

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



ESTUDIO Y OBTENCIÓN DE UN CONCRETO
REFRACTARIO BAJO CEMENTO CON ALTA
RESISTENCIA TÉRMICA

POR:

LAURA IMELDA GARCÍA ORTIZ

TESIS EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA
DE MATERIALES

JUNIO 2013

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POST-GRADO



ESTUDIO Y OBTENCIÓN DE UN CONCRETO
REFRACTARIO BAJO CEMENTO CON ALTA
RESISTENCIA TÉRMICA

POR: MC. LAURA IMELDA GARCÍA ORTIZ

TESIS EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA DE
MATERIALES

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA. N.L., JUNIO 2013

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POST-GRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis “Estudio y obtención de un concreto refractario bajo cemento con alta resistencia térmica” realizada por la MC. Laura Imelda García Ortiz sea aceptada para su defensa como opción al grado de Doctor en Ingeniería de Materiales

El Comité de Tesis

Asesor

Dra. Ana María Guzmán Hernández

Secretario

Dr. Edén Amaral Rodríguez C.

1er. Vocal

Dr. Alan G. Castillo Rodríguez

2do. Vocal

Dra. Anabel Álvarez Méndez

3er. Vocal

Dr. Mejía

Vo. Bo.

Dr. Moisés Hinojosa Rivera
División de Estudios de Post-grado

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Junio 2013

DEDICATORIAS

Al más especial de todos, a ti Señor porque hiciste realidad este sueño, por haber sembrado en mí una pequeña semilla que fuiste cuidando y alimentando con el tiempo y hoy ha dado el fruto de tanto esfuerzo, por todo el amor con el que siempre me rodeaste y protegiste.

Son muchas las personas especiales a las que me gustaría agradecerles, por su amistad, apoyo, ánimo y compañía en las diferentes etapas de mi vida. Algunas de estas personas están aquí conmigo y otras en mis recuerdos y en el corazón. Sin importar en donde estén o si alguna vez llegan a leer estas dedicatorias quiero darles las gracias por formar parte de mí, por todo lo que me han brindado.

Y no me puedo ir sin antes decirles, que sin ustedes a mi lado no lo hubiera logrado. Les agradezco a todos ustedes con toda mi alma el haber llegado a mi vida y compartido momentos agradables y tristes, pero esos momentos son los que nos hacen crecer y valorar a las personas que nos rodean. Los quiero mucho y nunca los olvidaré.

Laura I. García Ortiz

Si caes es para levantarte, si te levantas es para seguir, si sigues es para llegar a donde quieres ir y si llegas es para saber que lo mejor está por venir. Elbano Mendoza

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico brindado.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica en especial al Programa Doctoral en Ingeniería de Materiales.

A la Facultad de Ciencias Químicas División Graduados, por el apoyo brindado en diversos análisis.

Al Instituto de Ingeniería Civil por el apoyo brindado para el seguimiento de diversos análisis.

A WM Refractories S. de R.L a través del Ing. Juan José Pérez por su gran apoyo con las materias primas para llevar a cabo este proyecto de investigación.

A la Dra. Ana María Guzmán Hernández, por su paciencia, comprensión, ayuda y apoyo incondicional tanto profesional como personal durante la realización de este proyecto de investigación.

A la Dra. Anabel Álvarez Vázquez por su apoyo y todas sus recomendaciones profesionales como personales, así como su especial atención para revisar esta tesis.

Al Dr. Alan G. Castillo Rodríguez por su apoyo incondicional, sus recomendaciones y por la paciencia al revisar este trabajo de investigación.

Al Dr. Edén Amaral Rodríguez por su gran apoyo tanto personal como profesional para realizar este trabajo y por sus comentarios enriquecedores.

Al Dr. Mejía por su apoyo y paciencia al revisar este trabajo de investigación, así como sus comentarios enriquecedores.

A mis profesores, compañeros y amigos del Posgrado de Ingeniería de Materiales.

A todas las personas que fueron participes directa o indirectamente de este proyecto.

RESUMEN

En las últimas décadas se ha dado un gran avance tecnológico y una gran revolución industrial en todas las áreas. Hoy en día los materiales refractarios son absolutamente esenciales en la industria para la obtención de metales, cemento, vidrio, petróleo entre otras.

Debido precisamente a estos grandes avances tecnológicos, también crece la necesidad de mejores materiales que resistan mayor tiempo de servicio, obtengan mejor rendimiento en sus diferentes áreas de aplicación y sobre todo que el costo de obtención de dichos materiales sea más bajo.

Los materiales refractarios son los componentes principales en la construcción de hornos para procesos a altas temperaturas sin sufrir algún daño como corroerse o debilitarse. Por tal motivo el hombre se ha visto en la necesidad de obtener materiales refractarios que cumplan con los requisitos que se están buscando para la aplicación en diversas industrias. Dentro de estos materiales refractarios de gran importancia para el desarrollo tecnológico industrial que cada día va en aumento, se encuentran los concretos refractarios.

Los concretos refractarios silicoaluminosos son una modalidad en la que podemos encontrar los concretos refractarios, por tanto se ha visto en la necesidad de mejorar sus propiedades, las cuales van enfocadas a una aplicación en particular, en donde principalmente una alta resistencia térmica, mecánica y química son propiedades deseadas en los procesos de hornos.

Por tal motivo en este proyecto se tiene como objetivo el desarrollo y obtención de concretos refractarios silicoaluminosos bajo cemento con alta resistencia térmica.

ÍNDICE

| | Página |
|--|-----------|
| I. INTRODUCCIÓN | |
| 1. Introducción | 1 |
| | |
| II. MARCO TEÓRICO | |
| 1. Materiales refractarios | 3 |
| 2. Propiedades de los refractarios | 7 |
| a. Ventajas y desventajas de los refractarios según su forma | 7 |
| b. Propiedades seleccionadas de los refractarios | 9 |
| i. Porosidad Aparente | 9 |
| ii. Densidad aparente | 10 |
| iii. Módulo de ruptura (CMOR) | 11 |
| iv. Modulo de Ruptura (HMOR) | 12 |
| v. Resistencia a la compresión | 12 |
| vi. Cono pirométrico equivalente | 13 |
| vii. Expansión Térmica | 13 |
| viii. Conductividad térmica | 14 |
| 3. Concretos refractarios | 15 |

| | |
|--|-----------|
| a. Tipos de Concretos refractarios | 16 |
| b. Composición de los concretos refractarios | 18 |
| 4. Concretos refractarios silicoaluminosos | 24 |
| a. Características de los concretos refractarios silicoaluminosos | 28 |
| b. Factores que afectan a los concretos | 29 |
| c. Uso de los concretos refractarios en la industria | 29 |
| d. Influencia de los aditivos y fibras orgánicas | 30 |
| 5. Procesos de secado de refractarios | 31 |
| a. Hidratación de los concretos refractarios (Reacciones químicas en los refractarios silicoaluminosos). | 31 |
| b. Curado y secado de concretos refractarios (Reacciones químicas en los refractarios silicoaluminosos). | 33 |
| c. Quemado de concretos refractarios (Reacciones químicas en los refractarios silicoaluminosos). | 34 |

III. REVISIÓN DE LITERATURA

| | |
|------------------|-----------|
| 1. Antecedentes | 37 |
| 2. Justificación | 44 |
| 3. Hipótesis | 44 |

| | |
|--------------------------|-----------|
| 4. Objetivo General | 44 |
| 5. Objetivos Específicos | 45 |

IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

| | |
|--|-----------|
| 1. Equipo y Materiales | 46 |
| a. Materias primas | 46 |
| b. Equipo | 46 |
| c. Materiales | 47 |
| 2. Caracterización de la materias primas | 48 |
| a. Análisis Químico | 48 |
| b. Análisis térmico simultaneo (STA) | 49 |
| c. Difracción de Rayos X en polvos | 50 |
| 3. Obtención de la probetas | 51 |
| a. Especificaciones del tamaño de las probetas | 51 |
| b. Diseño de experimentos para determinar el % de agua que se utilizara para la obtención de los concretos refractarios | 51 |
| c. Diseño de experimentos | 53 |
| d. Obtención de las probetas | 57 |
| e. Proceso de secado y sinterizado | 58 |

| | |
|--|-----------|
| 4. Análisis de las probetas con procesos de secado y sinterizado | 59 |
| a. Comportamiento refractario | 59 |
| b. Análisis de densidad en verde | 60 |
| c. Análisis de porosidad aparente y densidad | 60 |
| d. Pruebas de resistencia mecánica a la compresión | 62 |
| e. Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido | 63 |
| f. Difracción de Rayos X en polvos | 64 |
| g. Ataque corrosivo con escoria de horno de arco eléctrico | 64 |

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

| | |
|---|-----------|
| 1. Caracterización de las materias primas | 68 |
| a. Análisis Químico | 68 |
| b. Análisis térmico simultáneo (STA) | 69 |
| c. Difracción de Rayos X en polvos | 74 |
| 2. Resultados del diseño de experimentos | 79 |
| a. Análisis de densidad y % Porosidad aparente | 79 |
| b. Análisis de Resistencia mecánica a la compresión | 80 |

| | |
|--|------------|
| c. Elección parámetros para la obtención del concreto con mejores propiedades en verde (resistencia mecánica a la compresión, mayor densidad y menor % de porosidad aparente). | 82 |
| d. Comportamiento refractario | 83 |
| 3. Estudio del efecto del ácido cítrico (0.2 y 0.3%) | 85 |
| a. Análisis de densidad y % porosidad aparente | 86 |
| b. Análisis de resistencia mecánica a la compresión | 89 |
| c. Análisis por microscopía electrónica de barrido | 91 |
| 4. Estudio del % de CaO (1.5, 2.0 y 2.5%) | 94 |
| a. Análisis de Densidad y porosidad aparente | 95 |
| b. Análisis de Resistencia mecánica a la compresión | 98 |
| c. Análisis de difracción de rayos X en polvos | 100 |
| d. Análisis de Microscopía electrónica de barrido | 115 |
| 5. Ataque corrosivo con escoria de horno de arco eléctrico | 118 |
| a. Análisis del ataque corrosivo con escoria de horno de arco eléctrico sobre el concreto refractario al 1.5% CaO | 118 |
| b. Análisis del ataque corrosivo con escoria de horno de arco eléctrico sobre concreto refractario al 2.0% CaO | 121 |

| | |
|---|------------|
| c. Análisis del ataque corrosivo con escoria de horno de arco eléctrico sobre concreto refractario al 2.5% CaO | 124 |
| VI. CONCLUSIONES | 128 |
| VII. RECOMENDACIONES | 129 |
| VIII. BIBLIOGRAFÍA | 130 |
| IX. RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO | 135 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | Pág. |
|--|-------------|
| Tabla 1. Clasificación de los materiales refractarios en base a los óxidos principales | 4 |
| Tabla 2. Clasificación de los materiales refractarios de acuerdo a su comportamiento químico. | 5 |
| Tabla 3. Clasificación de los concretos refractarios base alúmina y aluminosilicatos. | 17 |
| Tabla 4. Composición de los concretos refractarios | 18 |
| Tabla 5. Agregados de alúmina y aluminosilicatos | 19 |
| Tabla 6. Otros agregados densos | 19 |
| Tabla 7. Agregados Aislantes | 20 |
| Tabla 8. Fillers comunes de refractarios y modificadores | 21 |
| Tabla 9. Tipos de cementos aluminatos de calcio | 22 |
| Tabla 10. Aditivos comunes usados en concretos refractarios | 23 |
| Tabla 11. Diseño preliminar de la formulación refractaria para determinar el % de agua adecuada para la obtención de los concretos refractarios | 52 |
| Tabla 12. Diseño de experimentos en gramos para la obtención de los concretos refractarios con diferentes porcentajes de ácido cítrico | 53 |

| | |
|--|-----------|
| Tabla 13. Diseño de experimentos en gramos para obtener los concretos refractarios a estudiar en el proyecto | 54 |
| Tabla 14. Diseño de experimentos para la obtención de concretos refractario con diferentes % de ácido cítrico | 55 |
| Tabla 15. Diseño de experimentos para la obtención del concreto refractario con diferentes % de CAC | 56 |
| Tabla 16. Resultados del análisis químico de las materias primas | 69 |
| Tabla 17. Resultados de densidad y % porosidad aparente del diseño de experimentos | 79 |
| Tabla 18. Resultados de resistencia mecánica a la compresión del diseño de experimentos | 81 |
| Tabla 19. Diseño de experimentos con los mejores resultados en Resistencia mecánica a la compresión, densidad y % porosidad aparente | 83 |
| Tabla 20. Composición química de los concretos refractarios | 84 |
| Tabla 21. Resultados de densidad a diferentes temperaturas, su comportamiento con % de ácido cítrico diferentes | 87 |
| Tabla 22. Resultados de % porosidad aparente a diferentes temperaturas | 88 |
| Tabla 23. Resultados de resistencia mecánica a la compresión a diferentes temperaturas, su comportamiento con diferentes % de ácido cítrico | 90 |

