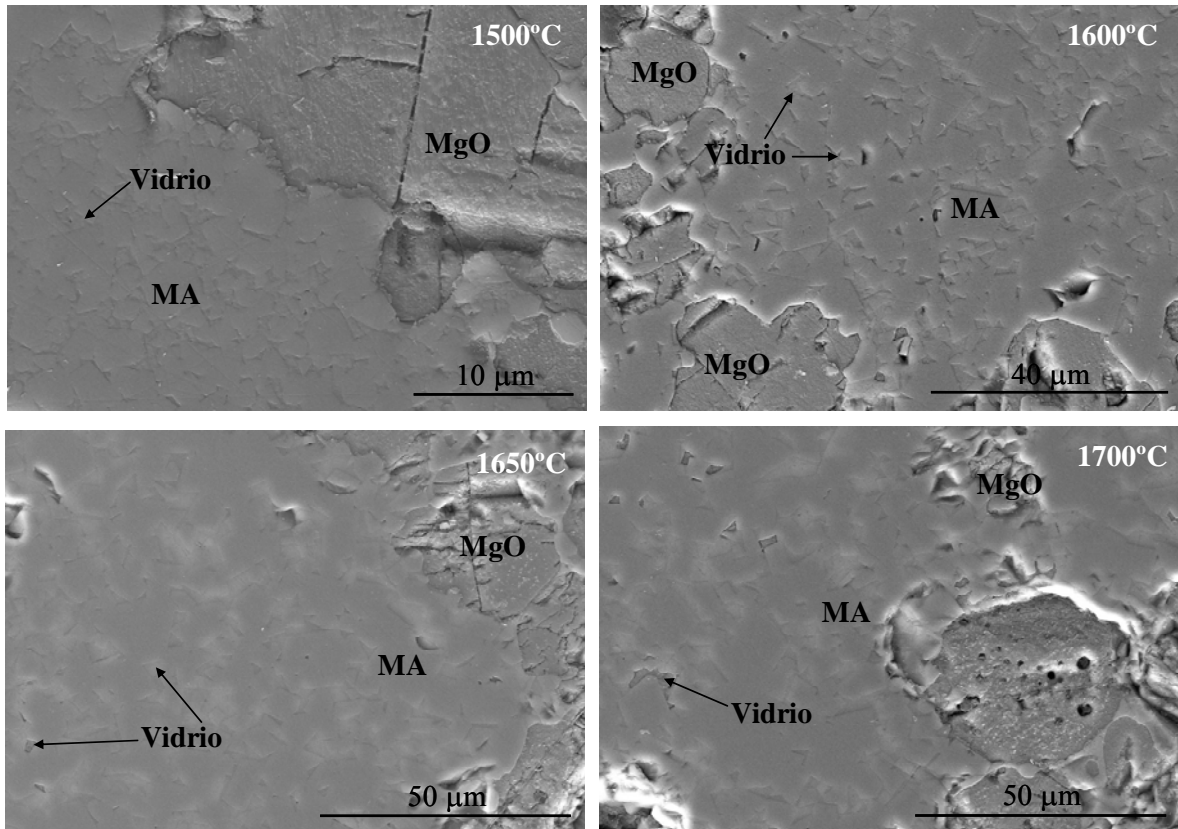


Figura 9. 21. - Micrografías obtenidas en el microscopio electrónico de barrido (SEM), de la matriz 80 tratada a 1500, 1600, 1650 y 1700°C, durante 11 horas. Las muestras fueron atacadas con HF al 10% durante 2,15 minutos.

IX. 3. 4. B) REFINAMIENTO RIETVELD

Para cuantificar las fases presentes en las muestras tratadas térmicamente, se ha empleado el refinamiento Rietveld. Se ha hecho, al igual que en el caso anterior, para las muestras tratadas a 1700° y a 1600°C de la mezcla 80, donde se detectó una pequeña cantidad de fase vítrea.

Igualmente, se ha aplicado una corrección denominada *corrección por microabsorción*, debido, como ya se ha mencionado, a la diferencia en los coeficientes de absorción lineal de las fases a analizar.

Se ha procedido de la misma forma para mezclar el patrón, CaF_2 , con la Mezcla 80, registrando el difractograma de Rayos X, con las condiciones necesarias, y se ha utilizado el paquete de programas GSAS.

