

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



**ESTUDIO DE LA ESCORIA DE ALTO HORNO COMO MATERIA PRIMA ALTERNA
PARA EL DESARROLLO DE UN CONCRETO REFRACTARIO SILICO-ALUMINOSO
DENSO DE BAJO IMPACTO AMBIENTAL**

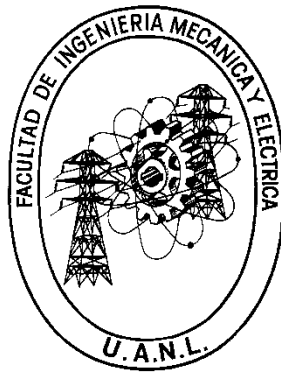
Por

M.C. JESÚS FERNANDO LÓPEZ PERALES

**EN OPCIÓN AL GRADO DE
DOCTOR EN INGENIERÍA DE MATERIALES**

Enero de 2021

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**ESTUDIO DE LA ESCORIA DE ALTO HORNO COMO MATERIA PRIMA ALTERNA
PARA EL DESARROLLO DE UN CONCRETO REFRACTARIO SILICO-ALUMINOSO
DENSO DE BAJO IMPACTO AMBIENTAL**

Por:

M.C. JESÚS FERNANDO LÓPEZ PERALES

**EN OPCIÓN AL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA DE MATERIALES**

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, MÉXICO

Enero de 2021



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica
Subdirección de Estudios de Posgrado

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis “Estudio de la escoria de alto horno como materia prima alterna para el desarrollo de un concreto refractario silico-aluminoso de bajo impacto ambiental”, realizada por el alumno M.C. Jesús Fernando López Perales, con número de matrícula 1414889, sea aceptada para su defensa como requisito para obtener el grado de Doctor en Ingeniería de Materiales.

El Comité de Tesis

Dr. Edén Amaral Rodríguez Castellanos
Director

Dr. Rodrigo Puente Ornelas
Co-Director

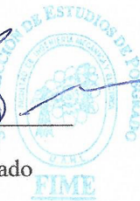
Dr. José Eulalio Contreras de León
Revisor

Dr. Francisco Javier Vázquez Rodríguez
Revisor

Dra. Anabel Álvarez Méndez
Revisor

Dr. Fernando Banda Muñoz
Revisor

Vo. Bo.

Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado

083

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Enero de 2021



Dedicatoria

A mi padre Jesús López Sosa y mi madre Yolanda Perales Cortez, los mejores padres que Dios pudo haberme dado para que estuvieran conmigo en cada etapa de mi vida, brindándome siempre su amor, cariño y confianza.

A mis hermanos Laura Patricia, José Guillermo y Angel David, quienes me han escuchado y apoyado en todo momento.

A mi hijo Sebastian, quien con su nacimiento me inspiró y motivó a dar todo de mí y no rendirme hasta alcanzar los objetivos planteados.

A Dios, porque todas las cosas proceden de él, y existen por él y para él.

Agradecimientos

Agradezco a mi Director de tesis, el Dr. Edén Amaral Rodríguez Castellanos, por que me permitió trabajar y desarrollarme durante todo este tiempo, me brindó siempre su apoyo y escucha, y me aconsejó cada que así lo requería. Ha sido y es un placer encontrar en la vida personas como usted, tan comprometidas y dedicadas. Agradezco su valiosa amistad y confianza que me ha brindado.

Agradezco a mi Co-director de tesis, el Dr. Rodrigo Puente Ornelas y a cada uno de mis revisores, Dr. José Eulalio Contreras de León, Dr. Francisco Javier Vázquez Rodríguez, Dr. Fernando Banda Muñoz y a la Dra. Anabel Álvarez Méndez, quienes en estos 4 años me han orientado en la realización de mi tesis, aportando su conocimiento y experiencia.

Agradezco a la Universidad Autónoma de Nuevo León, especialmente a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica por permitirme concluir mis estudios de posgrado.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y al Consejo Cerámico de Norte América-México (TCNA-México).

Agradezco a mis compañeros y amigos, Leonel, Ingrid, Manuel, Camila, Sreed, Anjali, Uriel, Daniel, Olga, Claudia, Carlos, Frank y Danielle, con quienes compartí muy buenos momentos en esta etapa de mi vida.

Prólogo

Hoy en día, el incremento en los niveles de contaminación ambiental se ha convertido en uno de los riesgos a la salud más preocupantes. La generación de subproductos y residuos de productos mantienen dicha preocupación generalizada.

La reutilización y el reciclaje de residuos como medio de explotación de los recursos contenidos en los residuos se han vuelto cada día más recurrentes, ya que no solo ofrecen proteger al medio ambiente, sino contribuyen a la reducción en el consumo de otras materias primas tradicionales, impactando en la economía de los recursos naturales.

Conscientes de la problemática, diversas empresas del ramo cerámico están tratando en mayor o menor medida reciclar residuos provenientes de diversos procesos productivos. Una de las alternativas tecnológicas más importantes es la incorporación de subproductos industriales a las composiciones de cuerpos cerámicos.

Por otra parte, en México se generan cerca de 5 millones de toneladas anuales de escoria como subproducto proveniente de la industria siderúrgica. Actualmente, la apuesta más importante para la reutilización de este subproducto es la industria del cemento. Sin embargo, una de las industrias milenarias como es la industria refractaria redobla esfuerzos y apuesta por la reutilización de subproductos, tal como la escoria para ingresar al selecto grupo de industrias cerámicas con un enfoque altamente sustentable y de bajo impacto ambiental.

Es por esto, que la relevancia de este trabajo radica en que al añadir escoria a productos cerámicos refractarios, supone un paso adelante en el esfuerzo de convertir la fabricación industrial de refractarios de alta calidad en un proceso sustentable y amigable con el medio ambiente.

El surgimiento de nuevas alternativas para mejorar a los materiales refractarios ha estado latente en los últimos años. La búsqueda y el desarrollo de materiales refractarios sustentables con alta eficiencia en servicio requiere especial atención y representa un gran reto para la industria cerámica refractaria.

La factibilidad de desarrollar materiales refractarios con la adición de escoria para aplicaciones en la industria del aluminio prácticamente no ha sido explorada, ni considerada como línea de investigación.

Para mí ha sido sumamente gratificante ver la evolución académica y profesional de Jesús Fernando López Perales. Hoy que está a punto de culminar estos 4 años de mutuo aprendizaje, es muy satisfactorio y me siento plenamente honrado de haber tenido la oportunidad de dirigir su tesis, quien asumió con toda responsabilidad el gran reto de diseño y elaboración de concretos refractarios sustentables para contrarrestar los daños relacionados a aspectos medioambientales y ecológicos que no enfrentamos hoy en día.

Edén Amara Rodríguez Castellanos

Ciudad Universitaria

Diciembre 2020

Índice

<i>Dedicatoria</i>	<i>iv</i>
<i>Agradecimientos</i>	<i>v</i>
<i>Prólogo</i>	<i>vi</i>
<i>Resumen</i>	<i>11</i>
<i>Introducción</i>	<i>13</i>
<i>Capítulo I</i>	<i>16</i>
<i>Hipótesis, objetivos y justificación</i>	<i>16</i>
1.1 Hipótesis	<i>16</i>
1.2 Objetivo general	<i>16</i>
1.3 Objetivos específicos.....	<i>16</i>
1.4 Justificación	<i>18</i>
<i>Capítulo II</i>	<i>19</i>
<i>Revisión de literatura</i>	<i>19</i>
2.1 Generalidades de los materiales refractarios.....	<i>19</i>
2.2.1 Clasificación con base en las características químicas.....	<i>20</i>
2.2.2 Clasificación con base en las características físicas del producto final.....	<i>21</i>
2.2.3 Clasificación con base en la porosidad.....	<i>22</i>
2.2.4 Clasificación con base en el método de manufactura.....	<i>22</i>
2.3 Propiedades de los materiales refractarios.....	<i>23</i>
2.3.1 Propiedades físicas	<i>23</i>
2.3.2 Propiedades mecánicas	<i>24</i>
2.3.3 Propiedades térmicas	<i>25</i>
2.3.4 Propiedades químicas	<i>26</i>

2.3.5 Propiedades cerámicas.....	27
2.4 Componentes estructurales de materiales refractarios	28
2.5 Concreto refractario.....	29
2.6 Consumo de materias primas en la industria cerámica y su impacto ambiental....	32
2.7 Residuos industriales como reemplazo de materias primas tradicionales.....	33
2.8 Escoria de alto horno (EAH).....	35
2.9 Uso de la escoria de alto horno en la industria de la construcción	36
<i>Capítulo III.....</i>	<i>38</i>
<i>Desarrollo experimental</i>	<i>38</i>
3.1 Introducción	38
3.2 Descripción de materias primas	38
3.3 Acondicionamiento de la escoria de alto horno	44
3.4.1 Caracterización por fluorescencia de rayos-X (FR-X).....	48
3.4.2 Caracterización por difracción de rayos-X (DR-X)	50
3.4.2.1 Patrón de difracción de rayos-X del flint clay.....	51
3.4.2.2 Patrón de difracción de rayos-X de la bauxita calcinada.....	52
3.4.2.3 Patrón de difracción de rayos-X de la kyanita 48	54
3.4.2.4 Patrón de difracción de rayos-X del Secar 80	55
3.4.2.5 Patrón de difracción de rayos-X de la microsílíce.....	56
3.4.2.6 Patrón de difracción de rayos-X de la escoria de alto horno	57
3.5 Diseño de formulaciones refractarias	59
3.6 Diseño granulométrico de las materias primas	60
3.7 Proceso de elaboración de probetas refractarias experimentales	62
3.8 Proceso de obtención de probetas experimentales estado en verde	67

3.9	Proceso de tratamiento térmico a probetas experimentales.....	71
3.10	Caracterización de probetas refractarias experimentales.....	75
3.10.1	Propiedades físicas (densidad en bulto, porosidad aparente y absorción al agua)	75
3.10.2	Propiedades mecánicas (resistencia a compresión y flexión en frío).....	79
3.10.3	Evolución mineralógica (DR-X) y análisis microestructural (MEB).....	82
<i>Capítulo IV</i>		87
<i>Resultados y discusión</i>		87
4.1	Introducción.....	87
4.2	Propiedades físicas.....	87
4.2.1	Densidad en bulto (g/cm ³).....	87
4.2.2	Porosidad aparente (%).....	90
4.2.3	Absorción al agua (%).....	96
4.3	Evolución de fases mineralógicas (DR-X).....	99
4.4	Propiedades mecánicas.....	117
4.4.1	Resistencia a compresión en frío (MPa).....	117
4.4.2	Resistencia a flexión en frío (MPa).....	122
4.5	Análisis microestructural (MEB).....	125
<i>Capítulo V</i>		141
<i>Conclusiones</i>		141
<i>Referencias Bibliográficas</i>		143
<i>Índice de Figuras</i>		152
<i>Índice de Tablas</i>		155
<i>Índice de Ecuaciones</i>		156

Resumen

En México, se producen anualmente cerca de 18 millones de toneladas de acero crudo, lo que a su vez representa la generación de cerca de 5 millones de toneladas anuales de escoria como subproducto.

La industria refractaria, en su mayoría, hace uso de materias primas que provienen de recursos naturales, incorporando una muy baja cantidad de materiales de reciclaje en su proceso productivo.

En la presente investigación, se elaboró un concreto refractario convencional sustituyendo un material de partida tradicional como es el flint clay por escoria de alto horno, permitiendo de esta manera el desarrollo de un producto cerámico sustentable y de valor agregado con potencial aplicación como revestimiento de hornos en la industria del aluminio.

Una formulación refractaria de referencia y cuatro formulaciones más en las cuales la escoria de alto horno reemplazó progresivamente al flint clay en 5, 10, 15 y 20 % en peso total de la mezcla, fueron diseñadas. Probetas experimentales cúbicas y en forma de barra rectangular a partir de las formulaciones refractarias diseñadas fueron elaboradas y tratadas térmicamente a las temperaturas de 120, 850, 1050 y 1400 °C.

El efecto de la adición de escoria de alto horno en las formulaciones refractarias se determinó tanto en términos de propiedades físicas (densidad en bulto, porosidad aparente y absorción al agua), así como en términos de propiedades mecánicas (resistencia a compresión y flexión en frío).

La evolución mineralógica de los cuerpos cerámicos en función de la temperatura de quemado se analizó mediante difracción de rayos-X utilizando la técnica de polvos. Las características microestructurales de las formulaciones refractarias más representativas a la temperatura de 1400 °C fueron determinadas mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido en modo de electrones retrodispersados. Además, se realizó un análisis semicuantitativo de fases y un mapeo general mediante espectroscopía por dispersión de energía.

Los resultados evidencian la factibilidad de utilizar escoria de alto horno como reemplazo parcial de flint clay puesto que se desarrolló un concreto refractario convencional con propiedades superiores a las del concreto refractario de referencia, tales como una densidad de 2.61 g/cm³, porosidad aparente de 10.64 % y resistencia mecánica de 94.5 MPa.

El incremento de aproximadamente 74 % en resistencia mecánica es atribuido a la cristalización de anortita a partir de una fase líquida rica en sílice con contenidos de CaO, la cual permitió la densificación y reducción de porosidad en la microestructura del concreto refractario convencional que contiene 10 % en peso de escoria de alto horno.

La disolución de los granos de corindón en la fase líquida con exceso de CaO y el cambio volumétrico que acompaña a la formación de cristobalita a partir de cuarzo y sílice amorfa, fueron responsables del bajo desempeño mostrado por la formulación refractaria que contiene 20 % en peso de escoria de alto horno en términos de propiedades físicas y mecánicas.

Introducción

El concreto refractario es un tipo de material de construcción que ha ganado amplia aplicación en las más recientes décadas gracias a las ventajas que ofrece en comparación con los ladrillos refractarios, como por ejemplo en términos de tiempo de instalación y costo [1,2].

En la elaboración de concretos refractarios, son seleccionadas materias primas de alta pureza, de fácil obtención, abundantes y económicas. Los agregados son el componente más grande granulométricamente hablando y esencial tanto en la producción de concretos base cemento Portland como de concretos refractarios, pero también representan un problema desde el punto de vista sustentable, puesto que éstos son extraídos principalmente de recursos naturales [3-5].

Sin duda, el consumo de agregados naturales conduce a la inexorable modificación hidrogeológica de la Tierra, debilitando los depósitos minerales y por consecuencia, incrementando los problemas ecológicos y el costo de los minerales que sirven como materia prima [6,7].

Un desarrollo sustentable puede ser alcanzado a través del uso mínimo de recursos naturales y mediante el uso optimizado de diferentes residuos industriales para el desarrollo de nuevos tipos de materiales de construcción. El uso de residuos industriales para la producción de materiales de construcción se traduce en la reducción de los costos de extracción y procesamiento, así como de problemas relacionados al almacenamiento, transportación y contaminación ambiental [8,9].

En la producción de materiales refractarios existe la opción de utilizar residuos provenientes de la industria metalúrgica. Desde principios de la década de 1990, el interés científico por el uso de escorias ha ido creciendo continuamente. Grandes volúmenes de escoria son generados durante el proceso de remoción de metales a partir de los minerales, provocando extensos depósitos de escorias. A nivel mundial, existe una creciente preocupación sobre el potencial impacto de las escorias hacia el medio ambiente. Sin embargo, éstas han sido y siguen siendo utilizadas en el desarrollo de materiales de construcción [10].

Las escorias ferrosas son aquellas creadas durante la recuperación del hierro (Fe) a partir de minerales naturales o reciclados para producir hierro o acero. Diferentes tipos de escorias ferrosas pueden ser producidas en los diferentes hornos convencionales que se utilizan alrededor del mundo [7,10].

En los altos hornos, los óxidos de hierro son reducidos a hierro fundido por la adición de fundentes como son piedra caliza o dolomita, además del coque que comúnmente se utiliza como combustible. La escoria producida en estos hornos es esencialmente una mezcla de silicatos y aluminosilicatos de calcio que por lo general, es enfriada al aire o en agua, generando este último enfriamiento escoria en forma granular [11,12].

En el año 2011, en el mundo se estimó que se produjeron de 260 a 330 millones de toneladas de escoria provenientes de altos hornos. Por otra parte, tan solo en México, durante el año 2019 se produjeron 18.4 millones de toneladas de acero crudo y se estima que de 0.25 a 0.30 toneladas de escoria son generadas por tonelada de crudo o arrabio en los altos hornos modernos [13,14].

La escoria granulada de alto horno como subproducto ha sido utilizada exitosamente en muchos países del mundo, alcanzando muchos beneficios económicos y tecnológicos en las industrias de la construcción [12].

En la literatura se encuentra un gran número de estudios relacionados con la aplicación de la escoria de alto horno para la fabricación de concreto base cemento Portland, geopolímeros, vitrocerámicos, vidrio, fritas y tejas. Sin embargo, pocos estudios pueden encontrarse sobre el uso de escorias como agregados en la fabricación de concretos refractarios [8,15–17].

Tomando lo anterior en cuenta, en esta investigación se estudió la viabilidad de utilizar escoria de alto horno molida como materia prima alterna para la elaboración de un concreto refractario silicoaluminoso convencional.

Al reemplazar parte de los agregados comúnmente utilizados por un residuo industrial como es la escoria de alto horno, se busca no solo reducir el consumo de recursos naturales y la contaminación medioambiental, sino también desarrollar en el concreto refractario de bajo impacto ambiental propiedades superiores que le permitan un mejor desempeño y confiabilidad para aplicaciones específicas.

Capítulo I

Hipótesis, objetivos y justificación

1.1 Hipótesis

El resultado de las interacciones químicas originadas mediante la sustitución parcial o total de flint clay de grano fino por escoria de alto horno en un concreto refractario silicoaluminoso, permitirá el desarrollo de un concreto refractario de bajo impacto ambiental con propiedades físicas y mecánicas similares o incluso superiores a las de un concreto refractario convencional.

1.2 Objetivo general

Evaluar mediante el estudio físico, mecánico y microestructural la factibilidad de la sustitución parcial o total de flint clay de grano fino por escoria de alto horno en un concreto refractario silicoaluminoso para el desarrollo de un concreto de bajo impacto ambiental con propiedades similares o superiores a las que presentan los concretos refractarios convencionales.

1.3 Objetivos específicos

- Diseñar la formulación de referencia (concreto refractario silicoaluminoso convencional).
- Diseñar formulaciones experimentales con sustituciones de flint clay por escoria de alto horno.

- Establecer una metodología confiable para la elaboración de probetas refractarias experimentales en verde.
- Dar tratamiento térmico a las probetas refractarias a temperaturas de 120, 850, 1050 y 1400 °C con base a lo establecido por la norma ASTM C-865.
- Determinar propiedades físicas (densidad en bulto, porosidad aparente y absorción al agua) a las probetas refractarias tratadas térmicamente a las diferentes temperaturas con base a lo establecido por la norma ASTM C-20.
- Determinar propiedades mecánicas mediante ensayos de resistencia a compresión en frío y módulo de ruptura en frío en las probetas refractarias tratadas térmicamente a las diferentes temperaturas con base a lo establecido por la norma ASTM C-133.
- Determinar la composición mineralógica de las diferentes formulaciones refractarias estudiadas y su evolución después del tratamiento térmico a las temperaturas de 120, 850, 1050 y 1400 °C.
- Analizar la microestructura de las formulaciones refractarias más representativas después del tratamiento térmico a la temperatura de 1400 °C.
- Correlacionar las propiedades físicas y mecánicas con los cambios en composición mineralógica y microestructural a las diferentes temperaturas de tratamiento térmico para determinar el porcentaje óptimo de sustitución de flint clay por escoria de alto horno.
- Identificar las posibles aplicaciones que pudiera tener el concreto refractario silicoaluminoso convencional de bajo impacto ambiental desarrollado con base en las propiedades físicas y mecánicas mostradas.

1.4 Justificación

La justificación de este proyecto de investigación se centra en la idea del desarrollo de materiales de construcción sustentables de bajo impacto ambiental y de propiedades mejoradas al incorporar escoria de alto horno en la elaboración de un concreto refractario convencional.

En México, durante el año 2019 se produjeron 18.4 millones de toneladas de acero crudo, y considerando que de 0.25 a 0.30 toneladas de escoria son generadas por tonelada de crudo o arrabio en los altos hornos modernos, esto representa entre 4.6 y 5.5 millones de toneladas de escoria de alto horno generadas en el último año.

El no aprovechamiento de la escoria de alto horno como subproducto industrial impactará en los costos de transportación y almacenamiento, provocando además contaminación ambiental. Por otra parte, el reciclaje de residuos industriales para ser utilizados como materia prima alterna se ha convertido en una práctica de suma importancia en la actualidad, ya que permite beneficios económicos, ambientales y tecnológicos al desarrollar productos de valor agregado con propiedades equiparables o superiores a los ya convencionales.

La industria refractaria, en su gran mayoría, hace uso de materiales de partida que provienen de recursos naturales incorporando una muy baja cantidad de materiales de reciclaje en su proceso productivo. Por tal razón, el presente estudio se enfoca en la búsqueda del uso de escoria de alto horno para el desarrollo de un concreto refractario silicoaluminoso sustentable y de bajo impacto ambiental.

Capítulo II

Revisión de literatura

2.1 Generalidades de los materiales refractarios

Los refractarios son la clase de materiales de construcción diseñados para resistir a la acción del calor, además de soportar condiciones de servicio agresivas que ocurren a altas temperaturas. Estos materiales tendrán que conservar su integridad durante un periodo de tiempo económicamente rentable cuando son expuestos a diferentes grados de esfuerzos y tensiones mecánicas, corrosión por líquidos y gases, así como abrasión mecánica mientras operan a elevadas temperaturas [18–20].

Los materiales refractarios permiten la producción de componentes esenciales en la vida cotidiana del hombre, tales como hierro y acero, aluminio y otros metales no ferrosos, vidrio, cementos, cerámicos, químicos, aceites, petroquímicos, entre otros [21].

Prácticamente, estos materiales permiten que los procesos que requieren realizarse a altas temperaturas como por ejemplo la cocción, fusión, calcinación, clinkerización, entre otros procesos, puedan llevarse a cabo con éxito, por lo que comúnmente son utilizados como paredes, revestimientos o recubrimientos que protegen las unidades industriales de la oxidación, corrosión, abrasión o daño ocasionado por calor [2,21].

2.2 Clasificación de los materiales refractarios

2.2.1 Clasificación con base en las características químicas

Atendiendo a las características químicas, los materiales refractarios son tradicionalmente divididos en ácidos, básicos, neutros y especiales [22]:

Refractarios ácidos.- se componen principalmente de arcillas de sílice y alúmina, siendo los ladrillos de sílice y arcilla los más comunes en esta clasificación. Estos refractarios son resistentes a la acción causada por escorias ácidas, presentan alta refractariedad bajo carga, baja resistencia ante el choque térmico y además, son fácilmente atacados por sustancias alcalinas (básicas).

Refractarios básicos.- se componen principalmente de óxido de magnesio y óxido de calcio, siendo el ladrillo de magnesita el más común en esta clasificación. Estos refractarios son resistentes a la acción causada por escorias básicas, presentan buena resistencia a compresión, una alta refractariedad pero son fácilmente atacados por sustancias ácidas.

Refractarios neutros.- se componen principalmente de óxido de cromo. Los ladrillos de cromita y cromita-magnesia son los más comunes en esta clasificación. Normalmente, estos refractarios son utilizados para separar refractarios ácidos y básicos, impidiendo de esta manera el ataque de uno a otro.

Refractarios especiales.- se componen principalmente de zirconia, zircón, nitruros, carburos y boruros. Se trata de una clase especial de refractarios destinados para fines de investigación o usos aislados, tales como trabajar con energía atómica, ya que se caracterizan por ser muy costosos.

2.2.2 Clasificación con base en las características físicas del producto final

Atendiendo a las características físicas del producto final, se puede distinguir entre [22]:

Refractarios moldeados.- los refractarios moldeados o también llamados conformados son aquellos que se obtienen mediante procesos tales como prensado, extrusión, vibración o aglomeración. Estos refractarios han tomado formas predefinidas, algunos de ellos son quemados antes de ser instalados mientras que otros tantos son instalados en “verde” y quemados en sitio una vez en servicio.

Refractarios monolíticos.- los refractarios monolíticos o no conformados son mezclas refractarias que no poseen forma predeterminada hasta el momento de su utilización. Estas mezclas refractarias se colocan directamente en el estado en el que se suministran, o bien después de la adición de un fluido plástico adecuado para poder adaptarse a la geometría del sistema donde finalmente serán instalados. Las ventajas de los refractarios monolíticos sobre los refractarios moldeables es que estos no precisan altos costos energéticos para su producción (sinterización), además de no requerir de mano de obra

para la construcción y mantenimiento de matrices y moldes de los productos conformados.

Dentro de este grupo de mezclas refractarias se encuentran las masas para apisonar, masas plásticas, cementos refractarios, concretos refractarios, morteros refractarios, masas refractarias proyectables neumáticamente, granulados y enlucidos refractarios.

2.2.3 Clasificación con base en la porosidad

Atendiendo a la porosidad del producto final, se puede distinguir entre [22]:

Refractarios densos.- se trata de aquellos materiales refractarios cuya refractariedad es superior a 1500 °C y cuya porosidad total es inferior al 30%.

Refractarios aislantes.- se trata de aquellos materiales refractarios en los cuales la refractariedad es igual o superior a 1500 °C y cuya porosidad es mayor de 45 %.

2.2.4 Clasificación con base en el método de manufactura

Atendiendo al método de manufactura utilizado, se puede distinguir entre [22]:

Refractarios fundidos.- este método implica que las materias primas (polvos) sean fusionadas para posteriormente darles la forma requerida mediante uno o varios procesos

que incluyen fundición, prensado, extrusión, etc. En este método la solidificación del fundido va acompañada de una rápida nucleación y crecimiento de los cristales.

Refractarios sinterizados.- es el método más utilizado para producir cerámicos policristalinos. El proceso implica la consolidación de una masa de partículas finamente divididas (polvos) para formar un cuerpo verde poroso que posteriormente será sometido a la acción del calor (cocción) resultando en un producto denso y con la microestructura deseada.

2.3 Propiedades de los materiales refractarios

2.3.1 Propiedades físicas

De manera general, las propiedades físicas indican si un material refractario puede ser utilizado para las aplicaciones previstas [23].

Los requerimientos en propiedades físicas son sin duda distintos para refractarios conformados y refractarios monolíticos. Para los refractarios conformados, se vuelven indispensables requerimientos como la densidad, porosidad y tolerancia dimensional. Los refractarios monolíticos por otra parte, son caracterizados con parámetros diferentes. En el caso particular del concreto refractario, el requisito principal es la fluidez de la mezcla para una cierta adición de agua ya sea que se aplique o no vibración.

Los valores de densidad y porosidad son comúnmente determinados mediante métodos estandarizados. Por lo general, cuanto mayor es la densidad del cuerpo cerámico, menor

es su porosidad. Además, propiedades tales como la resistencia, abrasión y permeabilidad a los gases suelen estar relacionadas con la densidad y porosidad del refractario.

2.3.2 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas son comúnmente medidas en frío o caliente. La resistencia mecánica en frío es un indicativo del manejo e instalación del refractario, mientras que la resistencia en caliente indica cómo será el comportamiento del refractario cuando se use a elevadas temperaturas [23].

Para los refractarios conformados, una parte de la resistencia mecánica a menudo se desarrolla durante el procesamiento físico de los productos, mientras que el resto se obtiene con la acción de la temperatura cuando el refractario pasa por un proceso de cocción. Para el caso de los refractarios monolíticos, la resistencia inicial se desarrolla durante el proceso de instalación, mientras que la resistencia final se desarrolla durante la aplicación.

La resistencia mecánica de los refractarios se mide en términos de resistencia a compresión en frío, módulo de ruptura en frío o módulo de ruptura en caliente. De estos ensayos, el módulo de ruptura en caliente proporciona el mejor indicativo del rendimiento de un material refractario en servicio.

Adicionalmente, la resistencia a la abrasión es una medida de la resistencia del material refractario ante la acción de partículas moviéndose a gran velocidad que desgastan la superficie del mismo. Esta propiedad proporciona un indicativo de la resistencia del

sistema de unión y de las partículas refractarias ante el flujo de partículas finas que inciden la superficie del refractario a altas velocidades y a temperaturas moderadamente altas.

2.3.3 Propiedades térmicas

La mayoría de los materiales refractarios se expanden cuando son calentados. Por tanto, cuando los refractarios son instalados a temperatura ambiente, la estructura se comprime al calentarse. Sin embargo, si la temperatura supera la temperatura de ablandamiento del sistema de unión del cuerpo refractario, la estructura puede distorsionarse o colapsar [23].

Por tal motivo, los sistemas refractarios deben diseñarse de tal manera que la temperatura máxima alcanzable en el sistema sea menor que la temperatura de ablandamiento o fusión de los componentes del cuerpo refractario (agregados y sistema de unión).

Las propiedades térmicas de un material refractario pueden ser medidas en términos de expansión térmica, choque térmico y conductividad térmica. La expansión térmica es una medida del refractario acerca de su estabilidad lineal cuando se expone a diferentes rangos de elevadas temperaturas y enfriamientos hasta temperatura ambiente.

El choque térmico por otra parte, es una medida de la propiedad refractaria cuando éste es sometido a calentamientos y enfriamientos alternados, lo cual sin duda es una de las propiedades más importantes del material refractario. En la mayoría de los procesos llevados a cabo a altas temperaturas, se experimentan calentamientos y enfriamientos.

Debido a esto, tanto los granos refractarios como el sistema de unión se expanden mientras se calienta el cuerpo refractario y a su vez, se contraen durante el enfriamiento. Al presentar granos similares en la microestructura, la resistencia al choque térmico dependerá de la matriz que une a dichos granos.

Por último, la conductividad térmica es una medida del refractario relacionada con su capacidad para conducir el calor de la cara caliente a la fría cuando es expuesto a altas temperaturas. Esta propiedad es particularmente importante para refractarios aislantes, donde los gradientes térmicos de la cara caliente a la fría dictan el uso de un material refractario para usos específicos.

2.3.4 Propiedades químicas

Las propiedades químicas de un material refractario son definidas mediante el análisis químico de los granos refractarios, la naturaleza del sistema de unión, así como también por la capacidad del refractario para resistir la acción de los líquidos cuando se exponen a altas temperaturas [23].

Las propiedades químicas del material refractario son dictadas principalmente por la composición química del refractario. El sistema de unión del refractario juega un papel importante en dichas propiedades. Cuando los refractarios son expuestos a líquidos corrosivos a altas temperaturas, el grado de corrosión/erosión depende de los granos refractarios y del sistema de unión química del refractario.

La resistencia a corrosión/erosión es una de las características más importantes de los materiales refractarios cuando estos son expuestos al contacto directo de metal fundido y

escorias. Por tal motivo, el diseño de pruebas que simulen de manera muy aproximada las condiciones que experimentan los refractarios durante el servicio es de gran importancia. Al diseñar la formulación de un material refractario, deberá prestarse mucha atención a la composición refractaria que formarán los granos refractarios y el sistema de unión.

2.3.5 Propiedades cerámicas

Las propiedades cerámicas de un material refractario son definidas por su naturaleza o reacción al ser expuestas a la acción del calor. Los materiales refractarios se comportan de diferente manera cuando son expuestos al calor según el tipo de refractario y de cómo fueron formados [23].

En el caso de los ladrillos cocidos como los de arcilla refractaria, magnesia-cromo, o de alto contenido de alúmina, las reacciones y las uniones cerámicas ya se han desarrollado mediante la cocción a alta temperatura. Por lo tanto, cuando se exponen a altas temperaturas, no se observa ningún otro cambio adicional. Por otra parte, para los ladrillos refractarios no cocidos como los de magnesia-carbono y alúmina-carbono, las formulaciones son diseñadas para que las propiedades cerámicas se desarrollen a las temperaturas de servicio.

Para los refractarios monolíticos, las formulaciones son elaboradas de tal manera que las propiedades cerámicas serán desarrolladas cuando éstos sean expuestos a las altas temperaturas. El concreto refractario es un caso particular dentro de los refractarios monolíticos, el cual requiere ser mezclado con agua para su aplicación. Por tal motivo,

resulta conveniente estudiar las reacciones cerámicas que tienen lugar tanto a las temperaturas de servicio como a temperaturas previas.

2.4 Componentes estructurales de materiales refractarios

Dentro de la estructura de un material refractario se distingue la existencia de los siguientes elementos [20]:

Agregados.- tanto como constituyente disperso; es decir, compuesto por fases cristalinas simples de alto punto de fusión (óxidos, silicatos, carburos o nitruros), así como constituyente matriz, el cual por lo general se refiere a una fase compleja de naturaleza cristalina, vítrea o amorfa, y que rodea a las fases dispersas. Los agregados que se utilizan en la elaboración de moldes y ladrillos refractarios son minerales molidos hasta varios tamaños de partículas.

Agente de unión.- los cementos por lo general actúan como agentes ligantes en las mezclas refractarias. Se trata de una sustancia finamente dividida que es trabajable al momento de entrar en contacto con agua de mezcla y que se vuelve dura como piedra como resultado de la reacción química entre éste y el agua para producir la cristalización del cemento. Los cementos son típicamente silicatos de calcio (cemento Portland) o aluminatos de calcio (cemento refractario) y son producidos en varias composiciones.

Aditivos.- los aditivos son materiales que se agregan a la mezcla refractaria para mejorar ciertas propiedades específicas del refractario instalado, así como características para la instalación de la mezcla.

Porosidad.- la macro y micro porosidad afectará a la mayoría de los productos refractarios y cerámicos obtenidos por debajo de la temperatura sólidos del constituyente disperso.

Los productos refractarios son por tanto cerámicos altamente heterogéneos multifases con un esqueleto de agregados de tamaños de unos cuantos milímetros que son conectados entre sí por una matriz de granos finos y que además contienen una fase que consiste en porosidad, ya sea abierta o cerrada [24].

2.5 Concreto refractario

Comparado con los ladrillos refractarios, los concretos refractarios vaciados son más económicos y fácil de usar. Aspectos como son un bajo costo de producción, alta eficiencia de instalación, bajo consumo de material, el poder ocupar formas geométricas complejas además de evitar el problema de juntas que ocurre en los ladrillos, ha permitido ampliamente su creciente uso en diversas aplicaciones refractarias [1,2,25,26].

Los concretos refractarios vaciados son preparados mediante el mezclado de una cantidad apropiada de partículas de grano grueso y fino junto con un agente ligante como es el cemento de aluminato de calcio y agua como medio dispersante común. Además, algunos aditivos como por ejemplo agentes dispersantes, antiespumantes y

microsílice son adicionados para mejorar el procesamiento del concreto refractario y sus propiedades después del quemado [26].