| | |
|--|-----------|
| Tabla 24. Resultados de densidad a diferentes temperaturas, su comportamiento con diferentes % de CaO | 95 |
| Tabla 25. Resultados de % porosidad aparente a diferentes temperaturas, su comportamiento con diferentes % de CAC | 97 |
| Tabla 26. Resultados de resistencia mecánica a la compresión a diferentes temperaturas, su comportamiento con diferentes % de CAC | 98 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | Pág. |
|--|-------------|
| Figura 1. Diagrama de fases ternario de $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ | 25 |
| Figura 2. Diagrama de fases binario de $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ | 26 |
| Figura 3. Diagrama de fases del sistema $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ | 27 |

| | |
|---|-----------|
| Figura 4. Diagrama de fases del sistema $\text{CaO}^* \text{Al}_2\text{O}_3$ | 28 |
| Figura 5. Fotografías del mezclado del concreto refractario y su posterior vaciado en los moldes para la obtención de las probetas | 57 |
| Figura 6. Curva de calentamiento para el proceso de secado y sinterizado | 58 |
| Figura 7. Gráfico de Lüdwing del comportamiento refractario | 60 |
| Figura 8. Muestra preparada petrográficamente | 63 |
| Figura 9. Fotografía de las muestras perforadas para llevar a cabo el ataque corrosivo con escoria de horno de arco eléctrico | 65 |
| Figura 10. Gráfica del proceso térmico que se llevo a cabo para el ataque corrosivo con escoria de horno de arco eléctrico | 66 |
| Figura 11. Fotografía de la muestra atacada con escoria de horno de arco eléctrico y cortada transversalmente. Donde se identifican las tres zonas que se analizaran mediante Microscopía Electrónica de Barrido | 67 |
| Figura 12. Termograma del ácido cítrico | 70 |
| Figura 13. Termograma de la alúmina tabular | 70 |
| Figura 14. Termograma de la Bauxita | 71 |
| Figura 15. Termograma del Cemento aluminoso de Calcio | 72 |
| Figura 16. Termograma de la Mullita | 72 |
| Figura 17. Termograma de la fibra de polipropileno | 73 |
| Figura 18. Termograma del Tripolifosfato de sodio (TTP) | 74 |

| | |
|--|-----------|
| Figura 19. Difractograma de la Alúmina | 75 |
| Figura 20. Difractograma de la Bauxita | 76 |
| Figura 21. Difractograma del cemento aluminoso de calcio (CAC) | 77 |
| Figura 22. Difractograma de la mullita | 78 |
| Figura 23. Gráfica de densidad y % porosidad aparente del diseño de experimentos | 80 |
| Figura 24. Resultados de resistencia mecánica a la compresión del diseño de experimentos | 82 |
| Figura 25. Gráfico de Lüdwing sobre el comportamiento refractario | 85 |
| Figura 26. Gráfica de las densidades del concreto refractario con diferentes % de ácido cítrico | 87 |
| Figura 27. Gráfica del % de porosidad aparente del concreto refractario con diferentes % de ácido cítrico | 88 |
| Figura 28. Gráfica de la resistencia mecánica a la compresión del concreto refractario con diferentes % de ácido cítrico | 90 |
| Figura 29. Micrografía Electrónica de barrido del concreto refractario al 0.2% de ácido cítrico a una temperatura de 1260°C | 91 |

- Figura 30.** Micrografía del concreto refractario con un 0.2% de ácido cítrico y sinterizada a una temperatura de 1260°C, donde se observa la formación de mullita. **92**
- Figura 31.** Micrografía electrónica de barrido del concreto refractario al 0.2% de ácido cítrico sinterizada a 1370°C. **92**
- Figura 32.** Micrografía electrónica de barrido del concreto refractario al 0.3% de ácido cítrico sinterizada a 1260°C. **93**
- Figura 33.** Micrografía electrónica de barrido del concreto refractario al 0.3% de ácido cítrico sinterizada a 1370°C. **94**
- Figura 34.** Gráfica de las densidades del concreto refractario con diferentes % de CaO. **96**
- Figura 35.** Gráfica del % de porosidad aparente del concreto refractario con diferentes % de ácido cítrico **97**
- Figura 36.** Gráfica de la resistencia mecánica a la compresión del concreto refractario con diferentes % de ácido cítrico **99**
- Figura 37.** Difractograma del concreto refractario con 1.5% de CaO secado a 110°C. **100**
- Figura 38.** Difractograma del concreto refractario con 1.5% CaO y sinterizado a 815°C. **101**

| | |
|---|------------|
| Figura 39. Difractograma del concreto refractario con 1.5% CaO y sinterizado a 1050°C. | 102 |
| Figura 40. Difractograma del concreto refractario con 1.5% CaO y sinterizado a 1370°C. | 103 |
| Figura 41. Difractograma del concreto refractario con 1.5% CaO y sinterizado a 1500°C. | 104 |
| Figura 42. Difractograma del concreto refractario con 2.0% CaO y secado a 110°C. | 105 |
| Figura 43. Difractograma del concreto refractario con 2.0% CaO y sinterizado a 815°C. | 106 |
| Figura 44. Difractograma del concreto refractario con 2.0% CaO y sinterizado a 1050°C. | 107 |
| Figura 45. Difractograma del concreto refractario con 2.0% CaO y sinterizado a 1370°C. | 108 |
| Figura 46. Difractograma del concreto refractario con 2.0% CaO y sinterizado a 1500°C. | 109 |
| Figura 47. Difractograma del concreto refractario con 2.5% CaO y secado a 110°C. | 110 |
| Figura 48. Difractograma del concreto refractario con 2.5% CaO y sinterizado a 815°C. | 111 |
| Figura 49. Difractograma del concreto refractario con 2.5% CaO y sinterizado a 1050°C. | 112 |
| Figura 50. Difractograma del concreto refractario con 2.5% CaO y sinterizado a 1370°C. | 113 |

- Figura 51.** Difractograma del concreto refractario con 2.5% CaO y sinterizado a 1500°C. **114**
- Figura 52.** Micrografía del concreto refractario con 1.5% de CaO, y su respectivo microanálisis mediante EDS. **115**
- Figura 53.** Micrografía del concreto refractario con 2.0% CaO, y su respectivo microanálisis mediante EDS. **116**
- Figura 54.** Micrografía del concreto refractario con 2.5% CaO, y su respectivo microanálisis mediante EDS. **117**
- Figura 55.** Micrografía del concreto refractario con 1.5% CaO. Imagen de la escoria de horno de arco eléctrico en la zona caliente y su microanálisis mediante la técnica EDS. **118**
- Figura 56.** Micrografía del concreto refractario con 1.5% CaO. Imagen de la zona caliente del ataque corrosivo con escoria de horno de arco eléctrico. Microanálisis mediante EDS: a) Microanálisis general b) Microanálisis de una zona de ataque. **119**
- Figura 57.** Micrografía del concreto refractario con 1.5% CaO. Imagen de la zona intermedia del ataque corrosivo con escoria de horno de arco eléctrico. Microanálisis mediante EDS: a) Microanálisis general b) Microanálisis de una zona de ataque. **120**
- Figura 58.** Micrografía del concreto refractario con 1.5% CaO. Imagen de la zona fría del ataque corrosivo con escoria de horno de arco eléctrico. Microanálisis mediante EDS: a) Microanálisis general b) Microanálisis de una zona de ataque. **121**
- Figura 59.** Micrografía del concreto refractario con 2.0% CaO. Imagen de la zona caliente del ataque corrosivo con escoria de horno de arco eléctrico. Microanálisis

mediante EDS: a) Microanálisis general b) Microanálisis de una zona de ataque rica en Fe y Ca. c) Microanálisis de una zona de ataque rica en Mn, Cr, Mg. d) Microanálisis de una zona de ataque rica en Fe, Mn, Cr y Mg. **122**

Figura 60. Micrografía del concreto refractario con 2.0% CaO. Imagen de la zona intermedia del ataque corrosivo con escoria de horno de arco eléctrico y su microanálisis mediante la técnica EDS. **123**

Figura 61. Micrografía del concreto refractario con 2.0% CaO. Imagen de la zona fría del ataque corrosivo con escoria de horno de arco eléctrico y su microanálisis mediante la técnica EDS. **124**

Figura 62. Micrografía del concreto refractario con 2.5% CaO. Imagen de la zona caliente del ataque corrosivo con escoria de horno de arco eléctrico y su microanálisis mediante la técnica EDS. **125**

Figura 63. Micrografía del concreto refractario con 2.5% CaO. Imagen de la zona intermedia del ataque corrosivo con escoria de horno de arco eléctrico y su microanálisis mediante la técnica EDS. **126**

Figura 64. Micrografía del concreto refractario con 2.5% CaO. Imagen de la zona fría del ataque corrosivo con escoria de horno de arco eléctrico y su microanálisis mediante la técnica EDS. **127**

ABREVIATURAS

Al₂O₃ Óxido de aluminio o Alúmina

SiO₂ Óxido de sílice

CaO Óxido de calcio

MgO Oxído de magnesio

Cr₂O₃ Óxido de cromo o cromita

C Carbón o grafito

SiC Carburo de Silicio

ZrO₂ Oxído de circonia

ZrO₂.SiO₂ Zircón

SiO₂.Al₂O₃ Mullita

Fe₂O₃ Oxído de Hierro (III)

K₂O Oxído de Potasio

Na₂O Oxído de Sodio

FeO Oxído de Hierro (II)

TiO₂ Oxído de Titanio

cm centímetros

mm milímetros

°C Grados Celsius

μm Micrómetros

CAH₁₀ (CaO.Al₂O₃.10H₂O)

C₂AH₈ (2CaO. Al₂O₃.8H₂O)

AH₃ (Al₂O₃.3H₂O)

C₃AH₆ (3CaO.Al₂O₃.6H₂O)

AH (Al₂O₃.H₂O)

C₁₂A₇ (12CaO.7Al₂O₃)

CA Monoaluminato de Calcio

CA₂ Dialuminato de Calcio

MEB Microscopía Electrónica de Barrido

DRX Difracción de rayos X

Rpm Revoluciones por minuto

KW Kilowatt

Hz Hertz

V Volts

Temp. Temperatura

Máx. Máxima

DTA Análisis Térmico Diferencial

TGA Análisis Termo-gravimétrico

STA Análisis térmico simultaneo

mL Mililitros

g Gramos

Min Minutos

in Pulgadas

h Hora

M Peso seco de la muestra

S Peso suspendido

P Peso saturado

V Volumen

MO Microscopía Óptica

2θ Angulo 2 teta

CMOR Módulo de Ruptura en frío

HMOR Módulo de Ruptura en Caliente

CCS Resistencia Mecánica a la compresión

ASTM American Society for testing Materials

CAC Cemento de aluminato de Calcio

AZS $\text{Al}_2\text{O}_3 * \text{ZrO}_2 * \text{SiO}_2$

< Menor que

> Mayor que

AC Ácido Cítrico

TTP Tripolifosfato de Sodio

Li_2CO_3 Carbonato de litio

CT Citrato trisódico

SFC Self Flow Castables-Concretos Que fluyen por si solos.

ρ densidad

BaSO_4 Sulfato de Bario

CaF_2 Floruro de calcio

AlF_3 Trifloruro de Aluminio

N_2 Nitrógeno

T temperatura

t tiempo

EAF Electric Arc Furnace (horno de arco eléctrico)

MPa Mega Pascales

ND No determinado

FO Fibra orgánica

EDS Espectroscopía Dispersiva de Rayos X

Mn Manganese

Fe Hierro

Ti Titanio

Cr Cromo

Ca Calcio

Al Aluminio

Mg Magnesio

O Oxígeno

Si Silicio

Cl Cloro

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1. Introducción

Los materiales refractarios son productos que pueden ser expuestos a altas temperaturas sin perder su función principal; resistencia al calor. Para los procesos de hornos y reactores a altas temperaturas son considerados de vital importancia ya que son resistentes a esfuerzos térmicos, mecánicos y a medios donde se presenta corrosión por agentes químicos¹. También se definen como materiales que deben tener un punto de fusión más alto que la temperatura de operación del horno en el cual se llevarán a cabo diversos procesos, como la fabricación de acero, cemento, vidrio, aluminio y otras aleaciones y metales no ferrosos.

La confiabilidad de un refractario para su particular aplicación está determinada por su resistencia al ataque químico, así como su resistencia mecánica y térmica en el proceso de operación. Esto ha provocado la necesidad de desarrollar e innovar nuevos productos que puedan prevalecer durante más tiempo en condiciones muy adversas a las cuales son sometidos los materiales refractarios¹.

Se tiene conocimiento que los principales problemas que se presentan en los hornos de fusión, es el rendimiento de los ladrillos refractarios que se utilizan como recubrimiento debido a que éstos se van deteriorando al estar en contacto con material fundido. En la mayoría de los casos en el proceso de producción el producto terminado se contamina por material refractario que se disgrega.

Los refractarios silicoaluminosos son productos resistentes a altas temperaturas, utilizándose como recubrimientos de hornos esencialmente para la fusión de hierro. Fabricados principalmente a partir de alúmina, bauxita y cemento aluminoso.

En la búsqueda de concretos de mayor estabilidad termomecánica, se recurrió al uso de sistema de distribución de partículas más precisos y eficientes mediante la incorporación de mayor número de tamaño de partículas y polvos superfinos, y consecuentemente la reducción de la cantidad de cemento, generando así los concretos de bajo cemento, de ultrabajo cemento y concretos libres de cemento².

La línea de productos denominada de bajo cemento ha tenido un gran éxito tecnológico y comercial, desplazando en muchas áreas a los tradicionales/convencionales en base a la calidad y a menor costo².