Los resultados obtenidos para esta mezcla son aproximados a los que se obtuvieron para la Mezcla 70 ya que es la misma matriz y se han omitido para no hacer más tediosa la explicación.

IX. 4.- COMENTARIOS FINALES Y CONCLUSIONES

En el presente capítulo se ha expuesto el estudio de los procesos de hidratación y deshidratación, así como el estudio de los procesos de reacción y sinterización a temperaturas seleccionadas de la matriz del hormigón refractario de magnesia – espinela, formulada con dos cementos de aluminatos cálcicos: uno del ~72% de Al_2O_3 (CA14M) y otro del ~80% de Al_2O_3 (CA25R).

Los comentarios y conclusiones que se pueden extraer son los siguientes:

- La matriz formulada con MgO, Al_2O_3 y un cemento de CAC del 70% de Al_2O_3 se comporta frente a la hidratación/deshidratación análogamente a los hormigones aluminosos de bajo contenido en CAC.

- Dicha matriz puede ser formulada igualmente con MgO, Al_2O_3 y un cemento del 80% de Al_2O_3 .

- Se ha demostrado que se pueden diseñar matrices con formación “in situ” de espinela dentro del sistema ternario $Al_2O_3 - CaO - MgO$, con contenidos en peso de MgO $\cong 30\%$; $MgAl_2O_4 \cong 55\%$ y fase líquida $\cong 15\%$ a la temperatura de 1700°C.

- Si se tiene en cuenta que la matriz representa en un hormigón $\cong 40\%$ en peso del material, la composición del hormigón a 1700°C será:

$$MgO \cong 72\%$$

$$MgAl_2O_4 \cong 22\%$$

$$Fase Líquida \cong 6\%.$$

- En conclusión, se pueden diseñar hormigones de MgO con contenidos apropiados de espinela, para aplicaciones a altas temperaturas, utilizando cementos de aluminatos cálcicos y alúmina.

REFERENCIAS

- [1] ASTM C860-91, "Standard Practices for Determining and Measuring Consistency of Refractory Concretes", 251-256, 1991.
- [2] Almatís, "Calcium Aluminate Cements. Cement Test Methods", *www.almatis.com*, p.p. 16, 2008.
- [3] Almatís, "Calcium Aluminate Cements", *www.almatis.com*, p.p. 6, 2008.
- [4] A. H. De Aza, *Diseño y desarrollo de materiales de alta alúmina con matrices de espinela y hexaluminato cálcico*, Universidad Autónoma, Madrid, 1997.
- [5] R. A. Young, "The Rietveld Method", *Oxford University Press*, 336, 1993.

CAPITULO X
CONCLUSIONES

1. Se han establecido experimentalmente, en condiciones atmosféricas normales de presión y humedad, las secciones isopletales al sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{CaO}$ que delimita la magnesia (MgO) con los dos aluminatos cálcicos constituyentes principales de los cementos refractarios, monoaluminato y dialuminato cálcicos (CaAl_2O_4 y CaAl_4O_7). Las secciones son: $\text{MgO} - \text{CaAl}_2\text{O}_4$ y $\text{MgO} - \text{CaAl}_4\text{O}_7$. Confirmando la existencia de la compatibilidad en estado sólido $\text{MgO} - \text{CaAl}_2\text{O}_4$ hasta la temperatura de $1372 \pm 2^\circ\text{C}$ y demostrando la existencia de la compatibilidad en estado sólido $\text{MgO} - \text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_2\text{O}_4$ hasta la temperatura de $1372 \pm 2^\circ\text{C}$ (punto de fusión peritético del mencionado subsistema dentro del sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{CaO}$).

2. Se han establecido los mecanismos de hidratación y deshidratación de dos tipos de MgO (de grado reactivo y sinterizada) y de un Cemento de Aluminatos Cálcicos (CAC) refractario y sus mezclas con los dos tipos de MgO .