En la mayoría de los concretos refractarios, los granos refractarios de precisos tamaños son gelados por medio de un sistema ligante en su estado en verde, siendo el cemento de aluminato de calcio el ligante más utilizado en este tipo de refractarios en las últimas décadas. Sin embargo, la presencia de cal en la matriz del concreto refractario vaciado al asociarse con sílice conduce a propiedades pobres a altas temperaturas, por lo que existe la tendencia de remover los contenidos de calcio del sistema disminuyendo el contenido de cemento [27,28].

Algunas de las clasificaciones de los concretos refractarios vaciados son las siguientes [20]:

Concreto refractario ligero.- se trata de refractarios diseñados para proveer una eficiente barrera térmica o como recubrimiento. Los hornos o calentadores son de las aplicaciones más comunes para estos productos. El concreto refractario ligero posee densidades en el rango de 720 a 1040 kg/m³, resistencias a flexión y compresión bajas, así como conductividad térmica baja, lo cual provee de baja transferencia de calor y temperaturas de carcasa bajas.

Concreto refractario de peso medio.- este tipo de concreto refractario presenta densidades en el rango de 1040 y 1440 kg/m³. Se trata de productos que tienen altas

resistencias y son utilizados donde la conductividad térmica y resistencia son importantes. Estos concretos refractarios además poseen una mayor integridad en comparación con los ligeros y son seleccionados para aplicaciones donde la resistencia mecánica moderada es necesaria.

Concreto refractario de densidad moderada.- este tipo de concreto refractario tiene densidades en un rango de 1602 a 1920 kg/m³ y exhiben buena resistencia a la erosión.

Concreto refractario convencional.- este tipo de concreto es utilizado para propósitos generales, ya que son productos versátiles con densidades en un rango de 2000 a 2240 kg/m³, los cuales exhiben moderadas y buenas resistencias. El concreto refractario convencional se utiliza típicamente en un rango de temperaturas de 1426 a 1650 °C, encontrando aplicaciones donde no se anticipen extremas condiciones de servicio.

Concreto refractario de alta alúmina.- este tipo de concreto presenta contenidos de alúmina que superan el 70 % en peso. En la industria de refinería por ejemplo, la necesidad por la alta alúmina está limitada a procesos específicos en los cuales la estabilidad química es extremadamente importante, como para la producción de hidrógeno y la recuperación de azufre.

Concreto refractario de bajo cemento.- este tipo de concreto incorpora aditivos de sinterizado en la mezcla refractaria para asistir en el desarrollo de propiedades físicas a bajas temperaturas. Al reducir el contenido de cemento de un concreto refractario, se provee al concreto de una mayor resistencia química, esto debido a que la liga cementante es propensa al deterioro o ataque químico. Adicionalmente, se han desarrollado concretos refractarios de ultra bajo cemento y de cero cemento.

2.6 Consumo de materias primas en la industria cerámica y su impacto ambiental

Los refractarios son mayoritariamente utilizados en la industria de metales básicos. La industria del acero y hierro consume alrededor del 70 % de la producción de los materiales refractarios, especialmente refractarios silicoaluminosos tradicionales. La creciente demanda de refractarios silicoaluminosos se debe a que estos son elaborados a partir de materiales relativamente económicos en comparación con otros materiales refractarios a base de carbono, zircón, zirconia y algunos materiales electrofundidos [2,24].

Es bien sabido que las propiedades finales de un concreto refractario dependerán considerablemente de los agregados refractarios elegidos y del cemento hidráulico utilizado. Los agregados representan el componente mayoritario del cuerpo cerámico (~70 % del volumen) y una gran variedad de estos pueden ser utilizados en la elaboración de un concreto refractario.

Normalmente, materiales de partida de bajo costo, fácilmente disponibles y abundantes y de alta pureza como son caolinitas, silimanitas, arcillas y bauxitas son elegidos como agregados para la producción de concretos refractarios silicoaluminosos [1,4,29].

Sin embargo, estos agregados son principalmente extraídos u obtenidos a partir de diversas fuentes naturales, y ante el creciente consumo a gran escala del concreto refractario y otros materiales cerámicos, dichas fuentes naturales se han puesto a prueba para la adquisición de materia prima durante las últimas décadas [9,30].

El crecimiento en la producción industrial y en el consumo en los últimos años ha llevado a un declive de los recursos naturales disponibles, lo cual representa una problemática desde el punto de vista sustentable. Sin duda, el consumo de agregados naturales conduce a la inexorable modificación hidrogeológica de la Tierra, debilitando los depósitos minerales, y por consiguiente incrementando los problemas ecológicos y el costo de los minerales que sirven de materia prima [6,7].

2.7 Residuos industriales como reemplazo de materias primas tradicionales

En años recientes, tanto el crecimiento en la producción industrial como el incremento del consumo natural han conducido a un rápido declive de las fuentes naturales disponibles. Debido a esto, la industria cerámica se enfrenta a un problema de debilitación y agotamiento de depósitos minerales y no minerales, lo que a su vez aumenta los problemas ecológicos y los costos de las materias primas minerales [5,31–33].

Lo anterior ha hecho necesario evolucionar a fuentes alternativas para la obtención de materiales de partida. Los cuerpos cerámicos, son materiales heterogéneos que consisten en una mezcla de materias primas naturales y para algunas aplicaciones, la composición podría variar en un cierto rango. Esta razón ha permitido a los cuerpos cerámicos tolerar el uso de agregados procesados a partir de residuos industriales siempre que se mantengan las propiedades dentro de los límites establecidos por estándares técnicos [8,9,15].

La comunidad científica ha centrado su esfuerzo en buscar materiales alternativos que ofrezcan propiedades físicas y mecánicas similares en el cuerpo cerámico pero que a su vez puedan ser producidos de una forma más sustentable al ser amigables con el medio ambiente [30,34].

En diversos trabajos se ha demostrado la posibilidad de una exitosa sustitución de materiales de partida tradicionales por residuos industriales como son escorias metalúrgicas, ceniza volante y residuos de vidrio.

Un alto volumen de producción industrial ha generado también una cantidad considerable de materiales de desperdicio, lo cual se convierte en un problema ambiental de gravedad que debe ser tratado [5,35].

La producción anual de residuos sólidos que incluye entre otras tantas a las escorias metalúrgicas y la ceniza volante, es extremadamente alta y en la mayoría de los casos no se desecha apropiadamente y la solución convencional de verter estos residuos en vertederos se ha vuelto obsoleta. Además, los residuos industriales constituyen muchos

problemas serios relacionados a costos de almacenamiento y transportación, así como contaminación del aire y el suelo [8,36,37].

Un desarrollo sustentable puede ser alcanzado a través del uso mínimo de recursos naturales y la óptima utilización de diferentes residuos industriales en el desarrollo de diversos tipos de materiales de construcción. Con esta práctica por una parte, se minimiza el uso de materiales de partida tradicionales y se reducen los costos involucrados de extracción y procesamiento. Por otra parte, se resuelven problemas de almacenamiento de residuos y estos mismos son utilizados en la elaboración de productos de valor agregado, lo cual representa una solución respetuosa con el medio ambiente [4,7,9,32,37].

2.8 Escoria de alto horno (EAH)

Grandes volúmenes de escorias metalúrgicas son producidos durante el proceso de remover el metal que contienen los minerales, lo cual ha provocado extensos depósitos de este residuo industrial. Las escorias ferrosas son aquellas creadas durante la recuperación del Fe a partir de minerales naturales o reciclados para producir hierro o acero [5,10,32].

Diferentes tipos de escorias ferrosas pueden ser generadas en los diferentes hornos convencionales que se utilizan alrededor del mundo. En los altos hornos, los óxidos de hierro son reducidos a hierro fundido por la adición de fundentes como son piedra caliza o dolomita, además de coque de petróleo que comúnmente se utiliza como combustible [7,31,38].

La escoria generada en los altos hornos es esencialmente una mezcla de silicatos y aluminosilicatos de calcio, la cual por lo general es enfriada al aire o bien mediante chorros de agua, provocando este último enfriamiento escoria en forma granular [8,11,12].

En el año 2014, aproximadamente 160 millones de toneladas métricas de escoria fueron generadas progresivamente por industrias siderúrgicas en el mundo. Por otra parte, tan solo en México, durante el año 2019 se produjeron 18.4 millones de toneladas de acero crudo, y se estima que de 0.25 a 0.30 toneladas de escoria son generadas por tonelada de crudo o arrabio en los altos hornos modernos, lo que representa entre 4.6 y 5.5 millones de toneladas de escoria de alto horno generadas únicamente en México [14,37,39,40].

2.9 Uso de la escoria de alto horno en la industria de la construcción

Desde principios de los años 90, el interés científico sobre el uso de las escorias ha ido creciendo continuamente. Diversos estudios se han realizado acerca de la utilización de escoria de acero encaminados en varias direcciones, ya sea reciclando esta para uso de la misma en la planta acerera, utilizándola para la construcción de carreteras, así como para la producción de cemento y concreto [32].

La escoria de alto horno ha sido utilizada exitosamente en muchos países del mundo alcanzando muchos beneficios tecnológicos en las industrias de la construcción. En la literatura se puede encontrar un gran número de estudios relacionados a la aplicación de la escoria de alto horno granulada en la elaboración de concretos, geopolímeros, vitrocerámicos, vidrios, fritas y azulejos. Sin embargo, son escasos los estudios que se

encuentran en la literatura referentes al uso de escorias metalúrgicas como agregados en la elaboración de concretos refractarios [15–17].

Chargui y colaboradores en su investigación estudiaron la elaboración de mulita para las diversas aplicaciones del campo refractario (ej. concreto refractario) y técnicas a partir de mezclas estequiométricas de dos tipos diferentes de caolín natural y escoria de aluminio. Los resultados indican que la cantidad de mulita aumenta con la temperatura de cocción. Además, la morfología de la mulita creada fue bimodal (mulita primaria y secundaria). La mulita primaria fue creada a partir del procesamiento del caolín por la paulatina desintegración del metacaolín a partir de 990 °C, mientras que la mulita secundaria fue creada por medio de un mecanismo de disolución-precipitación a partir de la fase vítrea en presencia de partículas de alúmina provenientes de la escoria [41].

Kumar y colaboradores en su investigación elaboraron concreto refractario convencional y de bajo cemento a partir de bauxita calcinada, escoria de hierro-cromo y microsílíce. Las muestras refractarias mantuvieron 50 % en peso de escoria de hierro-cromo en tamaños de grano grueso, mediano y fino. Porcentajes de 15 a 5 % en peso de cemento de alta alúmina fue sustituido por microsílíce en porcentajes de 0 a 10 % en peso para conseguir la elaboración de concretos refractarios de bajo cemento (3-5 %). Los resultados de la investigación demostraron que los refractarios convencionales y de bajo cemento elaborados a partir de bauxita calcinada, escoria de hierro-cromo y microsílíce exhibieron buenas propiedades físicas, mecánicas y térmicas [7,31].

Capítulo III

Desarrollo experimental

3.1 Introducción

El Capítulo III tiene como finalidad describir a detalle los pasos seguidos en cada uno de los procesos realizados para la preparación de las probetas refractarias de referencia y experimentales con base a lo establecido por las normas ASTM.

3.2 Descripción de materias primas

Comúnmente, los refractarios silicoaluminosos (ácidos) son fabricados a partir de arcillas refractarias, minerales de silimanita, bauxita y mezclas de alúmina y arena de sílice. Por otra parte, la elección de los materiales de partida para la fabricación de materiales refractarios con aplicaciones tradicionales o avanzadas se basa en el equilibrio costo-rendimiento.

En lo que respecta a este trabajo de investigación, para el desarrollo de un concreto refractario silicoaluminoso de bajo impacto ambiental con contenidos de escoria de alto horno, fueron elaboradas mezclas cerámicas refractarias utilizando las siguientes materias primas: flint clay, bauxita, kyanita 48, Secar 80, microsílíce y escoria de alto horno, las cuales se describen a continuación (ver **Figura 1**).

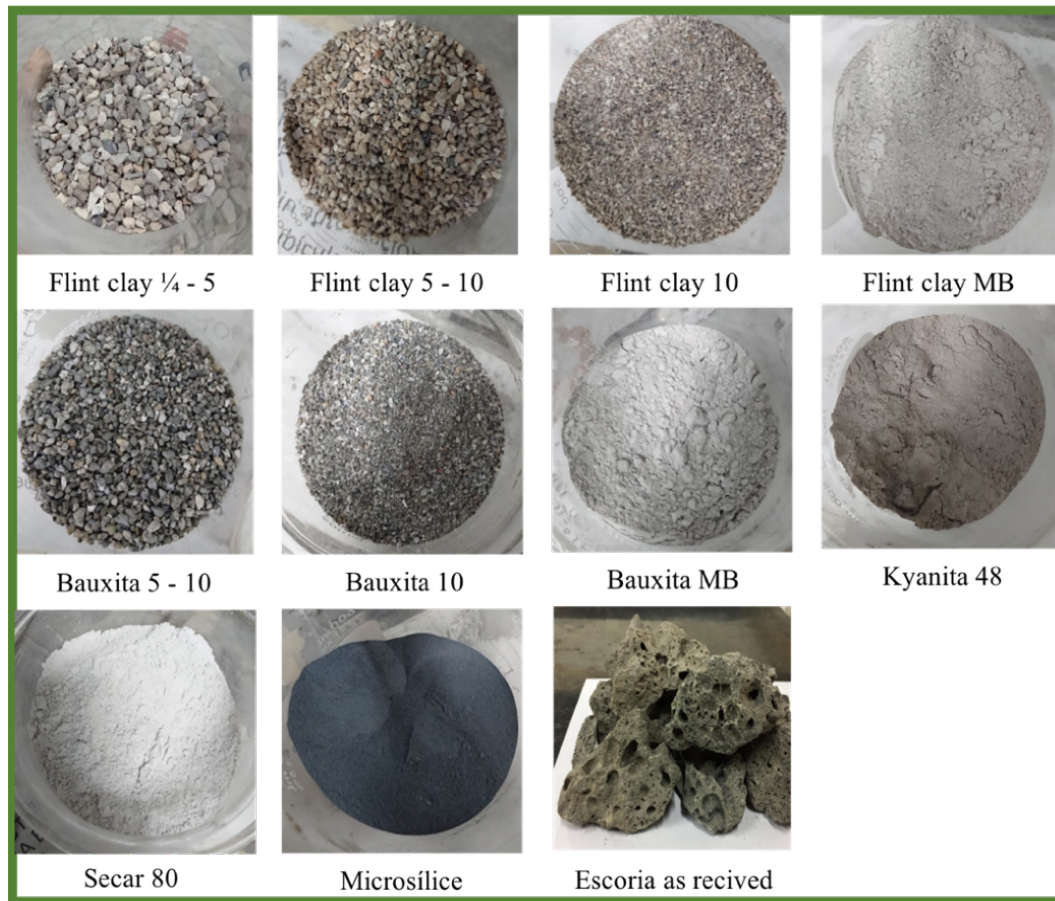


Figura 1.- Materias primas seleccionadas para la elaboración de concreto refractario silicoaluminoso.

Flint clay.- las arcillas son componentes presentes en la corteza terrestre que sirven de materia prima para la cerámica tradicional. El flint clay, también conocido como “arcilla dura”, es un material geológicamente versátil, el cual, al ser valioso como materia prima en la producción de refractarios califica como mineral, así como también debido a su litología característica y origen único entre las piedras de barro, califica como roca sedimentaria.

La composición del flint clay se basa en silicatos de aluminio hidratados o feldespatos. Esta arcilla desarrolla plasticidad al ser mezclada con agua y puede moldearse de forma

fácil y reproducible. Además, al ser calentada experimenta una serie de reacciones que como resultado producen cristales de mulita y una fase amorfa rica en sílice [24].

Por tanto, en este proyecto de investigación el flint clay como materia prima fue seleccionada para proporcionar plasticidad a las mezclas refractarias propuestas que contendrán las materias primas en diferentes tamaños de grano.

Bauxita.- las bauxitas son rocas sedimentarias de origen químico y de tipo residual que están compuestas fundamentalmente por hidróxidos de aluminio (bohemita y gibbsita), óxidos e hidróxidos de hierro (hematita y goethita), óxidos de titanio, así como por minerales de arcilla. El interés económico de la bauxita está relacionado con sus múltiples usos, entre los que destacan el ser la materia prima para la obtención de aluminio, también se utiliza para la fabricación de cementos aluminosos, como soporte de reactivos y agentes catalíticos, además de ser utilizada para la elaboración de materiales cerámicos altamente refractarios.

Para el desarrollo de este proyecto, la bauxita de tipo calcinada fue seleccionada para la producción de un concreto refractario sustentable silicoaluminoso debido a que se trata de un materia prima de alta pureza, económica, abundante y de fácil obtención [42].

Kyanita 48.- la kyanita es un miembro del grupo de minerales silimanita (polimorfos naturales de $Al_2O_3-SiO_2$) con estructura cristalina similar a la de la mulita. La kyanita pura contiene 63 % de alúmina y es por tanto una fuente de alúmina económica.

Además, produce mulita y cristobalita al calentarse a altas temperaturas, pero a una temperatura de transición menor (1250-1450 °C) si se compara con otros minerales tales como bauxita, andalusita y silimanita [43].

Cabe mencionar que la kyanita experimenta una expansión volumétrica irreversible a su temperatura de descomposición, siendo esta expansión la que emplean muchos fabricantes de cerámicos y refractarios para contra balancear el encogimiento por cocción que sufren varias arcillas, cementos y otros aglutinantes.

En este proyecto de investigación, la kyanita fue seleccionada dentro de las materias primas que conforman las mezclas refractarias como un precursor de la fase mulita, la cual es de suma importancia en refractarios silicoaluminosos.

Secar 80.- el cemento Secar 80 es un aglutinante hidráulico que pertenece a los llamados cementos de aluminatos de calcio (CAC), mismos que son elaborados industrialmente a partir de mezclas de caliza y materiales de elevado contenido en Al_2O_3 , tales como bauxitas, lateritas, alúminas obtenidas a través del proceso Bayer o alúmina. La calidad de los cementos de aluminatos de calcio está determinada por el contenido de impurezas (óxidos de hierro, silicio, magnesio o álcalis) presentes en las materias primas además de la naturaleza más o menos oxidante o reductora de la atmósfera de horno en que se funde o clinkeriza.

En los cementos de aluminatos de calcio comerciales se encuentran presentes una cierta cantidad de fases minerales, siendo las fases monoaluminato de calcio (CA) y dialuminato de calcio (CA_2) las predominantes y las responsables de las propiedades

durante la hidratación, además del fraguado y la resistencia mecánica a temprana edad. El Secar 80 tiene por composición química aproximadamente 80 % en peso de Al_2O_3 , 17% en peso de CaO y trazas menores de Na_2O , SiO_2 , Fe_2O_3 y TiO_2 [44].

En este proyecto de investigación, el Secar 80 fue seleccionado dentro de las materias primas para actuar como el aglutinante de las partículas de diferente granulometría que conforman las mezclas refractarias.

Microsilíce.- la microsilíce es un mineral formado por esferas de dióxido de silicio ultra fino que se producen como subproducto durante la fabricación de silicio metálico o ferrosilicio en hornos de alta temperatura. Se trata de un material que presenta un alto contenido de sílice amorfa y se aplica tanto en cemento, concreto de alta resistencia, así como en la industria cerámica y refractaria en porcentajes de adición generalmente bajos (<4 %). En concretos refractarios, la microsilíce mejora las propiedades refractarias, incrementa la trabajabilidad de la mezcla y por ende reduce la demanda de agua, además de que al tratarse de un polvo muy fino, éste tiende a ocupar los espacios reducidos en la mezcla refractaria, aumentando por lo tanto la densidad de empaquetamiento y reduciendo la porosidad [7,45].

En este proyecto de investigación, la microsilíce fue seleccionada dentro de las materias primas que conforman las mezclas refractarias para mejorar la trabajabilidad de la mezcla, ocupar los espacios que se pudieran formar durante el acomodo del resto de partículas y poder reaccionar con la Al_2O_3 para permitir el crecimiento de cristales de mulita.

Escoria de alto horno.- las escorias ferrosas son el subproducto formado durante la recuperación de Fe a partir de minerales naturales o materiales reciclados en la producción de hierro o acero. Diferentes escorias pueden ser producidas de acuerdo al tipo de horno utilizado. La escoria de alto horno (escoria de Fe) por ejemplo, es producida simultáneamente junto con Fe en un alto horno. En este tipo de horno, los óxidos de hierro se reducen a Fe fundido mediante la adición de un fundente (piedra caliza o dolomita) además de un combustible y reductor como puede ser coque de petróleo.

La escoria de hierro fundida puede solidificar mediante enfriamiento lento en condiciones atmosféricas (enfriada al aire), enfriamiento moderado con el uso de cantidades controladas de agua (expandida), enfriamiento rápido en aire (peletizado) o enfriamiento rápido con alto volumen de aspersiones de agua a presión (granulada). La escoria de alto horno es una mezcla de óxidos ácidos (SiO_2 y Al_2O_3) y óxidos básicos (CaO y MgO) que tiene lugar por fusión a una temperatura de ~ 1600 °C. Este subproducto industrial está constituido tanto por fases vítreas como por fases cristalinas.

La composición química de las escorias puede variar dependiendo del proceso siderúrgico aplicado y el tipo de acero refundido. Sin embargo, la composición química de las escorias de alto horno para un mismo acero son muy similares, con variaciones inferiores al 2 % en los componentes mayoritarios (SiO_2 , CaO y Al_2O_3) [46].

En este proyecto de investigación, la escoria de alto horno fue seleccionada dentro de las materias primas que conforman las mezclas refractarias para sustituir al flint clay por ser

un subproducto con contenidos importantes de SiO_2 y Al_2O_3 , lo cual puede significar un doble beneficio puesto que se da un valor agregado a un residuo industrial y se reduce la sobreexplotación de minerales esenciales en la elaboración de refractarios silicoaluminosos.

3.3 Acondicionamiento de la escoria de alto horno

Para poder hacer uso de la escoria de alto horno como una materia prima en la elaboración de mezclas refractarias, fue necesario primero someterla a un proceso que involucra la trituración, molienda y cribado, puesto que la escoria como fue recibida por parte de la empresa Altos Hornos de México S.A. de C.V. (AHMSA), no se encontraba en un tamaño ideal (polvo fino) para sustituir al flint clay (ver **Figura 2**).

La escoria de alto horno se pasó primero a través de una trituradora de mandíbulas y posteriormente, las partículas que se obtuvieron se colocaron en un molino tipo de bolas para reducir el tamaño de partícula de la escoria hasta un polvo fino (ver **Figura 3**).

El molino de bolas fue cargado con bolas de acero y se alimentó de escoria de alto horno procurando no agregar material en exceso, esto debido a que si el molino es saturado, existe la probabilidad de no poder reducir el tamaño de las partículas al no haber espacios entre las partículas de escoria y el medio de molienda (bolas de acero) sobre los cuales se muevan las bolas de acero de forma adecuada impactando las partículas de escoria y por ende reduciendo el tamaño de la misma (ver **Figura 4**).



Figura 2. Escoria de alto horno proporcionada por AHMSA.



Figura 3.- Equipo utilizado para acondicionamiento de la escoria de alto horno: A) Trituradora de mandíbula, B) Molino tipo de bolas.



Figura 4.- Inspección visual de carga adecuada de escoria de alto horno en molino de bolas.

Una vez alimentado el molino de bolas con escoria de alto horno de manera adecuada, éste se selló y se programó para operar por un lapso de 4 horas. Después de transcurrido el tiempo de molienda, el molino fue abierto y las bolas de acero fueron retiradas del molino y colocadas en un recipiente aparte, quedando únicamente la escoria de alto horno molida.

Finalmente, la escoria de alto horno como polvo fino fue extraída del molino a través de un filtro que se encuentra en un costado del molino, colocando dicho polvo en un recipiente limpio y cuidando de no contaminar el material obtenido.

El cribado fue el último paso que se siguió en el acondicionamiento de la escoria de alto horno para sustituir al flint clay dentro de las materias primas. El cribado o tamizado

consiste en hacer pasar el material que se extrajo del molino de bolas a través de una criba (malla No. 200, equivalente a $< 75\mu\text{m}$) (ver **Figura 5**).



Figura 5.- Tamiz utilizado para el cribado de la escoria de alto horno molida.

Cabe mencionar que para evitar que el material molido se contamine, fue necesario primeramente limpiar la malla mediante la técnica de ultrasonido. Posteriormente, se coloca material sobre la malla y con ayuda de una brocha se comienza a mover el material sobre la misma para permitir su paso con mayor facilidad. El material que logró pasar a través de la malla tiene un tamaño de partícula menor a las $75\mu\text{m}$, mientras que el material que permanece por encima de la malla presenta un tamaño de partícula superior; por lo cual es colocado en un recipiente aparte para ser sometido a un nuevo proceso de molienda y poder ser utilizado en futuras ocasiones.

3.4 Caracterización de materias primas

3.4.1 Caracterización por fluorescencia de rayos-X (FR-X)

La composición química de las materias primas utilizadas en la elaboración de las probetas refractarias experimentales se determinó mediante un análisis por fluorescencia de rayos-X (FR-X), utilizando un espectrómetro marca Philips modelo PW 2400 (ver **Figura 6**).



Figura 6.- Imagen de referencia de un espectrómetro de fluorescencia de rayos-X (FR-X) marca Philips modelo PW2400 utilizado para determinar composición química.

La fluorescencia de rayos-X es una técnica no destructiva utilizada para el análisis elemental de los materiales. Para el análisis, se utiliza una fuente de rayos-X que irradia la muestra y hace que los elementos presentes en la misma emitan (fluorescen) sus

rayos-X característicos. Un sistema detector es utilizado tanto para medir las posiciones de los picos de rayos-X fluorescentes para la identificación cualitativa de los elementos presentes, así como también para medir las intensidades de los picos para la determinación cuantitativa de la composición característica de la muestra a estudiar [47].

En la **Tabla 1** se muestran los resultados obtenidos mediante la caracterización por fluorescencia de rayos-X. Cabe mencionar que la materia prima utilizada en la elaboración de probetas refractarias experimentales proviene de recursos naturales (grado industrial) y no de grado analítico.

Tabla 1.- Composición química de las materias primas (% en peso).

Material	Flint Clay	Bauxita	Kyanita	Secar 80	Microsílice	Escoria de alto horno
MgO	0.22	0	0	0.17	0.61	7.08
Al ₂ O ₃	43.59	81.17	54.73	78.76	0.78	10.80
SiO ₂	47.85	9.18	41.20	0.4	94.33	35.34
SO ₃	0.04	0.01	0.15	0.04	0.18	2.38
K ₂ O	0.65	0	0	0	0.49	1.03
CaO	0.14	0.12	0.11	1.78	0.72	37.48
TiO ₂	2.40	3.29	1.46	0	0	2.27
MnO	0	0.04	0	0	0.1	1.00
Fe ₂ O ₃	2.23	4.93	1.47	0.61	1.04	0.93
Na ₂ O	0	0	0.08	1.26	0.19	0.68
P ₂ O ₅	0.2	0.09	0.14	0.11	0.07	0.02
Cr ₂ O ₃	0.28	0.66	0.2	0.18	0.04	0
ZrO ₂	0.13	0.29	0.05	0	0	0.06
P.x.I.	2.24	0.21	0.4	0.65	1.46	0.62
Total	100	100	100	100	100	100

3.4.2 Caracterización por difracción de rayos-X (DR-X)

La difracción de rayos-X es la técnica más utilizada para la caracterización de un material cristalino. Se trata de una técnica que no requiere del contacto con la muestra y es de tipo no destructiva, lo cual la hace ideal para estudios in situ [47].

En esta técnica, se hace incidir un haz de rayos-X sobre un material sólido, haciendo que parte del haz se disperse en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que se encuentran en el trayecto, y el resto del haz dé lugar al fenómeno de la difracción de rayos-X.

La difracción de rayos-X tendrá lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones establecidas por la Ley de Bragg, las cuales relacionan la longitud de onda de los rayos-X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado. Si la Ley de Bragg no se cumple, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad. Por otra parte, si la interferencia es de naturaleza constructiva, el haz difractado arroja como resultado un difractograma que proporciona información útil para identificar y cuantificar los componentes presentes en los materiales, ya que cada componente tiene un patrón de difracción único.

Las fases cristalinas presentes en cada una de las materias primas utilizadas en la elaboración de las probetas refractarias experimentales fueron identificadas mediante la técnica de difracción de rayos-X utilizando el método de polvos.

El equipo de difracción de rayos-X utilizado para dicha caracterización fue un difractómetro Empyrean de PANalytical con radiación de Cu ($K\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$).

Las condiciones de trabajo fueron 45 kV, 40 mA y un detector PIXcel 1D. El barrido se realizó en un rango 2Theta de 10° a 90° con un paso de 0.01 y 20s de permanencia en modo continuo (ver **Figura 7**).



Figura 7.- Equipo de difracción de rayos-X marca Empyrean de PANalytical.

3.4.2.1 Patrón de difracción de rayos-X del flint clay

El flint clay calcinado, utilizado como materia prima en la presente investigación, es una arcilla refractaria compuesta por silicatos de aluminio hidratados ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), cuyas moléculas de agua se pierden durante la calcinación y se descompone en las fases

cristalinas mulita y cristobalita, mismas que permiten su aplicación en la elaboración de materiales refractarios.

La **Figura 8** muestra los resultados del análisis de difracción de rayos-X para el flint clay calcinado. En el difractograma resultante se identificó a la mulita como la fase cristalina principal y a las fases cristalinas cristobalita y rutilo como fases secundarias.

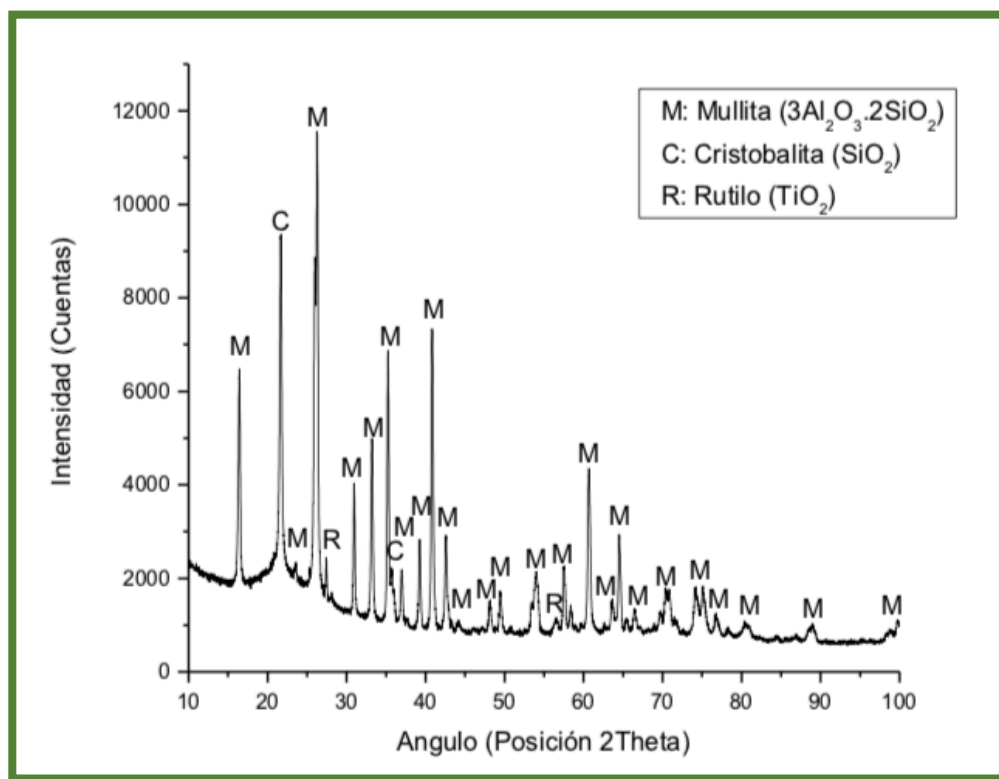


Figura 8.- Patrón de difracción de rayos-X del flint clay calcinado.

3.4.2.2 Patrón de difracción de rayos-X de la bauxita calcinada

La bauxita calcinada fue utilizada como materia prima en la presente investigación debido a que presenta el mayor contenido en peso de alúmina (Al_2O_3) en comparación con el resto de las materias primas.

Al tener un alto contenido de alúmina en la composición de las mezclas refractarias, ésta puede transformarse en corindón al ser sometida a altas temperaturas, además de poder reaccionar con la sílice líquida para formar cristales de mulita a temperaturas por encima de 1200 °C, ambas fases son deseables para el desempeño de un refractario silicoaluminoso.

La **Figura 9** muestra los resultados del análisis de difracción de rayos-X para la bauxita calcinada. En el difractograma resultante se identificó al corindón como fase cristalina principal y a las fases cristalinas mulita, cuarzo y titanato de aluminio como secundarias.

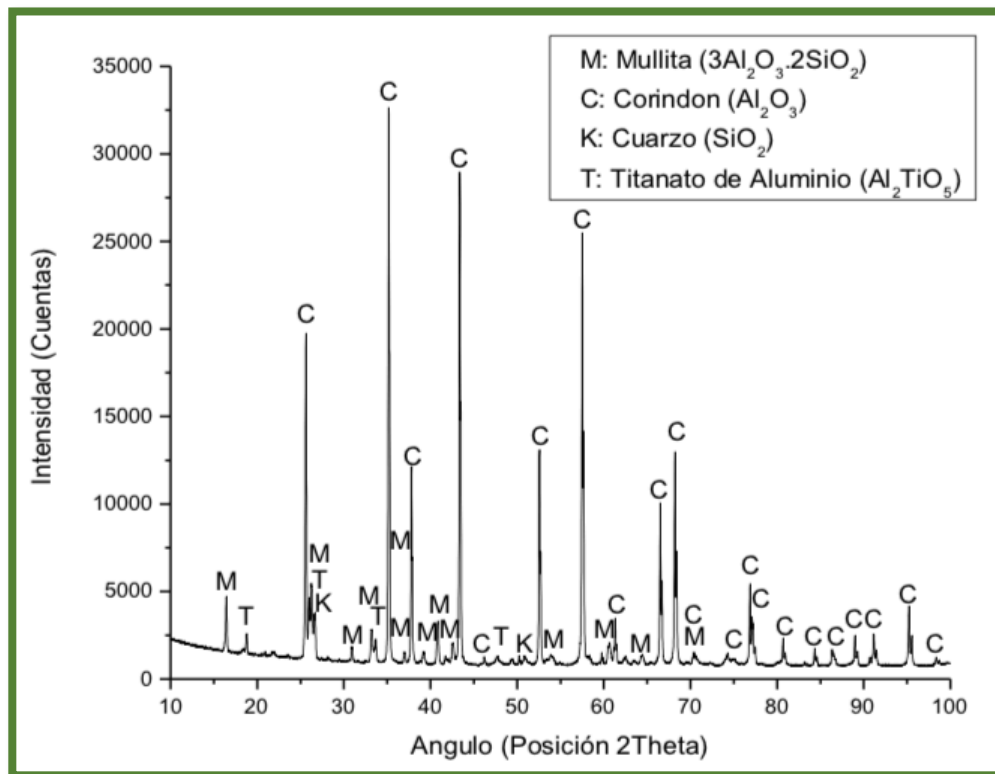


Figura 9.- Patrón de difracción de rayos-X de la bauxita calcinada.