La reducción de cemento y la incorporación de polvos superfinos hacen posible la reducción de la cantidad de agua requerida para la preparación del concreto húmedo, creándose como consecuencia matrices menos porosas, y consecuentemente concretos con propiedades muy superiores a las de los concretos tradicionales².

El uso de aditivos químicos tales como los denominados plastificantes, reductores de agua, retardantes y acelerantes es necesario para regular la trabajabilidad, la fluidez, el tiempo de fraguado y la resistencia mecánica del refractario. La combinación correcta de estos factores permite crear productos que pueden instalarse por métodos más sofisticados comparados con el método de colado normal².

Por tal motivo, surge la necesidad de obtener un refractario silicoaluminoso bajo cemento aluminoso con alta resistencia térmica disminuyendo la cantidad de cemento aluminoso e introduciendo dentro de su formulación bauxita y/o mullita debido a que estos materiales pueden mejorar la calidad de los refractarios bajando el costo de producción.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

5. Materiales refractarios^{3,4}

Refractarios por definición son aquellos materiales capaces de soportar elevadas temperaturas. Están expuestos a diferentes grados de esfuerzo y tensión mecánica, esfuerzo térmico, corrosión/erosión de sólidos, líquidos y gases y abrasión mecánica a varias temperaturas y su principal característica es que deben soportar altas temperaturas sin corroerse o debilitarse por el entorno al cual están sometidos.

Diferentes refractarios se han diseñado y manufacturado de forma que las propiedades de estos materiales sean apropiados para sus diversas aplicaciones. Los materiales refractarios son de vital importancia para el desarrollo industrial que se ha visto en aumento, ya que se utilizan en todos los hornos industriales para refinerías de petróleo, industria química, industria siderúrgica y metalúrgica, industria cementera, ladrilleras e industria del vidrio, entre otras.

Una de las grandes clasificaciones de los materiales refractarios está basada en los óxidos principales y su composición química (Tabla No. 1), en su comportamiento químico (Tabla No. 2), y así como en la forma en que se utilizan y/o presentación. En menor grado, los refractarios se pueden identificar por su asociación con una función determinada, como el aislamiento térmico o un proceso especial de fabricación.

Tabla 1. Clasificación de los materiales refractarios en base a los óxidos principales⁵.

| Arcilla refractaria | Ladrillo alta alúmina | Ladrillo de sílice | Ladrillo básico | Carbón y grafito | Al ₂ O ₃ - Grafito/ Carbón | MgO- Grafito/ Carbón | Carburo de Silicio | Zircón y Zirconia |
|--|--|---------------------|---|------------------|--|----------------------|--------------------|--|
| (Al ₂ O ₃ , SiO ₂) | (Al ₂ O ₃ , SiO ₂) | (SiO ₂) | (CaO, MgO, Cr ₂ O ₃) | C | (Al ₂ O ₃ , C) | (MgO, C) | SiC | (ZrO ₂ , ZrSiO ₄) |

Aunque los tipos de materiales refractarios fabricados para uso industrial son muy amplios, se debe reconocer que sólo unos pocos elementos químicos forman compuestos refractarios, los cuales están disponibles en cantidades suficientes para ser utilizados económicamente⁵.

Los refractarios pesados se fabrican a partir de compuestos que incluyen los elementos silicio, aluminio, magnesio, calcio, cromo y Zirconio. En su mayor parte, los óxidos de estos elementos se utilizan por separado o combinados, en el caso del carbón elemental se puede utilizar en aplicaciones en las que no se oxida en exceso y el carburo de silicio también se utiliza ampliamente como material refractario.

En algunos casos, impurezas o fases secundarias son los suficientemente importantes como para tener en cuenta para la designación de un refractario. Por ejemplo, se hace una distinción sobre esta base entre el ladrillo de sílice convencional y el ladrillo superduty⁵.

Lo anterior indica que los numerosos tipos de refractarios no se derivan de muchos elementos químicos diferentes, sino más bien de unos pocos que se pueden mezclar en muchas proporciones y de los diferentes procesos de fabricación de estos materiales refractarios.

Tabla 2. Clasificación de los materiales refractarios de acuerdo a su comportamiento químico

| Ácidos | Básicos | Neutros | Especiales |
|---|---|--|---|
| Incluyen las arcillas de sílice, de alúmina y refractarios de arcilla. La sílice pura a veces se utiliza para contener metal fundido. Los refractarios de arcilla por lo general son relativamente débiles, pero poco costosos. Por arriba del 50% en su composición de Al_2O_3 se consideran alta alúmina. | Se basan en MgO (magnesia o periclasa). El MgO puro tiene un punto de fusión alto, buena refractariedad, buena resistencia al ataque por los entornos que menudo se encuentran en los procesos de fabricación de acero. Son más costosos que los refractarios ácidos. | Normalmente incluyen la cromita, pueden ser utilizados para separar refractarios ácidos de los básicos, impidiendo que uno ataque al otro. | Estos materiales incluyen la zirconia (ZrO_2), el circón ($ZrO_2.SiO_2$) y una diversidad de nitruros, carburos y boruros, así como el carbono, en muchas aplicaciones refractarias, particularmente cuando no hay oxígeno fácilmente disponible. |

Los refractarios se pueden fabricar en forma de polvos, ladrillos y varias otras formas se pueden obtener como masas granulares o de plástico que asume su forma, a menudo en una estructura monolítica. Además, con el desarrollo tecnológico de la fibra en recientes años, los refractarios son usados en otras formas.

Los refractarios sirven como aislamiento térmico para confinar el calor, para la contención de otros materiales que están siendo procesados a altas temperaturas, para el almacenamiento de calor y para intercambiadores de calor.

Cuando la función principal de un refractario es servir como aislamiento térmico, puede ser clasificado como tal. Puede ser fabricado en cualquiera de las formas mencionadas anteriormente, pero es llamado refractario aislante y, por tanto se convierte en un tipo basado en su aplicación.

Refractarios que contengan un proceso en donde están directamente expuestos a vidrio fundido, metales fundidos y escorias, requieren una densidad muy alta. La alta densidad se puede lograr cuando el material es fundido y luego colado para darle forma desde el estado fundido. Por lo tanto, otro tipo de refractario es designado como fusión de coladas y se caracteriza por su proceso de fabricación.

Por otro lado, los refractarios se dividen en cuatro grupos: ladrillos o bloques, morteros, concretos y plásticos y apisonables de acuerdo a su aplicación y/o forma de presentación.

- Ladrillos refractarios o bloques: que se caracterizan por tener sus caras lisas, lo que disminuye la adherencia por el mortero, resisten las altas temperaturas y la abrasión, son buenos aislantes térmicos y son relativamente caros (actualmente el precio de un ladrillo refractario equivale al precio de diez ladrillos comunes)⁴. Su mayor aplicación es en hornos.
- Mortero refractario: se utiliza como material de agarre, revestimiento de paredes y para tomar las juntas entre hiladas de ladrillo refractario.
- Plásticos y apisonables: materiales con una consistencia plástica, que no requieren ninguna preparación para su uso.
- Concretos refractarios: mezcla de materiales cribados con agente químicos que, al mezclar con agua dan una liga hidráulica.

En resumen, existen una gran variedad de tipos de refractarios, aunque son principalmente clasificados basándose en su composición química, muchos tipos son designados de acuerdo con su forma, aplicación o proceso de manufactura.

6. Propiedades de los Refractarios

La consideración de las propiedades de los productos refractarios industriales requiere una conciencia de que los refractarios se basan en sistemas heterogéneos, sistemas múltiples y son formulados a partir de componentes clasificados en tamaño, que generalmente varía química y físicamente dentro de ciertos límites especificados.

Esta variabilidad inherente de los materiales refractarios se puede apreciar mejor si la historia de la producción típica se examina brevemente. Numerosos puntos de variación potenciales asociados con la gama completa de actividades de producción, la obtención de las materias primas a través de la evaluación del producto final. Algunos ejemplos de estas variables se mencionan a continuación.

En muchos casos el material es extraído de la tierra, el cual constituye el grueso de la mezcla refractaria; porque estos materiales tienen una química variable, que debe estar bien caracterizada para evitar calidad y propiedades variables. Dentro del proceso para la obtención de un material refractario se encuentran varios pasos, que se deben llevar a cabo para no contaminar las materias primas, ya que de esto dependen las propiedades finales del producto ya en operación⁵.

a. Ventajas y desventajas de los refractarios según su forma

Antes de hablar de las propiedades específicas de los materiales refractarios, es importante señalar que cada forma refractaria tiene asociadas ventajas y desventajas.

- Ladrillos y formas especiales
 - Ventajas: resistencia óptima, alta densidad, baja porosidad y no necesita tratamiento de curado.

- Desventajas: dificultad para las juntas, costos de elaboración, instalación (costo y tiempo), disponibilidad, dimensiones variables, posibles defectos internos.
- Concretos refractarios (Castables)
 - Ventajas: rápida instalación, bajos costos de elaboración, disponibilidad, baja permeabilidad, posible adición de fibra,
 - Desventajas: propiedades relacionadas con la cantidad de agua, baja resistencia en caliente, se requiere forma.
- Apisonables
 - Ventajas: alta densidad, disponibilidad, posible adición de fibra.
 - Desventajas; laminaciones, necesita tratamiento de curado, densidad variable, requiere forma (resistentes y complejas).
- Proyectables
 - Ventajas: rápida instalación (en caliente o frío), sin juntas, disponibilidad, colocación mecanizada, posible adición de fibra.
 - Desventajas: densidad variable, requiere habilidad de instalación, se necesita más material y necesita tratamiento de curado.
- Plásticos
 - Ventajas: alta densidad, sin juntas, construcción con anclado, posible adición de fibras.
 - Desventajas: baja resistencia en caliente, tiempo de instalación, posible laminación, vida útil limitada.
- Fibra cerámica
 - Ventajas: sin juntas, sin problemas de choque térmico, instalación innovadora, ligeros.
 - Desventajas: permeabilidad, baja resistencia a la abrasión, baja resistencia mecánica.

b. Propiedades seleccionadas de los refractarios^{2,3,6}

Todos los refractarios de todos los tipos pueden ser comparados y evaluados sobre la base de algunas propiedades individuales o propiedades de grupo. Los datos necesarios de las propiedades son disponibles por los proveedores del material refractario, generalmente son llamadas hojas técnicas del producto.

La necesidad de comparar y evaluar las propiedades refractarias se relaciona a la necesidad de elegir y utilizar una configuración óptima del revestimiento refractario para cada aplicación. Este proceso de selección tiene una base económica, porque el propósito final es en general elegir la configuración óptima del refractario que produzca el rendimiento y características óptimas en la producción.

A efectos de comparación vamos a discutir algunas de las propiedades seleccionadas comúnmente usadas.

i. Porosidad aparente^{1,2,5}

Una medida del espacio abierto efectivo en un refractario en donde el metal fundido, escoria, flujos, vapores, etc., pueden penetrar y contribuir a la degradación final de la estructura, se conoce como porosidad aparente. La porosidad de cualquier producto es expresado comúnmente como el porcentaje promedio del espacio de poro abierto en el volumen total del refractario.

Por ejemplo, un producto 70% de alúmina puede tener una porosidad típica dentro del rango de 19 a 22%. El rango general de valores de porosidad para la mayoría de refractarios industriales cae dentro de un rango de 12 a 28%, aunque hay productos con valores superiores o inferiores que se utilizan para varios fines específicos en la industria.

Metal fundido y escoria pueden penetrar en los poros y alterar la región de la cara caliente del refractario. Tales efectos de alteración son comunes a todo tipo de materiales refractarios y deben servir para enfatizar el papel potencial de la porosidad en la degradación del material refractario. Para refractarios expuestos a condiciones adversas, es preferible escoger un producto con una porosidad promedio hacia el extremo inferior del rango de la porosidad con lo que existe menor posibilidad de que especies reactivas penetren en el material refractario, así el revestimiento dura más tiempo, salvo otras complicaciones.

ii. Densidad aparente^{2,5}

Generalmente es considerada en conjunto con porosidad aparente, densidad aparente es una medida del peso de un volumen dado del refractario. En los Estados Unidos el valor es usualmente expresado en libras/pie³, aunque algunas veces es usado como gramos/cm³ y en México representada en kg/m³, donde sus valores varían dependiendo del tipo de concreto⁷: para concretos ligeros se tienen densidades menores (alrededor de 1600 kg/m³) mientras que para concretos densos ésta es mayor a 1920Kg/m³. Así como la porosidad, la densidad aparente de un producto es generalmente representada por una serie de valores basados en la evaluación de muestras representativas múltiples. Para muchos refractarios la densidad aparente proporciona una indicación general de la calidad del producto. En la evaluación de una marca de refractarios o la comparación de varios productos de tipo equivalente (excepto tipo aislantes), la mayor densidad aparente (generalmente ocurre con una baja porosidad) sobre una base comparativa, debe ser la mejor calidad del producto y mayor desempeño.

Una alta densidad aparente usualmente equivale a una estructura densa, resultando de una mayor resistencia al ataque químico, decreciendo la penetración de metales fundidos, una mayor resistencia a la abrasión, y otros beneficios relacionados.

iii. Modulo de Ruptura en frío (CMOR)^{2,5}

Módulo de ruptura es una medida de la resistencia a la flexión de un refractario (transversal) a temperatura ambiente, expresada en lb/in^2 (psi). Debido a la variabilidad inherente de los refractarios, el CMOR es usualmente reportado en un rango típico de valores dependiendo de sus características, un concreto refractario de alta alúmina y bajo cemento sinterizado a 1500°C normalmente reporta un módulo de ruptura de entre 10-14MPa.