3. El uso de MgO (ya sea reactivo o sinterizado) en un CAC disminuye el tiempo necesario para alcanzar la etapa de floculación, o lo que es lo mismo, disminuye el tiempo de trabajabilidad de la pasta, en comparación con una pasta de cemento sola. Igualmente, el uso de MgO (ya sea reactivo o sinterizado) en un CAC disminuye el tiempo necesario para que se produzca la etapa de precipitación masiva de hidratos, que es la que realmente proporciona la resistencia mecánica necesaria para poder proceder al desencofrado, en comparación con una pasta de cemento sola. En el caso del MgO de grado reactivo, esta disminución puede ser del orden del 58% (de 12 a 5 horas) y en el caso del MgO sinterizado, del orden del 25% (de 12 a 9 horas). La disminución de estos tiempos en comparación con la pasta de cemento sola no es significativa si se compara con los tiempos determinados con una mezcla de cemento con arena normalizada según la norma ISO 679 o EN 196 parte 3. El tiempo necesario para proceder al desencofrado según estas normas para el cemento empleado en la presente Tesis Doctoral está en 5,5 horas frente a 5 horas si usamos un MgO reactivo y 9 horas si usamos un MgO sinterizado.

4. Los procesos de hidratación, con su formación de hidratos correspondiente, no difiere sustancialmente del reportado en la bibliografía científica para un CAC normal solo. En el caso de un MgO sinterizado no participa, en condiciones normales, en la formación de fases hidratadas mientras que en el caso de un MgO reactivo se detecta la formación de un hidrato mixto carbonatado de magnesio y aluminio del tipo Hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO})_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) en concordancia con lo reportado en la bibliografía.

5. Los procesos de deshidratación, no difieren tampoco sustancialmente de lo reportado para CAC normales solos. En el caso de un MgO sinterizado no se han detectado diferencias, mientras que en el caso de un MgO reactivo, la presencia de la fase carbonatada genera una porosidad adicional al liberarse el CO_2 que, si bien, puede generar canales que faciliten la pérdida de agua total, retrasan igualmente las pérdidas de peso durante el secado hasta los $\sim 800^\circ\text{C}$.

6. Salvo para diseños muy concretos y aplicaciones en las que pueda tener interés, siempre se recomienda para aplicaciones refractarias usar MgO sinterizado en mayor o menor grado. En este sentido, la evolución de las propiedades mecánicas (E y δ_f) en función de la temperatura, para la mezcla de CAC y MgO sinterizado, es similar a la de un CAC comercial, dando valores sensiblemente superiores en todo el rango de temperaturas medido (desde temperatura ambiente a 1400°C). Siendo estas diferencias muy acusadas a partir de 1200°C por la formación de la espinela (MgAl_2O_4) “*in situ*” en la formulación con MgO. Pasando de $\delta_f=30 \text{ MPa} \pm 6$ de en un CAC normal a $\delta_f=200 \text{ MPa} \pm 17$ en su mezcla con MgO.

7. La adición de MgO a un CAC no tiene por qué afectar al correcto proceso de hidratación y deshidratación de un cemento de aluminatos cálcicos. Pudiendo jugar un efecto favorable por la formación de espinela a alta temperatura.

8. Teniendo en cuenta la información suministrada por el establecimiento experimental de las secciones isopletales MgO – CaAl_2O_4 y MgO – CaAl_4O_7 y por el subsistema MgO – MgAl_2O_4 – CaAl_2O_4 , se ha diseñado, calculado, procesado y obtenido una

matriz para hormigones de magnesita con formación “*in situ*” de espinela (MgAl_2O_4) de una manera científica y fuera de todo empirismo tratando de asegurar el menor contenido de fase líquida a alta temperatura ($\geq 1650^\circ\text{C}$).

9. Se ha establecido el mecanismo de reacción imperante en la formación de las matrices con formación de MgAl_2O_4 “*in situ*”, en los posibles hormigones de magnesita, formuladas a partir de mezclas apropiadas de dos tipos de CAC (del $\sim 70\%$ y $\sim 80\%$ en peso de Al_2O_3 respectivamente), MgO calcinado a muerte y Al_2O_3 de grado reactivo.

10. Se ha demostrado que se pueden diseñar matrices con formación de MgAl_2O_4 “*in situ*” dentro del sistema ternario Al_2O_3 - MgO - CaO , para hormigones de magnesita con contenidos en peso de $\text{MgAl}_2\text{O}_4 \cong 22\%$; $\text{MgO} \cong 72\%$ y fase líquida $\cong 6\%$ a la temperatura de 1700°C .

11. En conclusión, se pueden diseñar hormigones de MgO con contenidos apropiados de MgAl_2O_4 , asegurando un contenido de fase líquida mínimo ($\leq 6\%$ a temperaturas $\leq 1700^\circ\text{C}$) para aplicaciones a altas temperaturas, utilizando cementos de aluminatos cálcicos, magnesita y alúmina.