3.4.2.3 Patrón de difracción de rayos-X de la kyanita 48

La kyanita fue utilizada como materia prima en la presente investigación debido a que su estructura cristalina es similar a la de la mulita. Cuando este material es tratado térmicamente a temperaturas de entre 1250 y 1450 °C, ocurre la transformación de Al_2O_3 en mulita y cristobalita.

La **Figura 10** muestra los resultados del análisis de difracción de rayos-X para la kyanita. En el difractograma resultante se identificó a la kyanita (Al_2SiO_5) como la fase cristalina principal y a las fases cristalinas cuarzo y rutilo como fases secundarias.

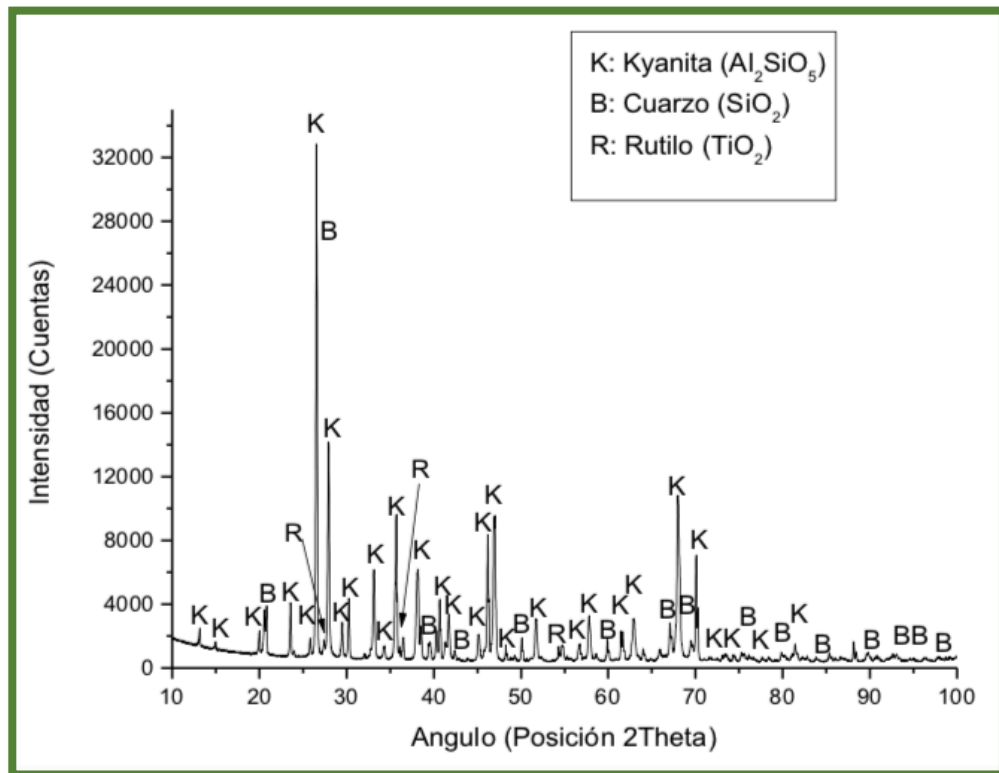


Figura 10.- Patrón de difracción de rayos-X de la kyanita.

3.4.2.4 Patrón de difracción de rayos-X del Secar 80

El Secar 80 fue utilizado como materia prima en la presente investigación para actuar como ligante hidráulico. Este material es un cemento de aluminatos de calcio que contiene fases como el monoaluminato de calcio y el dialuminato de calcio (CA y CA₂), las cuales al entrar en contacto con el agua permiten el desarrollo de la liga hidráulica para unir las partículas que conforman la mezcla refractaria, así como el fraguado a temperatura ambiente.

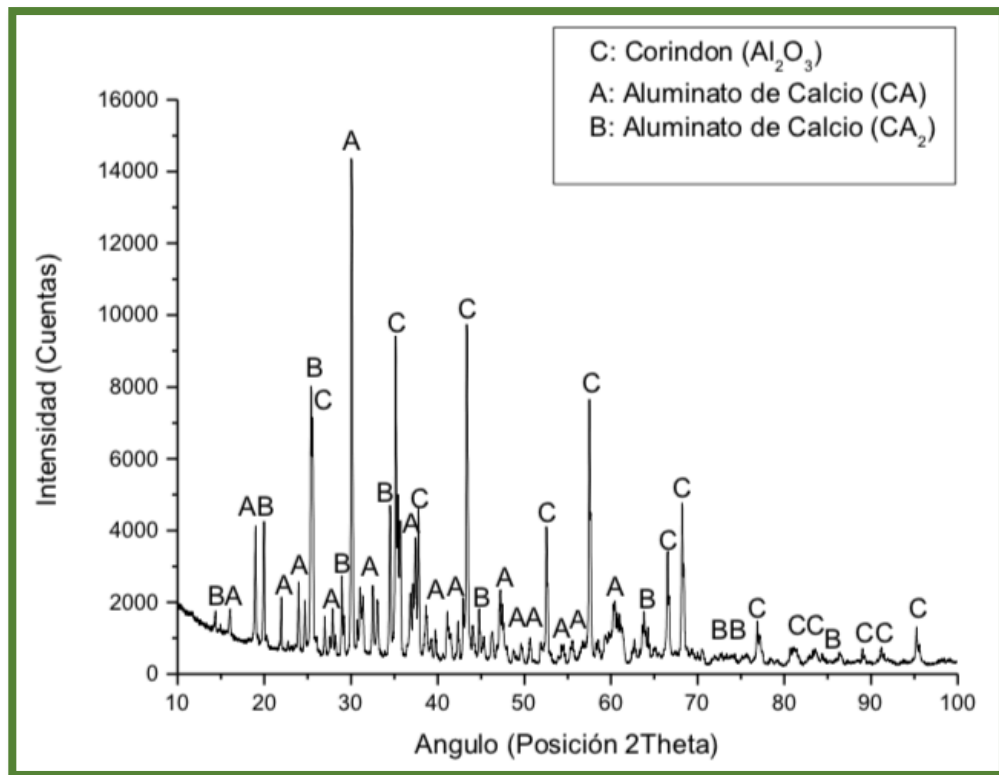


Figura 11.- Patrón de difracción de rayos-X del Secar 80.

La **Figura 11** muestra los resultados del análisis de difracción de rayos-X para el Secar 80. En el difractograma resultante se identificaron las fases cristalinas antes

mencionadas, monoaluminato de calcio y dialuminato de calcio (CA y CA₂), además de corindón.

3.4.2.5 Patrón de difracción de rayos-X de la microsílíce

La microsílíce fue utilizada como materia prima en la presente investigación para mejorar la trabajabilidad de las mezclas refractarias, ocupar los espacios más pequeños que pudieran formarse durante el acomodo de las partículas de diferente granulometría y permitir el crecimiento de cristales de mulita al reaccionar con la Al₂O₃.

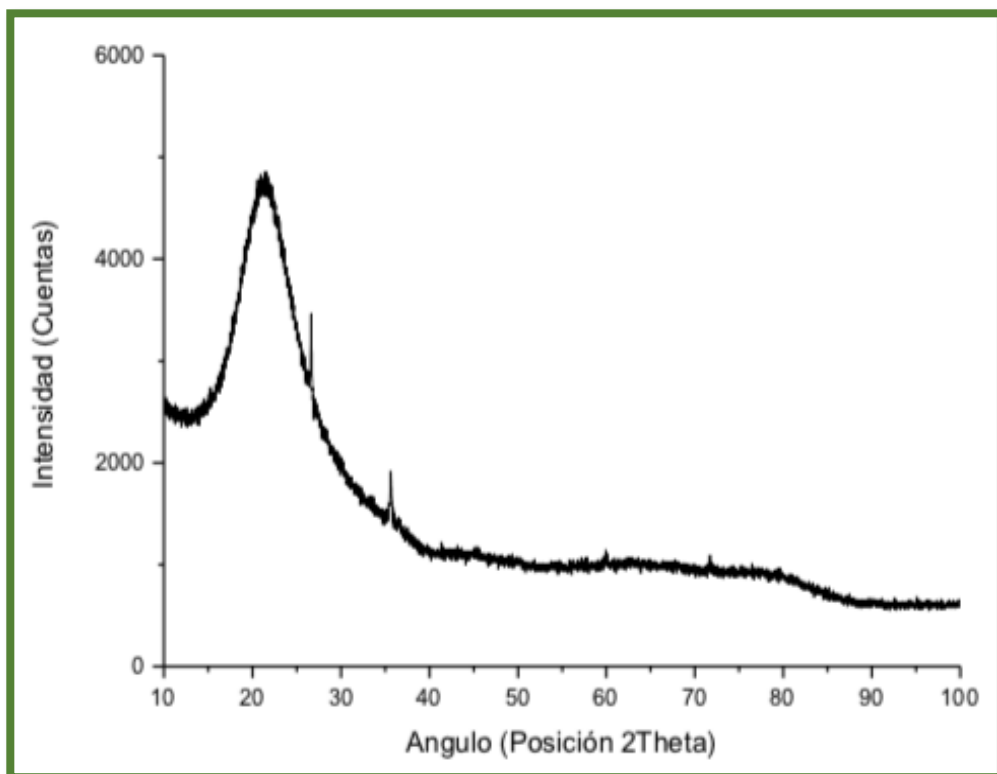


Figura 12.- Patrón de difracción de rayos-X de la microsílíce.

La **Figura 12** muestra los resultados del análisis de difracción de rayos-X para la microsílíce. En el difractograma resultante no se pudieron identificar fases cristalinas; por el contrario se observó un halo amorfo o joroba en el ángulo 2θ correspondido entre 15 y 35° característico de materiales amorfos, el cual indica falta de periodicidad en el material analizado [48].

3.4.2.6 Patrón de difracción de rayos-X de la escoria de alto horno

La escoria de alto horno fue seleccionada como un candidato a sustituir una de las materias primas esenciales en la elaboración de concretos refractarios silicoaluminosos (flint clay). Esto se debe a que la escoria de alto horno tiene como componentes mayoritarios a los óxidos de CaO y SiO_2 , además de los óxidos de Al_2O_3 y MgO en menor proporción.

La **Figura 13** muestra los resultados del análisis de difracción de rayos-X para la escoria de alto horno. En el difractograma resultante se identificó a la akermanita como la fase cristalina principal y a la fase cristalina pseudowollastonita como fase secundaria.

El resultado del análisis de difracción de rayos-X indica la presencia de minerales pertenecientes al grupo de la melilita. Las melilitas suelen encontrarse en rocas y meteoritos ígneos y metamórficos, aunque también en la escoria de altos hornos, por lo tanto esto puede considerarse como una prueba de la alta estabilidad química del mineral melilita a elevadas temperaturas [49].

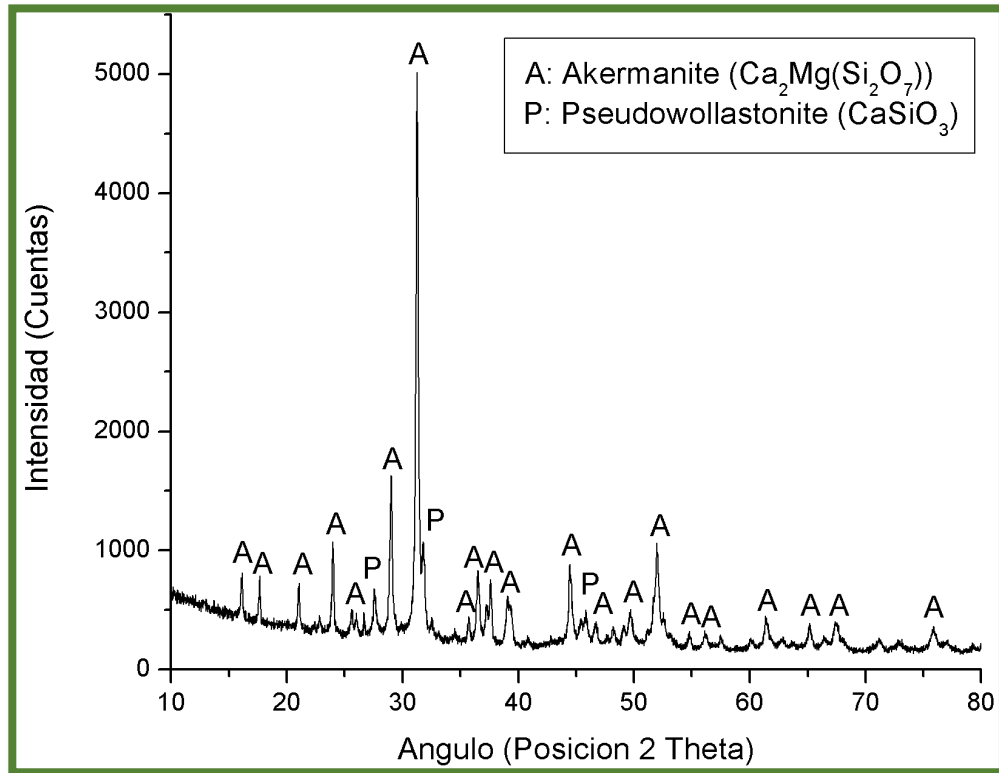


Figura 13.- Patrón de difracción de rayos-X de la escoria de alto horno.

Puertas en su estudio acerca de la composición y comportamiento hidráulico de escorias de alto horno, determinó que el mineral más significativo de las escorias cristalizadas es la melilita, una disolución sólida de gelenita y akermanita. A su vez, Minato estudió mediante microscopía óptica y electrónica, el proceso de crecimiento, la estructura y composición química de los cristales de melilita en el seno de un fundido de escoria. Las conclusiones del estudio de Minato arrojaron que la melilita cristaliza en forma dendrítica, dando lugar a cristales de composición química heterogénea desde el interior hacia los bordes. Por lo tanto, se determinó que las zonas centrales de los cristales son más ricas en gelenita, mientras que las áreas intermedias y externas de los cristales tienen composiciones más próximas a las de la akermanita [46,50].

Por otra parte, la pseudowollastonita es un mineral extremadamente raro de encontrar en ambientes naturales. Si bien es cierto que es un componente común de las escorias y las sustancias cerámicas, su ocurrencia natural está restringida a ambientes geológicos muy poco frecuentes de alta temperatura y baja presión. Tanto la wollastonita como la pseudowollastonita son los polimorfos a baja presión de los metasilicatos de calcio (CaSiO_3). En el caso particular de la pseudowollastonita, ésta presenta una estructura con anillos de trisilicato aislados (Si_3O_9); es estable por encima de $1125\text{ }^\circ\text{C}$ y funde congruentemente a $1548\text{ }^\circ\text{C}$ [51,52].

3.5 Diseño de formulaciones refractarias

Con el fin de evaluar el efecto de la sustitución de una materia prima por un residuo industrial en la composición de un concreto refractario silicoaluminoso, fue diseñada primeramente una formulación refractaria de referencia, denominada base, a partir de las materias primas flint clay, bauxita, kyanita 48, Secar 80 y microsíllice, mismas que fueron previamente descritas.

Posteriormente, fueron diseñadas cuatro formulaciones refractarias en las cuales se sustituyó progresivamente la materia prima flint clay por escoria de alto horno molida en 5, 10, 15 y 20 % en peso con respecto al peso total del concreto refractario base.

Cabe mencionar que la materia prima flint clay fue seleccionada como candidata a ser sustituida por escoria de alto horno en las formulaciones refractarias debido a que se observó cierta similitud en ambos materiales respecto a su composición química (ver **Tabla 1**).

Las formulaciones refractarias diseñadas fueron denominadas como 5H, 10H, 15H y 20H, atendiendo al siguiente criterio: el primero o primeros dos dígitos indican el porcentaje de sustitución, mientras que la letra H hace referencia a la escoria de alto horno, material que sustituyó en todos los casos al flint clay.

La **Tabla 2** muestra la composición de cada una de las formulaciones refractarias diseñadas para la posterior elaboración del concreto refractario silicoaluminoso, objeto de estudio en este proyecto de investigación.

Tabla 2.- Dosificación de las diferentes formulaciones refractarias diseñadas.

Materias primas	Formulación (% en peso)				
	Base	5H	10H	15H	20H
Flint clay	40	35	30	25	20
Bauxita	40	40	40	40	40
Kyanita 48	5	5	5	5	5
Secar 80	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
Microsílice	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Escoria de alto horno	-	5	10	15	20
Total	100	100	100	100	100

3.6 Diseño granulométrico de las materias primas

Una vez seleccionadas las materias primas que conforman las diferentes formulaciones refractarias, es necesario determinar las diferentes granulometrías a emplear para el diseño óptimo de las mezclas refractarias.

Aspectos tales como dosificación, trabajabilidad, economía, porosidad y contracción de la mezcla refractaria tienen relación directa con el diseño granulométrico, los cuales a su vez permitirán obtener resultados prometedores en propiedades tales como la resistencia mecánica del producto final (concreto refractario).

Para las diferentes formulaciones refractarias diseñadas, se empleó materia prima en fracción gruesa (6.3-4 mm), fracción media (4-2 mm), así como en fracción fina, indicada como MB (Ball milled, por sus siglas en inglés). En todos los casos, el flint clay que fue sustituido en los diferentes porcentajes pertenecía a la fracción fina.

La **Tabla 3** muestra las diferentes fracciones granulométricas y porcentajes utilizados en el presente proyecto de investigación.

Tabla 3.- Fracciones granulométricas utilizadas en las diferentes formulaciones refractarias.

Materia prima	Malla	Tamaño de partícula	% en peso
Flint clay	¼ a 5	(6.3-4 mm)	5
	5 a 10	(4-2 mm)	10
	10	(<2 mm)	5
	MB	-	20
Bauxita	5 a 10	(4-2 mm)	10
	10	(<2 mm)	10
	MB	-	20
Kyanita 48	-	-	5
Secar 80	-	-	12.5
Microsílice	-	-	2.5
Total	-	-	100

3.7 Proceso de elaboración de probetas refractarias experimentales

Con el fin de que el presente proyecto de investigación pueda ser reproducido con éxito en futuras ocasiones, se establecieron una serie de pasos a seguir para la elaboración de probetas refractarias experimentales, los cuales buscan en todo momento obtener resultados óptimos en las propiedades del producto final (concreto refractario).

La elaboración de las probetas refractarias experimentales comenzó pesando las materias primas con la ayuda de una báscula digital (ver **Figura 14**) atendiendo a las proporciones necesarias para cada formulación y las diferentes fracciones granulométricas de gruesos, medios y finos (ver **Tabla 2**) para posteriormente ser colocadas en un recipiente plástico.

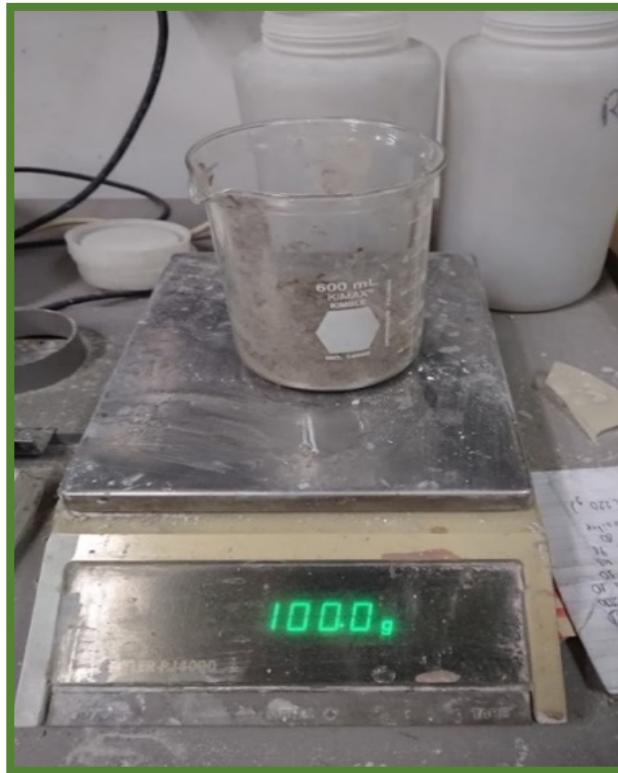


Figura 14.- Pesaje de las materias primas.

El recipiente plástico que contenía las materias primas previamente pesadas fue sellado y tapado con el fin de realizar un primer mezclado en seco, mismo que se realizó por un lapso de 3 minutos hasta obtener una mezcla homogénea. Posteriormente, el proceso de mezclado en húmedo se llevó a cabo con base a lo establecido por la norma ASTM C862-02.

El proceso de mezclado en húmedo comenzó al colocar la mezcla homogénea (en seco) en el recipiente de una mezcladora especial para mortero del tipo paleta como la mostrada en la **Figura 15**. La mezcladora se encendió para operar en una modalidad de velocidad baja y se fue agregando el porcentaje de agua óptimo para cada formulación refractaria (ver **Tabla 4**). El tiempo de mezclado se comenzó a tomar una vez que se agregó por completo el agua necesaria para cada formulación refractaria.

Al momento de realizar el mezclado en húmedo de las formulaciones refractarias, un factor importante es el contenido de agua que se adiciona, esto es debido a que un alto contenido de agua se traduce en una disminución de la resistencia mecánica del producto final, en el aumento de las contracciones volumétricas y la generación de segregación por parte de los componentes de la mezcla.

Por otra parte, si se adiciona un contenido de agua bajo, se podrán crear huecos de aire debido a la deficiente movilidad y asentamiento de la mezcla. En el peor de los casos, la insuficiente adición de agua puede resultar en el desarrollo de un concreto refractario con hidratación incompleta.



Figura 15.- Mezcladora de mortero tipo paleta.

Tabla 4.- Cantidad de agua y tiempo de mezclado óptimo para las diferentes formulaciones refractarias.

Formulación	% en peso de agua	Tiempo de mezclado
Base	11.00 %	4 min
5H	11.20 %	4 min
10H	11.50 %	5 min
15H	11.75 %	5 min
20H	12.00 %	5 min

En un concreto refractario convencional, es por lo general adicionado un contenido de agua en un rango de 8 a 15 % en peso durante el mezclado en húmedo, donde alrededor de 6 a 10 % en peso de agua se utiliza para desarrollar la liga hidráulica del cemento, mientras que el restante 2 a 6 % en peso de agua tiene por finalidad hacer que el concreto refractario fluya, permitiendo su adecuada instalación [44].

El agua que se utilizó en este proyecto de investigación fue agua potable, siendo adicionado un 11 % en peso de agua con respecto a la materia prima en seco para la formulación Base y este porcentaje aumentó progresivamente al incrementarse el porcentaje de sustitución de flint clay por escoria de alto horno.

El porcentaje de agua óptimo para el mezclado de las diferentes formulaciones refractarias se determinó a partir de la prueba de bola en mano con base a lo establecido por la norma ASTM C860-00. La norma antes mencionada dicta un procedimiento que permite determinar la consistencia de mezcla de un concreto refractario denso y/o ligero. Cabe mencionar que esta prueba ha sido y continúa siendo utilizada en la industria, puesto que es muy versátil y fácil de realizar.

La prueba de bola en mano consiste en que una vez que termina el tiempo de mezclado y se retira el recipiente de la mezcladora, se toma un puñado de mezcla del centro del recipiente, cuidando tomar una cantidad suficiente para formar una bola compacta del tamaño del puño de la mano del operador en turno. La bola posteriormente es lanzada hacia arriba y se atrapa al regreso con la mano, donde los dedos deben permanecer ligeramente separados al momento de realizar dicho lanzamiento. Este ejercicio se repite por aproximadamente 30 segundos a una altura aproximada de 50 centímetros.

Una vez transcurrido el tiempo necesario para lanzar y atrapar la bola, al tener de nueva cuenta la bola en la mano, se podrá observar y determinar la consistencia de la mezcla.

En la **Figura 16** se muestran diferentes consistencias que podrían presentarse al momento de elaborar probetas refractarias experimentales; es decir, mezclas con exceso o falta de agua, o bien, mezclas con la consistencia adecuada debido a una adición óptima de contenido de agua de mezcla que permitirá desarrollar buenas propiedades en el producto final (concreto refractario).

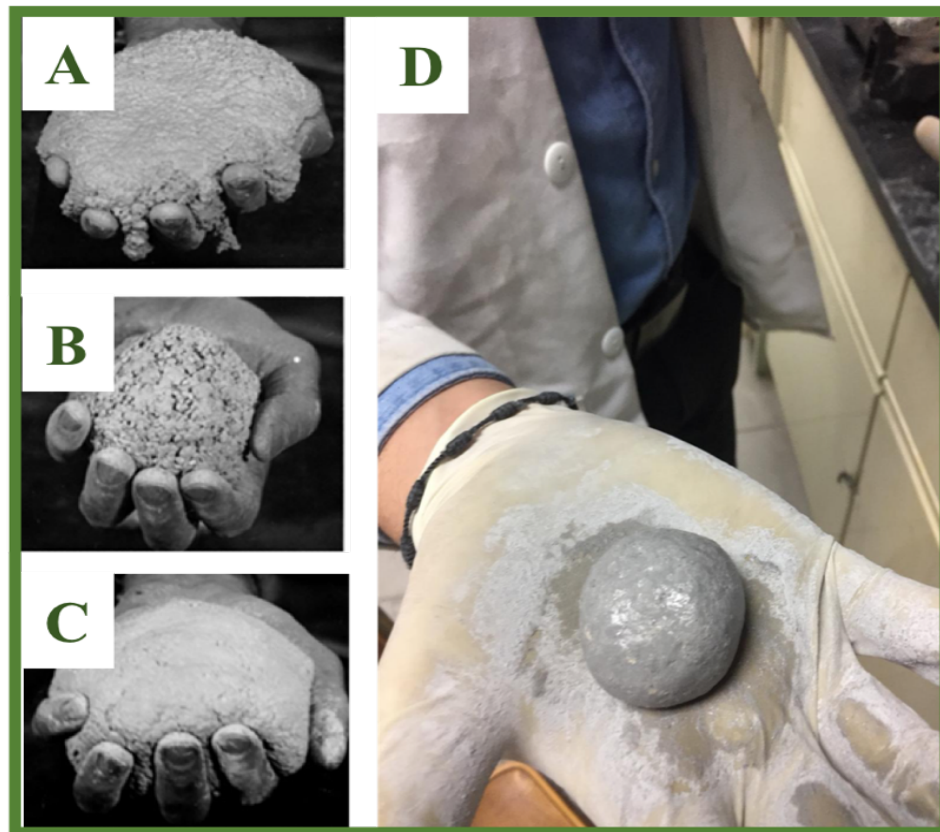


Figura 16.- Prueba de bola en mano: A) Mezcla con exceso de agua, B) Mezcla con bajo contenido de agua, C) Mezcla con buena consistencia, D) Consistencia obtenida en las mezclas de la presente investigación.

3.8 Proceso de obtención de probetas experimentales estado en verde

Una vez determinado el contenido óptimo de agua de mezcla para las diferentes formulaciones, el vaciado de mezclas refractarias experimentales se llevó a cabo en moldes desmontables de acrílico. Se utilizaron moldes cúbicos de dimensiones 2" x 2" x 2" y moldes en forma de barra rectangular con dimensiones 1" x 1" x 6" con el fin de poder evaluar las propiedades físicas y mecánicas. Cada molde plástico permite vaciar ya sea seis cubos o barras rectangulares con las dimensiones antes mencionadas.

Previo al vaciado de mezcla, fue necesario colocar un poco de vaselina en las paredes internas del molde con el fin de facilitar el proceso de desmoldado de probetas refractarias experimentales al término del proceso de curado.



Figura 17.- Molde con mezcla refractaria vaciada previo a ser sometido al proceso de vibrado.

El vaciado de la mezcla se realizó con ayuda de una espátula cuidando llenar los moldes hasta la mitad de su capacidad, posteriormente se dieron unos ligeros golpes por la parte

de abajo del molde en la mesa de trabajo buscando con esto llenar las partes más complicadas del molde como son las esquinas (ver **Figura 17**).

Posteriormente, se colocó el faltante de mezcla que llenará por completo el molde para finalmente llevarlo a una mesa vibratoria, la cual fue operada por un lapso aproximado de 3 minutos. La mesa vibratoria utilizada se muestra en la **Figura 18** (CONTROLS Modelo: 55-C0160/Hz).



Figura 18.- Proceso de vibrado de moldes de mezclas refractarias.

El proceso de vibrado tiene por finalidad sacar a la superficie las burbujas que pudieran quedar ocluidas al momento de vaciar la mezcla en el molde, además de poder obtener probetas refractarias experimentales con la menor cantidad de poros posible.

En el peor de los casos, sin un proceso de vibrado adecuado, el resultado será la obtención de probetas refractarias experimentales que no cumplen con las medidas establecidas por la norma ASTM C862-02, por lo tanto tendrían que ser descartadas para medir en ellas las diferentes propiedades.

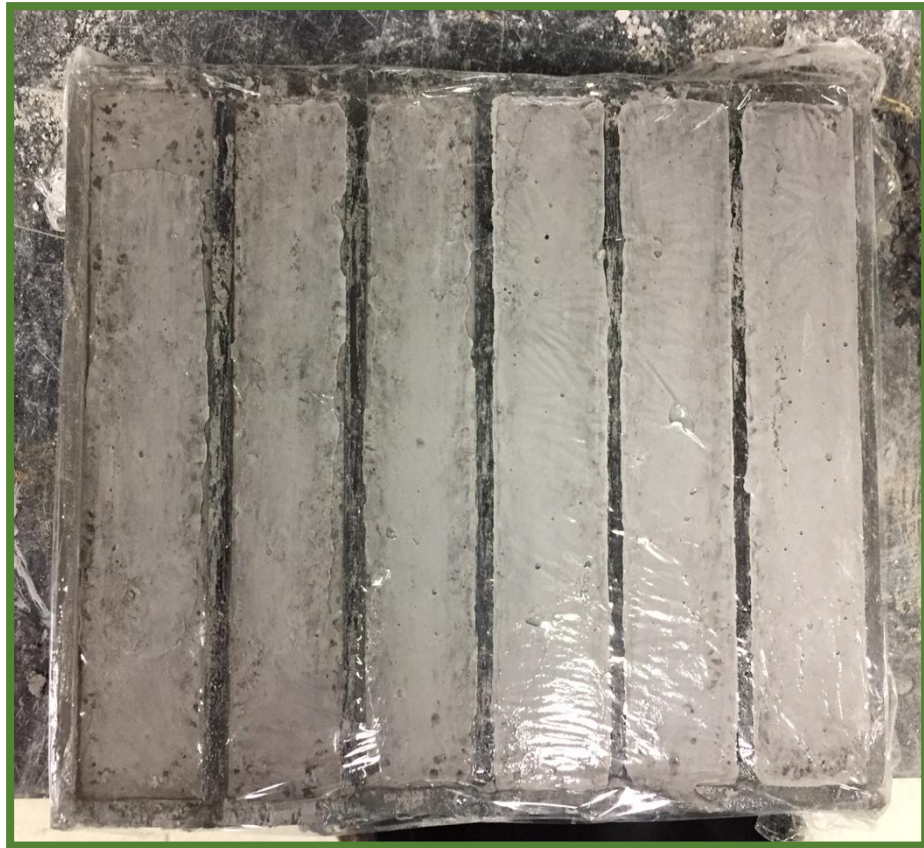


Figura 19.- Molde cubierto con película plástica para proceso de curado.

Al proceso de vibrado le siguió el proceso de curado, para lo cual fue necesario cubrir los moldes con una película plástica como se muestra en la **Figura 19**. El proceso de curado tiene por finalidad condensar el agua que se evapora cuando se presenta un aumento de temperatura producto de las reacciones exotérmicas generadas.

Dicho proceso se llevó a cabo en condiciones de laboratorio a temperatura ambiente por un lapso mínimo de 24 horas. Una vez transcurrido este tiempo, las muestras sólidas (estado en verde) fueron desmoldadas cuidadosamente e identificadas, como se muestra en la **Tabla 5**.

Tabla 5.- Nomenclatura de identificación para las diferentes formulaciones refractarias.

Formulación	Muestra	Material de sustitución	Temperatura de quemado	% de sustitución	Ejemplo
Base	1	-	1	0	1B10
5H	2	H	2	5	2H25
10H	3	H	3	10	3H310
15H	4	H	4	15	4H415
20H	1	H	4	20	1H420

La nomenclatura de identificación de las probetas obedece al siguiente criterio: el primer dígito indica el número de probeta experimental (1 a 6), la letra H hace referencia a que el material que sustituye al flint clay es la escoria de alto horno, el tercer dígito indica la temperatura del tratamiento térmico: 1 para 120 °C, 2 para 850 °C, 3 para 1050 °C y 4 para 1400 °C, el último o últimos dos dígitos indican el porcentaje de sustitución que se realizó (5, 10, 15 o 20 % en peso).

Un total de 240 probetas refractarias experimentales fueron elaboradas para evaluar propiedades físicas (densidad, porosidad y absorción al agua), así como propiedades

mecánicas (resistencia a compresión y resistencia a flexión en frío) a las diferentes temperaturas de interés (ver **Tabla 6**).

Tabla 6.- Probetas refractarias experimentales obtenidas para evaluación de propiedades físicas y mecánicas.

Formulación	Probeta	Temperatura °C			
		120	850	1050	1400
Base	Barras	6	6	6	6
	Cubos	6	6	6	6
5H	Barras	6	6	6	6
	Cubos	6	6	6	6
10H	Barras	6	6	6	6
	Cubos	6	6	6	6
15H	Barras	6	6	6	6
	Cubos	6	6	6	6
20H	Barras	6	6	6	6
	Cubos	6	6	6	6
Total de muestras		240			

3.9 Proceso de tratamiento térmico a probetas experimentales

El tratamiento térmico a las probetas experimentales comenzó al someter las 240 probetas elaboradas (cubos y barras) a un proceso de secado a temperatura de 120 °C por un lapso de 24 horas, utilizando una estufa de secado Heratherm marca Thermo Scientific como se muestra en la **Figura 20**.