Esta propiedad es extensivamente usada en toda la industria para comparar los refractarios, pero su verdadero significado por lo general no es entendido. Muchos valores de CMOR erróneamente son inferidos sobre la indicación de desempeño a alta temperatura; sin embargo, no necesariamente sus características a alta temperatura se relacionan.

EL CMOR puede ser relacionado con características como manejabilidad, resistencia al impacto y abrasión, resistencia en verde de varios refractarios monolíticos. También se utiliza para evaluar el carácter de producción de materiales refractarios, y por tanto puede ser una herramienta para control de calidad^{1,5,7}. Para refractarios quemados, si la temperatura de cocción se cambia o si la composición es incorrecta, estas variaciones de producción pueden ser detectadas por la salida del producto final a partir de los valores de resistencia típica. EL CMOR es un método para detectar alguna variación en las propiedades de los concretos refractarios, principalmente relacionado con el tamaño de partículas o el contenido de cemento.

Asimismo, para concretos refractarios, si el tamaño de partículas o el contenido de cemento está mal, el CMOR es un método de detección de la variación.

iv. Módulo de ruptura en caliente (HMOR)^{2,5}

HMOR-(hot module of ruptura) indica la resistencia de ruptura a la flexión de un material refractario a una temperatura elevada o sobre una serie de temperaturas. El HMOR puede dar una medida directa de la integridad estructural y su carácter general a la abrasión de un refractario a una temperatura en el rango de uso. Los datos de CMOR a temperatura ambiente y el HMOR son comúnmente reportados en un rango típico de resistencia, donde sus valores varían dependiendo del producto dado y sus características, para un concreto denso bajo cemento sinterizado a 1500°C puede variar entre 7-10MPa. Debido a que esta propiedad es determinada a una temperatura elevada, donde incorporar los efectos reales de vitrificación, acción de flujo, enlaces desarrollados, etc., proporciona una excelente medida para comparar el desempeño potencial de los refractarios en servicio.

Generalmente un producto refractario denso con un alto HMOR exhibe una larga vida útil, basado esto sobre la comparación con productos equivalentes.

Para todo tipo de aplicaciones, una evaluación del HMOR para un rango de temperaturas juega un papel muy importante en la práctica en la selección de los refractarios.

v. Resistencia a la compresión^{2,5}

Es una propiedad física determinada a temperatura ambiente, la resistencia a la compresión a temperatura ambiente indica la resistencia de un refractario a carga compresiva. La resistencia a la compresión es la carga por unidad de área, expresada en psi, hasta donde el refractario se fractura. Al igual que el MOR y otras propiedades, la resistencia a la compresión puede ser reportada como un rango de valores típicos, un concreto refractario alta alúmina (84%) y bajo cemento sinterizado a 1500°C por 5 horas reporta un valor promedio de CCS de entre 23.4 -33MPa⁷. Como una regla general, la resistencia a la compresión de un refractario quemado es aproximadamente 3 a 4 veces el valor del MOR⁷.

vi. Cono pirométrico equivalente^{2,5}

Una indicación general de la refractariedad de un producto refractario se evalúa con una prueba conocida como refractariedad bajo carga (RUL) y puede ser también medido por el cono pirométrico equivalente. Un valor de cono es determinado y representa un rango de temperatura aproximada donde la composición de un refractario muestra una deformación plástica muy significativa, mediante comparación directa con composiciones estándar de deformación conocida. El resultado tiene solamente un significado limitado en términos de uso actual del refractario evaluado, para las pruebas, el refractario es reducido a un polvo fino y se fabrica una forma cónica.

Los valores de cono reportado son basados sobre una relación definida de tiempo/temperatura, diferentes rampas de calentamiento trae como resultados diferentes valores de cono.

El cono pirométrico puede ser útil para fines de control de calidad cuando las pruebas repetitivas de cualquier producto se hace de forma regular para detectar variaciones en la química del proceso por lotes que resultan de los cambios o errores en la formulación de las materias primas.

vii. Expansión Térmica^{2,5}

Expansión térmica es una característica intrínseca del producto refractario, que exhibe cambio dimensional cuando son expuestos al calor, quemado o una combinación cíclica de los mismos. Como cualquier otro material, los refractarios se expanden cuando son calentados y se contraen cuando son enfriados. Hay dos medidas cuantitativas de los cambios dimensionales que se utilizan comúnmente en la industria: (1) cambio lineal permanente, expresado en porcentaje, y (2) el coeficiente de expansión térmica.

Los datos del coeficiente de expansión térmica comúnmente son reportados para cualquier producto refractario por los proveedores generalmente solo como un valor individual o un rango de cambio lineal permanente. Por ejemplo para un concreto refractario alta alúmina y bajo cemento secado a 105°C por 18-24h muestra un cambio lineal permanente de 0 a -0.3%, mientras que cocido a 815°C por 5h el rango que presenta es de -0.1 a -0.5% y sinterizado a 1500°C por 5h su rango es de 0 a +1.5%⁴⁵. Estos datos, sin embargo, no necesariamente reflejan plenamente las verdaderas características del refractario durante el tratamiento térmico.

En todos los casos, una evaluación de las características de expansión térmica de los refractarios debería ser una parte integral del desarrollo de un diseño de revestimiento óptimo. Una adecuada expansión/contracción es un factor muy importante en el logro de una vida aceptable del refractario.

viii. Conductividad Térmica^{2,5}

Esta es una medida de la cantidad de calor que fluye a través de una unidad de área en un tiempo definido, con un gradiente de temperatura conocido en toda la zona. El valor de “k” es un indicador del flujo de calor característico de los refractarios: cuanto mayor sea el valor de “k”, mayor será el potencial de flujo de calor (mejor conductor); cuando menor sea el valor de “k”, menor será el flujo de calor (mejor aislante).

La conductividad térmica de los refractarios es afectada por una variedad de factores, por ejemplo:

- Composición química y mineralógica
- Temperatura
- Porosidad
- Grado de sinterización
- Atmósfera del horno

Porosidad es un factor significativo en el flujo de calor a través del refractario. Generalmente, si la porosidad aumenta, la conductividad térmica disminuye, esto constituye la base para los refractarios aislantes.

Durante el servicio usualmente la porosidad de un material refractario cambia progresivamente debido a diversas condiciones como la temperatura, ataque químico y modificación, penetración del metal, alteración macro y Microestructural (por nombrar algunos), por lo que se puede esperar que el flujo de calor de los refractarios cambiará como consecuencia.

7. Concretos refractarios

En la familia de los refractarios monolíticos, los concretos refractarios comprenden un gran grupo de materiales que han evolucionado y crecido significativamente en los últimos 30 años. Progresando a partir de mezclas simples, los concretos refractarios constituyen hoy algunas formulaciones técnicas muy complejas, la búsqueda de su uso en la amplia variedad de aplicaciones industriales cada vez más exigentes y más severas. Los concretos refractarios han adquirido una mayor importancia en el mercado, debido a sus diversas aplicaciones por el alto rendimiento y facilidad de instalación.

Los concretos refractarios son combinaciones premezcladas de granos refractarios, componentes de la matriz, agentes ligante, aditivos. La gran mayoría de los concretos se suministran como mezcla en bolsas, que mezcladas algunas formulaciones aunque parezcan simples siguen siendo área de interés para su uso en aplicaciones críticas y de baja y/o alta temperatura. En el momento de la instalación, el concreto se mezcla con un líquido (normalmente agua) y se vibra, vierte, bombea o inyecta en el lugar para formar una forma o estructura refractaria que se pone rígida a causa de la liga hidráulica o química. La mayoría de los concretos refractarios usan un cemento aluminoso como agente ligante, aunque en los últimos años otros sistemas de unión han sido empleados. Común a todos los concretos es el uso

de agregados refractarios y componentes de la matriz que puede permitir que el refractario se utilice para temperaturas de servicio de hasta 1850°C.

Más recientemente han surgido los concretos “bombeables y espreables”, menos sensibles a la cantidad de agua adicionada y por lo general mantienen su homogeneidad (no segregación) y desarrollan propiedades similares o superiores a los concretos vibrados². La formulación de esta clase de refractarios monolíticos es muy similar a la de un concreto refractario vibrado, por lo general utilizan el mismo tipo de agente ligante. Otra clase de concretos refractarios monolíticos pueden ser proyectables, donde el proceso de proyectado en seco se lleva a cabo una premezcla de la formulación seca con una pequeña cantidad de agua para reducir el polvo y comenzar la hidratación cemento-ligante. La mezcla humedecida se carga en una maquina de proyección y transmitida de una manguera de presión neumática. En el extremo de la manguera está ensamblada una boquilla, donde el agua se mezcla con el aire/flujo de material refractario y la mezcla resultante es disparada en el depósito o revestimiento existente. Aunque muchas de las tendencias de las propiedades físicas y atributos de la hidratación de los materiales refractarios al ser proyectados son similares a los concretos refractarios⁷.

a) Tipos de concretos refractarios

Puesto que los concretos refractarios son un grupo muy amplio y diverso de materiales, se clasifican de varias maneras. La primera división de concretos es basada en la química. Esta división separa los concretos refractarios basados en alúmina y agregados de aluminosilicatos de los concretos basados sobre los óxidos refractarios básicos como la magnesita y dolomita. Esta división es fundamental debido a que diferentes sistemas ligantes son utilizados en cada categoría. Además, el campo de aplicación de productos de concretos básicos es más limitado que los productos basados en alúmina y aluminosilicatos. La mayoría de los productos de concretos básicos se utilizan en áreas donde existen las condiciones de escorias básicas como en varias de acero, cobre, plomo entre otros. El tonelaje vendido de concretos refractarios básicos

también es mucho menor, lo que representa aproximadamente 20% de todos los concretos refractarios producidos⁴⁶.

Concretos refractarios base alúmina o aluminosilicatos pueden ser clasificados en muchas formas. La sociedad americana para pruebas y materiales (ASTM) clasifica los concretos refractarios base alúmina y aluminosilicatos. En la tabla 3 se muestra una clasificación de los concretos refractarios en base a su química, densidad, contenido de cemento y características de instalación.

Tabla No. 3 Clasificación de los concretos refractarios base alúmina y aluminosilicatos⁷

| |
|---|
| <p>1. Química y/o mineralogía</p> <ul style="list-style-type: none"> • Contenido de alúmina/refractariedad. • Base mineral (ejemplo: mullita, sílice fundida, etc). |
| <p>2. Densidad y valor de aislante térmico</p> <ul style="list-style-type: none"> • Denso (mayor 1920Kg/m³) • Peso medio (1600-1920Kg/m³) • Ligero/aislante (menor a 1600Kg/m³) |
| <p>3. Contenido de cemento (por CaO de cemento)</p> <ul style="list-style-type: none"> • Convencional (mayor 2.5% CaO) • Bajo cemento (1-2.5% CaO) • Ultrabajo cemento (0.2-1% CaO) • Cero cemento (menor 0.2% CaO) |
| <p>4. Características de flujo/instalación</p> <ul style="list-style-type: none"> • Vibrados • Vaciados • Self-flow • Shotcrete |

b) Composición de los concretos refractarios

Como se ha mencionado, concretos refractarios son combinaciones de agregados refractarios, componentes de la matriz, agentes ligantes y aditivos. Las proporciones de cada componente usado varían en cada composición para alcanzar las propiedades físicas y químicas y las características para la aplicación deseada del concreto. En la tabla 4 se muestra los rangos en porcentajes de los componentes en un concreto refractario.

Tabla 4. Composición de los componentes en los Concretos Refractarios⁷

| | |
|---------------------|--------|
| 1. Agregados | 40-80% |
| 2. Modificadores | 4-30% |
| 3. Agentes ligantes | 2-50% |
| 4. Aditivos | < 1% |

Los agregados refractarios constituyen la base “esqueleto” de un concreto y representa en su formulación la cantidad más grande. El tamaño de los agregados puede variar entre 20 mm a 300 μ m y son de tamaño y proporciones para lograr el deseado empaque y distribución de tamaño de partículas. Una amplia variedad de agregados refractarios está disponible, y concretos pueden ser formulados en base a uno o una combinación de agregados para lograr la química deseada, mineralogía y propiedades físicas. En las tablas 5 y 6 se listan los principales agregados usados en concretos refractarios.

Tabla 5. Agregados de alúmina y aluminosilicatos⁷

| Agregado | Al ₂ O ₃ /SiO ₂ | Temp. Máxima de servicio (°C) |
|-----------------------------------|--|-------------------------------|
| Alúmina tabular o electro fundida | Mayor 99%/0% | 1870 |
| Alúmina fundida | 94-98%/1-2% | 1760 |
| Bauxita | 84-90%/5-7% | 1760 |
| Mullita-sinterizada o fundida | 74-76%/19-24% | 1760 |
| Caolín bauxítico-calcinado | 58-70%/26-37% | 1760 |
| Andalucita | 57-61%/38-40% | 1760 |
| Caolín calcinado y arcilla | 40-47%/49-55% | 1650 |
| Sílice fundida | 0%/mayor 99.7% | 1370 |

Tabla 6. Otros agregados densos⁷

| Agregado | Fórmula química | Relación |
|---------------------------|--|----------------------|
| Periclasa/magnesita | MgO | 89-98% |
| Dolomita | CaO*MgO | 56-59%/32-40% |
| Espinela Alúmina Magnesia | MgO*Al ₂ O ₃ | 26-32%/66-72% |
| Cromita | FeO*Cr ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ | 10-24%/33-46%/15-29% |
| Carburo de Silicio | SiC | 90-99% |
| AZS | Al ₂ O ₃ *ZrO ₂ *SiO ₂ | 42-45%/36-37%/16-17% |

En los concretos refractarios aislantes y peso medio, agregados ligeros se utilizan en lugar de los agregados más densos o son mezclados con agregados densos para conseguir la densidad y propiedades deseadas. En la tabla 7 se listan los agregados comúnmente utilizados en aislantes.

Tabla 7. Agregados Aislantes⁷

| Agregado | Densidad del agregado (Kg/m ³) | Temp. Máxima de Servicio (°C) |
|-------------------------------|---|----------------------------------|
| Vermiculita | 64-128 | 1090 |
| Perlita | 140-190 | 1370 |
| Haydita | 720-1050 | 1200 |
| Ceniza volante | 400-640 | 1200-1525 |
| Ladrillo aislante (pedacería) | 480-960 | 1525 |
| Arcilla ligera y chamota | 450-720 | 1650 |

Con el fin de “completar” el tamaño de las partículas y para impartir otras características deseadas, tales como control de la expansión, la química y mineralogía, los fillers refractarios y/o modificadores son añadidos a la composición del concreto. En muchos casos los fillers se utilizan en varias distribuciones de tamaño de partícula.

Fillers y modificadores pueden más finos del tamaño de las fracciones del material elegido para la mejor composición. En la tabla 8 se enumera los fillers más comunes y los modificadores utilizados en la composición de los concretos refractarios y su principal función. Muchos otros y más exóticos modificadores son habitualmente usados en concretos refractarios o aplicaciones específicas en condiciones de operación como el contenido de aluminio, resistencia a escorias, resistencia al choque térmico, etc.

Los tipos de agentes ligantes usados en concretos refractarios han aumentado en los últimos años, sin embargo, en sistemas de concretos de aluminosilicatos, el cemento de aluminato de calcio sigue siendo el principal agente ligante. Los tipos disponibles de estos cementos se indican en la tabla 9. Concretos especializados se han desarrollado en los últimos 20 años usando agentes ligantes no cementantes como alúmina hidratada, arcilla, sílice y geles de alúmina, y los enlaces químicos como fosfato monoaluminato, ácido fosfórico y silicatos

alcalinos. Sistemas básicos de los concretos, se basan en enlaces químicos, los más comunes son con silicatos alcalinos, fosfatos de sodio, ácidos minerales u orgánicos, y resinas.

Para completar la formulación del concreto refractario, varios tipos de aditivos o mezclas pueden ser usados para modificar las características de flujo/reología de los concretos, control del comportamiento de fraguado (retardante o acelerante), reducción de agua de mezclado, control y estabilidad del pH de la pasta del concreto, o estabilizar el comportamiento de almacenamiento.

Tabla 8. Fillers comunes de refractarios y modificadores⁷

| Filler/Modificador | Fórmula Química | Función |
|-----------------------------|--|---|
| Agregados finamente molidos | Varios | Química, ajuste mineralógico, modificación de enlace. |
| Alúmina calcinada | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ | Ajuste químico, modificación de enlace. |
| Alúmina reactiva | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ | Flujo/control reologico, modificación de enlace. |
| Sílice (cuarzo) | SiO_2 | Control de contracción (~800°C) |
| Sílice (fume) | SiO_2 | Flujo/características reológicas, modificación de enlace. |
| Cianita | $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ | Control de contracción (1325°C), características de flujo y reología, modificación de enlace, ajuste mineralógico |
| Arcilla (quemada, betonita) | Aluminosilicatos hidratados | Relleno, control reológico y de flujo |
| Zircon | ZrSiO_4 | Reduce metales, escorias, y ataque por álcalis |
| Fly ash | Varios | Baja temperatura de llenado |

Tabla 9. Tipos de cementos aluminatos de calcio⁷

| | Composición Química(%) | | | | Temp. Max de uso (°C) |
|-----------------|--------------------------------|------------------|-------|--------------------------------|--------------------------|
| | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | CaO | Fe ₂ O ₃ | |
| Baja pureza | 36-48 | 3-9 | 35-40 | 7-16 | 1370 |
| Pureza media-50 | 51-53 | 4-5 | 37-39 | 1-2 | 1540 |
| Pureza media-60 | 57-59 | 4-5 | 33-35 | 1-2 | 1540 |
| Pureza alta-70 | 69-72 | <0.5 | 27-29 | <0.5 | 1870 |
| Pureza alta-80 | 79-82 | <0.5 | 17-20 | <0.5 | 1870 |

En muchos casos, múltiples aditivos son usados en una sola formulación. Aditivos y mezclas son usados en muy pequeñas cantidades, típicamente >0.2% y posiblemente cambia en función de la variación de la cantidad usada. El uso adecuado y control de la combinación de aditivo/mezcla es un aspecto esencial del diseño de mezcla de concretos avanzados. La tabla 10 muestra los tipos de aditivos y sus funciones en el sistema del concreto.

Tabla 10. Aditivos comunes usados en concretos refractarios⁷

| Aditivo | Función | | | | |
|-----------------------|------------|------------|---------------|------------------|-----------------------|
| | Acelerador | Retardante | Control de pH | Reductor de agua | Modificador reológico |
| Carbonato de litio | x | | | | |
| Hidróxido de calcio | x | | x | | |
| Carbonato de sodio | x | | x | | |
| Bicarbonato de sodio | | | x | | |
| Citrato de sodio | | x | | x | x |
| Fosfato de sodio | | x | | x | x |
| Poliacrilato de sodio | | | | x | x |
| Policarboxilato | | | | x | x |
| Acido cítrico | | x | | | |
| Acido bórico | | x | | | |

8. Concretos refractarios silicoaluminosos^{1,5,7,8}

Los concretos refractarios son una mezcla de agregados refractarios con un cemento ligante de alta temperatura (CaO en el caso de este trabajo de investigación), que tiene la capacidad de fraguar y endurecer con la adición de agua. Pueden ser vaciados en la obra misma en forma monolítica, o usarse para colar piezas de rápida aplicación.

Las materias primas utilizadas en la fabricación de materiales refractarios silicoaluminosos son de origen natural, como cuarcitas, arcillas refractarias, silimanita, andalucita, cianita y bauxita. Para ser empleadas para estos fines deben tener cierto grado de refractariedad. También se utilizan para la fabricación de estos materiales, materias primas sintéticas como la mullita y el corindón.

Es fundamental analizar el comportamiento térmico a altas temperaturas y el efecto fundente de los “elementos claves” o impurezas aportadas por estas materias primas.

No solo es importante analizar el papel que juegan las impurezas, sino además, qué fases se han formado y cómo están distribuidas esas fases dentro del material refractario.

El diagrama de fases ternario $\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ se analiza detenidamente para los concretos refractarios silicoaluminosos debido a que los componentes principales de la matriz son bauxitas, alúmina, mullita y cemento aluminoso de Calcio.

En la figura 1 se muestra el diagrama de fases ternario $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ a 1500°C , donde podemos observar las fases que termodinámicamente se formarían debido a la composición en que nos encontremos, se remarca con un círculo rojo la zona de la composición del material. Observando que la fase predominante sería corindón, aunque se formaría mullita en baja porcentaje, así como $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ en muy bajo porcentaje.

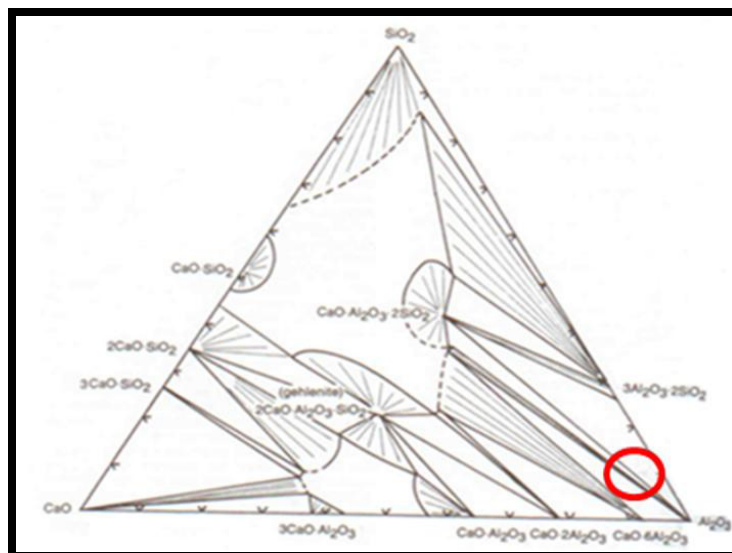


Figura 1. Diagrama de fases ternario de $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ a 1500°C ⁵.

En la figura 2 se muestra el diagrama de fases binario $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, donde se puede observar que la fase principal a 1500°C es la cristobalita, siendo un polimorfo del SiO_2 muy estable que se empieza a formar arriba de los 1300°C .

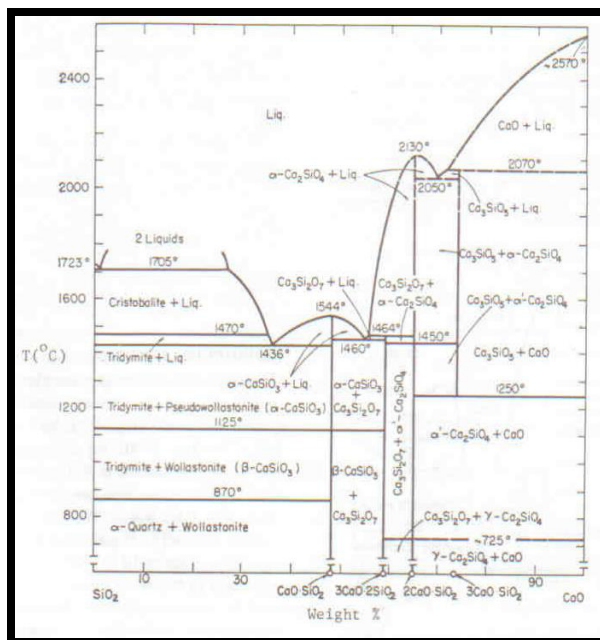


Figura 2. Diagrama de fases binario de CaO. SiO₂⁵.

Otro de los sistemas que se analizan es el sistema SiO₂-Al₂O₃, se muestra en la figura 3, en el diagrama se observa que a altos % de Al₂O₃ y bajos % de SiO₂ se forma principalmente corindón y mullita, siendo la mullita es el único compuesto estable dentro de dicho sistema y funde congruentemente a 1850°C, fase de gran importancia debido a que provee varias propiedades a los concretos refractarios silicoaluminosos, dentro de las más importantes es que da una alta resistencia mecánica, presenta una alta refractariedad y sobre todo una alta resistencia química, por tal motivo es de vital importancia la formación de dicha fase, sobre la estequiometría de la reacción ha habido discusiones, incluso continúan en la actualidad⁸.

Un hecho de resaltar en los refractarios de mullita es la importancia que encierra la determinación analítica de la relación Al₂O₃/SiO₂ esto lo podemos observar en la figura 3, la primera formación de fase líquida es a los 1595°C si la relación es menor de 3/2 (71.8% Al₂O₃) siendo este un punto invariante del subsistema SiO₂-Mullita, en cambio si la relación es mayor incluso si supera ligeramente el margen de solución sólida (74.3% Al₂O₃) la temperatura de primera formación de fase líquida es de 1840°C solo 10°C por debajo del punto de fusión de la mullita pura⁵.

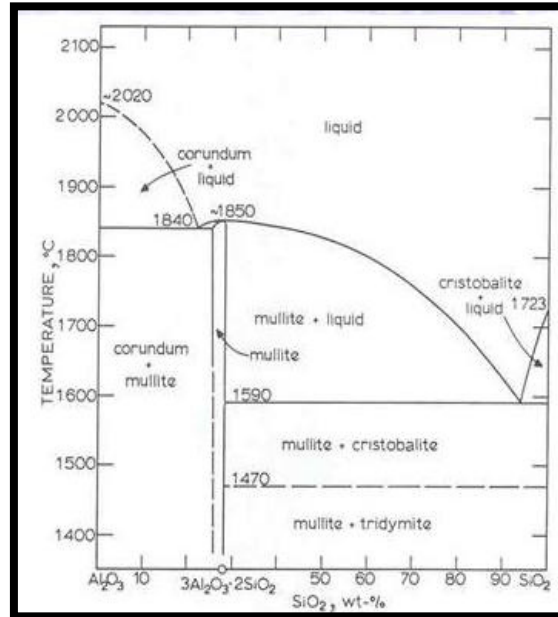


Figura 3. Diagrama de fases del sistema SiO₂-Al₂O₃⁵.