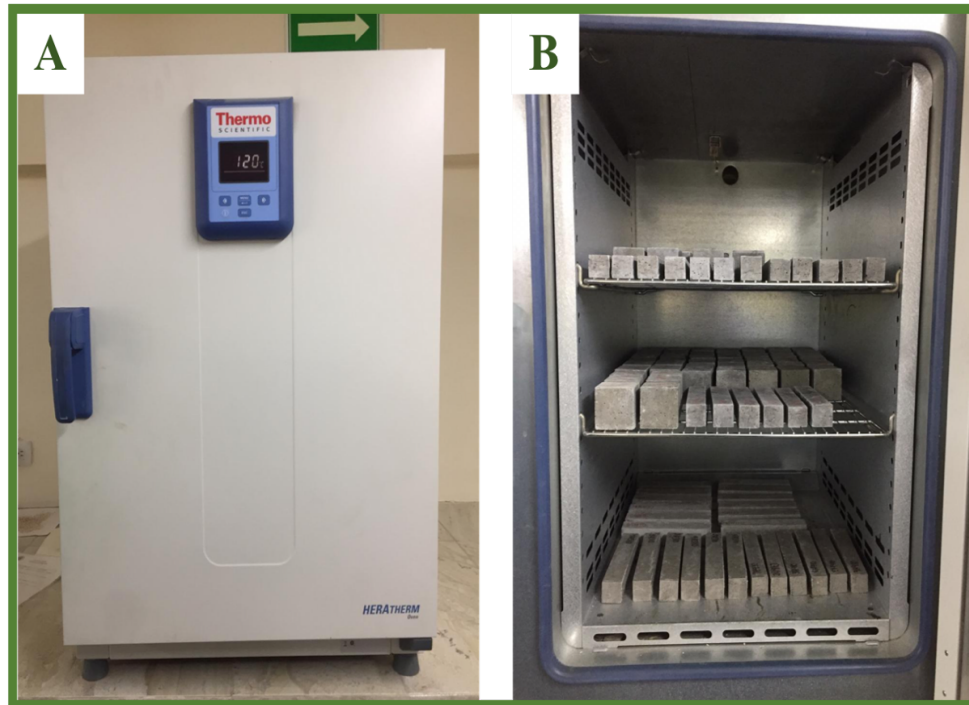


Figura 20.- Estufa de secado: A) Estufa programada a 120 °C, B) Probetas cúbicas y en forma de barra rectangular sometidas al proceso de secado.

Las probetas refractarias experimentales se colocaron dentro de la estufa cuidando de guardar cierto espacio entre una probeta y otra con el fin de que todas ellas puedan eliminar de manera lenta y uniforme la humedad presente en cada una de ellas.

Una vez transcurrido el tiempo de secado, un total de 12 probetas, 6 cúbicas y 6 en forma de barra rectangular de cada una de las formulaciones propuestas (Base, 5H, 10H, 15H y 20H) fueron separadas del resto para poder evaluar en ellas propiedades físicas y mecánicas bajo estas condiciones (120 °C). Posteriormente, siguiendo el mismo criterio, las 6 probetas cúbicas y 6 en forma de barra rectangular, fueron sometidas a un proceso de quemado a las temperaturas de 850, 1050 y 1400 °C siguiendo una curva de quemado, como se conoce en la industria refractaria, tomando como referencia lo establecido en la norma ASTM C865-02.

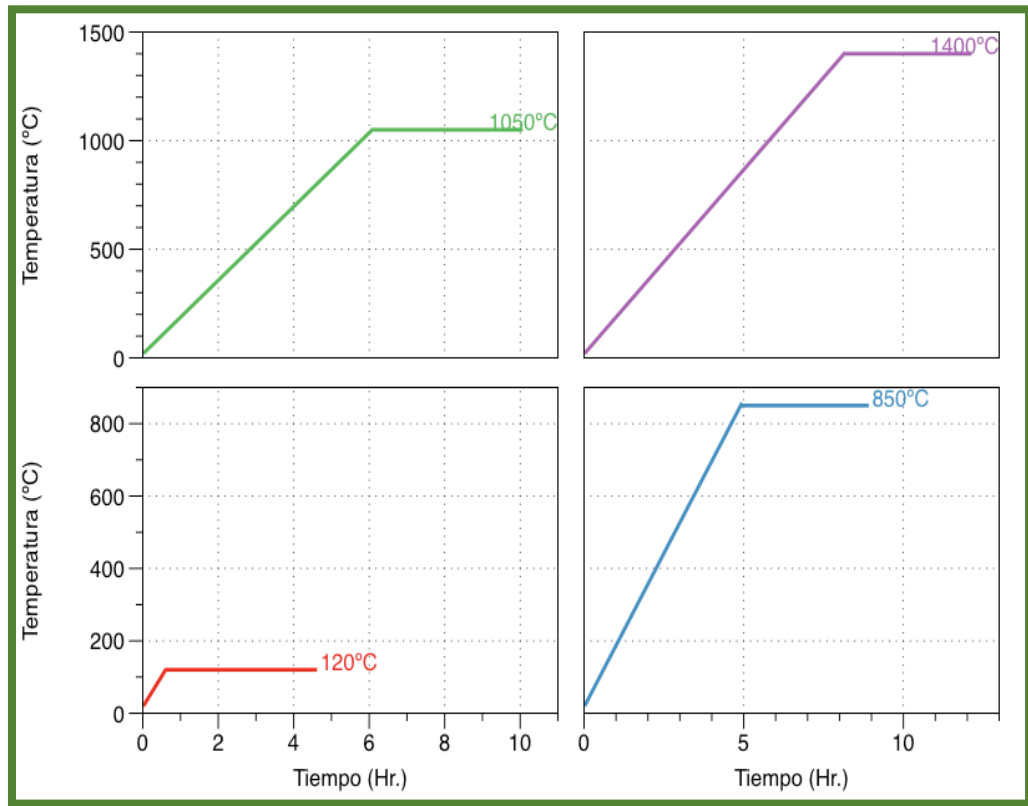


Figura 21.- Rampa de calentamiento para el secado y quemado de las probetas refractarias experimentales.

La norma ASTM C865-02 (Standard Practice for Firing Refractory Concrete Specimens) establece que las probetas refractarias experimentales deben ser colocadas dentro del equipo de calentamiento con una separación adecuada entre ellas y nunca deberán ser colocadas una encima de otra. Además, se especifica que la velocidad de calentamiento es de 170 °C por hora hasta llegar a la temperatura de quemado de interés, esto es con el fin de evitar que el agua químicamente enlazada sea expulsada de forma violenta y provoque agrietamiento.

El quemado de las probetas se realizó siguiendo la velocidad indicada por la norma y éstas permanecieron a la temperatura de interés (850, 1050 y 1400 °C) por un lapso de 4 horas (ver **Figura 21**).

Posteriormente, el enfriamiento se realizó de manera natural dentro del horno con la puerta cerrada. El proceso de quemado de probetas refractarias experimentales se realizó en una mufla de caja marca Thermo Scientific modelo BF41433C-1 como la mostrada en la **Figura 22**.



Figura 22.- Probetas refractarias experimentales sometidas a proceso de quemado a 1400 °C en mufla de caja Thermo Scientific modelo BF41433C-1.

3.10 Caracterización de probetas refractarias experimentales

Las propiedades físicas y mecánicas pueden ser medidas en las probetas experimentales de las diferentes formulaciones refractarias elaboradas y ser comparadas tanto con base al porcentaje de sustitución de la materia prima flint clay por escoria de alto horno, así como con base a la temperatura de quemado a las que fueron sometidas.

Las propiedades físicas y mecánicas son de suma importancia, ya que pueden proporcionar información relevante sobre el posible comportamiento del concreto refractario durante el servicio.

3.10.1 Propiedades físicas (densidad en bulto, porosidad aparente y absorción al agua)

Las propiedades físicas de las probetas refractarias experimentales se determinaron y analizaron en términos de densidad en bulto, porosidad aparente y absorción al agua, todas ellas con base a lo establecido por la norma ASTM C20-00, aplicando el principio de Arquímedes mediante el método del agua hirviendo. La norma ASTM C20-00 permite obtener un valor de densidad en bulto, porosidad aparente y absorción al agua mediante la **Ecuación 1**, **Ecuación 2** y **Ecuación 3**, respectivamente.

$$B, \quad g/cm^3 = D/V$$

Ecuación 1.- Densidad en bulto (g/cm^3).

La densidad en bulto (B), puede ser determinada al dividir el peso en seco de cada una de las probetas entre el volumen obtenido por las mismas. El resultado se expresa en unidades de gramos por centímetro cúbico. Donde D = peso en seco y V = volumen. El volumen se determina al restar el peso suspendido (S) del peso en seco (D).

$$P, \% = [(W - D)/V] \times 100$$

Ecuación 2.- Porosidad aparente (%).

La porosidad aparente (P) se expresa como un porcentaje de la relación del volumen de los poros abiertos en el espécimen con su volumen exterior. Donde W = peso húmedo, D = peso en seco y V = volumen.

$$A, \% = [(W - D)/D] \times 100$$

Ecuación 3.- Absorción al agua (%).

La absorción al agua (A) se expresa como un porcentaje de la relación del peso de agua absorbida con el peso de la muestra seca. Donde W = peso húmedo y D = peso en seco.

El peso de las probetas refractarias experimentales de las diferentes formulaciones propuestas (Base, 5H, 10H, 15H y 20H) fue medido justo después de ser desmoldadas (estado en verde) y después de ser sometidas ya sea al proceso de secado (120 °C) o quemado (850, 1050 y 1400 °C), por lo que éste último peso fue el que se utilizó como peso en seco para los cálculos de densidad en bulto, porosidad aparente y absorción al agua.

Los pesos húmedo y suspendido se determinaron siguiendo lo establecido por el método de agua hirviente, y se explica a continuación: primero fue necesario colocar las muestras dentro de una olla con agua y colocando ésta en una parrilla eléctrica hasta alcanzar el punto de hervor.

Puesto que las probetas refractarias experimentales no pueden estar en contacto directo con la olla, fue necesario colocar una rejilla en la parte inferior de la olla, donde las probetas se colocaron cuidando que se mantuviera siempre una separación entre una y otra.

El agua de la olla tiene que cubrir en todo momento la totalidad de las probetas, por lo que se cuidó el nivel del agua en todo momento y durante las dos horas que se requiere que las probetas permanezcan sumergidas en un estado de agua hirviendo dentro de la olla.

Posteriormente, la olla fue retirada de la parrilla eléctrica y colocada en una mesa de trabajo para que las probetas refractarias experimentales permanezcan aún sumergidas en agua pero en un estado de reposo por un lapso mínimo de 12 horas previo a ser determinados los pesos húmedo y suspendido.

Para determinar el peso húmedo, las probetas refractarias experimentales fueron retiradas de la olla con agua en estado de reposo, se rodaron sobre una franela húmeda hasta el punto de retirar únicamente el agua de la superficie, y finalmente con ayuda de una báscula digital se midió el peso húmedo.

Por otra parte, el peso suspendido fue determinado justo después de obtener el peso húmedo; para esto, la probeta refractaria experimental fue colocada en un aditamento

especial que colgaba mediante un alambre metálico de la parte inferior de la báscula. La probeta se encontraba sumergida en agua en su totalidad al momento de medir el peso suspendido.

La **Figura 23** muestra de manera esquemática el procedimiento realizado para la determinación de los pesos húmedo y suspendido aplicando el principio de Arquímedes mediante el método de agua hirviendo.



Figura 23.- Procedimiento para determinación de pesos húmedo y suspendido: A) Probetas en agua hirviendo, B) Probetas en reposo después de hervir por 2 horas, C) Remoción de agua superficial de las probetas, D) Medición de peso húmedo, E) Probeta en aditamento para determinar peso suspendido, F) Medición de peso suspendido.

Los resultados obtenidos de densidad en bulto, porosidad aparente y absorción al agua, representan el promedio de 12 probetas refractarias experimentales (6 cúbicas y 6 barras rectangulares) de cada una de las formulaciones propuestas (Base, 5H, 10H, 15H y 20H) y para las diferentes temperaturas de interés estudiadas en el presente proyecto de investigación (120, 850, 1050 y 1400 °C).

Al finalizar el proceso para determinar las propiedades físicas en las probetas refractarias experimentales, todas ellas fueron sometidas nuevamente a un proceso de secado a temperatura de 120 °C por un lapso de 24 horas, esto con el fin de retirar el agua de la superficie y poder trabajar con ellas en la determinación de propiedades mecánicas.

3.10.2 Propiedades mecánicas (resistencia a compresión y flexión en frío)

Las propiedades mecánicas de las probetas refractarias experimentales se determinaron y analizaron en términos de resistencia a compresión en frío (CCS, cold crushing strength por sus siglas en inglés) y resistencia a flexión en frío (CMOR, cold modulus of rupture por sus siglas en inglés). Ambas pruebas fueron realizadas con ayuda de una máquina Instron con capacidad máxima de 250 KN y con base a lo establecido por la norma ASTM C133-97 (ver **Figura 24**).

La resistencia a compresión en frío fue medida utilizando las probetas refractarias cúbicas. Puesto que se obtuvieron valores de densidad en bulto superiores a 1.60 g/cm³, la velocidad de carga que se aplicó a las probetas fue de 31.2 KN/min de acuerdo a lo establecido por la norma ASTM C133-97.



Figura 24.- Máquina universal Instron con capacidad máxima de 250 KN.

Las probetas refractarias experimentales fueron ensayadas hasta la ruptura (ver **Figura 25**), registrando la máxima carga aplicada. Posteriormente, el valor máximo de carga aplicada fue dividido entre el área transversal de la probeta para obtener la resistencia a compresión en MPa (ver **Ecuación 4**). Donde RC = resistencia a compresión, W = carga máxima aplicada (N) y A = área transversal (mm²).

$$RC \text{ (MPa)} = \frac{W}{A}$$

Ecuación 4.- Resistencia a compresión (MPa).

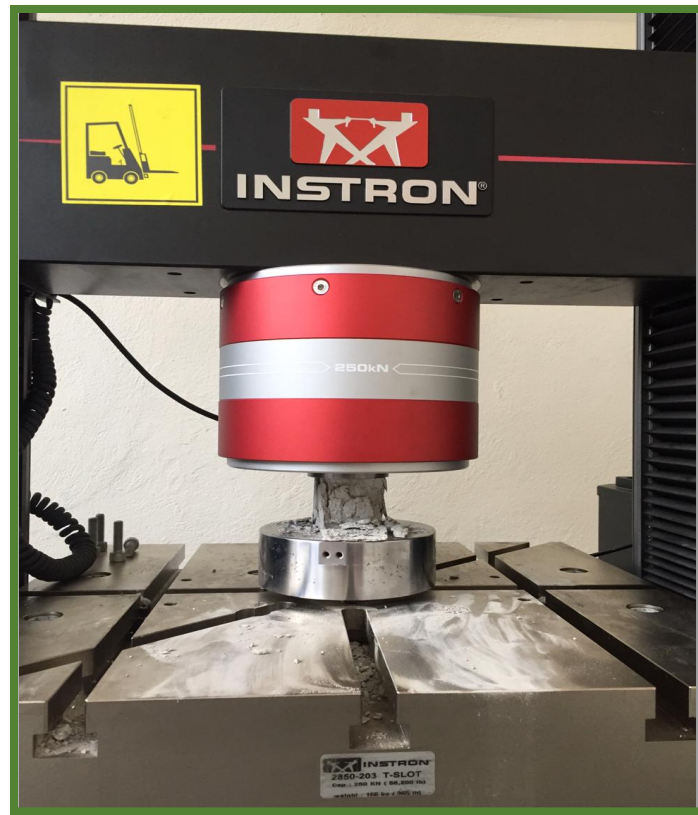


Figura 25.- Prueba de resistencia a compresión en frío hasta el colapso.

La resistencia a la flexión, también llamada módulo de ruptura, se determinó utilizando las probetas en forma de barra rectangular en la misma máquina universal Instron pero con la ayuda de un aditamento de tres puntos marca Ele International modelo ABR-AUTO como se muestra en la **Figura 26**.

Puesto que se obtuvieron valores de densidad en bulto superiores a 1.60 g/cm^3 , la velocidad de carga que se aplicó a las probetas fue de 0.744 KN/min de acuerdo a lo establecido por la norma ASTM C133-97. Posteriormente, el valor máximo de carga aplicada hasta el momento de ruptura fue utilizado para determinar la resistencia a la flexión en frío en MPa con ayuda de la **Ecuación 5**.

Donde P = máxima carga aplicada (N), L = espacio entre soportes (mm), b = ancho de la muestra (mm) y d = alto de la muestra (mm).

$$RF (MPa) = \frac{3PL}{2bd^2}$$

Ecuación 5.- Resistencia a la flexión en frío (MPa).

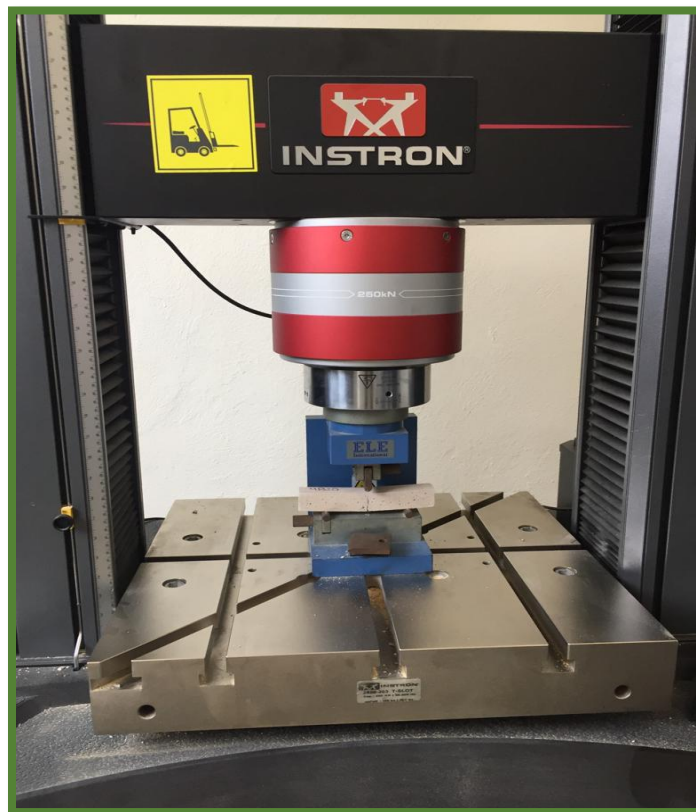


Figura 26.- Prueba de resistencia a flexión en frío hasta el colapso.

3.10.3 Evolución mineralógica (DR-X) y análisis microestructural (MEB)

Las probetas refractarias experimentales de las diferentes formulaciones propuestas (Base, 5H, 10H, 15H y 20H) fueron caracterizadas mineralógicamente; se analizaron las

fases que componen a los cuerpos refractarios de cada formulación y la evolución de éstas tras el proceso de secado (120 °C) y quemado (850, 1050 y 1400 °C).

Un análisis mineralógico de las fases presentes se llevó a cabo mediante difracción de rayos-X utilizando la técnica de polvos. El equipo de difracción de rayos-X utilizado fue descrito previamente en el apartado **3.4.2**.

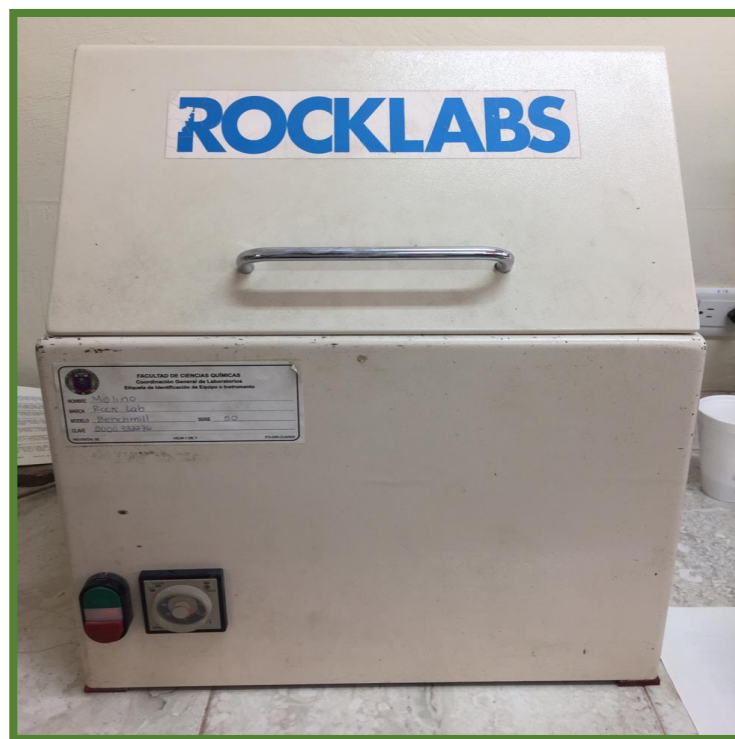


Figura 27.- Equipo de molienda ROCKLABS.

Los polvos que se utilizaron se obtuvieron de recolectar las partes de las probetas cúbicas ensayadas hasta el colapso para obtener la resistencia a compresión en frío. Las partes recolectadas de las diferentes formulaciones refractarias propuestas y tratadas a las diferentes temperaturas, se sometieron a un proceso de molienda hasta obtener

polvos finos con tamaño de partícula $<75 \mu\text{m}$. El molino que se utilizó fue un ROCKLABS Modelo: Bench Top Ring Mill como se muestra en la **Figura 27**.

Así mismo, las probetas refractarias experimentales de las diferentes formulaciones más representativas (Base, 10H y 20H) fueron caracterizadas microestructuralmente; se analizó la evolución microestructural de las probetas tras ser tratadas térmicamente a $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ a través de imágenes tomadas a diferentes magnificaciones utilizando la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) en el modo de electrones retrodispersados.

El equipo utilizado fue un JEOL JSM-6510LV (ver **Figura 28**), mismo que está equipado con un detector de espectroscopía por dispersión de energía (EDS) para análisis semicuantitativo de las fases que componen la microestructura de las probetas refractarias estudiadas.

Para el análisis microestructural, se tomaron partes sobrantes de las probetas cúbicas previamente ensayadas hasta el colapso para obtener la resistencia a compresión en frío. Las muestras seleccionadas de cada una de las formulaciones refractarias fueron preparadas petrográficamente para ser observadas mediante microscopio electrónico de barrido.

Primeramente fueron montadas en resina (en frío) con el fin de preservar la muestra y facilitar el manejo en el proceso de pulido y acabado de las pastillas endurecidas. El pulido se realizó con lijas de carburo de silicio pasando de lijas gruesas a la más fina (80, 120, 180, 220, 500, 600, 800, 1000, 1200, 800/1200, 1200/4000 y 2400/4000) para finalmente, pulir las muestras hasta obtener un acabado espejo con la ayuda de paño y pasta de diamante de 9, 3 y $1 \mu\text{m}$.



Figura 28.- Equipo de microscopía electrónica de barrido marca JEOL JSM-6510LV

Por último, puesto que se trata de muestras cerámicas, fue necesario recubrir éstas con una película de grafito en su parte superior de forma tal que pudieran adquirir las características conductoras que se requieren para el análisis con esta técnica (ver **Figura 29**).



Figura 29.- Equipo Quorum Q150R ES utilizado para recubrir muestras con grafito.

Capítulo IV

Resultados y discusión

4.1 Introducción

El Capítulo IV tiene por finalidad presentar los resultados obtenidos de las diferentes pruebas realizadas para llevar a cabo el presente proyecto de investigación. En los resultados se compara y discuten a detalle las propiedades físicas y mecánicas que se obtuvieron en las probetas refractarias experimentales de las diferentes formulaciones propuestas y a las diferentes temperaturas a las que se trataron. Además, las propiedades físicas y mecánicas son relacionadas con la evolución mineralógica y microestructural de las probetas refractarias experimentales.

4.2 Propiedades físicas

4.2.1 Densidad en bulto (g/cm^3)

La **Figura 30** muestra los valores de densidad en bulto, expresada en gramos por centímetro cúbico (g/cm^3), que se obtuvieron en las diferentes formulaciones refractarias tras ser tratadas térmicamente a 120, 850, 1050 y 1400 °C.

A 120 °C, la formulación refractaria 5H mostró el valor de densidad en bulto más alto (2.37 g/cm^3), seguido por las formulaciones 10H y Base con un valor de 2.34 g/cm^3 . Las formulaciones refractarias 15H y 20H por otra parte, mostraron valores de densidad en bulto de 2.29 y 2.27 g/cm^3 , respectivamente.

El flint clay posee una densidad de 1.2 g/cm³, mientras que la escoria de alto horno se ha reportado que posee un valor de densidad de entre 2.8-2.9 g/cm³ [6,48]. Por lo tanto, puede esperarse que a medida que se reemplaza el flint clay en las formulaciones refractarias por escoria de alto horno, la densidad en bulto de las formulaciones refractarias también se incrementa.

El valor de densidad en bulto de la formulación refractaria 5H es ligeramente superior al de la formulación Base, esto puede explicarse por medio de la sustitución de una materia prima de menor densidad como es el flint clay, lo cual se encuentra en acuerdo con los hallazgos de Binici y colaboradores [53].

Binici y colaboradores estudiaron el desempeño de un concreto base cemento Portland, en el cual, se reemplazaba el agregado fino por escoria de alto horno y piedra pómez molida ante el ataque por agua de mar. En la investigación, encontraron que la trabajabilidad del concreto disminuye con el incremento en el porcentaje de escoria de alto horno. Sin embargo, la densidad del concreto fresco fue similar o ligeramente mayor que el concreto de referencia (sin adiciones de escoria de alto horno) [53].

Al incorporar mayores porcentajes de escoria de alto horno (10, 15 y 20 %) por otra parte, la mezcla perdió trabajabilidad, lo cual se puede confirmar gracias a la cantidad de agua de mezcla, misma que fue necesario incrementar a medida que se incrementaban los porcentajes de sustitución de flint clay por escoria de alto horno (ver **Tabla 4**).

Un alto contenido de agua de mezcla puede generar un cuerpo cerámico poroso y menos denso, lo cual a la postre disminuye la resistencia mecánica del mismo.

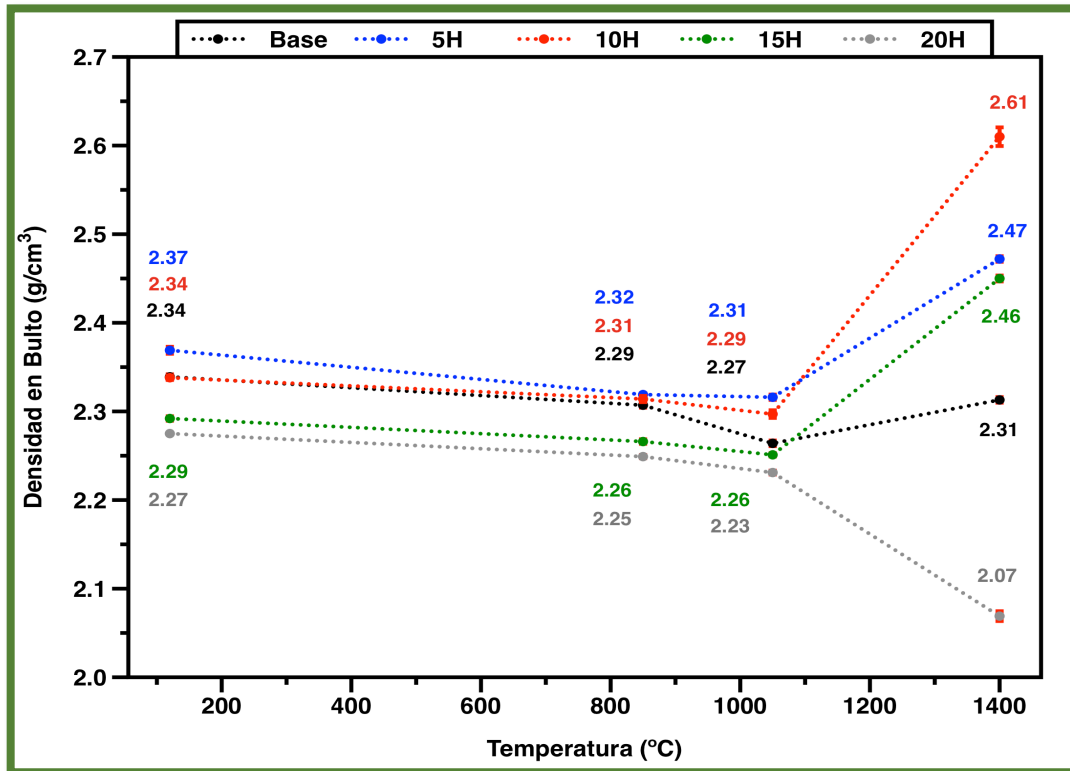


Figura 30.- Densidad en bulto de las formulaciones refractarias tratadas térmicamente.

Las formulaciones refractarias experimentaron una disminución progresiva en el valor de densidad en bulto a medida que el tratamiento térmico de las mismas alcanzaba las temperaturas de 850 y 1050 °C. La densidad en bulto de las formulaciones refractarias a las temperaturas de 120, 850 y 1050 °C mostró el siguiente comportamiento: 5H > 10H > Base > 15H > 20H.

El tratamiento térmico a 1400 °C influyó de diferente manera en las formulaciones refractarias. La formulación Base mostró un incremento en el valor de densidad en bulto (2.31 g/cm³) a esta temperatura, si se compara con la temperatura de 1050 °C (2.26 g/cm³); sin embargo, se trata de un valor que se encuentra por debajo del mostrado tras el proceso de secado a 120 °C (2.34 g/cm³).

Las formulaciones refractarias 5H, 10H y 15H presentaron valores de densidad en bulto que superan al mostrado por la formulación Base, lo cual indica que la sustitución de flint clay por escoria de alto horno en estos porcentajes tuvo un efecto positivo para permitir el desarrollo de un material cerámico denso. El valor más alto de densidad en bulto fue de 2.61 g/cm³ para la formulación refractaria 10H. Las formulaciones 5H y 15H presentaron valores de densidad en bulto de 2.47 y 2.46 g/cm³, respectivamente.

La formulación refractaria 20H mostró un comportamiento diferente al resto de las formulaciones tras el tratamiento térmico a 1400 °C. Esta formulación refractaria fue la que necesitó del mayor porcentaje de agua de mezcla para su correcta trabajabilidad, por lo que podría esperarse un cuerpo cerámico más poroso. No obstante, la temperatura de quemado de 1400 °C podría permitir el desarrollo de una liga cerámica que influye directamente al reducir la porosidad y aumentar la densidad en bulto. Sin embargo, incluso con el tratamiento térmico a 1400 °C, la formulación refractaria 20H mostró una reducción en la densidad en bulto (2.07 g/cm³). A 1400 °C, las formulaciones refractarias mostraron el siguiente comportamiento en términos de densidad en bulto: 10H > 5H > 15H > Base > 20H.

4.2.2 Porosidad aparente (%)

La **Figura 31** muestra los valores de porosidad aparente, expresada como porcentaje (%), que se obtuvieron en las diferentes formulaciones refractarias tras ser tratadas térmicamente a 120, 850, 1050 y 1400 °C.

Las propiedades físicas de densidad en bulto y porosidad aparente están relacionadas y se encuentran en función de diferentes variables, ya que es bien sabido que en un concreto refractario, las formulaciones que se emplean son complejas y se requiere de agregados con una granulometría específica y precisa, rellenos, aglutinantes y en algunos casos aditivos [1].

A 120 °C, la formulación refractaria 5H mostró el porcentaje de porosidad aparente más bajo de entre todas las formulaciones (18.21 %), seguido por la formulación Base y 10H con porcentajes de 19.39 y 20.56 %, respectivamente. Las formulaciones refractarias 15H y 20H, mostraron porcentajes de porosidad aparente de 22.99 y 25.25 %, respectivamente.

Las escorias de alto horno, dependiendo del proceso seguido para su enfriamiento, tienen capacidad hidráulica latente o potencial hidráulico, lo cual indica que finamente molidas y amasadas con agua, como es el caso en la presente investigación, son capaces de fraguar y endurecer.

La capacidad o potencial hidráulica de las escorias es muy atenuada pero se manifiesta con lentitud; además que, para ciertas escorias se requiere de activadores para acelerar el proceso de hidratación. De acuerdo con Puertas, el grado de hidraulicidad de la escoria depende de la cantidad y composición de la fase vítrea, así como del activador. Por lo cual, las escorias de composición akermanita se pueden hidratar de forma conveniente sin precisar casi de un activador, caso contrario con las escorias de composición gelenita, donde se requiere de un activador para su hidratación [46].

En un concreto refractario convencional, el cemento de aluminato de calcio (CAC) actúa como lubricante en suspensión de agua y forma una liga hidráulica que permite el endurecimiento y aporta resistencia a temperatura ambiente. En la formulación refractaria 5H, el efecto de la liga hidráulica que mantiene unidas las partículas de diferente granulometría, se atenuó al combinarse el efecto del CAC y la capacidad hidráulica de la escoria de alto horno compuesta principalmente por akermanita, permitiendo el desarrollo de un material cerámico más denso y con menor porosidad.

Sin embargo, con el incremento en el porcentaje de sustitución de flint clay por escoria de alto horno, las mezclas refractarias requirieron de mayor cantidad de agua de mezcla para su correcta trabajabilidad (ver **Tabla 4**). Esto, aunado a la gran cantidad de agua de mezcla que requieren los concretos refractarios convencionales debido a los porcentajes de CAC que se adicionan (15-30 % en peso), condujo a estructuras más porosas en las formulaciones 10H, 15H y 20H [27].

La liga hidráulica es formada cuando las principales fases presentes en el cemento aluminoso (CA: monoaluminato de calcio y CA_2 : dialuminato de calcio) entran en contacto con el agua de mezcla. Durante el proceso de hidratación, las partículas de cemento anhídrido producen una capa de aluminatos de calcio hidratado metaestable de forma hexagonal (CAH_{10}/C_2AH_8) y una capa de hidróxido de aluminio aparentemente amorfa (AH_3) [44].

Con el incremento en la temperatura del tratamiento térmico, la evaporación del agua físicamente adsorbida y retenida en los poros, además de la deshidratación de los hidratos presentes en las diferentes formulaciones refractarias, toma lugar en un rango de temperatura que va desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 550 °C. La

deshidratación provoca la transformación de las pastas de aluminatos de calcio hidratado metaestables de forma hexagonales (CAH_{10}) a una forma cúbica estable de aluminato de calcio hidratado (C_3AH_6), misma que va acompañada con cambios volumétricos [1,44].

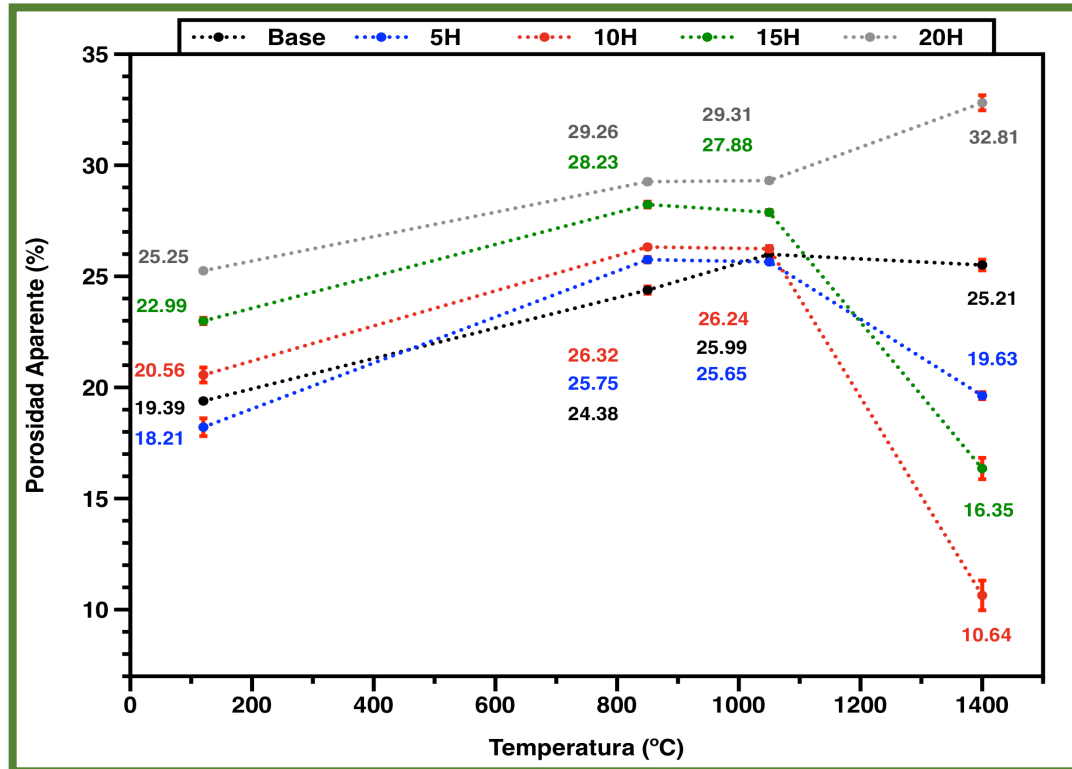


Figura 31.- Porosidad aparente de las formulaciones refractarias tratadas térmicamente.

A la temperatura de 850 °C, el incremento en el porcentaje de porosidad aparente fue observado en todas las formulaciones refractarias, siendo mayor dicho porcentaje para las formulaciones que contienen escoria de alto horno en comparación con la formulación de referencia. El efecto cementante de la escoria de alto horno puede explicar el aumento en el porcentaje de porosidad aparente a medida que se incrementó

el porcentaje de sustitución de flint clay por escoria de alto horno, puesto que más hidratos se descompusieron por efecto de la temperatura de quemado.

La temperatura de 1050 °C permitió observar diferentes comportamientos en términos de porosidad aparente en las formulaciones refractarias. Las formulaciones Base y 20H presentaron un ligero incremento en el porcentaje de porosidad aparente al pasar de la temperatura de 850 a 1050 °C. Por otra parte, las formulaciones refractarias 5H, 10H y 15H presentaron una ligera reducción en el porcentaje de porosidad aparente.

Los materiales cerámicos son aquellos que pueden obtenerse a partir de tratamientos térmicos ya sea por debajo o por encima de la temperatura de fusión. Los concretos refractarios por otra parte, se obtienen mediante sinterización de sus componentes. Esto último se logra cuando las materias primas en sus diferentes tamaños de partícula, son calentadas hasta que las mismas comienzan a unirse unas con otras (sinterizado en estado sólido).

El proceso de deshidratación de las fases hidratadas creó como consecuencia un material anhídrido extremadamente fino y reactivo, el cual a partir de 900 °C reacciona con los agregados de alúmina comenzando el proceso de sinterización, mismo que a temperaturas cercanas a 1100 °C se vuelve más significativo [44].

La reducción en la porosidad aparente de las formulaciones refractarias 5H, 10H y 15H sugiere que el proceso de sinterizado de partículas comenzó en un rango de temperaturas menor (850-1050 °C) a diferencia de las formulaciones refractarias Base y 20H.

El comienzo del proceso de sinterizado con el incremento de la temperatura, indica que el cuerpo cerámico ya no obtiene sus propiedades a partir de un enlace hidráulico, sino más bien, es debido al desarrollo de un enlace cerámico [27].

En los concretos refractarios convencionales, y de acuerdo al diagrama de fases ternario CaO-Al₂O₃-SiO₂, el alto contenido de óxido de calcio (CaO) presente, favorece la formación de un fluido viscoso por encima de la temperatura de transición vítrea (900-1100 °C), el cual mejora el proceso de sinterizado y permite la densificación del cuerpo cerámico [54].

En un concreto refractario silicoaluminoso, tal como el estudiado en este proyecto de investigación, el incremento en la temperatura del tratamiento térmico permitirá que la alúmina comience a disolverse en un líquido viscoso que contiene sílice y óxido de calcio hasta la saturación de la solución, momento en el cual cristales de mulita o anortita comenzarán a precipitar [44].

Es posible que cristales de mulita formados a partir de un mecanismo disolución-precipitación en forma de aguja elongados, se interconectan entre sí mejorando la liga cerámica del cuerpo refractario a temperaturas igual o mayores a 1300 °C. El incremento en la temperatura del tratamiento térmico permite el crecimiento de los cristales de mulita en forma de aguja para reducir la porosidad e incrementar la densidad en bulto, dado que esta fase es altamente densa 3.16-3.22 g/cm³ [1,27].

El tratamiento térmico a 1400 °C permitió observar diferentes comportamientos en las formulaciones refractarias estudiadas en términos de porosidad aparente. La formulación Base tuvo una casi nula reducción en la porosidad aparente. Las formulaciones

refractarias 5H, 10H y 15H mostraron reducciones importantes en términos de porosidad aparente. Por otra parte, contrario al resto de las formulaciones refractarias, la formulación 20H experimentó un incremento en la porosidad aparente.

A 1400 °C, las formulaciones refractarias mostraron el siguiente comportamiento en términos de porosidad aparente: 10H > 15H > 5H > Base > 20H.

4.2.3 Absorción al agua (%)

La **Figura 32** muestra los valores de absorción al agua, expresada como porcentaje (%), que se obtuvieron en las diferentes formulaciones refractarias tras ser tratadas térmicamente a 120, 850, 1050 y 1400 °C.

La absorción al agua se ha reportado como un factor importante que afecta las propiedades de los materiales cerámicos y que comúnmente se utiliza como medida de la porosidad abierta de los mismos. Además, la absorción al agua se relaciona con un eficiente proceso de sinterizado gracias a la formación de una fase líquida [34,40].

Los porcentajes de absorción al agua que se obtuvieron para las diferentes formulaciones refractarias tras ser tratadas térmicamente, son consistentes con los resultados obtenidos en términos de porosidad aparente, lo cual podría esperarse dado que ambos comportamientos se relacionan con la disminución de la porosidad abierta.

A 120 °C, la formulación refractaria 5H presentó el porcentaje de absorción al agua más bajo de entre todas las formulaciones (7.69 %), seguido por la formulación Base y 10H con porcentajes de 8.22 y 8.77 %, respectivamente.

Las formulaciones refractarias 15H y 20H presentaron los porcentajes de absorción al agua más altos con 10.02 y 11.10 %, respectivamente.

A 850 °C, el porcentaje de absorción al agua fue mayor en las formulaciones refractarias que contienen escoria de alto horno en comparación con la formulación de referencia (Base), lo cual se encuentra en acuerdo con los porcentajes de porosidad aparente reportados por las formulaciones refractarias en este proyecto de investigación.

La absorción al agua es una propiedad importante que puede relacionarse con el mejoramiento del proceso de sinterización llevado a cabo con la ayuda de una fase líquida desarrollada [34].

La reducción en los porcentajes de absorción al agua de las formulaciones refractarias 5H, 10H y 15H indica un cambio en el proceso de sinterización entre 850 y 1050 °C, debido a la formación de una efectiva fase líquida en comparación con la formulación Base y 20H.

A 1050 °C, las formulaciones refractarias Base y 20H mostraron un comportamiento diferente al resto de las formulaciones refractarias, donde el porcentaje de absorción al agua se incrementó al pasar de 850 a 1050 °C, lo cual indica que en este rango de temperaturas, el proceso de sinterización se llevó a cabo a una velocidad inferior.

A la temperatura de 1400 °C, los porcentajes de absorción al agua indican que un eficiente proceso de sinterizado se llevó a cabo en la formulación refractaria 10H (4.08 %), seguido por las formulaciones refractarias 15H, 5H y Base con 7.19, 7.94 y 11.02 %, respectivamente.

Por otra parte, el incremento en porcentaje de absorción al agua de la formulación refractaria 20H sugiere la formación de una nueva fase o transformación polimórfica acompañada de un cambio volumétrico perjudicial, ya que se esperaría un porcentaje de absorción al agua menor teniendo en cuenta la temperatura del tratamiento térmico de 1400 °C.

A 1400 °C, las formulaciones refractarias mostraron el siguiente comportamiento en términos de absorción al agua: 10H > 15H > 5H > Base > 20H.

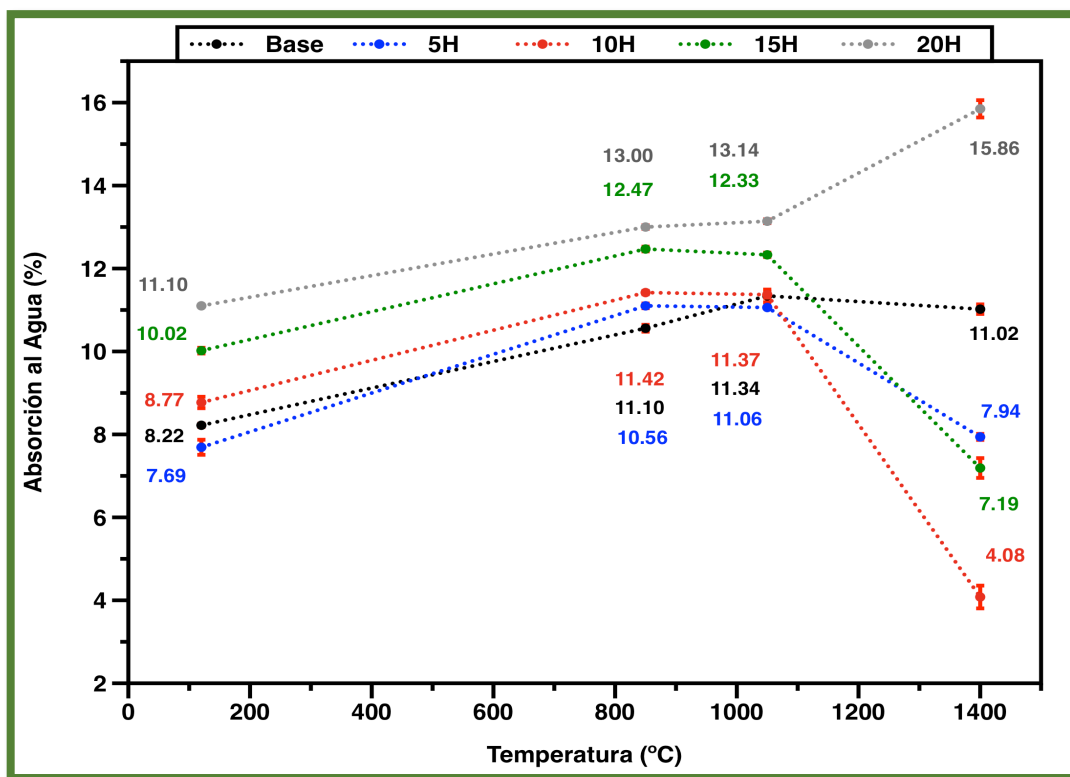


Figura 32.- Absorción al agua de las formulaciones refractarias tratadas térmicamente.

4.3 Evolución de fases mineralógicas (DR-X)

La **Figura 33** muestra la evolución de las fases mineralógicas detectadas mediante la técnica de difracción de rayos-X de la formulación refractaria Base en función de las temperaturas del tratamiento térmico.

En el difractograma correspondiente al tratamiento térmico de 120 °C, se detectaron las fases cristalinas mulita (M), corindón (C), cristobalita (S) y cuarzo (Q). A esta temperatura, las materias primas calcinadas flint clay y bauxita, quienes constituyen 80% en peso de la formulación Base, aportan las fases cristalinas detectadas al cuerpo cerámico.

Cabe mencionar que mediante la técnica de difracción de rayos-X no es posible detectar fases cristalinas relacionadas a elementos presentes en cantidades menores al 5 % en peso, como por ejemplo aquellas presentes en el CAC [1,55].

A 850 °C, el difractograma resultante permite observar que la intensidad de los picos relacionados a la fase mulita y corindón se mantiene prácticamente sin cambios, lo cual sugiere que a esta temperatura, estas fases cristalinas no sufren transformaciones o participan en la formación de nuevas fases cristalinas.

La formulación Base contiene SiO₂ amorfa, así como SiO₂ en los polimorfos cristobalita y cuarzo debido a las materias primas utilizadas (microsilíce, flint clay, bauxita y kyanita 48). Al pasar de 120 a 850 °C, el difractograma permite observar cómo la intensidad de los picos correspondientes al SiO₂ (cristobalita y cuarzo) se reduce, como se aprecia en el ángulo 2Theta comprendido entre 21-23° y en la ampliación mostrada en la esquina

superior derecha del difractograma correspondiente al ángulo 2θ comprendido entre $25-27^\circ$.

A 1050°C , la intensidad en los picos de la fase cristalina mulita es similar a la mostrada por los difractogramas a 120 y 850°C . Estos cristales de mulita tienen una estequiometría $3/2$ ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) y es denominada como mulita primaria.

De acuerdo a Liu y colaboradores, en el sistema caolinita-alúmina, la caolinita se deshidrata durante el calentamiento entre 500 y 600°C . La caolinita deshidratada también llamada metacaolinita, no es compatible con la alúmina según el diagrama de fases binario $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Sin embargo, por encima de los 980°C , una serie de reacciones entre la metacaolinita y las impurezas presentes en ella, permiten la formación de cristales de mulita primaria, sílice, y un líquido rico en sílice que contiene las impurezas. Tanto la sílice como el líquido rico en sílice reaccionarán con la alúmina presente en el sistema a más altas temperaturas para dar paso a la formación de mulita secundaria [56].

La morfología y el tamaño de grano son diferente en la mulita primaria y secundaria. La morfología de la mulita primaria es de granos pequeños y equiaxiales, mientras que la de la mulita secundaria es de granos más alargados en forma de agujas [41,57].

La intensidad de los picos de corindón a la temperatura de 1050°C es ligeramente menor en comparación con los difractogramas anteriores. Este hecho, aunado a la desaparición del pico de cuarzo como se aprecia en la ampliación mostrada en la esquina superior derecha del difractograma, sugieren la formación de mulita secundaria con estequiometría $2/1$ ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$). Cabe mencionar que no fue posible detectar la mulita

secundaria en el difractograma a 1050 °C probablemente debido a que se encuentra en contenidos muy bajos.

A 1400 °C, es evidente el incremento en la intensidad de los picos correspondientes a la fase cristalina mulita primaria. De manera muy limitada, el corindón reaccionó con el óxido de SiO₂ para permitir la formación de cristales de mulita secundaria, la cual se identificó en el pico correspondiente al ángulo 2Theta comprendido entre 23-24°.

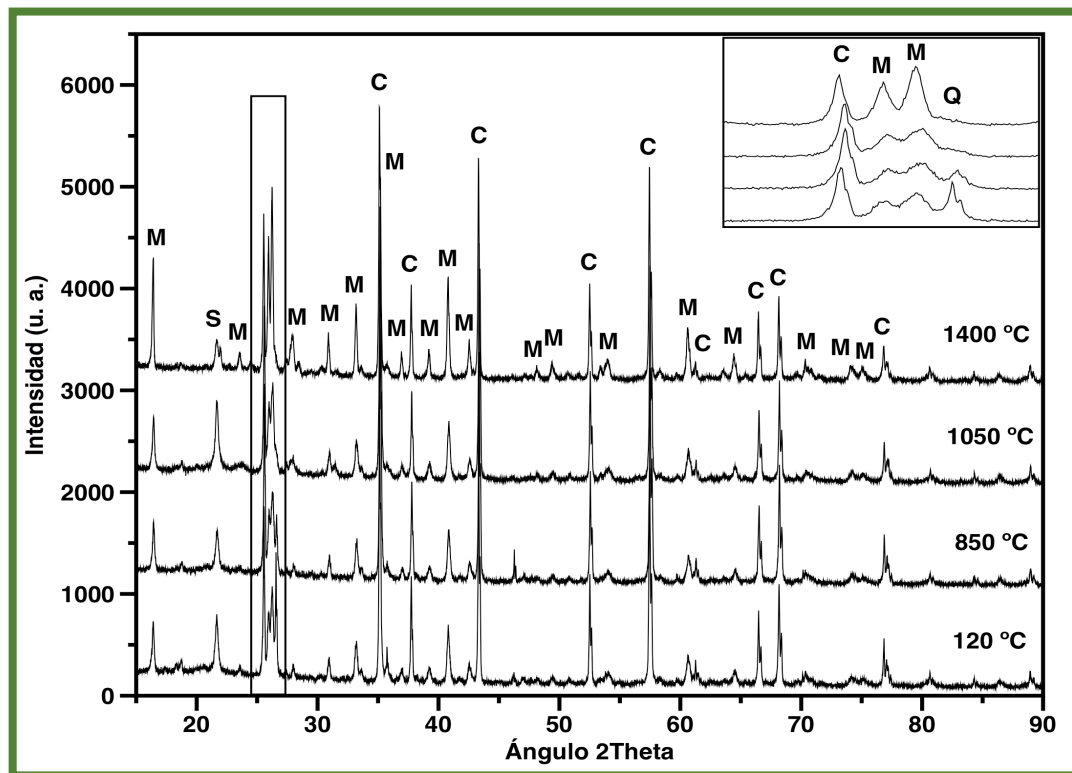


Figura 33.- Difractograma de la formulación refractaria Base a las diferentes temperaturas de interés. M=mulita, C=corindón, S=cristobalita y Q=cuarzo.

De acuerdo con Liu y Thomas, a temperaturas por debajo o igual a 1300 °C, existe una reacción limitada entre la caolinita y la α -alúmina, lo que conduce a granos de α -alúmina

inertes y a la formación de cristales únicamente de mulita primaria con una distribución de tamaño estrecha en este rango de temperaturas [58].

Chen y colaboradores por otra parte, apuntan a la formación de mulita primaria en un rango de temperaturas de entre 1000 y 1300 °C, mientras que la mulita secundaria se forma entre 1300 y 1400 °C [57].

La formación de mulita secundaria sigue tres mecanismos para el sistema caolinita-alúmina a temperaturas típicas inferiores o igual a 1700 °C: i) interdifusión en estado sólido entre partículas de sílice y alúmina, ii) disolución de alúmina por un líquido eutéctico metaestable (>1260 °C) para formar una fase líquida transitoria a la cual le sigue la precipitación de cristales de mulita y, iii) disolución de alúmina por un líquido rico en sílice con contenidos de impurezas para formar una fase líquida transitoria (980 °C si existe K₂O en el sistema) a la cual le sigue la formación de cristales de mulita [59].

El segundo mecanismo de formación de mulita no requiere la existencia de impurezas para la formación del líquido transitorio, pero por otra parte solo se presenta a altas temperaturas. Es bien sabido que al estar presentes ciertas impurezas en la composición de una formulación refractaria, estas permiten la formación de una fase líquida rica en sílice transitoria a temperaturas inferiores, misma que a la postre permitirá la nucleación y precipitación de mulita secundaria al disolver alúmina [59].

Tomando en cuenta los contenidos de óxidos alcalinos y alcalinotérreos tales como Na₂O, K₂O, MgO y CaO (ver **Tabla 7**), además del comportamiento mostrado en términos de absorción al agua (ver **Figura 32**), el cual se relaciona con un proceso de sinterizado mediante la formación de una fase líquida, se sugiere que la mulita

secundaria detectada en el difractograma de la formulación Base a 1400 °C, fue formada siguiendo el mecanismo de interdifusión en estado sólido entre partículas de sílice y alúmina [59].

Tabla 7.- Composición química global de las formulaciones refractarias propuestas.

Óxidos (% en peso)	Formulación refractaria				
	Base	5H	10H	15H	20H
SiO ₂	29.6	26.7	26.0	25.4	24.8
Al ₂ O ₃	60.5	60.9	59.2	57.6	55.9
Fe ₂ O ₃	2.8	3.0	2.9	2.8	2.8
CaO	2.4	4.2	6.1	8.0	9.8
MgO	0.1	0.2	0.8	1.2	1.5
Na ₂ O	0.2	0.3	0.2	0.3	0.3
K ₂ O	0.3	0.1	0.3	0.3	0.3
P ₂ O ₅	0.1	0.4	0.1	0.1	0.1
Cr ₂ O ₃	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
TiO ₂	2.2	2.3	2.3	2.3	2.3
ZrO ₂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
PxI	1.2	1.0	0.9	0.9	0.7
Total	100	100	100	100	100

La **Figura 34** muestra la evolución de las fases mineralógicas detectadas mediante la técnica de difracción de rayos-X de la formulación refractaria 5H en función de las temperaturas del tratamiento térmico.

En el difractograma correspondiente al tratamiento térmico de 120 °C, se detectaron las fases cristalinas mulita (M), corindón (C), cristobalita (S) y cuarzo (Q). A esta temperatura, las materias primas calcinadas flint clay y bauxita, quienes constituyen 75

% en peso de la formulación 5H, aportan las fases cristalinas detectadas al cuerpo cerámico.

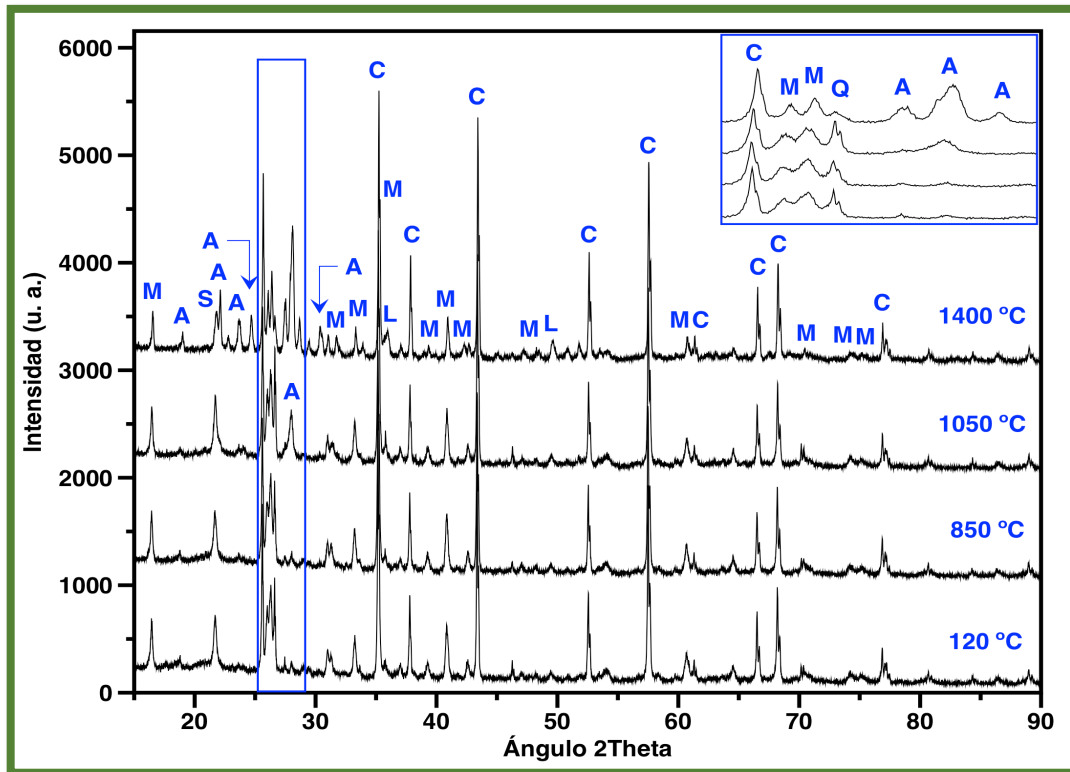


Figura 34.- Difractograma de la formulación refractaria 5H a las diferentes temperaturas de interés. M=mulita, C=corindón, S=cristobalita, Q=cuarzo, A=anortita y L=cal.

Al igual que en la formulación refractaria Base, a 850 °C el difractograma resultante permite observar que la intensidad de los picos relacionados a las fases mulita y corindón se mantiene prácticamente sin cambios, lo cual sugiere que a esta temperatura, estas fases cristalinas no sufren transformaciones o participan en la formación de nuevas fases cristalinas.

El difractograma de la formulación refractaria 5H tras el tratamiento térmico a 1050 °C permite observar la aparición de un pico relacionado al CaO (L) justo a un lado del intenso pico en el ángulo 2Theta a 35° donde se sobrelapa el plano (111) de la mulita y el (104) del corindón. Aunado a esto, la intensidad del pico ya existente de SiO₂ (cristobalita) se incrementó, mientras que en el ángulo 2Theta comprendido entre 27-29° se observó la aparición de un nuevo e intenso pico de anortita (CaAl₂Si₂O₈) [60].

A 1400 °C, no se observó el incremento en la intensidad de picos correspondientes a la fase cristalina mulita primaria. Por el contrario, se observó una ligera reducción en la intensidad de picos de la mulita 3/2, como se aprecia con mayor detalle en la ampliación mostrada en la esquina superior derecha del difractograma a expensas del incremento en la intensidad de los picos relacionados a la fase anortita.

El diagrama de fase binario akermanita (Ca₂MgSi₂O₇)-gelenita (Ca₂Al₂SiO₇) es el ejemplo clásico de soluciones sólidas con puntos de fusión mínimos. De acuerdo a la versión modificada del diagrama de fases binario akermanita-gelenita de Osborn y Schairer de 1941, se identifica que el punto de fusión para la gelenita y la akermanita es de 1593 y 1454 °C, respectivamente. Sin embargo, también se aprecia un punto de fusión mínimo a 1390 °C para un contenido de akermanita de 73 % molar [49,61].

El comportamiento mostrado por la formulación refractaria 5H en términos de absorción al agua en el rango de temperaturas entre 850 y 1050 °C (ver **Figura 32**), sugiere que tomó lugar la formación de una fase líquida, misma que permitió el comienzo del sinterizado del cuerpo cerámico.

La formación temprana de una fase líquida promueve la difusión y los mecanismos de disolución-precipitación en el cuerpo cerámico, lo cual permite la densificación a relativamente bajas temperaturas [54,62].

La fracción de fase líquida depende tanto de la composición del lote en términos de cantidad de impurezas, así como de la temperatura de quemado. En este sentido, los óxidos alcalinos (Na_2O y K_2O), óxidos alcalinotérreos (CaO y MgO), así como agentes fundentes (Fe_2O_3 y TiO_2) presentes en la formulación 5H (ver **Tabla 7**), contribuyen a reducir la temperatura de formación de la fase líquida [18,41,63].

La fase líquida por tanto, contribuyó a la disolución de la fase akermanita ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) a temperaturas por debajo de su punto de fusión mínimo ($1390\text{ }^\circ\text{C}$) con el incremento en la temperatura del tratamiento térmico ($1400\text{ }^\circ\text{C}$), permitiendo a la fase vítrea rica en sílice la incorporación de impurezas tales como CaO , MgO , Fe_2O_3 , TiO_2 , K_2O y Na_2O . La presencia de impurezas en la fracción líquida sugieren una fuerza motriz para la disolución de mulita primaria en el sistema y la precipitación de cristales de anortita.

La fase anortita comienza a formarse por encima de los $1000\text{ }^\circ\text{C}$ a través de dos mecanismos: i) la reducción en intensidad de picos de gelenita debido a que esta fase se transforma en anortita, dado que la alta temperatura facilita la difusión de iones Si^{4+} y por tanto, la anortita sustituye a la fase metaestable gelenita y, ii) una fase vítrea con contenidos de CaO formada durante el proceso de quemado, la cual permitirá la cristalización y crecimiento de partículas de anortita [8,63].

El incremento en el contenido de CaO al reemplazar flint clay por escoria de alto horno, promovió la formación de anortita al reaccionar la fase líquida rica en SiO_2 y CaO con

Al_2O_3 presente en el sistema incluso a relativamente bajas temperaturas (1050 °C) y por consecuencia, inhibiendo la formación de mulita secundaria.

El incremento en la intensidad de los picos de corindón y cal, indica que estas fases precipitaron a partir del líquido rico en sílice y con contenidos de impurezas durante la etapa de enfriamiento bajo condiciones de no equilibrio [60].

La **Figura 35** muestra la evolución de las fases mineralógicas detectadas mediante la técnica de difracción de rayos-X para la formulación refractaria 10H en función de las temperaturas del tratamiento térmico.

En el difractograma correspondiente al tratamiento térmico de 120 °C, se detectaron las fases cristalinas mulita (M), corindón (C), cristobalita (S) y cuarzo (Q). A esta temperatura, las materias primas calcinadas flint clay y bauxita, quienes constituyen 70 % en peso de la formulación 10H, aportan las fases cristalinas detectadas al cuerpo cerámico.

A 850 °C, el difractograma resultante permite observar que la intensidad de los picos relacionados a la fase mulita y corindón se mantiene prácticamente sin cambios, lo cual sugiere que a esta temperatura, estas fases cristalinas no sufren transformaciones o participan en la formación de nuevas fases cristalinas. Sin embargo, la intensidad de los picos de ambas fases es significativamente menor en comparación con los difractogramas de las formulaciones refractarias Base y 5H.

Por otra parte, los picos de SiO_2 relacionados a las fases cristobalita y cuarzo mostraron una reducción en su intensidad si se compara con el difractograma a 120 °C. Además, el difractograma a 850 °C permite observar un intenso pico relacionado al CaO justo a un

lado del intenso pico en el ángulo 2Theta a 35° donde se sobrelapa el plano (111) de la mulita y el (104) del corindón [60].

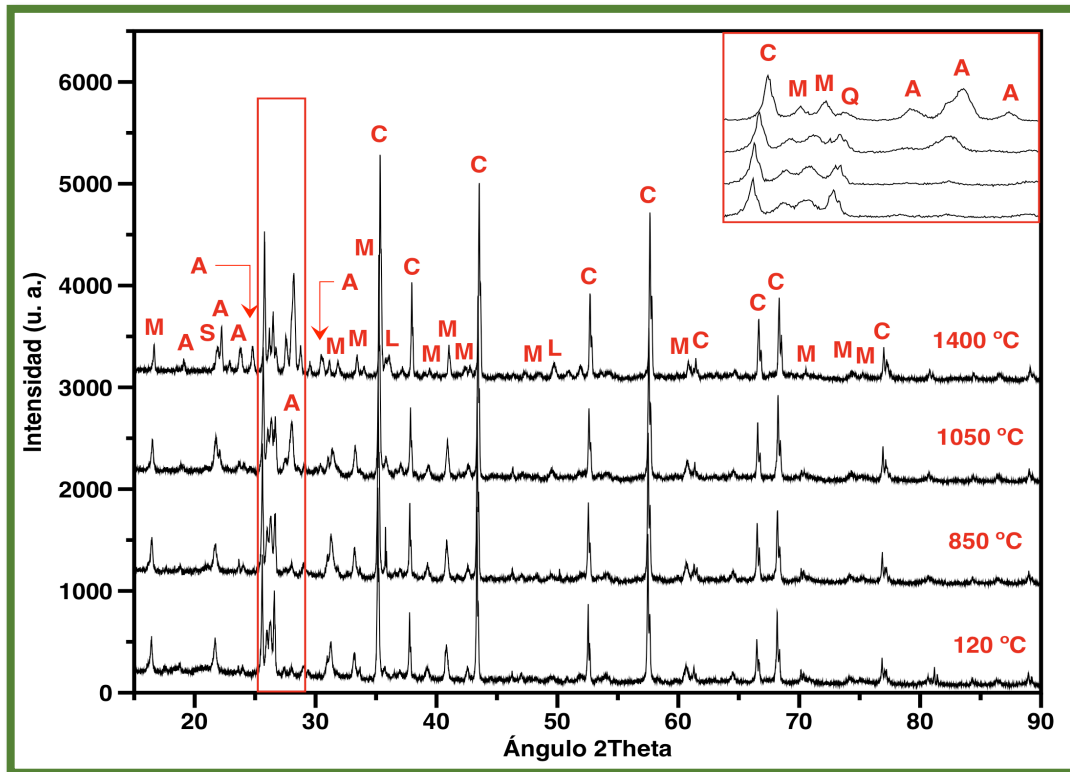


Figura 35.- Difractograma de la formulación refractaria 10H a las diferentes temperaturas de interés. M=mulita, C=corindón, S=cristobalita, Q=cuarzo, A=anortita y L=cal.

A 1050 °C, se observó un comportamiento similar al mostrado por la formulación 5H. A esta temperatura, la intensidad del pico de SiO₂ relacionado a la cristobalita se incrementó, además de que un pico intenso relacionado a la fase anortita fue detectado.

La formulación refractaria 10H mostró el proceso de sinterizado más eficiente de entre todas las formulaciones refractarias estudiadas. La correlación entre los resultados de propiedades físicas y cristalográficas para esta formulación (ver **Figura 32**), sugiere la

formación temprana de una fase líquida (entre 850 y 1050 °C) y el comienzo de la disolución de la fase akermanita a temperaturas menores a la de su punto de fusión mínimo (1390 °C). La formación temprana de una fase líquida promueve la difusión y los mecanismos de disolución-precipitación, lo cual permite la cristalización de fases tales como mulita, cristobalita y anortita, y en consecuencia reduce la porosidad y densifica el cuerpo cerámico en este rango de temperaturas [54,62].

La disolución de la fase akermanita ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) con el incremento en la temperatura del tratamiento térmico, permitió la evolución de una fase líquida rica en sílice, a una fase líquida rica en sílice con contenidos de impurezas. El incremento en los contenidos de CaO promovió la formación de anortita ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$) al reaccionar el CaO con SiO_2 y Al_2O_3 a relativamente bajas temperaturas (1000 °C) e inhibir de esta manera, la formación de mulita [27,59,61,64].

A 1400 °C, el difractograma resultante indica que la formulación refractaria 10H se compone principalmente de la fase cristalian mulita, corindón y anortita; así como de las fases cristobalita, cuarzo y cal en menor proporción.

Al igual que en la formulación refractaria 5H, el incremento en la intensidad de los picos de corindón y cal, sugiere que éstas fases precipitaron a partir del líquido rico en sílice y con contenidos de impurezas durante la etapa de enfriamiento bajo condiciones de no equilibrio [60].