En la figura 4 se muestra el sistema CaO-Al₂O₃, el cual consiste de numerosas reacciones peritéticas y una reacción eutéctica, la importancia de este sistema radica en que, como se puede observar, se presentan diversas reacciones químicas y por tanto la formación de diversas fases en el rango de temperaturas de sinterización del concreto refractario. Se analiza por las fases que se pueden presentar o formar en el concreto refractario aluminoso, debido a que el agente ligante del concreto refractario es un cemento aluminoso con alto contenido de CaO. El concreto que se obtiene es bajo cemento, por tanto el porcentaje de CaO presente es menor a 2.5% en peso. La fase que se formaría principalmente debido a los bajos % de CaO sería Al₂O₃ y CaO.6Al₂O₃ (CA₆).

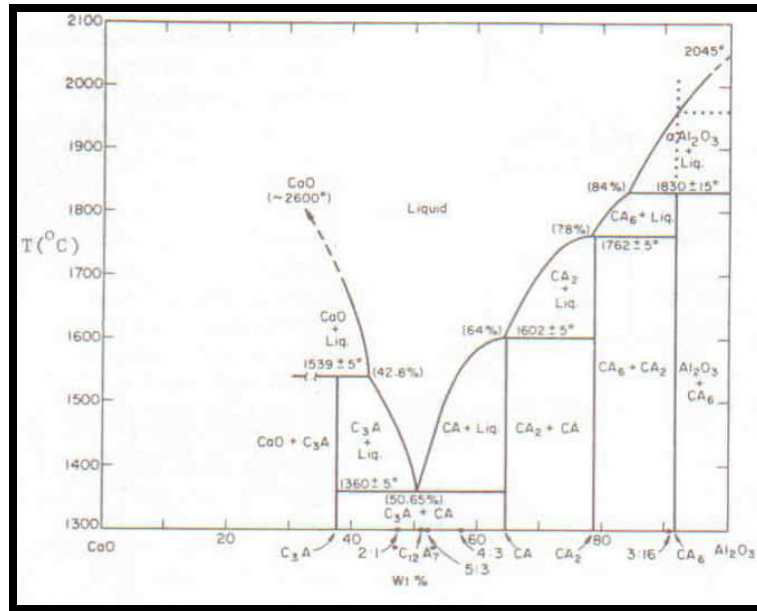


Figura 4. Diagrama de fases del sistema CaO. Al₂O₃.⁵

El refractario se obtiene aglomerando la mullita, convenientemente granulada y clasificada, con pequeñas cantidades de arcilla plástica y alúmina reactiva, o bien, con mezclas de alúmina activadas, sílice volátil y un aglomerante orgánico para lograr la consistencia adecuada del producto antes de cocción. Las impurezas que pueden afectar la refractariedad de estos materiales serán las aportadas por las materias primas en el siguiente orden: K₂O > Na₂O >> CaO > FeO > MgO >> Fe₂O₃ >> TiO₂.

e. Características de los concretos refractarios silicoaluminosos

En el mercado se cotizan muchos tipos de concretos refractarios, los cuales poseen muchísimas características diferentes, pero a continuación se enlistarán algunas principales propiedades de estos concretos: buena resistencia mecánica, resistencia a la abrasión o erosión, sus temperaturas de trabajo cambian dependiendo de sus composiciones, puede ser un concreto para servicio pesado o ligero dependiendo de las necesidades, resistencia al ataque químico, etc. Todas estas propiedades y características de cada uno de los concretos dependen en si de las

composiciones de Al_2O_3 y SiO_2 , así como demás componentes, agentes aditivos, granulometría, etc.

f. Factores que afectan a los concretos⁹

Los materiales refractarios son instalados en la parte interna de la envolvente de los calentadores, con el objetivo de mantener la placa de acero a una temperatura razonable y protegerla contra la corrosión/erosión de los gases de combustión, así como minimizar las pérdidas de calor a través de las paredes en la mayoría de los casos, se consideran estas pérdidas como uno de los factores críticos en el éxito de los programas de ahorro eficiente de la energía, por las altas cantidades de calor que manejan estos equipos.

c. Uso de los concretos refractarios en la Industria

El uso de los concretos refractarios en la Industria es de vital importancia, en los Estados Unidos la industria del hierro y del acero consume aproximadamente 70% de la producción global de refractarios, mientras que la industria del cemento y cal consume cerca del 7%, la industria de los cerámicos y del vidrio una cantidad entre 9 y 10% y la industria petrolera aproximadamente del 4%¹⁰. En 1998 una revisión para determinar y encontrar las necesidades de las industrias manufactureras fue llevada a cabo por Advanced Ceramics Association and Oak Ridge National Laboratory (ORNL) de Estados Unidos, encontrando a la industria del aluminio, industria de sustancias químicas y productos petroquímicos, productos forestales, vidrio, bastidores metálicos y acero, así como también la industria de soporte de tratamientos térmicos y temples. De esta revisión, un alto número de áreas críticas son identificadas, donde las mejores podrían conducir a un sustancial ahorro económico y de energía¹¹. Adicionalmente, la práctica general de la mayor parte de las industrias, deben escoger tipos de combustibles y fuentes basadas principalmente sobre el costo y la disponibilidad. Esto, en muchos casos, conduce a variaciones en la calidad de combustible y la pureza que directamente afectará el

funcionamiento de los materiales refractarios usados en los hornos respectivos. Esto se debe considerar para escoger los materiales del horno y evaluar la eficiencia de energía.

d) Influencia de los aditivos y fibras orgánicas

En el mercado se cotizan diferentes productos refractarios, los cuales contienen diferentes aditivos dependiendo de su aplicación.

Uno de los principales aditivos es la adición de compuestos que modifican las propiedades en el consumo de agua para obtener el concreto deseado y sus propiedades correspondientes como por ejemplo reductores de agua, plastificantes, entre los principales.

Otro de los aditivos agregados es fibra orgánica, cuya adición tiene como objetivo modificar las propiedades en el proceso de secado del concreto, otorgándole al concreto mejores propiedades al ser secado con mayor rapidez. Esta fibra evita en mayor proporción el agrietamiento del producto en el proceso de secado o quemado debido a que permite que la presión de vapor sea menor, esto por la porosidad que se presenta en el concreto refractario al quemarse la fibra. La fibra favorece una mayor velocidad de calentamiento durante el proceso de secado, con lo que el concreto puede ponerse rápidamente en marcha sin dañar la estructura del refractario al no haber sobrepresión de vapor de agua a eliminar.

En los últimos 60 años fibras metálicas, de vidrio, carbón y nylon han sido añadidas a concretos convencionales para minimizar el proceso de secado y evitar la propagación de grietas en estos materiales¹².

Por otro lado, las fibras de polipropileno han sido extensamente usadas en concretos y concretos refractarios desde su desarrollo en los años de los 70s, se ha beneficiado enormemente la resistencia mecánica en verde del concreto, el uso de fibras ha sido reportado como un método alternativo para minimizar los riesgos de explosión y daño estructural durante el secado.

Fibras pequeñas (0.5-6mm de largo X 15-30 μm de diámetro), también usadas como adhesivos son comúnmente aplicados como aditivos anti-explosivos en concretos refractarios. La cantidad aplicada varía de 0.01 a 0.1% en peso¹².

5. Procesos de secado de refractarios

Los concretos refractarios siempre pasan por un proceso de secado, esto se realiza para llevar a cabo la estabilización de los hidratos de calcio y alúmina, lo cual se logra exponiendo el cemento/concreto a la temperatura de secado de 110°C^2 .

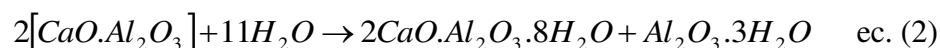
a. Hidratación de los concretos refractarios (Reacciones químicas en los refractarios silicoaluminosos).

La matriz comprende la parte más fina del refractario y contiene los ingredientes reactivos (cemento, alúminas calcinadas, sílice, etc.), los cuales presentan una serie de reacciones para consolidar la composición mineralógica de la matriz². En este sistema se incluyen las reacciones de aluminatos de calcio con el agua agregada a la mezcla para formar hidratos de aluminatos de calcio ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, y $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de aluminio ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) que en ocasiones se encuentran en forma de gel antes de cristalizar, creando condiciones de muy baja porosidad y permeabilidad^{13,14} y es así que los concretos adquieren la susceptibilidad a la explosión por presión de vapor generada durante el calentamiento del concreto.

El tipo de cemento y su proporción en la mezcla seca determina en cierta manera la cantidad de agua que se hace necesario agregar para lograr la consistencia, la fluidez y el tiempo de fraguado de mezcla húmeda apropiada para su uso². Las reacciones más comunes durante la hidratación de los cementos de aluminato de calcio son:



La formación del hidrato CAH_{10} ($CaO.Al_2O_3.10H_2O$) es muy común que ocurra a temperaturas ambientales menores a los $20^\circ C$, aunque siempre se detecta en pequeñas cantidades a temperaturas más altas². La cristalización de este hidrato procede la formación de una fase no cristalina en forma de gel. Las fases de los hidratos presentes a esta temperatura no son termodinámicamente estables ya que se observa la conversión a la fase C_2AH_8 ($2CaO.Al_2O_3.8H_2O$).

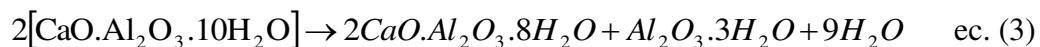


La formación de los hidratos C_2AH_8 y AH_3 ($2CaO.Al_2O_3.8H_2O$ y $Al_2O_3.3H_2O$) es común a temperaturas mayores a $20^\circ C$ y se encuentra altamente cristalizado entre 25 y $30^\circ C$ ². Las fases de los hidratos presentes a esta temperatura no son termodinámicamente estables ya que se observa la conversión a la fase C_3AH_6 ($3CaO.Al_2O_3.6H_2O$).

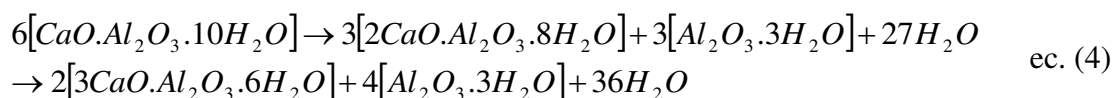
Es práctica común el uso de aditivos químicos¹⁴⁻¹⁸ denominados acelerantes, retardantes, reductores de agua de mezclado, defloculantes y espesadores, los cuales en la mayoría de los casos permiten modificar el comportamiento reológico de acuerdo la aplicación del producto. Adiciones de acelerantes causan la elevación de la temperatura del concreto durante el proceso de curado favoreciendo la rápida cristalización y conversión de los hidratos presentes. Por otro lado, la adición de retardantes, retrasa la reacción de hidratación y de cristalización de los hidratos permitiendo el uso de la mezcla húmeda en periodos de tiempo más largos. La combinación de aditivos y el diseño granulométrico óptimos para cada tipo de mezcla ha permitido la reducción no solamente de la cantidad de cemento en la mezcla seca sino también la cantidad de agua requerida para la preparación de concreto húmedo.

b. Curado y Secado de Concretos Refractarios (Reacciones químicas en los refractarios silicoaluminosos).

Es en la matriz donde se crea la mayor cantidad de porosidad una vez que ocurre la deshidratación como consecuencia de la descomposición de los hidratos de aluminatos de calcio y la liberación de agua química². La liberación de agua ocurre como producto de la conversión de hidratos altos ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) a hidratos bajos ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). La velocidad de conversión es función de la cantidad de agua adicionada al cemento/concreto, del pH del agua, del tamaño de las partículas del cemento, del área superficial de la matriz, de la composición química y mineralógica del cemento, de la reacción $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, de la temperatura del medio ambiente y de la mezcla seca, además de la velocidad de calentamiento durante el secado.



Esta reacción ocurre en concretos almacenados a temperaturas ambientales, menores a los 30°C. El agua liberada reacciona con el remanente de cemento seco aumentando el grado de hidratación. La cantidad de fase gel disminuye notablemente.

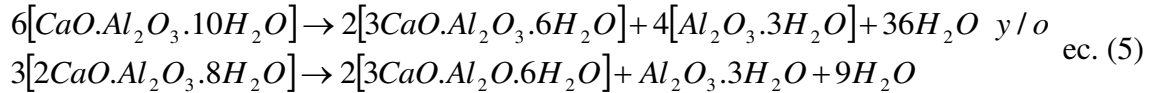


Esta reacción ocurre en concretos almacenados a temperaturas ambientales mayores a los 30°C.

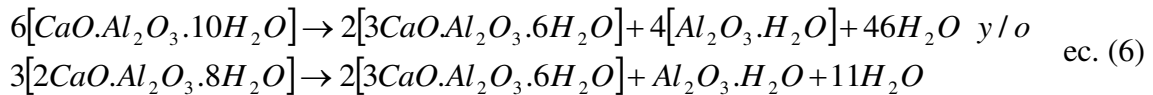
Nuevamente el agua liberada reacciona con el cemento no hidratado.