La **Figura 36** muestra la evolución de las fases mineralógicas detectadas mediante la técnica de difracción de rayos-X para la formulación refractaria 15H en función de las temperaturas del tratamiento térmico.

En el difractograma correspondiente al tratamiento térmico de 120 °C, además de las fases cristalinas mulita (M), corindón (C), cristobalita (S) y cuarzo (Q), las cuales provienen de las materias primas calcinadas flint clay y bauxita, se detectó la fase gelenita hidratada (G), misma que se identificó con un pico intenso en el ángulo 2Theta comprendido entre 30-32°.

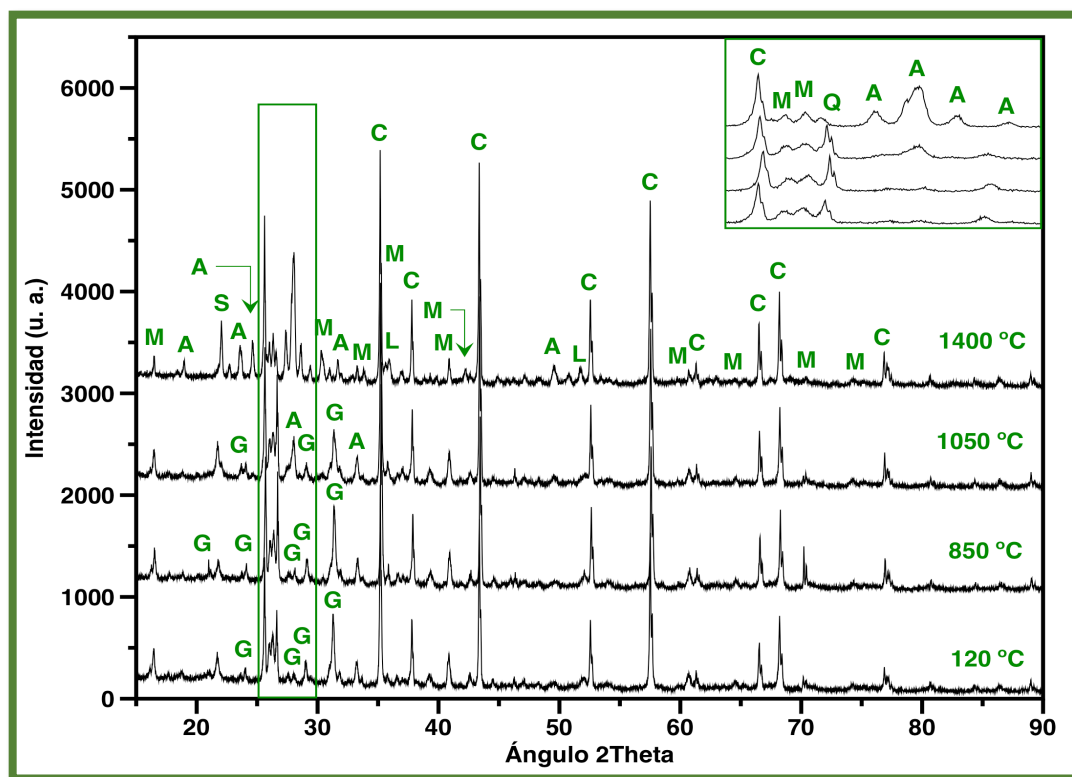


Figura 36.- Difractograma de la formulación refractaria 15H a las diferentes temperaturas de interés. M=mulita, C=corindón, S=cristobalita, Q=cuarzo, L=cal, G=gelenita y A=anortita.

El CAC reacciona con el agua para formar una serie de hidratos de aluminato de calcio cristalinos, los cuales dependen de la relación agua/cemento, tiempo y principalmente de la temperatura de curado.

A bajas temperaturas de curado ($<20\text{ }^{\circ}\text{C}$), el único hidrato cristalino formado es el CAH_{10} . Sin embargo, en el rango de temperaturas de curado de 15 a $27\text{ }^{\circ}\text{C}$, el CAH_{10} puede coexistir junto con C_2AH_8 y una fase amorfa que se forma en cantidades considerables (AH_3). Tanto el CAH_{10} como el C_2AH_8 son hidratos metaestables, los cuales después de un cierto tiempo, se transforman en C_3AH_6 , el único hidrato de aluminato de calcio termodinámicamente estable [65,66].

Los productos de hidratación, sin embargo, son afectados cuando al igual que en los sistemas base cemento Portland, materiales cementantes suplementarios, tales como ceniza volante, escoria de alto horno granulada y humo de sílice, son adicionados al CAC con fines tecnológicos [67].

La fuente de sílice proporcionada por los materiales cementantes suplementarios, modifica la naturaleza de los productos de hidratación comúnmente formados en el CAC puro, debido a que se favorece la formación de gelenita hidratada (C_2ASH_8) a la vez que se inhibe la formación de C_3AH_6 [67–69].

De acuerdo con Serry y colaboradores, durante la hidratación de escorias vítreas en el sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, los productos de hidratación gel CSH, C_4AH_{13} , C_2ASH_8 y C_3AH_6 , son formados. Además, en su estudio encontraron que el contenido de gelenita hidratada (C_2ASH_8) se incrementaba a medida que se incrementaba el contenido de cal en la mezcla metacaolín/cal. La literatura sugiere que las fases metaestables CAH_{10} y C_2AH_8 , se consideran sitios preferenciales para la formación de gelenita hidratada [67,70].

Con el incremento en la temperatura hasta aproximadamente 140 °C, el compuesto gelenita hidratada (C_2ASH_8) es transformado en C_2ASH_4 , para posteriormente dar paso a una serie de fases amorfas cuando se alcanzan temperaturas de entre 140 y 210 °C [71].

A 850 °C, el difractograma resultante permite observar que la intensidad de los picos relacionados a la fase mulita y corindón se mantiene prácticamente sin cambios, lo cual sugiere que a esta temperatura, estas fases cristalinas no sufren transformaciones o participan en la formación de nuevas fases cristalinas.

Por otra parte, el difractograma a 850 °C permite observar el incremento en la intensidad de picos relacionados a la fase gelenita ($Ca_2Al_2SiO_7$). Al incrementarse el contenido de CaO, como es el caso de la formulación refractaria 15H (ver **Tabla 7**), se favorece la formación de fases de bajo punto de fusión, tales como son la gelenita y anortita. Las fases cristalinas anortita, gelenita y diópsido comienzan a emerger en un rango de temperaturas de entre 600 y 1000 °C [27,63].

A partir del difractograma a 850 °C, también es posible apreciar como la intensidad del pico de SiO_2 relacionado con la fase cristalina cuarzo se incrementa, como se puede apreciar en el ángulo 2θ comprendido entre 25-27° y con mayor detalle en la ampliación mostrada en la esquina superior derecha del difractograma.

A 1050 °C, el difractograma de la formulación refractaria 15H permite observar la reducción e incluso la desaparición de ciertos picos relacionados a la fase gelenita ($Ca_2Al_2SiO_7$), a expensas de la aparición de picos relacionados a la fase anortita ($CaAl_2Si_2O_8$).

Tomando en cuenta el comportamiento de la formulación refractaria 15H en términos de absorción al agua (ver **Figura 32**), la formación de anortita puede deberse no solo a la sustitución de una fase metaestable como es la gelenita, sino también debido a la cristalización de esta a partir de una fase líquida rica en sílice con contenidos de CaO **[8,63]**.

A 1400 °C, no fue posible identificar picos relacionados a la fase gelenita; por el contrario, picos más intensos relacionados a la fase anortita fueron identificados. Respecto a las fases cristalinas mulita y cuarzo, fue posible apreciar una reducción en la intensidad de sus picos. Por otra parte, la intensidad de los picos relacionados a las fases cristobalita, corindón y cal se incrementó, lo cual sugiere que estas fases precipitaron a partir de una fase líquida rica en sílice y con contenidos de impurezas durante la etapa de enfriamiento bajo condiciones de no equilibrio **[60]**.

La **Figura 37** muestra la evolución de las fases mineralógicas detectadas mediante la técnica de difracción de rayos-X para la formulación refractaria 20H en función de las temperaturas del tratamiento térmico.

En el difractograma correspondiente al tratamiento térmico a 120 °C, además de las fases cristalinas mulita (M), corindón (C), cristobalita (S) y cuarzo (Q), las cuales provienen de las materias primas calcinadas flint clay y bauxita, también se detectó la fase gelenita hidratada (G).

En la formulación refractaria 20H, el contenido de CaO se incrementó hasta aproximadamente 10 % en peso (ver **Tabla 7**), por lo que es de esperarse que una mayor

cantidad de gelenita hidratada (C_2ASH_8) sea formada en los sitios preferenciales CAH_{10} y C_2AH_8 [67].

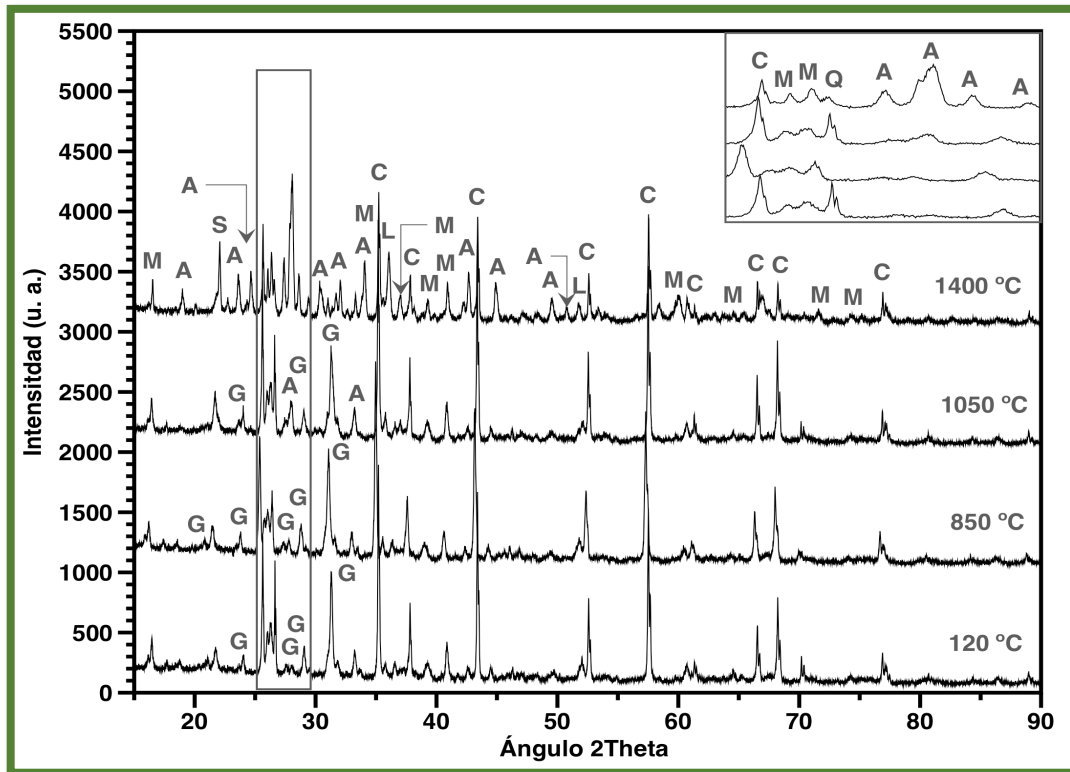


Figura 37.- Difractograma de la formulación refractaria 20H a las diferentes temperaturas de interés. M=mulita, C=corindón, S=cristobalita, Q=cuarzo, L=cal, G=gelenita y A=anortita.

A 850 °C, el difractograma resultante permite observar como la intensidad de los picos relacionados a las fases mulita, corindón y cuarzo se reducen ligeramente, lo cual sugiere que a esta temperatura, estas fases cristalinas comienzan a sufrir transformaciones o participan en la formación de nuevas fases cristalinas, como se aprecia con mayor detalle en la ampliación mostrada en la esquina superior derecha del difractograma.

Este hecho no se apreció en las formulaciones refractarias Base, 5H, 10H y 15H, sin embargo, los resultados en propiedades físicas indican que la formulación refractaria 20H tuvo un comportamiento totalmente distinto al del resto de las formulaciones refractarias experimentales.

En el difractograma a 850 °C, se detecta la fase gelenita con estequiometría $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$. El incremento en el contenido de CaO permite que las fases cristalinas anortita, gelenita y dióxido comiencen a formarse en un rango de temperaturas de entre 600 y 1000 °C [27,63,71].

A 1050 °C, el difractograma de la formulación refractaria 20H permite observar la aparición de unos cuantos picos relacionados a la fase anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Como se mencionó antes, la anortita puede formarse por encima de los 1000 °C ya sea debido a que la alta temperatura facilita la difusión de iones Si^{4+} y la anortita sustituye a la fase metaestable gelenita; o bien, debido a una fase vítrea con contenidos de CaO formada durante el proceso de quemado, la cual permite la cristalización y crecimiento de la fase anortita [8,63].

Los resultados en términos de absorción al agua se relacionan con un eficiente proceso de sinterizado a partir de la formación de una fase líquida, misma que permitió reducir la porosidad aparente de las formulaciones refractarias 5H, 10H y 15H en un rango de temperaturas de 850 a 1050 °C.

Si bien para la formulación refractaria 20H la porosidad aparente no se reduce en el mismo rango de temperaturas (850 a 1050 °C), la reducción en la intensidad de picos relacionados a las fases cristalinas mulita, corindón y cuarzo en el difractograma a 850

°C, sugieren la formación de una fase líquida con impurezas debido al porcentaje de reemplazo de la materia prima flint clay por escoria de alto horno molida.

El difractograma a 1050 °C también permite observar un incremento en la intensidad de los picos relacionados a las fases cuarzo, cristobalita y corindón. Es posible que estas fases cristalinas precipiten a partir de un líquido rico en sílice y con contenidos de impurezas durante la etapa de enfriamiento bajo condiciones de no equilibrio [60,61,72].

A 1400 °C, el difractograma de la formulación refractaria 20H permitió observar un incremento en la intensidad de los picos relacionados a las fases cristalinas anortita, cristobalita y cal. Por otra parte, las fases cristalinas corindón y cuarzo mostraron una significativa reducción en la intensidad de sus picos. Tanto la fase cristobalita como la cal pudieron haber precipitado a partir de una fase líquida rica en sílice con contenidos de impurezas durante la etapa de enfriamiento bajo condiciones de no equilibrio.

La sílice posee una estructura transitoria de orden-desorden reversible a temperaturas entre 110 y 1470 °C, misma que permite la formación de cuarzo, tridimita y cristobalita. A temperaturas ≥ 1000 °C, el cuarzo no participa en la formación de nuevas fases cristalinas. Sin embargo, con el incremento en la temperatura, como es el caso de la presente investigación (1050 °C), comienza el proceso de cristalización de nuevas fases cristalinas, tales como la cristobalita [41,59,62].

El incremento en la intensidad del pico asociado a la fase cristalina cristobalita se debe a que ésta vitrifica a partir de sílice amorfa a temperaturas por lo general superiores a 1400 °C, aunque al estar presentes ciertas impurezas, tales como CaO, Na₂O y K₂O, esto puede ocurrir a temperaturas inferiores [41,73].

El incremento en la porosidad aparente en la formulación refractaria 20H podría asociarse con el cambio volumétrico que acompaña a la transformación polimórfica de cuarzo en cristobalita (~17 %).

La desaparición del cuarzo a la temperatura de quemado de 1400 °C, sugiere la transformación de la misma en cristobalita. La transformación de cuarzo en cristobalita es lenta, sin embargo, esta reacción es acelerada cuando se encuentra un alto porcentaje de sílice amorfa en el sistema durante la transición, ya que la sílice es más reactiva. El cambio volumétrico de esta transformación conduce a una reducción en la densidad, el aumento en la porosidad y al incremento del área superficial específica después del calentamiento [74].

Adicionalmente, se ha reportado que el exceso de CaO reduce la viscosidad de la fase vítrea con el incremento en la temperatura, lo que conduce a la formación y expansión de poros no conectados (porosidad cerrada) e incluso a la deformación del cuerpo cerámico, lo cual sin duda tiene repercusiones en las propiedades físicas de la formulación refractaria 20H [63,72,75].

4.4 Propiedades mecánicas

4.4.1 Resistencia a compresión en frío (MPa)

La resistencia a compresión en frío (CCS, cold crushing strength por sus siglas en inglés) de un material refractario, proporciona un indicativo de la idoneidad del mismo para un uso específico. Esta propiedad mecánica sin embargo, no puede ser utilizada para predecir el comportamiento del material refractario en servicio.

De acuerdo a la norma ASTM C133-97, el ensayo de resistencia a compresión en frío nos arroja un indicativo de cómo se desarrolló la liga cerámica durante la elaboración del material refractario.

La **Figura 38** muestra los valores de resistencia a compresión en frío que se obtuvieron en las diferentes formulaciones refractarias experimentales en función de la temperatura a las que fueron tratadas térmicamente.

A 120 °C, la formulación refractaria 5H mostró el valor de resistencia a compresión más alto seguido por la formulación Base con 37.1 y 34.8 MPa, respectivamente. Sin embargo, a medida que se incrementó la sustitución de flint clay por escoria de alto horno molida en las formulaciones refractarias 10H, 15H y 20H, la resistencia a compresión disminuyó a valores de 27.7, 20.4 y 16.8 MPa, respectivamente.

En un concreto refractario, es bien sabido que las propiedades desarrolladas dependen ampliamente de la adecuada selección de agregados refractarios y del cemento hidráulico utilizado. No obstante, altos contenidos de cemento en un concreto refractario convencional pueden conducir a estructuras más porosas y de textura abierta debido a la cantidad de agua de mezcla que se requiere, lo cual sin duda repercute en las propiedades mecánicas del producto final.

Las resistencias a compresión obtenidas a la temperatura de secado de 120 °C para las formulaciones refractarias Base y 5H se deben principalmente a la acción de la liga hidráulica proporcionada por la hidratación de las fases presentes en el cemento aluminoso (CA: monoaluminato de calcio y CA₂: dialuminato de calcio) y a la capacidad

hidráulica de la escoria de alto horno finamente molida al entrar ésta en contacto con el agua [1].

Sin embargo, para las formulaciones refractarias 10H, 15H y 20H, una mayor cantidad de agua de mezcla fue requerida para su correcta trabajabilidad (ver **Tabla 4**), lo cual impactó negativamente en la resistencia mecánica, puesto que se desarrollaron cuerpos cerámicos más porosos (ver **Figura 31**) [27].

A 850 °C, se observó una disminución en los valores de resistencia a compresión para todas las formulaciones refractarias experimentales estudiadas en la presente investigación. Esta disminución se atribuye a la deshidratación de las pastas de aluminatos de calcio hidratado metaestables de forma hexagonal (CAH_{10}) al pasar a una forma cúbica más estable de aluminato de calcio hidratado (C_3AH_6) y $\alpha-AH_3$ al incrementarse la temperatura de quemado.

La reestructuración generada por la pérdida de agua en los hidratos y geles conduce a la formación de poros y a una contracción volumétrica de acuerdo a una compleja cinética a temperaturas en un rango de 100 a 550 °C y superiores. A temperaturas de quemado intermedias como es 850 °C, la caída en resistencia mecánica de concretos refractarios se debe al deterioro del enlace hidráulico y a que no se ha desarrollado por completo un enlace cerámico [1,27].

A 1050 °C, las formulaciones refractarias experimentales exhibieron un ligero incremento en los valores de resistencia a compresión. Cabe mencionar que a temperaturas superiores a 950 °C, comienza la cristalización de nuevas fases cristalinas y la primer etapa del proceso de sinterizado, lo cual permite reducir la porosidad en el

cuerpo cerámico y permite una ganancia en la resistencia mecánica. No obstante, no es sino hasta temperaturas cercanas a 1100 °C que el sinterizado se vuelve más significativo [34].

Para un concreto refractario convencional, se han reportado valores de porosidad de entre 20 y 30 % tras el proceso de secado y quemado hasta 1000 °C, así como valores de resistencia a compresión que varían entre 10 y 30 MPa. Estos valores se encuentran en acuerdo con los valores de porosidad aparente y resistencia a compresión que se obtuvieron para las formulaciones refractarias experimentales propuestas en la presente investigación [44].

A las temperaturas de 120, 850 y 1050 °C, las formulaciones refractarias experimentales mostraron el siguiente comportamiento en términos de resistencia a compresión en frío: 5H > Base > 10H > 15H > 20H.

A 1400 °C sin embargo, el comportamiento de las formulaciones refractarias experimentales en términos de resistencia a compresión en frío es el siguiente: 10H > 5H > 15H > Base > 20H.

Cristales de mulita y corindón, así como de anortita, los cuales fueron formados a partir de una fase líquida rica en sílice y con contenidos de impurezas, permitieron no solo que los poros y espacios vacíos fueran ocupados, sino también que la microestructura de la formulación refractaria 10H evolucionara en un bloque sólido, lo cual se ve reflejado en un incremento de aproximadamente 74 % en resistencia a compresión comparado con el valor obtenido por la formulación refractaria de referencia (Base) [54,72].

La máxima resistencia a compresión alcanzada por la formulación refractaria 10H (94.5 MPa) coincide con los valores más bajos en términos de porosidad aparente y absorción al agua obtenidos por esta formulación (ver **Figura 31** y **Figura 32**).

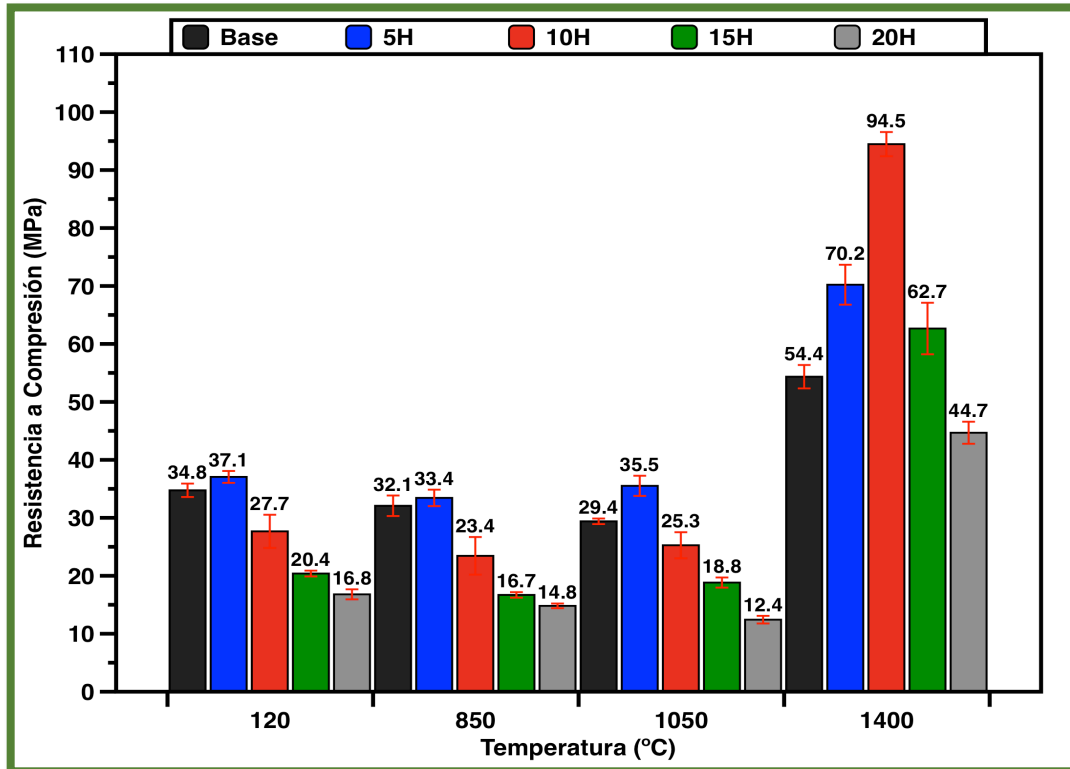


Figura 38.- Resistencia a compresión en frío de las formulaciones refractarias experimentales tratadas térmicamente.

Si bien el proceso de sinterizado a través de la formación de una fase líquida de la formulación refractaria 15H fue más eficiente comparado con la formulación refractaria 5H, la expansión volumétrica que acompaña a la formación de cristobalita afectó negativamente en la resistencia mecánica de la formulación refractaria 15H.

La formación de una fase líquida rica en sílice y con contenidos de impurezas (principalmente CaO) no solo favorece la formación de cristales de anortita y cristobalita

e inhibe la formación de la fase mulita, sino que también representa una fuerza motriz que disuelve los cristales de corindón.

Para la formulación refractaria Base, a pesar de que la microestructura se compone de fases altamente refractarias como son corindón, mulita y cristobalita, el valor de resistencia a compresión obtenido (54.4 MPa) puede asociarse a una pobre red estructural de cristales de mulita secundaria, formados por reacción en estado sólido, los cuales a la temperatura de 1400 °C no han crecido lo suficiente para interconectarse y formar un cuerpo cerámico más denso y de porosidad reducida (ver **Figura 30** y **Figura 31**).

El cambio volumétrico que acompaña a la transformación polimórfica de cuarzo y sílice amorfa en cristobalita, así como la disolución de una fase altamente refractaria como es el corindón, condujo a un pobre desempeño en términos de resistencia a compresión para la formulación refractaria 20H (44.7 MPa) [34].

4.4.2 Resistencia a flexión en frío (MPa)

La resistencia a la flexión (MOR, modulus of rupture por sus siglas en inglés) de un material refractario, se determina de acuerdo a lo establecido por la norma ASTM C133-97, y al igual que la resistencia a compresión en frío, nos arroja un indicativo de la resistencia del sistema ligante que une las partículas en el cuerpo cerámico.

El tamaño de partículas, el sistema de empaquetamiento de los agregados y la madurez del enlace cerámico, son factores que permiten desarrollar altos valores de resistencia a compresión y flexión. Sin embargo, la madurez del enlace cerámico contribuye en

mayor medida para la obtención de altos valores de resistencia a flexión a diferencia de los otros factores [20].

La **Figura 39** muestra los valores de resistencia a flexión en frío que se obtuvieron en las diferentes formulaciones refractarias en función de la temperatura a las que fueron tratadas térmicamente.

A 120 °C, el enlace hidráulico es el principal responsable de la resistencia a flexión que obtuvieron las formulaciones refractarias. A esta temperatura, la formulación refractaria 5H mostró el valor más alto de resistencia a flexión seguido por la formulación Base con 14.7 y 12.9 MPa, respectivamente.

A medida que se incrementó la sustitución de flint clay por escoria de alto horno molida en las formulaciones 10H, 15H y 20H, los valores de resistencia a flexión disminuyeron progresivamente. Cabe mencionar que para estas formulaciones refractarias, el contenido de agua de mezcla se incrementó para una correcta trabajabilidad, por lo que cuerpos cerámicos más porosos fueron desarrollados.

A 850 °C, la ruptura del enlace hidráulico producto de la deshidratación de las pastas de aluminato de calcio hidratado metaestables de forma hexagonal (CAH_{10}) al pasar a una forma cúbica más estable de aluminato de calcio hidratado (C_3AH_6) y $\alpha-AH_3$, provocó la caída en los valores de resistencia a flexión en todas las formulaciones refractarias debido a la contracción volumétrica y porosidad generada en los cuerpos cerámicos [1,27].

A 1050 °C, un ligero incremento en la resistencia a flexión se observó en las formulaciones refractarias 5H, 10H y 15H, lo cual indica que para estas formulaciones, la liga cerámica comienza a formarse en este rango de temperaturas.

A 1400 °C, la formulación refractaria 10H mostró el valor más alto de resistencia a flexión con 26.2 MPa, lo cual coincide con la formulación que desarrolló el proceso de sinterizado por fase líquida más eficiente y presentó una microestructura compuesta por fases altamente refractarias como son mulita y corindón además de anortita [54,72].

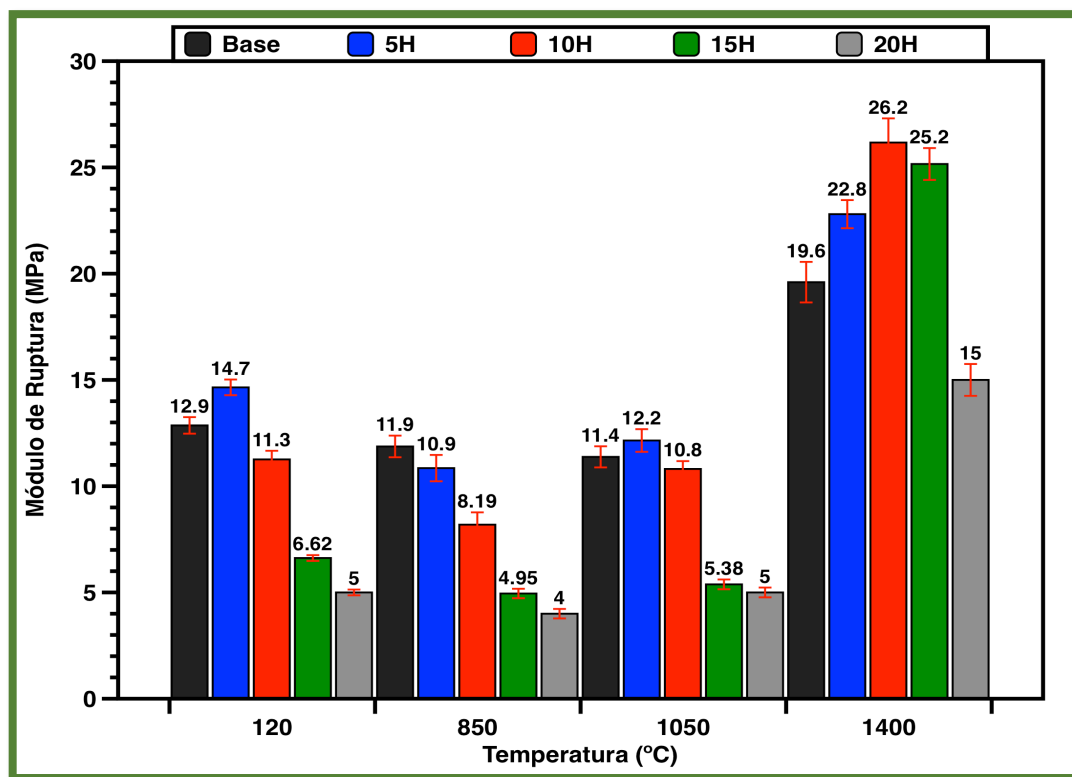


Figura 39.- Resistencia a flexión en frío de las formulaciones refractarias experimentales tratadas térmicamente.

La formulación 15H mostró mayor resistencia a flexión en comparación con la formulación 5H, lo cual se encuentra en acuerdo con los valores obtenidos en términos de porosidad aparente y absorción al agua para esta formulación y confirma que ésta propiedad es más susceptible a la madurez de la liga cerámica que a otros factores (ver **Figura 31** y **Figura 32**) [20].

La formulación Base mostró a su vez un incremento en la resistencia a flexión gracias a un proceso de sinterizado en estado sólido entre partículas y al desarrollo de una microestructura compuesta por cristales de mulita primaria y secundaria, corindón y cristobalita.

4.5 Análisis microestructural (MEB)

Las formulaciones refractarias mostraron diferencias en las propiedades físicas y mecánicas, las cuales a menudo son relacionadas a cambios en la microestructura de los cuerpos cerámicos provocados durante el sinterizado. Por tal motivo, se realizó un análisis mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) en la microestructura de las muestras sinterizadas a 1400 °C, tras el ensayo de resistencia mecánica a compresión [32].

Para el análisis microestructural fueron seleccionadas las formulaciones refractarias más representativas tomando en cuenta las propiedades físicas y mecánicas obtenidas; es decir, la formulación refractaria de mejor y peor desempeño (10H y 20H, respectivamente), así como la formulación de referencia para fines comparativos (Base).

La **Figura 40** muestra la microestructura de la formulación refractaria Base tras el tratamiento térmico a 1400 °C. La microestructura está compuesta por un esqueleto de granos gruesos y medianos (gris oscuro) distribuidos homogéneamente e identificados como agregados (A), conectados entre sí por una matriz (M) de granos finos (gris más claro) y que además, contiene porosidad (P). La morfología de los agregados incluye granos con cierta redondez, así como granos subangulares. Por otra parte, diferentes tipos de poros pueden ser visualizados [1,2,24].

La porosidad intragranular está representada por poros dentro de los agregados minerales, debido a la descomposición de los accesorios minerales que ocurre en las arcillas caoliníticas y bauxitas si se seleccionan como materia prima, tal es el caso de la presente investigación. La porosidad intergranular se encuentra en la matriz refractaria y resulta principalmente de la vibración durante el vaciado de las mezclas refractarias. La porosidad intra e intergranular puede ser cerrada o interconectada, y se presenta con redondez, con forma transversal o bien de forma longitudinal como es el caso de las microgrietas (G). Por último, se aprecia la porosidad de tipo fractura por incompatibilidad, la cual se aprecia como microgrietas que rodean un grano y lo separan de la matriz refractaria. Este tipo de porosidad es dominante en los concretos refractarios vaciados [2].

A partir de la **Figura 40** es posible observar los tres tipos de porosidad, ya que se aprecia porosidad dentro de los agregados e incluso como microgrietas que cruzan transversalmente los agregados (intragranular). Además, porosidad con cierto grado de redondez es posible apreciar en la matriz refractaria (intergranular) al igual que microgrietas que separan a los agregados de la matriz (tipo fractura).

La porosidad intergranular y de tipo fractura son dominantes en la microestructura de la formulación refractaria Base, las cuales son generadas principalmente debido a la deshidratación de los hidratos como es el C_3AH_6 a temperaturas de entre 200 y 300 °C y superiores.