La estabilización de los hidratos de calcio y alúmina se logra exponiendo el cemento/concreto a la temperatura de secado de 110°C². Durante el proceso de secado ocurre la

eliminación del agua mecánica y del agua producto de la conversión. En estas condiciones el concreto se puede almacenar por tiempo indefinido sin que sufra deterioro alguno. Las reacciones durante el secado son:



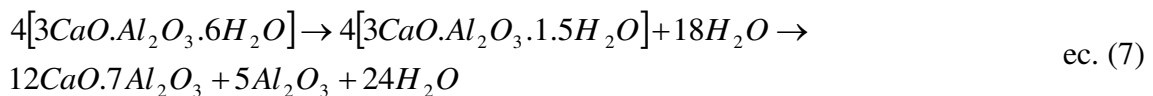
En ciertas condiciones cuando el concreto está sometido a presiones altas de vapor y a temperaturas entre 150-350°C simulando condiciones de autoclave, las reacciones que ocurren son las siguientes:

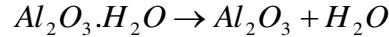
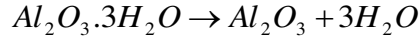


La formación de C₃AH₆ (3CaO.Al₂O₃.6H₂O) y bohemita AH (Al₂O₃.H₂O) es favorable para el desarrollo de la resistencia mecánica del concreto, en ocasiones hasta tres veces la del concreto procesado en condiciones normales de temperatura y presión. El efecto autoclave se presenta en recubrimientos de refractarios monolíticos de más de 25cm de espesor al calentarse rápidamente y con permeabilidad tan baja que permite la salida segura del vapor de agua.

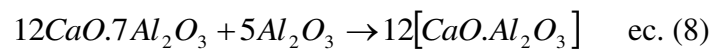
c. Quemado de Concretos Refractarios (Reacciones químicas en los refractarios silicoaluminosos).

Las reacciones que ocurren durante el proceso de quemado que llevan a la eliminación completa del agua e hidratos son las siguientes:

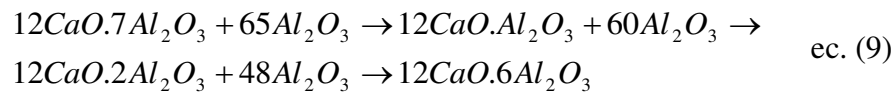




Los hidratos C_3AH_6 ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$) y AH_3 ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) se descomponen completamente a $350^\circ C$, mientras que la bohemita AH ($Al_2O_3 \cdot H_2O$) se descompone a temperaturas cercanas a los $700^\circ C^2$. Las fases $C_{12}A_7$ y Al_2O_3 son altamente reactivas y reaccionan para formar monoaluminato de calcio (CA) y de acuerdo a la siguiente reacción:



En matrices ricas en alúmina ocurre la reacción de ésta con el monoaluminato de calcio (CA) para formar el dialuminato de calcio (CA_2) a temperaturas mayores a los $1000^\circ C$, y el hexa-aluminato de calcio a temperaturas mayores a los $1400^\circ C^2$.



Como puede entenderse la tecnología del manejo correcto de los concretos refractarios tiene mucho que ver con el entendimiento de las diferentes etapas de pérdida de agua resultado de las conversiones de fases hidratadas de aluminato de calcio y de sus cambios volumétricos. La formación de ($12CaO \cdot 7Al_2O_3$) ocasiona que la resistencia mecánica del concreto disminuya a temperaturas de quemado superiores a $800^\circ C$. La resistencia mecánica alcanza su mínimo a temperaturas cercanas a $1200^\circ C$, ocasionado por la formación excesiva de dialuminato de calcio².

La adición de fibras orgánicas¹⁹⁻²² a los concretos de alta tecnología ha sido necesaria para permitir la salida del vapor de agua a una velocidad mayor y evitar la explosión y destrucción del concreto. La naturaleza de las fibras es de carácter orgánico y presentan

temperaturas de combustión entre 160°C y 260°C. Después de la combustión de las fibras se pueden observar la presencia de microcanales que bien se pueden estar conectados a lo largo del cuerpo del concreto. Las características y propiedades que se debe de comprender en los concretos refractarios son el diseño granulométrico^{23,24}, el sistema de mezclado^{16,25}, el tiempo de fraguado¹⁴, el desarrollo de resistencia mecánica después de fraguado, la permeabilidad^{14,18,19,23,26}, el desarrollo de propiedades físicas y mecánicas, comportamiento termomecánico^{16,17,27,28} y resistencia a la corrosión. Lo anterior está altamente relacionado con los cambios microestructurales de la matriz del concreto, resultado de las diferentes reacciones químicas.

El comportamiento reológico es regulado en función del diseño global del concreto, la cantidad de la fracción fina, el tamaño máximo de partículas, representado en el modelo de distribución de tamaño de partículas. En este sentido ha sido posible el desarrollo de concretos refractarios que pueden ser instalados por medio de colado normal, vibrados, apisonados, proyectados, bombeados y esparidos y que pueden experimentar fraguado rápido, o fraguado lento de acuerdo a los requerimientos de la aplicación final.

La resistencia mecánica de un concreto depende en gran parte de la calidad de liga hidráulica que se forma durante el proceso de curado, pero es altamente dependiente de la porosidad de la matriz (20 a 60%), es de suponerse que los concretos con alto contenido de cemento requieren altas cantidades de agua, que a la vez generan porosidad creada por el agua mecánica y por la conversión de fases de la matriz es factor determinante para el desarrollo de la resistencia a la abrasión. Por otro lado los concretos refractarios sufren cambios dimensionales, principalmente de contracción, durante la etapa de deshidratación y conversión de fases².

CAPÍTULO III

REVISIÓN DE LITERATURA

1. Antecedentes

En el 2005 Ramal (Salomão) y colaboradores²⁹ estudiaron el efecto de la cantidad de agua sobre el comportamiento mecánico en concretos refractarios, donde la fluidez de estos concretos refractarios puede ser modificada añadiendo cantidades de agua en su formulación. Sin embargo, esto puede impactar en la resistencia mecánica y la permeabilidad, aumentar el espacio entre partículas y porosidad, encontrando que el incremento en el contenido de agua en concretos refractarios es muy perjudicial. Así como también aumenta la probabilidad para que se lleve un agrietamiento en el concreto, debido a que las propiedades mecánicas son disminuidas y se muestra un gradiente térmico más alto entre la superficie de la muestra y el horno. Además la permeabilidad era función del contenido de agua y de la distancia entre las partículas de la matriz, así como la resistencia mecánica se ve afectada directamente con el aumento de la cantidad de agua.

M. R. Ismael y colaboradores³⁰ estudiaron las propiedades termo mecánicas de concretos refractarios ligados por silica coloidal. Se sabe que los cementos de aluminatos de calcio (CAC) son los ligantes hidráulicos más utilizados en concretos refractarios, sin embargo, la presencia de CaO en su composición puede limitar su uso a elevadas temperaturas en los sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$. Es por ello que se están buscando alternativas importantes en el uso del CAC, entre las cuales destaca el uso de silica coloidal, la cual proporciona de entre otras ventajas, mayor velocidad de secado y reactividad en el sistema. Con los resultados obtenidos encontraron que a una baja temperatura 250-750°C con composiciones conteniendo Silica

coloidal, se forman complejos con el agua, y presentan valores superiores de resistencia mecánica comparando con los que solo contenían CAC. Estos sistemas presentan un importante progreso en desarrollo de resistencia mecánica con la temperatura (750-1500°C), que puede estar asociado con la formación de mullita. Así como también encontraron que aproximadamente a 1300°C se lleva a cabo la formación de una fase meta estable $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, la cual tiene influencia sobre las propiedades. Se concluye que es de vital importancia disminuir el porcentaje de CAC en los concretos refractarios para así poder aumentar su resistencia térmica, y si es posible obtener un concreto con buenas propiedades térmicas y que el ligante sea en este caso la sílice coloidal.

C. Pastor y colaboradores³¹ llevaron a cabo un estudio sobre el comportamiento de nuevos materiales con propiedades cementantes mediante la activación alcalina, dado que el Cemento de aluminato de calcio (CAC) es uno de los agentes ligantes utilizados universalmente, pero se contempla la posibilidad de utilizar pequeños porcentajes. Por otro lado el cemento portland presenta actualmente diversos problemas, como son el alto grado de contaminantes que se emite a la atmósfera en su fabricación y otras limitaciones tecnológicas, relacionadas con la durabilidad de los hormigones. De ahí la importancia del desarrollo de nuevos materiales cementantes que permitan reemplazar a los ya existentes, sin perder en prestaciones pero mejorando el impacto ambiental. El CAC es un material en principio muy adecuado para elaborar hormigones de rápido endurecimiento ya que su desarrollo de resistencias es muy rápido. Por tal motivo en este trabajo se sometió al CAC a hidrataciones alcalinas para observar las propiedades y características que presenta el cemento de aluminato de calcio activado. Se concluyó que al hidratar alcalinamente el CAC, en medios fuertemente concentrados, se modifica la naturaleza de los productos de reacción formados y consecuentemente el comportamiento mecánico en lo que respecta a la hidratación normal con agua. Además, que la presencia de elevados contenidos de álcalis retrasa los procesos de rápido endurecimiento de CAC con agua.

J. M. Rivas Mercury y colaboradores³² llevaron a cabo un estudio sobre la hidratación de los cementos de aluminatos de calcio, llegando a la conclusión de que los aluminatos de calcio CA, CA₂ y C₁₂A₇ (CaO.Al₂O₃, CaO. 2Al₂O₃, y 12CaO.17Al₂O₃) presentes en los cementos refractarios de elevado contenido en alúmina son responsables del comportamiento durante la hidratación y deshidratación de estos materiales. La hidratación es un proceso exotérmico y al mismo tiempo altamente dependiente de condiciones experimentales como: agitación, temperatura, relación agua/sólidos (a/s), presencia de álcalis, tiempo, reactividad del cemento (tamaño de partículas), humedad relativa del ambiente. Además, los productos de hidratación y sus fases son responsables de la formación del enlace hidráulico y de las propiedades mecánicas en verde, de los concretos refractarios. No obstante, los hidratos formados inicialmente de morfología hexagonal (metaestables), en función del tiempo y de la temperatura, sufren transformaciones de fases (proceso de conversión) que van acompañadas de la formación de hidratos cúbicos estables de mayor densidad lo que provoca cambios dimensionales, aumento de la porosidad y pérdida de resistencia mecánica en verde del hormigón refractario.

En 1995 Thomas A. Bier³³ y colaboradores presentaron su trabajo, en el cual estudiaron algunos aditivos y sus interacciones con cemento de aluminato de calcio de alto rango. Los aditivos que se estudiaron fueron acelerantes, retardantes y plastificantes (agentes reductores de agua). El carbonato de litio es el acelerante más común y el más efectivo, el hidróxido de litio actúa de una forma más violenta y es muy difícil de dosificar, es muy apropiado para el invierno. El agente retardante que se usó es el citrato tri-sódico. La combinación de retardantes y acelerantes es posible y recomendada, debido a que los dos efectos no necesariamente se cancelan, intervienen de forma separada en diferentes pasos de la hidratación. El Li₂CO₃ acelera en este caso el endurecimiento, pero corta en mucho el tiempo de fraguado y el uso adicional de citrato tri-sódico ajusta el tiempo de fraguado sin interferir fuertemente en el endurecimiento. Diferentes efectos fueron observados para el TTP (tripolifosfato de sodio): su comportamiento se encuentra entre el citrato tri-sódico y los plastificantes orgánicos, y puede ser más fácilmente dosificado que el citrato tri-sódico y produce buenas propiedades de flujo, que se alcanzan con una cantidad razonable (alrededor del 0.3 a 0.5%). Pero una sobredosis de CT (citrato tri-sódico) como TTP conduce a una degradación de las propiedades de flujo que se ha demostrado

para el caso de TTP en Secar 71. La trabajabilidad y fluidez, especialmente importante en la aplicación de SFC (Self Flow Concrete), es mejor controlado a usando a la par CT y un plastificante o super plastificante del tipo TPP.

Salomao³⁴ y colaboradores estudiaron el efecto de la adición de diferentes contenidos de CAC en la hidratación del MgO, encontrando que los efectos nocivos en la hidratación del MgO pueden reducirse con un control adecuado del contenido de CAC en las formulaciones. El cemento de aluminato de calcio (CAC) y el óxido de magnesio (MgO) son dos importantes componentes en los concretos refractarios. El CAC es el ligante hidráulico más utilizado en las formulaciones de las materias primas debido a la facilidad del procesamiento, menor sensibilidad a condiciones especiales de curado y secado (comparado con otros ligantes, como las alúminas hidratadas) y por sus buenas propiedades a altas temperaturas. En los refractarios base MgO presentan buen desempeño debido a su elevada refractariedad (punto de fusión del orden de 2800°C) y resistencia a la corrosión. Aunque ambos materiales presentan una fuerte tendencia a reaccionar con el agua, y estas reacciones de hidratación generan efectos opuestos. La hidratación del CAC asegura la consolidación del concreto después de algunas horas y es responsable del aumento de la resistencia mecánica inicial y de sinterizado, la hidratación del MgO causa daños mecánicos como grietas y la desintegración total del concreto durante su procesamiento. Este efecto es atribuido a la formación del hidróxido de magnesio (Mg(OH)₂) o brucita) cuya formación va acompañada por una expansión volumétrica de hasta 3 veces en relación al volumen inicial, debido a su menor densidad ($\rho_{\text{Mg(OH)}_2}=2.4\text{g/cm}^3$ y $\rho_{\text{MgO}}=3.5\text{g/cm}^3$). Es por ello el gran interés tecnológico que involucra estas materiales, ya que sus posibles interacciones entre estas reacciones no se han explorado a fondo.