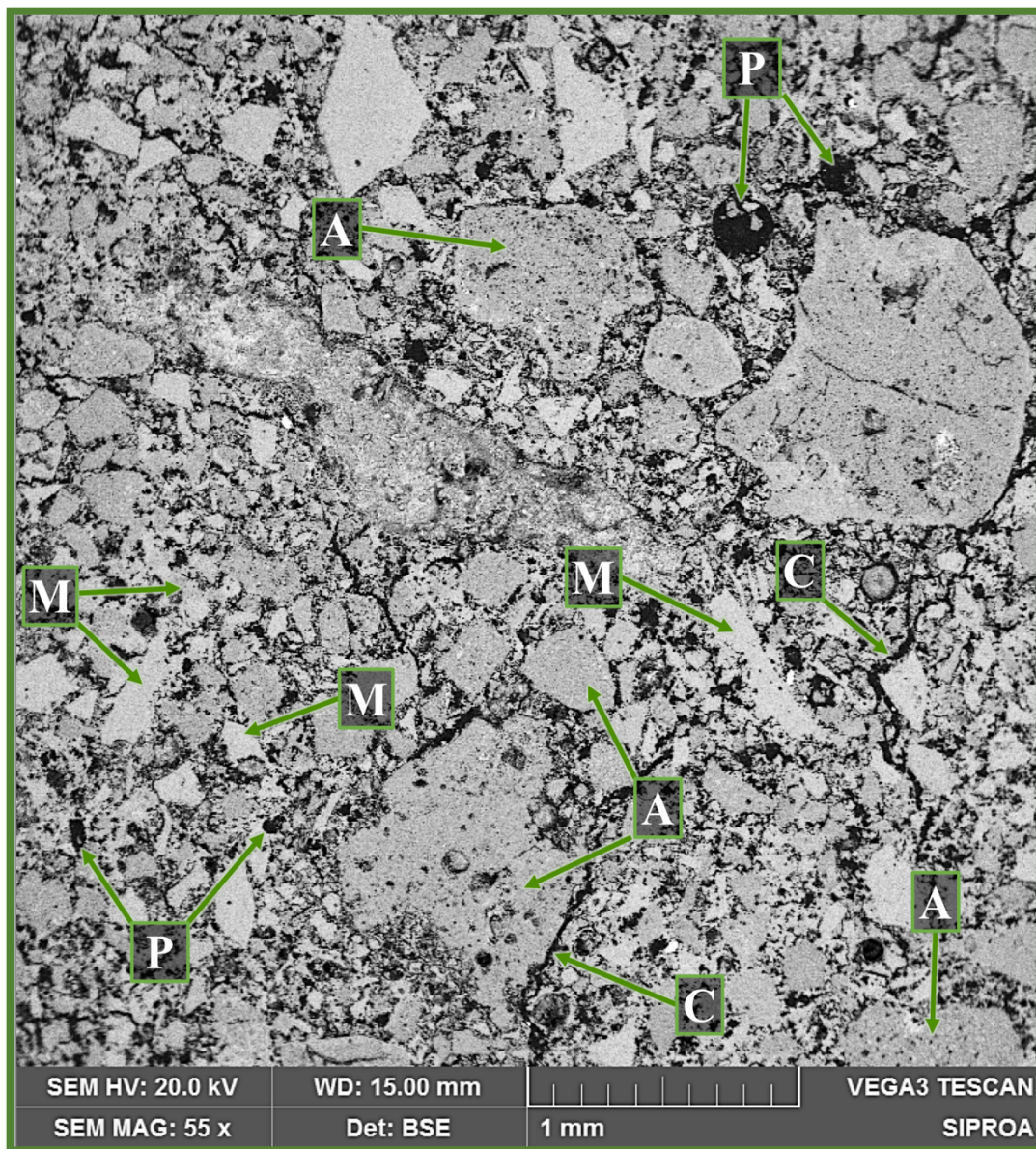


Figura 40.- Micrografía a 55x de la formulación refractaria Base sinterizada a 1400 °C. A=agregados, M=matriz, P=porosidad y G=microgrietas.

La **Figura 41** muestra la microestructura de la formulación refractaria Base a una mayor magnificación. En la figura se incluye además un análisis semicuantitativo elemental realizado tanto a la matriz refractaria como a uno de los agregados que componen el cuerpo refractario.

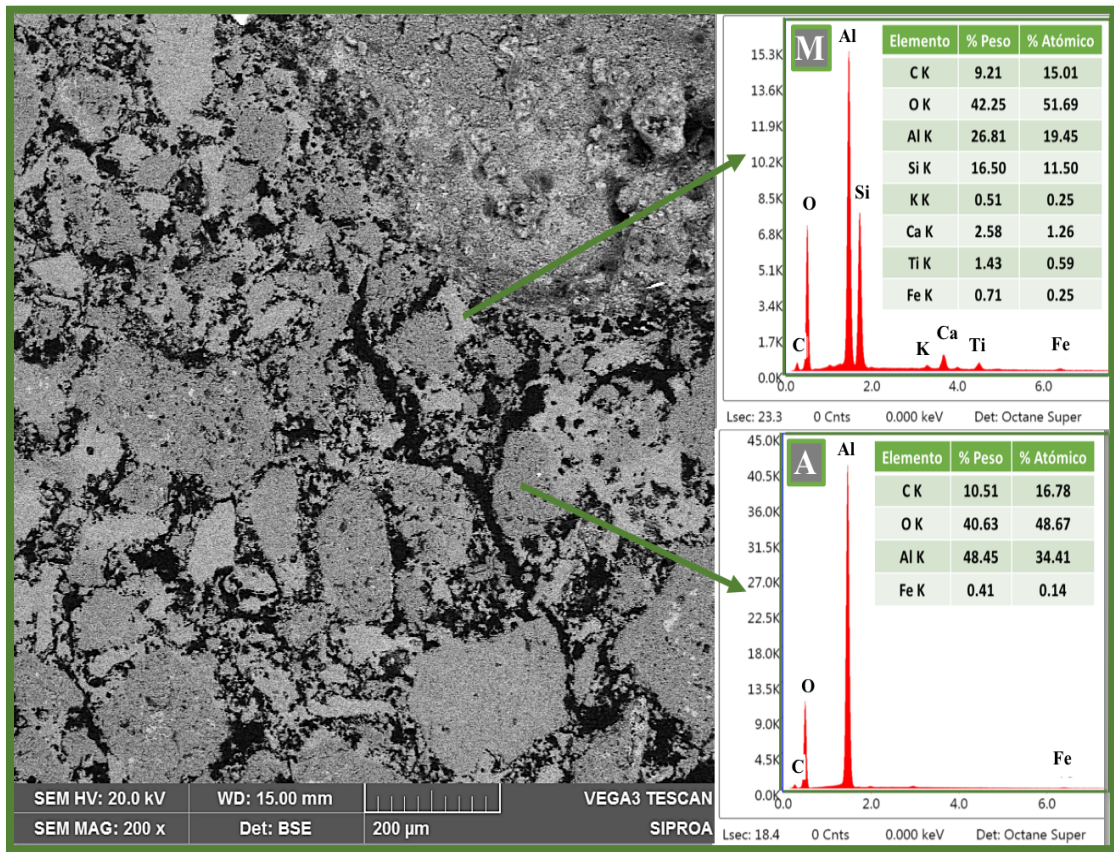


Figura 41.- Micrografía a 200x de la formulación refractaria Base y análisis EDS de la matriz refractaria (M) y los agregados (A).

Mediante la técnica de espectrometría de dispersión de energía (EDS) se corroboraron las fases mineralógicas detectadas anteriormente en la microestructura de la formulación Base con la técnica de difracción de rayos-X.

La mulita y el corindón los cuales forman la matriz refractaria y los agregados respectivamente, son los principales minerales refractarios que componen el cuerpo refractario. En la matriz refractaria y en los granos de corindón se detectó la presencia de K, Ti y Fe como impurezas. El carbono detectado tanto en la matriz como en los agregados, es debido al recubrimiento que se realizó previo al análisis microestructural con el objetivo de hacer conductora la muestra.

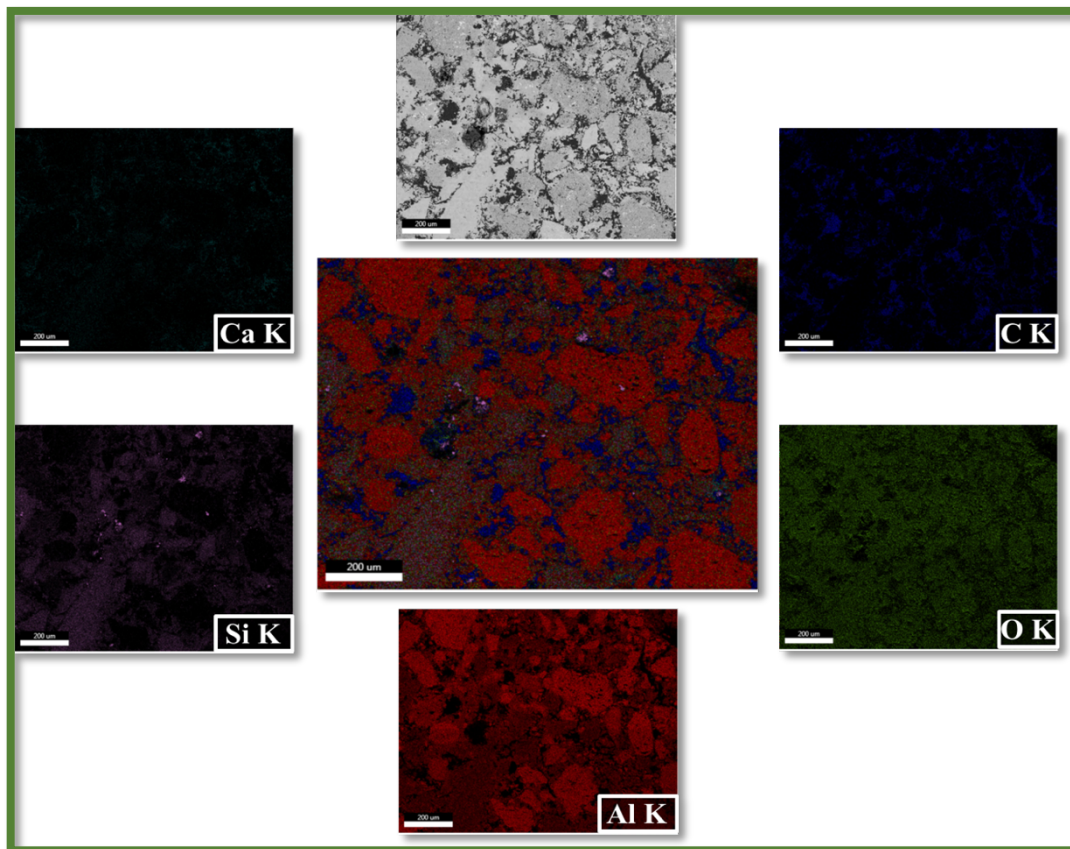


Figura 42.- Mapeo general de la micrografía a 200x correspondiente a la formulación refractaria Base.

La **Figura 42** muestra la distribución de los elementos detectados en la microestructura de la formulación refractaria Base mediante un mapeo general.

El mapeo permite observar como los granos de corindón presentes en diferentes tamaños se encuentran distribuidos homogéneamente. La matriz refractaria que rodea a los granos de corindón está compuesta por alúmina y sílice (mulita), además de calcio proveniente del cemento de aluminato de calcio. Por otra parte, algunas partículas de sílice se pueden detectar de forma aislada en la microestructura, las cuales a través del análisis de difracción de rayos-X fueron identificadas como cristobalita.

La **Figura 43** muestra la microestructura de la formulación refractaria 10H tras el tratamiento térmico a 1400 °C. La sustitución de una materia prima como es flint clay por escoria de alto horno en 10 % en peso tuvo un efecto importante en la microestructura tras el tratamiento térmico a 1400 °C, principalmente debido al incremento en la cantidad de CaO en el cuerpo cerámico.

En esta figura, es posible observar que la microestructura está compuesta por un esqueleto de granos de diferentes tamaños de partícula distribuidos homogéneamente, identificados como agregados (A), y que presentan una tonalidad de gris oscuro. Una microestructura más densa y compacta a diferencia de la formulación refractaria Base puede observarse debido a que se llevó a cabo el sinterizado a través de una fase líquida, por lo que se aprecian los agregados embebidos en una matriz refractaria libre de grietas identificada como (M), y que presenta una tonalidad de gris más claro.

Adicionalmente, la microestructura presenta cierta porosidad, la cual fue identificada como (P). Esta porosidad es de tipo cerrada y no interconectada, y a diferencia de la formulación refractaria Base, no se apreció la porosidad de tipo fractura.

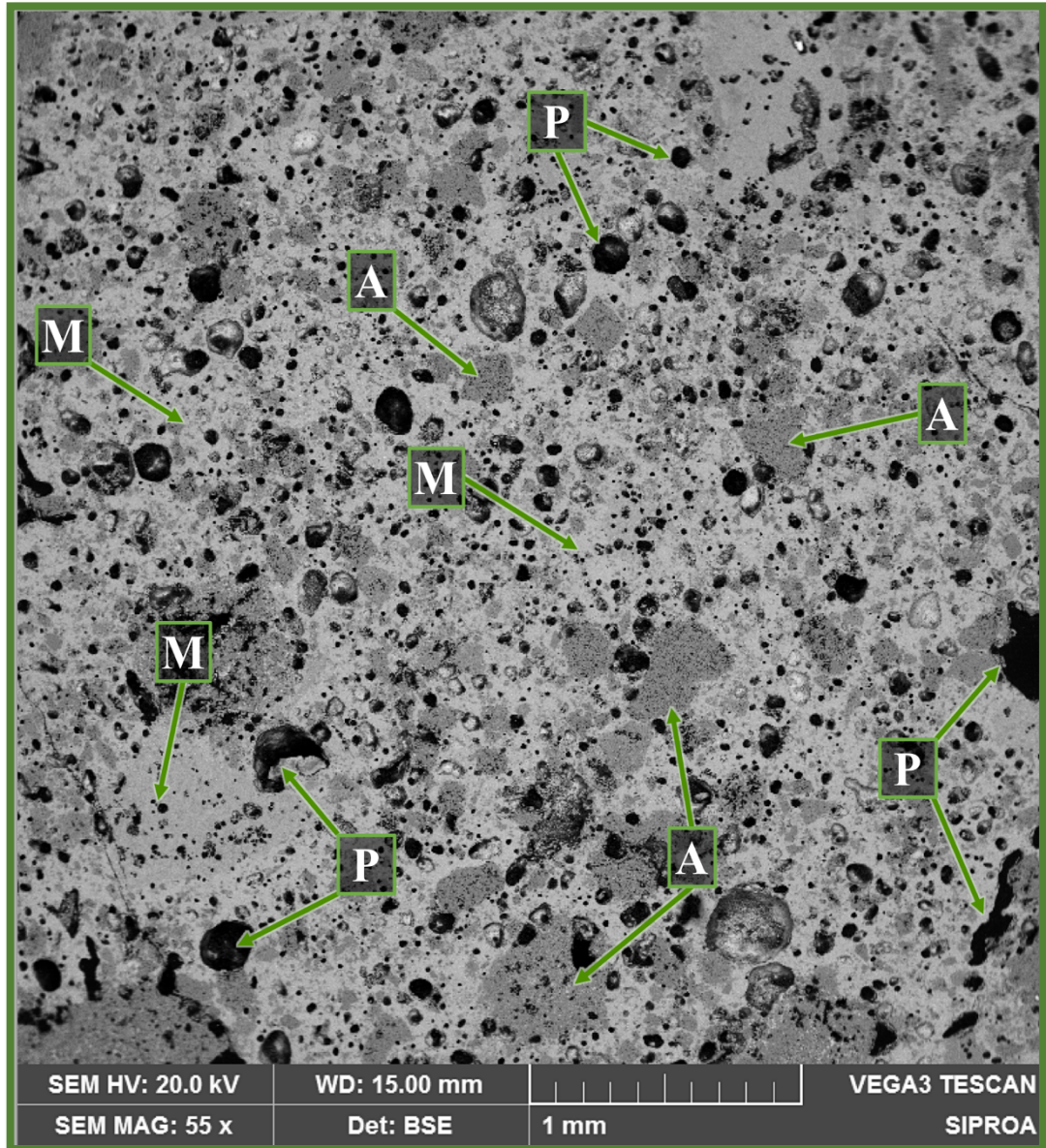


Figura 43.- Micrografía a 55x de la formulación refractaria 10H sinterizada a 1400 °C. A=agregados, M=matriz y P=porosidad.

La **Figura 44** muestra la microestructura de la formulación refractaria 10H a una mayor magnificación. En esta figura se incluye además un análisis semicuantitativo elemental realizado tanto a la matriz refractaria como a uno de los agregados que componen el cuerpo refractario.

Mediante la técnica de espectrometría de dispersión de energía (EDS) se corroboraron las fases mineralógicas detectadas anteriormente en la microestructura de la formulación 10H con la técnica de difracción de rayos-X. Los agregados están compuestos de alúmina (corindón) y presentan óxido de hierro como impureza. Por otra parte, la matriz está formada principalmente por sílice, alúmina y calcio, lo cual se encuentra en acuerdo con las fases mineralógicas mulita y anortita detectadas por DR-X, además de óxidos de potasio, magnesio, titanio y hierro como impurezas. El carbono detectado tanto en la matriz como en los agregados, es debido al recubrimiento que se realizó previo al análisis microestructural con el objetivo de hacer conductora la muestra.

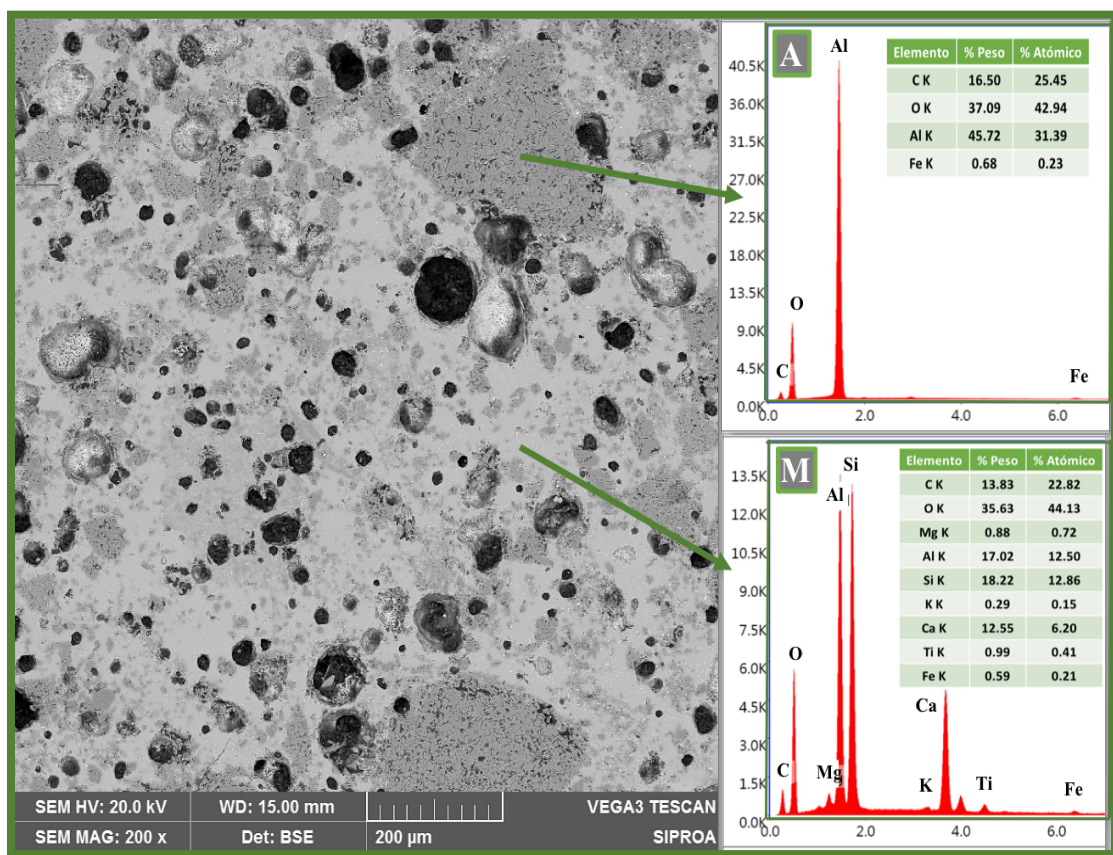


Figura 44.- Micrografía a 200x de la formulación refractaria 10H y análisis EDS de la matriz refractaria (M) y los agregados (A).

La **Figura 45** muestra la distribución de los elementos detectados en la microestructura de la formulación refractaria 10H mediante un mapeo general. El mapeo permite observar cómo los granos de corindón presentes en diferentes tamaños se encuentran distribuidos homogéneamente y embebidos en una matriz refractaria que rodea a los granos y que está compuesta por alúmina, sílice y calcio en forma de mulita y anortita. La incorporación de mayores contenidos de CaO tuvo efecto tanto en la densificación de la microestructura del cuerpo cerámico, así como en la formación de porosidad cerrada no interconectada.

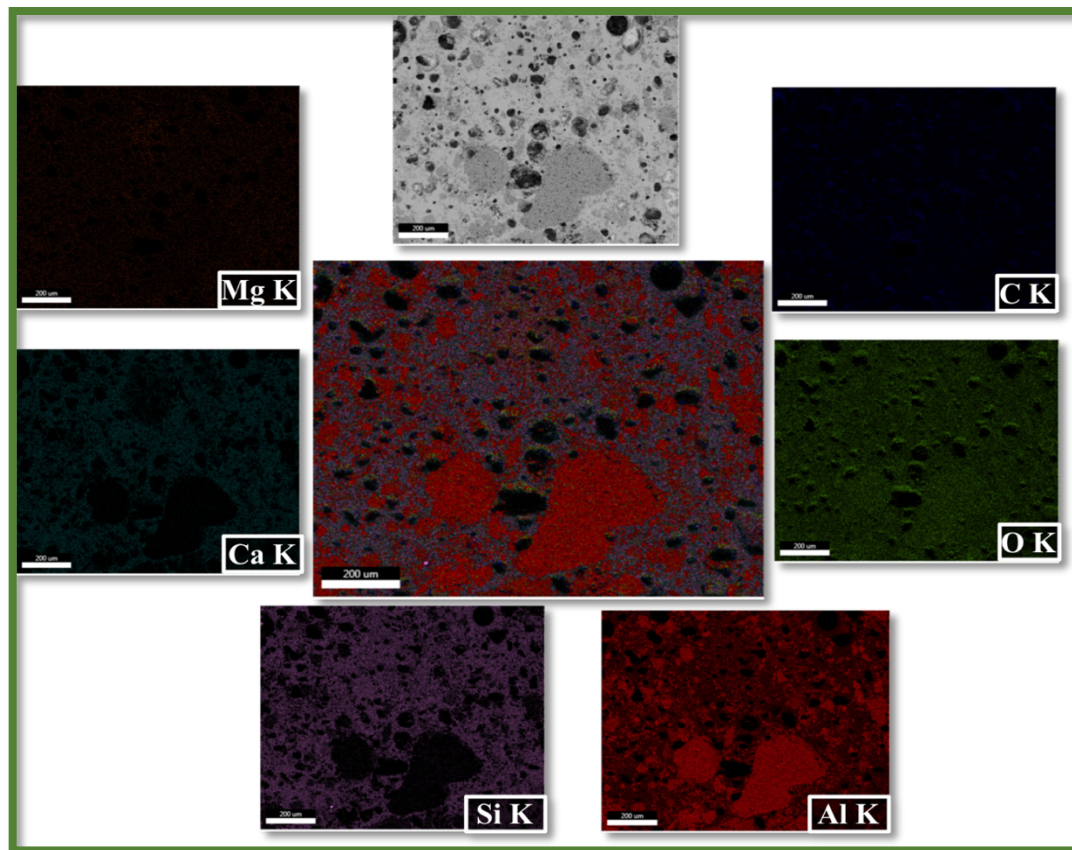


Figura 45.- Mapeo general de la micrografía a 200x correspondiente a la formulación refractaria 10H.

Por una parte, la formación de una fase líquida rica en sílice y con mayores cantidades de CaO aceleró la formación de anortita en la matriz refractaria durante el proceso de quemado, permitiendo llenar los espacios abiertos entre los constituyentes del cuerpo cerámico y ayudando de esta manera a densificarlo. La presencia de anortita en la microestructura incrementa la densidad, la estabilidad química y la resistencia mecánica [76–78].

Por otra parte, tanto la generación de fase líquida como la variación en la viscosidad del mismo afectan no solo a la densificación en el proceso de sinterizado, sino también a la formación de poros.

En este sentido, la morfología de poro es fuertemente influenciada con el incremento en los contenidos de CaO. Es bien sabido que la función del CaO, es actuar como modificador del vidrio, ya que los iones Ca^{2+} que se difunden en la fase líquida facilitan la despolimerización de la red de silicatos, lo que reduce la viscosidad de la fase líquida y a su vez conduce a la formación de poros no conectados (porosidad cerrada) en presencia de fase líquida [72,77].

La **Figura 46** muestra la microestructura de la formulación refractaria 20H tras el tratamiento térmico a 1400 °C. La sustitución de la materia prima flint clay por escoria de alto horno en 20 % en peso permitió observar diferencias importantes en la microestructura tras el tratamiento térmico a 1400 °C, principalmente debido al incremento en la cantidad de CaO en el cuerpo cerámico.

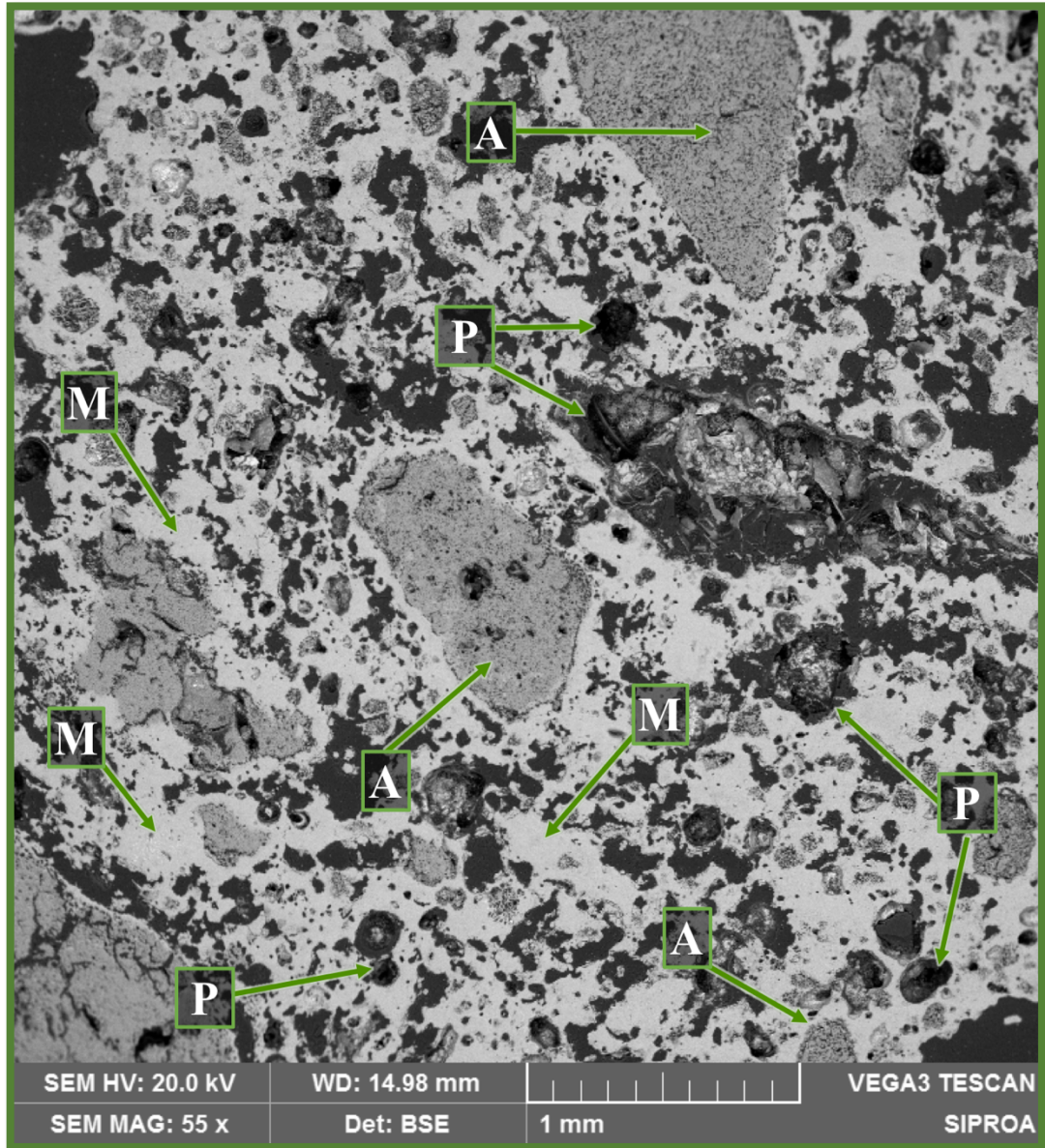


Figura 46.- Micrografía a 55x de la formulación refractaria 20H sinterizada a 1400 °C. A=agregados, M=matriz y P=porosidad.

A partir de la figura, es posible observar que la microestructura está compuesta por granos de diferentes tamaños de partícula distribuidos homogéneamente, identificados como agregados (A), y que presentan una tonalidad de gris oscuro. La matriz refractaria, identificada como (M) se presenta en una tonalidad de gris más claro. Por otra parte, mayor porosidad, identificada como (P) puede observarse en comparación con la

microestructura de la formulación refractaria 10H. Es posible apreciar porosidad dentro de los agregados e incluso microgrietas que cruzan transversalmente dichos agregados. Algunos de los poros de tamaños importantes fueron llenados parcialmente con la resina epóxica y presentan una tonalidad en negro.

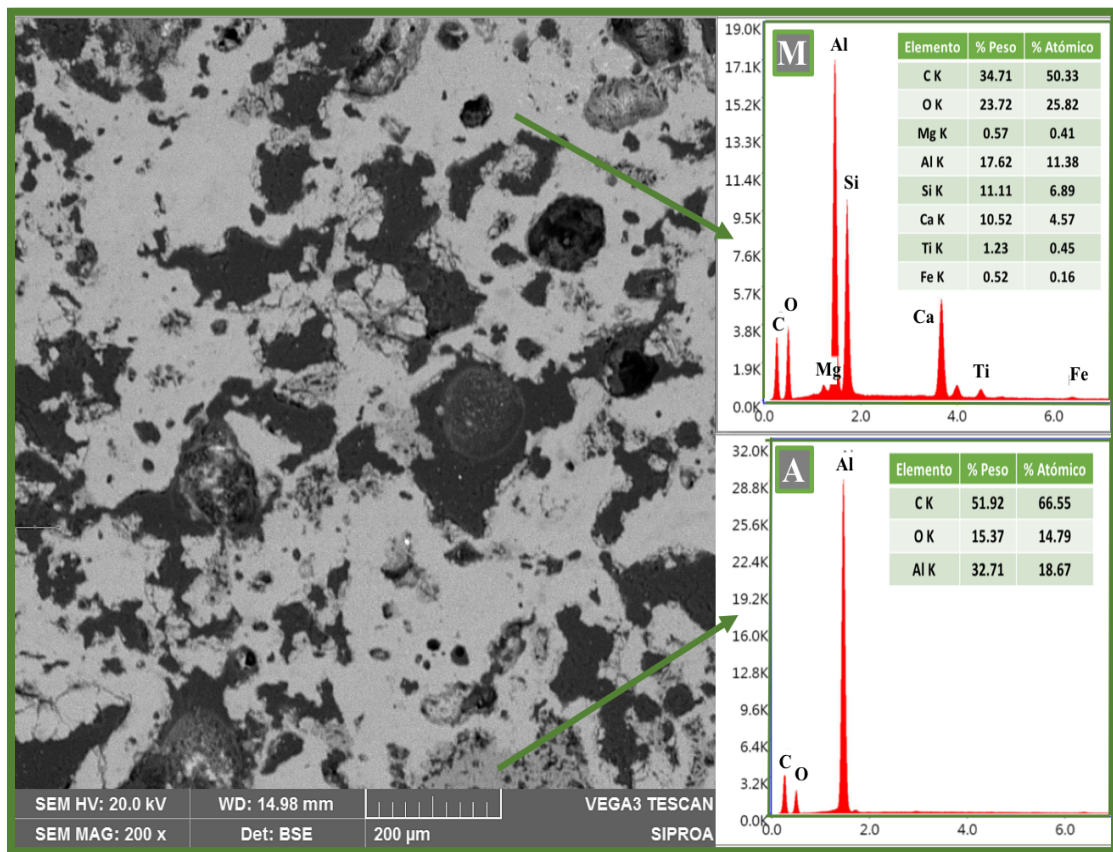


Figura 47.- Micrografía a 200x de la formulación refractaria 20H y análisis EDS de la matriz refractaria (M) y los agregados (A).

La **Figura 47** muestra la microestructura de la formulación refractaria 20H a una mayor magnificación, donde además se incluye un análisis semicuantitativo elemental realizado tanto a la matriz refractaria como a uno de los agregados que componen el cuerpo refractario.

Mediante la técnica de espectrometría de dispersión de energía (EDS) se corroboraron las fases mineralógicas detectadas anteriormente en la microestructura de la formulación 20H con la técnica de difracción de rayos-X. Los agregados están compuestos de alúmina (corindón), mientras que la matriz refractaria está formada principalmente por sílice, alúmina y calcio, lo cual se encuentra en acuerdo con las fases mineralógicas mulita y anortita detectadas por DR-X, además de óxidos de magnesio, titanio y hierro como impurezas. El carbono detectado tanto en la matriz como en los agregados, es una vez más debido al recubrimiento que se realizó previo al análisis microestructural con el objetivo de hacer conductora la muestra.

La **Figura 48** muestra la distribución de los elementos detectados en la microestructura de la formulación refractaria 20H mediante un mapeo general. El mapeo realizado sugiere que el CaO presente en una fase líquida con contenidos de impurezas actuó como una fuerza motriz que disolvió los granos de corindón destruyendo de esta manera el esqueleto que proporciona la resistencia mecánica en el cuerpo cerámico. Únicamente los agregados gruesos de corindón pueden ser observados de manera aislada en una matriz compuesta por alúmina, sílice y calcio en forma de mulita y anortita.

Adicionalmente, el efecto combinado de la reducción de la viscosidad de la fase vítrea por exceso de CaO y la formación de cristobalita a partir de sílice amorfa y cuarzo, provocaron la formación y expansión de porosidad cerrada y microagrietamiento por cambio volumétrico respectivamente, el cual se identifica con color azul en el mapeo general y que afecta considerablemente a la resistencia mecánica del concreto refractario [72–75].

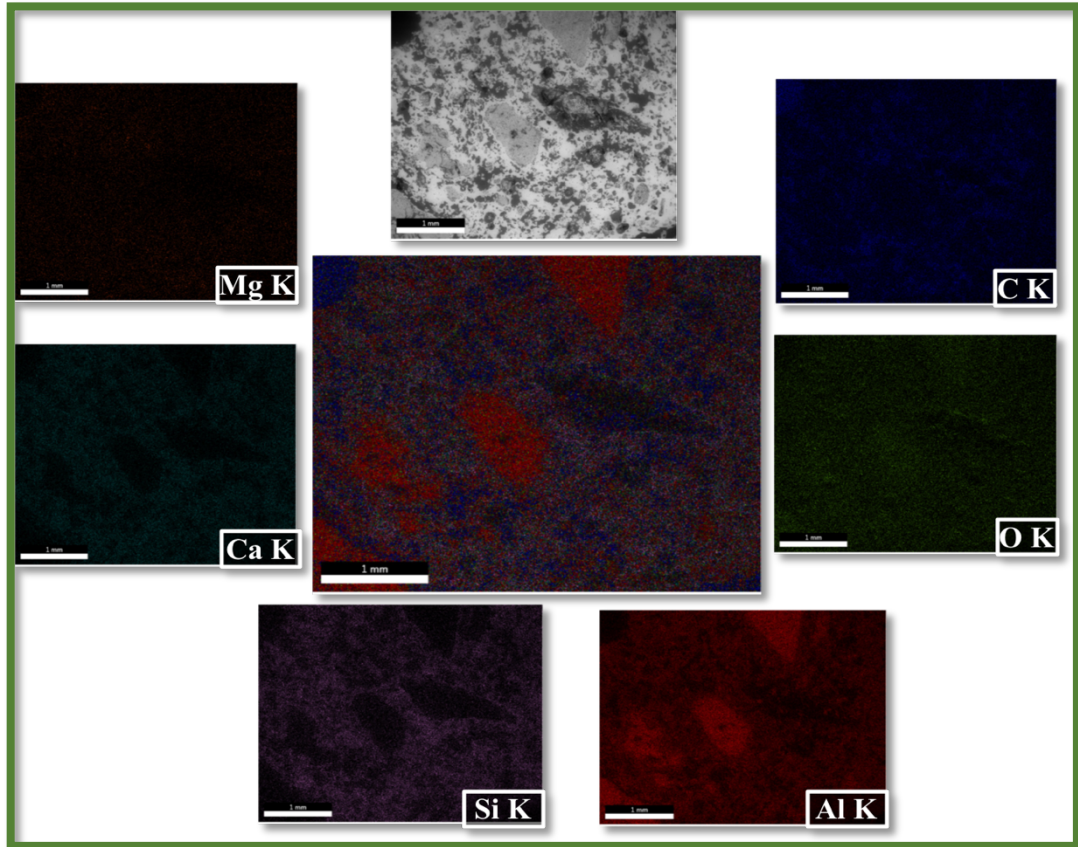


Figura 48.- Mapeo general de la micrografía a 55x correspondiente a la formulación refractaria 20H.

La presencia de la fase anortita en un concreto refractario, dependiendo de la máxima temperatura de operación prevista para la aplicación final, puede ser benéfica o perjudicial, puesto que la anortita pura funde congruentemente a 1553 °C [76].

Cuando se requieren temperaturas de operación que exceden ~1550 °C, los concretos refractarios de bajo y ultra bajo cemento son seleccionados. En este tipo de concretos refractarios, se busca remover los contenidos de calcio del sistema refractario debido a su acción fundente a altas temperaturas en aluminosilicatos. El CaO reaccionará con la microsílíce, un compuesto necesario en la elaboración de concretos refractarios para mejorar la trabajabilidad del mismo, pero que a su vez conduce a la formación de líquido

a través de fases de bajo punto de fusión (anortita) a altas temperaturas, afectando negativamente el desempeño del concreto refractario en servicio [25].

No obstante, para aplicaciones como en la industria del aluminio, en las cuales la temperatura máxima de operación es inferior a 1500 °C, la presencia de la fase anortita en el sistema, se ha reportado como benéfica. Además de la industria del acero, la cual consume cerca de la mitad de los materiales refractarios producidos anualmente en el mundo, los otros dos grandes consumidores de materiales refractarios son las industrias del aluminio y del vidrio con cerca del 20 % de la producción total de materiales refractarios [79].

Los hornos de fusión y retención en procesos de fundido de aluminio han utilizado refractarios de aluminosilicatos y diferentes aditivos desde finales de la década de los 70, los cuales operan en un rango de temperaturas de entre 700 y 1300 °C. La corrosión de los materiales refractarios durante el proceso de vaciado de aleaciones de aluminio incrementa sin duda el costo total de la producción. El proceso de corrosión en refractarios de aluminosilicatos toma lugar a través de varios mecanismos que incluyen la infiltración de metal líquido y la formación de fases líquidas a altas temperaturas, mismas que se sabe ocurren simultáneamente [80].

En los concretos refractarios de aluminosilicosos, una práctica común ha sido la de incorporar microsílíce como rellenedor y para mejorar la trabajabilidad del concreto refractario. Sin embargo, para aplicaciones de fundido de aluminio la presencia de sílice no es benéfica debido a su baja resistencia química ante el ataque por aluminio. La formación de fases vítreas en el refractario tratado térmicamente, los cambios volumétricos y el volumen de poro en el cuerpo cerámico tienen un efecto significativo

en la resistencia a corrosión del refractario. Las fases amorfas, debido a las grandes dislocaciones y defectos presentes, sufren reacciones con metales fundidos más fácilmente, por lo tanto, la cinética de las reacciones entre el metal fundido y el refractario son aceleradas en estos casos [81,82].

El CaO reaccionará con la alúmina y la sílice para formar fases de aluminosilicatos de calcio (anortita) con lo cual se reducirá la cantidad de sílice libre y por consecuencia, se mejorará la resistencia a corrosión del material refractario cuando se encuentra en contacto con aluminio fundido. La ausencia de fases vítreas en conjunto con la formación de anortita en la matriz refractaria, permite el incremento en la resistencia a corrosión, puesto que se ha establecido que la fase anortita es estable al contacto con aluminio fundido [81,82].

Capítulo V

Conclusiones

- La factibilidad de utilizar escoria de alto horno como reemplazo de flint clay se puso de manifiesto en la presente investigación mediante el desarrollo de un concreto refractario convencional sustentable con propiedades mejoradas y potencial aplicación en la industria del aluminio.
- Se obtuvieron concretos refractarios convencionales de mayor densidad al sustituir flint clay por escoria de alto horno en 5, 10 y 15 % en peso, con valores de 2.47, 2.61 y 2.46 g/cm³ respectivamente, en comparación con el valor de 2.31 g/cm³ de la formulación de referencia (Base) tras el tratamiento térmico a 1400 °C.
- Se registraron porcentajes de porosidad aparente inferiores (entre 10.64 y 19.63 %) en las formulaciones refractarias con contenidos de escoria de alto horno en 5, 10 y 15 % en peso, en comparación con el porcentaje obtenido por la formulación de referencia (25.21 %) tras el tratamiento térmico a 1400 °C.
- Se registraron porcentajes de absorción al agua inferiores (entre 4.08 y 7.94 %) en las formulaciones refractarias con contenidos de escoria de alto horno en 5, 10 y 15 % en peso, en comparación con el porcentaje obtenido por la formulación de referencia (11.02 %) tras el tratamiento térmico a 1400 °C.
- La resistencia a la compresión en frío de los concretos refractarios convencionales se incrementó en aproximadamente 29, 74 y 15 % para las formulaciones 5H, 10H, y

15H respectivamente, en comparación con el valor obtenido por la formulación de referencia (54.4 MPa) tras el tratamiento térmico a 1400 °C.

- La resistencia a la flexión en frío de los concretos refractarios convencionales se incrementó en aproximadamente 16, 34 y 28 % para las formulaciones 5H, 10H, y 15H respectivamente, en comparación con el valor obtenido por la formulación de referencia (19.6 MPa) tras el tratamiento térmico a 1400 °C.
- El efecto del CaO en la formulación refractaria 10H permitió el desarrollo de un concreto refractario convencional más denso (2.61 g/cm³) y de porosidad reducida (10.64 %), lo que a su vez incrementó la resistencia mecánica en aproximadamente 74 % en comparación con el concreto refractario de referencia.
- La microestructura de la formulación refractaria 10H sugiere que la mejora en las propiedades físicas y mecánicas se debe a un eficiente proceso de sinterización en fase líquida y a la precipitación de cristales de anortita mediante la reacción de SiO₂ y Al₂O₃ con el CaO proveniente de la escoria de alto horno.
- El contenido de CaO en las formulaciones refractarias 15H y 20H promovió la formación de gelenita hidratada y gelenita, detectadas en los difractogramas a 120 y 850 °C, respectivamente.
- La disolución de los granos de corindón en la fase líquida con exceso de CaO y el cambio volumétrico que acompaña a la formación de cristobalita a partir de cuarzo y sílice amorfa, fueron responsables del pobre desempeño de la formulación refractaria 20H.

Referencias Bibliográficas

- [1] M.M. Abou-Sekkina, S.A. Abo-El-Enein, N.M. Khalil, O.A. Shalma, Phase composition of bauxite-based refractory castables, *Ceram. Int.* 37 (2011) 411–418. doi:10.1016/j.ceramint.2010.08.033.
- [2] A.M. Soltan, H. Pöllmann, R. Kaden, A. König, F. Abd EL-Raouf, M. Eltaher, M. Serry, Degradation of aluminosilicate refractories: An integrated approach, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 4573–4592. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2015.08.018.
- [3] L. Coppola, A. Buoso, D. Coffetti, P. Kara, S. Lorenzi, Electric arc furnace granulated slag for sustainable concrete, *Constr. Build. Mater.* 123 (2016) 115–119. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.06.142.
- [4] R.K. Patra, B.B. Mukharjee, Influence of incorporation of granulated blast furnace slag as replacement of fine aggregate on properties of concrete, *J. Clean. Prod.* 165 (2017) 468–476. doi:10.1016/j.jclepro.2017.07.125.
- [5] G.C. Ulubeyli, R. Artir, Sustainability for Blast Furnace Slag: Use of Some Construction Wastes, *Procedia - Soc. Behav. Sci.* 195 (2015) 2191–2198. doi:10.1016/j.sbspro.2015.06.297.
- [6] P. Duan, Z. Shui, W. Chen, C. Shen, Enhancing microstructure and durability of concrete from ground granulated blast furnace slag and metakaolin as cement replacement materials, *J. Mater. Res. Technol.* 2 (2013) 52–59. doi:10.1016/j.jmrt.2013.03.010.
- [7] P.H. Kumar, A. Srivastava, V. Kumar, M.R. Majhi, V.K. Singh, Implementation of industrial waste ferrochrome slag in conventional and low cement castables: Effect of microsilica addition, *J. Asian Ceram. Soc.* 2 (2014) 169–175. doi:10.1016/j.jascer.2014.03.004.
- [8] Z. Bayer Ozturk, E. Eren Gultekin, Preparation of ceramic wall tiling derived from blast furnace slag, *Ceram. Int.* 41 (2015) 12020–12026. doi:10.1016/j.ceramint.2015.06.014.
- [9] E. Karamanova, G. Avdeev, A. Karamanov, Ceramics from blast furnace slag, kaolin and quartz, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 989–998.

doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.01.006.

- [10] N.M. Piatak, M.B. Parsons, R.R. Seal, Characteristics and environmental aspects of slag: A review, Elsevier Ltd, 2015. doi:10.1016/j.apgeochem.2014.04.009.
- [11] E. Crossin, The greenhouse gas implications of using ground granulated blast furnace slag as a cement substitute, *J. Clean. Prod.* 95 (2015) 101–108. doi:10.1016/j.jclepro.2015.02.082.
- [12] S. Dadsetan, J. Bai, Mechanical and microstructural properties of self-compacting concrete blended with metakaolin, ground granulated blast-furnace slag and fly ash, *Constr. Build. Mater.* 146 (2017) 658–667. doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.04.158.
- [13] H.G. van Oss, 2011 Minerals Yearbook: Slag-Iron and Steel, 2011 Miner. Yearb. (2013) 69.1-69.9. http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/iron_&_steel_slag/myb1-2011-fesla.pdf.
- [14] Cámara Nacional de la Industria del Hierro y del Acero. México, panorama siderúrgico 2019, (n.d.).
- [15] D.E. Angulo-Ramírez, R. Mejía de Gutiérrez, F. Puertas, Alkali-activated Portland blast-furnace slag cement: Mechanical properties and hydration, *Constr. Build. Mater.* 140 (2017) 119–128. doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.02.092.
- [16] Z. LI, S. LI, Carbonation resistance of fly ash and blast furnace slag based geopolymer concrete, *Constr. Build. Mater.* 163 (2018) 668–680. doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.12.127.
- [17] S. Teng, T.Y.D. Lim, B. Sabet Divsholi, Durability and mechanical properties of high strength concrete incorporating ultra fine ground granulated blast-furnace slag, *Constr. Build. Mater.* 40 (2013) 875–881. doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.11.052.
- [18] C. Sadik, I.E. El Amrani, A. Albizane, Processing and characterization of alumina-mullite ceramics, *J. Asian Ceram. Soc.* 2 (2014) 310–316. doi:10.1016/j.jascer.2014.07.006.
- [19] C. Sadik, O. Moudden, A. El Bouari, I.E. El Amrani, Review on the elaboration and characterization of ceramics refractories based on magnesite and dolomite, *J.*

- Asian Ceram. Soc. 4 (2016) 219–233. doi:10.1016/j.jascer.2016.06.006.
- [20] R. Sadeghbeigi, Refractory Lining Systems, Fluid Catal. Crack. Handb. (2012) 197–222. doi:10.1016/b978-0-12-386965-4.00010-0.
- [21] L.A. Díaz, R. Torrecillas, F. Simonin, G. Fantozzi, Room temperature mechanical properties of high alumina refractory castables with spinel, periclase and dolomite additions, J. Eur. Ceram. Soc. 28 (2008) 2853–2858. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.04.019.
- [22] L. Verdeja, J. Sancho, A. Ballester, Materiales refractarios y cerámicos, Editorial Síntesis, 2008.
- [23] C. Schacht, Refractories Handbook, 1st Editio, 2004.
- [24] C. Sadik, I. El-Amrani, A. Albizane, Recent advances in silica-alumina refractory: A review, J. Asian Ceram. Soc. 2 (2014) 83–96.
- [25] H. Sarpoolaky, K.G. Ahari, W.E. Lee, Influence of in situ phase formation on microstructural evolution and properties of castable refractories, Ceram. Int. 28 (2002) 487–493.
- [26] S. Schafföner, T. Qin, J. Fruhstorfer, C. Jahn, G. Schmidt, H. Jansen, C.G. Aneziris, Refractory castables for titanium metallurgy based on calcium zirconate, Mater. Des. 148 (2018) 78–86. doi:10.1016/j.matdes.2018.03.049.
- [27] C. Gogtas, H.F. Lopez, K. Sobolev, Role of cement content on the properties of self-flowing Al₂O₃ refractory castables, J. Eur. Ceram. Soc. 34 (2014) 1365–1373. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2013.11.004.
- [28] M.F.M. Zawrah, N.M. Khalil, Effect of mullite formation on properties of refractory castables, Ceram. Int. 27 (2001) 689–694. doi:10.1016/S0272-8842(01)00021-9.
- [29] J. Berjonneau, P. Prigent, J. Poirier, The development of a thermodynamic model for Al₂O₃-MgO refractory castable corrosion by secondary metallurgy steel ladle slags, Ceram. Int. 35 (2009) 623–635. doi:10.1016/j.ceramint.2008.04.002.
- [30] A. Tiwari, S. Singh, R. Nagar, Feasibility assessment for partial replacement of fine aggregate to attain cleaner production perspective in concrete: A review, J. Clean. Prod. 135 (2016) 490–507. doi:10.1016/j.jclepro.2016.06.130.
- [31] P.H. Kumar, A. Srivastava, V. Kumar, V.K. Singh, Implementation of industrial

- waste ferrochrome slag in conventional and low cement castables: Effect of calcined alumina, *J. Asian Ceram. Soc.* 2 (2014) 371–379. doi:10.1016/j.jascer.2014.08.001.
- [32] L. Zhao, Y. Li, Y. Zhou, D. Cang, Preparation of novel ceramics with high CaO content from steel slag, *Mater. Des.* 64 (2014) 608–613. doi:10.1016/j.matdes.2014.08.015.
- [33] K. Dana, S.K. Das, Partial substitution of feldspar by B.F. slag in triaxial porcelain: Phase and microstructural evolution, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 3833–3839. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2004.02.004.
- [34] A.E. Souza, S.R. Teixeira, G.T.A. Santos, F.B. Costa, E. Longo, Reuse of sugarcane bagasse ash (SCBA) to produce ceramic materials, *J. Environ. Manage.* 92 (2011) 2774–2780. doi:10.1016/j.jenvman.2011.06.020.
- [35] M. Etxeberria, C. Pacheco, J.M. Meneses, I. Berridi, Properties of concrete using metallurgical industrial by-products as aggregates, *Constr. Build. Mater.* 24 (2010) 1594–1600. doi:10.1016/j.conbuildmat.2010.02.034.
- [36] Z. Lu, J. Lu, X. Li, G. Shao, Effect of MgO addition on sinterability, crystallization kinetics, and flexural strength of glass–ceramics from waste materials, *Ceram. Int.* 42 (2016) 3452–3459. doi:10.1016/j.ceramint.2015.10.142.
- [37] P. Ter Teo, A.A. Seman, P. Basu, N.M. Sharif, Characterization of EAF Steel Slag Waste: The Potential Green Resource for Ceramic Tile Production, *Procedia Chem.* 19 (2016) 842–846. doi:10.1016/j.proche.2016.03.111.
- [38] E. Özbay, M. Erdemir, H.I. Durmuş, Utilization and efficiency of ground granulated blast furnace slag on concrete properties - A review, *Constr. Build. Mater.* 105 (2016) 423–434. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.12.153.
- [39] I. Ozdemir, S. Yilmaz, Processing of unglazed ceramic tiles from blast furnace slag, *J. Mater. Process. Technol.* 183 (2007) 13–17. doi:10.1016/j.jmatprotec.2006.09.002.
- [40] N.Y. Mostafa, A.A. Shaltout, M.S. Abdel-Aal, A. El-maghraby, Sintering mechanism of blast furnace slag-kaolin ceramics, *Mater. Des.* 31 (2010) 3677–3682. doi:10.1016/j.matdes.2010.03.001.
- [41] F. Chargui, M. Hamidouche, H. Belhouchet, Y. Jorand, R. Doufnoune, G.

- Fantozzi, Mullite fabrication from natural kaolin and aluminium slag, *Bol. La Soc. Esp. Ceram. y Vidr.* 57 (2018) 169–177. doi:10.1016/j.bsecv.2018.01.001.
- [42] I. Ganesh, J.M.F. Ferreira, Influence of raw material type and of the overall chemical composition on phase formation and sintered microstructure of mullite aggregates, *Ceram. Int.* 35 (2009) 2007–2015. doi:10.1016/j.ceramint.2008.11.008.
- [43] H. Guo, W. Li, Effects of Al₂O₃ crystal types on morphologies, formation mechanisms of mullite and properties of porous mullite ceramics based on kyanite, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 679–686. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2017.09.003.
- [44] W.E. Lee, W. Vieira, S. Zhang, K. Ghanbari Ahari, H. Sarpoolaky, C. Parr, Castable refractory concretes, *Int. Mater. Rev.* 46 (2001) 145–167. doi:10.1179/095066001101528439.
- [45] E.Y. Sako, M.A.L. Braulio, D.H. Milanez, P.O. Brant, V.C. Pandolfelli, Microsilica role in the CA6 formation in cement-bonded spinel refractory castables, *J. Mater. Process. Technol.* 209 (2009) 5552–5557. doi:10.1016/j.jmatprotec.2009.05.013.
- [46] F. Puertas, Escorias de alto horno: composición y comportamiento hidráulico, *Mater. Construcción.* 43 (1993) 37–48. doi:10.3989/mc.1993.v43.i229.687.
- [47] C.R. Brundle, C.A. Evans, S. Wilson, *Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films*, 1992.
- [48] I. Ismail, S.A. Bernal, J.L. Provis, R. San Nicolas, S. Hamdan, J.S.J. Van Deventer, Modification of phase evolution in alkali-activated blast furnace slag by the incorporation of fly ash, *Cem. Concr. Compos.* 45 (2014) 125–135. doi:10.1016/j.cemconcomp.2013.09.006.
- [49] J.M.G. Ventura, D.U. Tulyaganov, S. Agathopoulos, J.M.F. Ferreira, Sintering and crystallization of akermanite-based glass-ceramics, *Mater. Lett.* 60 (2006) 1488–1491. doi:10.1016/j.matlet.2005.11.059.
- [50] H. Minato, VII Congreso Internacional de la Química del Cemento, in: París, 1980: pp. 263–269.
- [51] H. Yang, C.T. Prewitt, On the crystal structure of pseudowollastonite (CaSiO₃),

- Am. Mineral. 84 (1999) 929–932. doi:10.2138/am-1999-5-628.
- [52] Y. V. Seryotkin, E. V. Sokol, S.N. Kokh, Natural pseudowollastonite: Crystal structure, associated minerals, and geological context, *Lithos*. 84 (2012) 75–90. doi:10.1016/j.lithos.2011.12.010.
- [53] H. Binici, O. Aksogan, E.B. Görür, H. Kaplan, M.N. Bodur, Performance of ground blast furnace slag and ground basaltic pumice concrete against seawater attack, *Constr. Build. Mater.* 22 (2008) 1515–1526. doi:10.1016/j.conbuildmat.2007.03.024.
- [54] L. Fernandes, R. Salomão, Preparation and characterization of mullite-alumina structures formed “in situ” from calcined alumina and different grades of synthetic amorphous silica, *Mater. Res.* 21 (2018) 39–44. doi:10.1590/1980-5373-MR-2017-0783.
- [55] N.M. Khalil, M.M.S. Wahsh, E.M.M. Ewais, M.B. Hassan, S.M. Mehrez, Improvement of mullite and magnesia-based refractory castables through addition of nano-spinel powder, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 10 (2013) 655–670. doi:10.1111/j.1744-7402.2012.02762.x.
- [56] K.-C. Liu, G. Thomas, A. Caballero, J.S. Moya, S. De Aza, Mullite formation in kaolinite- α -alumina, *Acta Metall. Mater.* 42 (1994) 489–495.
- [57] Y.F. Chen, M.C. Wang, M.H. Hon, Secondary mullite formation in kaolin-Al₂O₃ ceramics, *J. Mater. Res.* 19 (2004) 806–814. doi:10.1557/jmr.2004.19.3.806.
- [58] K. Liu, G. Thornas, A. Caballero, J.S. Moya, S. De Aza, Time-temperature-transformation curves for kaolinite- α -alumina, *J. Am. Ceram. Soc.* 6 (1994) 1545–1552.
- [59] S.C. Vieira, A.S. Ramos, M.T. Vieira, Mullitization kinetics from silica- and alumina-rich wastes, *Ceram. Int.* 33 (2007) 59–66. doi:10.1016/j.ceramint.2005.07.015.
- [60] Y. Dong, S. Hampshire, J. er Zhou, Z. Ji, J. Wang, G. Meng, Sintering and characterization of flyash-based mullite with MgO addition, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 687–695. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2010.12.012.
- [61] B. Fegley, *Practical Chemical Thermodynamics for Geoscientists - Chapter 12 - Phase Equilibria of Binary Systems*, 2013. doi:10.1016/b978-0-12-251100-

4.00012-2.

- [62] M.L. Bouchetou, J.P. Ildefonse, J. Poirier, P. Daniellou, Mullite grown from fired andalusite grains: The role of impurities and of the high temperature liquid phase on the kinetics of mullitization and consequences on thermal shocks resistance, *Ceram. Int.* 31 (2005) 999–1005. doi:10.1016/j.ceramint.2004.10.015.
- [63] F. Jiang, Y. Li, L. Zhao, D. Cang, Novel ceramics prepared from inferior clay rich in CaO and Fe₂O₃: Properties, crystalline phases evolution and densification process, *Appl. Clay Sci.* 143 (2017) 199–204. doi:10.1016/j.clay.2017.03.026.
- [64] J. Pascual, J. Zapatero, M.C. Jiménez De Haro, I. Varona, A. Justo, J.L. Pérez-Rodríguez, P.J. Sánchez-Soto, Porous mullite and mullite-based composites by chemical processing of kaolinite and aluminium metal wastes, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 1409–1414. doi:10.1039/a909380j.
- [65] V. Antonovič, J. Keriene, R. Boris, M. Aleknevičius, The effect of temperature on the formation of the hydrated calcium aluminate cement structure, *Procedia Eng.* 57 (2013) 99–106. doi:10.1016/j.proeng.2013.04.015.
- [66] M.R. Nilforoushan, N. Talebian, The hydration products of a refractory calcium aluminate cement at intermediate temperatures, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* 26 (2007) 19–24.
- [67] C. Gosselin, Microstructural Development of Calcium Aluminate Cement Based Systems with and without Supplementary Cementitious Materials, 4443 (2009) 234.
- [68] M. Dovál, M. Palou, V. Kovár, Hydration and microstructure of binder compounds containing C₂AS and C₂S synthesized by sol-gel method, *Ceram. - Silikaty.* 50 (2006) 106–114.
- [69] A.J. Majumdar, R.N. Edmonds, B. Singh, Hydration of Secar 71 aluminous cement in presence of granulated blast furnace slag, *Cem. Concr. Res.* 20 (1990) 7–14.
- [70] M.A. Serry, A.S. Taha, S.A.S. El-Hemaly, H. El-Didamony, Metakaolin-lime hydration products, *Thermochim. Acta.* 79 (1984) 103–110. doi:10.1016/0040-6031(84)87097-5.
- [71] J.F. Macdowell, C. Incorporated, S. Park, Stratlingite and hydrogarnet from

calcium aluminosilicate glass cements, 179 (1991) 159–179.

- [72] Y. Dong, X. Feng, X. Feng, Y. Ding, X. Liu, G. Meng, Preparation of low-cost mullite ceramics from natural bauxite and industrial waste fly ash, *J. Alloys Compd.* 460 (2008) 599–606. doi:10.1016/j.jallcom.2007.06.023.
- [73] J. Temuujin, K.J.D. MacKenzie, M. Schmücker, H. Schneider, J. McManus, S. Wimperis, Phase evolution in mechanically treated mixtures of kaolinite and alumina hydrates (gibbsite and boehmite), *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) 413–421. doi:10.1016/s0955-2219(99)00188-0.
- [74] E. Ringdalen, Changes in Quartz During Heating and the Possible Effects on Si Production, *Jom.* 67 (2015) 484–492. doi:10.1007/s11837-014-1149-y.
- [75] H.P.A. Alves, J.B. Silva, L.F.A. Campos, S.M. Torres, R.P.S. Dutra, D.A. Macedo, Preparation of mullite based ceramics from clay–kaolin waste mixtures, *Ceram. Int.* 42 (2016) 19086–19090. doi:10.1016/j.ceramint.2016.09.068.
- [76] S. Kurama, E. Ozel, The influence of different CaO source in the production of anorthite ceramics, *Ceram. Int.* 35 (2009) 827–830. doi:10.1016/j.ceramint.2008.02.024.
- [77] M. Zhou, X. Ge, H. Wang, L. Chen, X. Chen, Effect of the CaO content and decomposition of calcium-containing minerals on properties and microstructure of ceramic foams from fly ash, *Ceram. Int.* 43 (2017) 9451–9457. doi:10.1016/j.ceramint.2017.04.122.
- [78] P. Ptáček, T. Opravil, F. Šoukal, J. Havlica, R. Holešinský, Kinetics and mechanism of formation of gehlenite, Al-Si spinel and anorthite from the mixture of kaolinite and calcite, *Solid State Sci.* 26 (2013) 53–58. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2013.09.014.
- [79] J.F. Schackelford, R. Doremus, *Ceramic and Glass Materials*, 2008. doi:10.1007/978-0-387-73362-3.
- [80] J.G. Hemrick, W.L. Headrick, K.M. Peters, Development and application of refractory materials for molten aluminum applications, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 5 (2008) 265–277. doi:10.1111/j.1744-7402.2008.02213.x.
- [81] E. Adabifiroozjarei, A. Saidi, A. Monshi, P. Koshy, The effect of microsilica and refractory cement content on the properties of andalusite based Low Cement

Castables used in aluminum casthouse, *Ceramica*. 56 (2010) 411–421.

- [82] E. Adabifioozjaei, A. Saidi, A. Monshi, P. Koshy, Effects of different calcium compounds on the corrosion resistance of andalusite-based low-cement castables in contact with molten Al-alloy, *Metall. Mater. Trans. B*. 42 (2011) 400–411.

Índice de Figuras

Figura 1.- Materias primas seleccionadas para la elaboración de concreto refractario silicoaluminoso.....	39
Figura 2. Escoria de alto horno proporcionada por AHMSA.	45
Figura 3.- Equipo utilizado para acondicionamiento de la escoria de alto horno: A) Trituradora de mandíbula, B) Molino tipo de bolas.	45
Figura 4.- Inspección visual de carga adecuada de escoria de alto horno en molino de bolas.	46
Figura 5.- Tamiz utilizado para el cribado de la escoria de alto horno molida.	47
Figura 6.- Imagen de referencia de un espectrómetro de fluorescencia de rayos-X (FR-X) marca Philips modelo PW2400 utilizado para determinar composición química. ..	48
Figura 7.- Equipo de difracción de rayos-X marca Empyrean de PANalytical.	51
Figura 8.- Patrón de difracción de rayos-X del flint clay calcinado.....	52
Figura 9.- Patrón de difracción de rayos-X de la bauxita calcinada.....	53
Figura 10.- Patrón de difracción de rayos-X de la kyanita.	54
Figura 11.- Patrón de difracción de rayos-X del Secar 80.	55
Figura 12.- Patrón de difracción de rayos-X de la microsílíce.....	56
Figura 13.- Patrón de difracción de rayos-X de la escoria de alto horno.....	58
Figura 14.- Pesaje de las materias primas.	62
Figura 15.- Mezcladora de mortero tipo paleta.	64
Figura 16.- Prueba de bola en mano: A) Mezcla con exceso de agua, B) Mezcla con bajo contenido de agua, C) Mezcla con buena consistencia, D) Consistencia obtenida en las mezclas de la presente investigación.....	66
Figura 17.- Molde con mezcla refractaria vaciada previo a ser sometido al proceso de vibrado.	67
Figura 18.- Proceso de vibrado de moldes de mezclas refractarias.....	68
Figura 19.- Molde cubierto con película plástica para proceso de curado.....	69
Figura 20.- Estufa de secado: A) Estufa programada a 120 °C, B) Probetas cúbicas y en forma de barra rectangular sometidas al proceso de secado.	72

Figura 21.- Rampa de calentamiento para el secado y quemado de las probetas refractarias experimentales.....	73
Figura 22.- Probetas refractarias experimentales sometidas a proceso de quemado a 1400 °C en mufla de caja Thermo Scientific modelo BF41433C-1.....	74
Figura 23.- Procedimiento para determinación de pesos húmedo y suspendido: A) Probetas en agua hirviendo, B) Probetas en reposo después de hervir por 2 horas, C) Remoción de agua superficial de las probetas, D) Medición de peso húmedo, E) Probeta en aditamento para determinar peso suspendido, F) Medición de peso suspendido.....	78
Figura 24.- Máquina universal Instron con capacidad máxima de 250 KN.	80
Figura 25.- Prueba de resistencia a compresión en frío hasta el colapso.....	81
Figura 26.- Prueba de resistencia a flexión en frío hasta el colapso.....	82
Figura 27.- Equipo de molienda ROCKLABS.....	83
Figura 28.- Equipo de microscopía electrónica de barrido marca JEOL JSM-6510LV..	85
Figura 29.- Equipo Quorum Q150R ES utilizado para recubrir muestras con grafito. ...	86
Figura 30.- Densidad en bulto de las formulaciones refractarias tratadas térmicamente.	89
Figura 31.- Porosidad aparente de las formulaciones refractarias tratadas térmicamente.	93
Figura 32.- Absorción al agua de las formulaciones refractarias tratadas térmicamente.	98
Figura 33.- Difractograma de la formulación refractaria Base a las diferentes temperaturas de interés. M=mulita, C=corindón, S=cristobalita y Q=cuarzo.	101
Figura 34.- Difractograma de la formulación refractaria 5H a las diferentes temperaturas de interés. M=mulita, C=corindón, S=cristobalita, Q=cuarzo, A=anortita y L=cal.	104
Figura 35.- Difractograma de la formulación refractaria 10H a las diferentes temperaturas de interés. M=mulita, C=corindón, S=cristobalita, Q=cuarzo, A=anortita y L=cal.....	108
Figura 36.- Difractograma de la formulación refractaria 15H a las diferentes temperaturas de interés. M=mulita, C=corindón, S=cristobalita, Q=cuarzo, L=cal, G=gelenita y A=anortita.	110

Figura 37.- Difractograma de la formulación refractaria 20H a las diferentes temperaturas de interés. M=mulita, C=corindón, S=cristobalita, Q=cuarzo, L=cal, G=gelenita y A=anortita.	114
Figura 38.- Resistencia a compresión en frío de las formulaciones refractarias experimentales tratadas térmicamente.	121
Figura 39.- Resistencia a flexión en frío de las formulaciones refractarias experimentales tratadas térmicamente.	124
Figura 40.- Micrografía a 55x de la formulación refractaria Base sinterizada a 1400 °C. A=agregados, M=matriz, P=porosidad y G=microgrietas.	127
Figura 41.- Micrografía a 200x de la formulación refractaria Base y análisis EDS de la matriz refractaria (M) y los agregados (A).	128
Figura 42.- Mapeo general de la micrografía a 200x correspondiente a la formulación refractaria Base.	129
Figura 43.- Micrografía a 55x de la formulación refractaria 10H sinterizada a 1400 °C. A=agregados, M=matriz y P=porosidad.	131
Figura 44.- Micrografía a 200x de la formulación refractaria 10H y análisis EDS de la matriz refractaria (M) y los agregados (A).	132
Figura 45.- Mapeo general de la micrografía a 200x correspondiente a la formulación refractaria 10H.	133
Figura 46.- Micrografía a 55x de la formulación refractaria 20H sinterizada a 1400 °C. A=agregados, M=matriz y P=porosidad.	135
Figura 47.- Micrografía a 200x de la formulación refractaria 20H y análisis EDS de la matriz refractaria (M) y los agregados (A).	136
Figura 48.- Mapeo general de la micrografía a 55x correspondiente a la formulación refractaria 20H.	138

Índice de Tablas

Tabla 1.- Composición química de las materias primas (% en peso).....	49
Tabla 2.- Dosificación de las diferentes formulaciones refractarias diseñadas.....	60
Tabla 3.- Fracciones granulométricas utilizadas en las diferentes formulaciones refractarias.....	61
Tabla 4.- Cantidad de agua y tiempo de mezclado óptimo para las diferentes formulaciones refractarias.....	64
Tabla 5.- Nomenclatura de identificación para las diferentes formulaciones refractarias.	70
Tabla 6.- Probetas refractarias experimentales obtenidas para evaluación de propiedades físicas y mecánicas.	71
Tabla 7.- Composición química global de las formulaciones refractarias propuestas. .	103

Índice de Ecuaciones

Ecuación 1.- Densidad en bulto (g/cm ³).	75
Ecuación 2.- Porosidad aparente (%).	76
Ecuación 3.- Absorción al agua (%).	76
Ecuación 4.- Resistencia a compresión (MPa).	80
Ecuación 5.- Resistencia a la flexión en frío (MPa).	82