Allahevrđi³⁵ y colaboradores llevaron a cabo el estudio “Aditivos y la resistencia a la corrosión de refractarios de aluminosilicatos con Al-5Mg fundido” Los refractarios de aluminosilicatos han sido extensamente empleados en la industria del aluminio; una de sus más comunes aplicaciones es para recubrimientos de hornos para la obtención y fusión de aleaciones de aluminio. Aditivos como BaSO₄, CaF₂ y AlF₃ han sido usados en refractarios aluminosos para reducir las reacciones dañinas (corrosión) que ocurren entre el fundido de las aleaciones de

aluminio y estos refractarios. En este trabajo se estudió el efecto de estos aditivos y el Na_2O sobre el comportamiento de un cerámico de aluminosilicato simple con fundido de Al-5Mg. Debido a que estos materiales refractarios suelen contener varios óxidos, además de alúmina y sílice, el análisis a la corrosión puede ser complicado o no concluyente aun. Por tanto, solo aluminosilicato con mullita en su composición fueron seleccionados para el estudio, del cual se concluye que la composición básica exhibe buena resistencia a la corrosión para el fundido de Al-5Mg. La incorporación de los aditivos a la composición incrementa la corrosión ligeramente, esto puede ocurrir debido a un alto contenido de sílice en fase vítrea, la cual es vulnerable al ataque de aluminio. La adición de Na_2O a la composición básica tiene un ligero efecto negativo sobre la resistencia a la corrosión de las muestras sinterizadas a 1300°C , el óxido de sodio no impone un impacto dañino, ya que se asocia principalmente con una fase cristalina (anortita-sodain). La incorporación de bario induce efectos benéficos en las muestras sinterizadas a 1300 y 1450°C , se especula que es debido a la asociación de bario con la fase vítrea lo cual provoca que esta fase sea resistente al ataque del aluminio.

Rossikhina³⁶ y colaboradores estudiaron la aplicación de la espectroscopia de Infrarrojo para estudiar la formación estructural en concretos bajo cemento. La optimización de la composición y las áreas de aplicación de concretos refractarios sin calcinar dictan la necesidad de estudiar los procesos de formación de la estructura que ocurren en estos concretos a medida que aumenta la temperatura a nivel operativo. Los concretos refractarios adquieren sus propiedades finales, cuando el horno se calienta a la temperatura de trabajo, su resistencia la va adquiriendo durante su uso a altas temperaturas. Los sistemas de unión del LCRC (Low Cement Refractory Concrete) se caracterizan por una composición compleja: cemento de alta alúmina, polvo altamente disperso de componentes refractarios (alúmina reactiva, espinel y otros), microsíllica y diversos aditivos complejos con control de propiedades del proceso de mezclado del concreto. Los cementos base aluminatos de calcio- $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ (CA), $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA_2), $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_{12}A_7)- son usados en los materiales investigados en el presente trabajo. Como la estructura de un ligante a base de cemento de aluminato de calcio se compone de las etapas básicas siguientes:

| Etapa | Mineral formado: |
|---|--|
| Inicio o hidratación a temperatura ambiente | Al(OH) ₃ (gel) CaO.Al ₂ O ₃ .10H ₂ O (CAH ₁₀) |
| Eliminación de agua libre o superficial a 110°C | Al(OH) ₃ (gel) 3CaO.Al ₂ O ₃ .10H ₂ O |
| Eliminación de agua de cristalización a 400-600°C | CaO.Al ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ (A) |
| Sinterizado a temperaturas °C: 600-1000, 1000-1300 1400°C | CaO.Al ₂ O ₃ CaO.2Al ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ CaO.Al ₂ O ₃ CaO.2Al ₂ O ₃ CaO.6Al ₂ O ₃ (CA ₆) |

En la etapa inicial de solidificación del componente ligante se somete a la hidratación, como resultado de la interacción con agua, lo que resulta de un número de fases de hidratos. El agua está presente en concretos refractarios como agua libre en poros grandes, en poros capilares (agua físicamente ligada), así como en la estructura de hidratos de compuestos intermedios (agua químicamente ligada). Durante el proceso de secado el agua se evapora y se elimina de los poros a lo largo de los capilares. Cuando la temperatura se eleva abruptamente, la aparición de vapor en los finos capilares pueden resultar en el desarrollo de esfuerzos sustanciales y la posterior formación de grietas-fisuras y grietas de las superficie que pasa a través de todo el espesor del material-así como en los defectos de apariencia, tales como expansión de superficies abiertas y estratificación a lo largo de su dimensión de espesor. Se concluyó que los aluminosilicatos sufren varias reacciones y van formando varias estructuras con las moléculas de agua, las cuales con la temperatura van modificando y esto puede ser analizado por espectroscopia de infrarrojo.

Salomao³⁷ y colaboradores estudiaron el ácido cítrico como un aditivo anti hidratación para concretos refractarios conteniendo magnesia. En el procesamiento de concretos refractarios, el proceso de hidratación de la magnesia es un punto muy importante, la expansión volumétrica que sigue a este proceso, formación de grietas o incluso explosión durante los primeros calentamientos a altas temperaturas. El ácido cítrico (AC) y otros agentes quelantes pueden reducir significativamente el grado de hidratación del MgO en suspensiones acuosas mediante la formación de una capa protectora insoluble de citrato magnesio. Ellos demostraron que la efectividad del AC depende fuertemente de la cantidad añadida y por la interacción con otras materias primas en la composición de la matriz, y particularmente del cemento de aluminato de calcio. Además la cantidad de AC también afecta a la hidratación del cemento de aluminato de calcio que se utiliza como ligante, esto provoca que reduzca el nivel final de la resistencia mecánica en concretos, sin embargo esta disminución es mucho menos importante que la causada por la hidratación de la magnesia en la composición AC libre.

2. Justificación

El desarrollo tecnológico de diversas industrias se ve sustentado en la obtención de materiales refractarios con propiedades adecuadas para las condiciones de servicio y con ello la necesidad de mejorar sus propiedades y que el costo de producción de los refractarios se vea disminuido. En la búsqueda de concretos de mayor estabilidad termomecánica se ha visto la necesidad de una mejora tecnológica en los concretos refractarios, y como consecuencia de ello se han desarrollado los concretos bajo, ultrabajo y cero cemento. La línea de concretos refractarios de bajo cemento ha tenido un gran éxito tecnológico y comercial, desplazando en muchas áreas a los tradicionales/convencionales en base a la calidad y a menor costo. Por ello, en este trabajo se pretende desarrollar un concreto refractario bajo cemento con alta resistencia térmica, a partir de materias primas.

3. Hipótesis

Las adecuadas adiciones de ácido cítrico y CAC en las formulaciones refractarias proporcionarán un concreto refractario bajo cemento con alta resistencia térmica, alta resistencia mecánica y elevadas propiedades físicas (baja porosidad y alta densidad) que generen una alta resistencia a la penetración de escoria de horno de arco eléctrico.

4. Objetivo General

Obtener un concreto refractario bajo cemento con alta resistencia térmica, así como determinar las mejores distribuciones granulométricas, cantidad de aditivos, y porcentaje de cemento aluminoso, para que posea buenas propiedades mecánicas, térmicas y buen comportamiento químico.

5. Objetivos específicos

- a. Caracterizar materias primas mediante DRX, análisis químico y STA (Análisis Térmico Simultáneo).
- b. Aplicar un diseño granulométrico preliminar y elegir el mejor de acuerdo a su respuesta en resistencia mecánica, porosidad aparente y densidad.
- c. Obtener probetas con dos % de ácido cítrico (AC) y estudiar su influencia en resistencia mecánica, porosidad aparente y densidad.
- d. Elegir el diseño con el mejor % de ácido cítrico según la respuesta en resistencia mecánica, porosidad aparente y densidad.
- e. Obtener probetas con el % de AC elegido y estudiar 3% de Cemento aluminoso de calcio y estudiar su influencia en su resistencia mecánica, porosidad aparente y densidad.
- f. Obtener las probetas con el diseño granulométrico elegido, el % AC y % de cemento de aluminoso de calcio y estudiar sus propiedades mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Difracción de Rayos X (DRX), resistencia mecánica a la compresión en frío (CCS), %porosidad aparente, densidad.
- g. Realizar pruebas estáticas de penetración y ataque químico con escoria de horno de arco eléctrico.

Con los resultados de este proyecto se pretende obtener un concreto refractario silicoaluminoso con alta resistencia térmica y buenas propiedades al ataque químico, lo cual se consigue con una baja porosidad aparente y una buena densificación del material lo que evitará ser penetrado por fundidos de escoria de horno de arco eléctrico. Por tanto, se debe obtener una buena formulación para que el concreto refractario que se obtenga cumpla con los requisitos que el desarrollo tecnológico industrial está exigiendo para sus procesos de altas temperaturas.

CAPÍTULO IV

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

1. Equipos y materiales

a) Materias primas

- Bauxita 3x6
- Alúmina 6x14
- Bauxita 1x2.5
- Alúmina 14x28
- Alúmina 28x48
- Mullita 100
- Bauxita 100
- Mullita 325
- Cemento Aluminoso Secar 71
- Ácido cítrico
- TTP
- Fibra de alcohol de polivinilo
- Agua

b) Equipo

- Balanza analítica
- Vernier digital Mitutoyo
- Equipo de análisis granulométrico, con la cascada de mallas.
- Mezcladora de laboratorio: Hamilton Beach

Horno eléctrico Modelo Lindberg/Blue

- Equipo para determinar la porosidad por el método del agua hirviente.
- Máquina para análisis de compresión. CONTROLS. Model: Q0701/A. Power Suplí 50W, 110/230V, 50/60 Hz.
- Microscopio óptico
Marca: Nikon Japan 460745
Line: 100/120V 50-60 Hz
Lámpara: 12 V 50 watts
Programa: Clemex Vision Profesional Edition
- Microscopio electrónico de Barrido. NovaNanoSEM200
- Horno de resistencias para realizar el ataque químico
Marca Lindberg/Blue M Model Number: CCS 9256PCOMC-1
Volts: 208 -240 Amps: 30 Hz: 50/60 Temp. Máx: 1700°C
- Taladro mecánico y broca
Marca: Wilton
15” Drill Press
5/8” Check 12 speed
Speed range: 250-3100 RPM
- Equipo de Análisis Térmico Simultaneo STA 6000

c) Materiales

- Vaso de precipitados de 600mL
- Espátula acanalada
- Vidrio reloj
- Moldes de acrílico para obtención de las probetas
- Agitadores

2. Caracterización de las materias primas

d. Análisis Químico

Análisis químico, conjunto de técnicas y procedimientos empleados para identificar y cuantificar la composición química de un sustancia. En un análisis cualitativo se pretende identificar las sustancias presentes en una muestra. En el análisis cuantitativo lo que se busca es determinar la cantidad o concentración en que se encuentra una sustancia específica en una muestra.

Un análisis efectivo de una muestra suele basarse en una reacción química del componente, que produce una cualidad fácilmente identificable, como color, calor o insolubilidad. Los análisis gravimétricos basados en la medición de la masa de precipitados del componente, y los análisis volumétricos, que dependen de la medición de volúmenes de disoluciones que reaccionan con el componente, se conocen como “métodos por vía húmeda”, y resultan más laboriosos y menos versátiles que los métodos más modernos. Los métodos instrumentales de análisis basados en instrumentos electrónicos cobraron gran importancia en la década de 1950, y hoy la mayoría de las técnicas analíticas se apoyan en estos equipos.

Frecuentemente la tarea de los químicos consiste en analizar materiales tan diversos, tomando como primer paso la preparación de muestra para el análisis. Para determinar la identidad y/o cantidad de un elemento de estos materiales, se procede en primer lugar a la toma de la muestra, lo que implica la selección de cantidad y grado de uniformidad de material requeridos para el análisis (además de homogénea, la muestra debe ser representativa). A continuación se separan de la muestra los componentes deseados o aquéllos que puedan interferir en el estudio. El método de separación idóneo dependerá de la naturaleza del componente a analizar y de la muestra en sí. La separación se basa en la posibilidad de utilizar las diferencias existentes en las propiedades físicas y químicas de los componentes.

Un proceso adicional es la separación de componentes. El objeto de la separación es obtener el componente deseado en forma pura, o parcialmente pura, para su determinación analítica, o eliminar otros componentes cuya presencia obstaculizaría la medición, o ambas cosas a la vez. En general, la separación es innecesaria cuando el método de análisis resulta específico o selectivo y responde al componente deseado, ignorando los demás.

Otro proceso previo para el análisis cualitativo y cuantitativo es la calibración. La respuesta del método analítico y la sensibilidad del equipo mecánico y electrónico empleado respecto al componente deseado deben calibrarse usando un componente puro o una muestra que contenga una cantidad conocida de ese componente³⁸.

La técnica mediante la cual se determina la composición química de las materias primas fue mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX).

e. Análisis térmico simultáneo (STA)

El analizador térmico simultáneo que se utiliza en el análisis de las materias primas, tiene la particularidad que se puede obtener análisis termogravimétrico, así como análisis térmico diferencial. Donde podemos analizar en una sola imagen del termograma los cambios en peso y a que se deben estos cambios debido a su diferencial térmico.

La termogravimetría (TG) se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a un programa de temperatura en una atmósfera controlada y a una velocidad de calentamiento constante. La variación de masa puede ser una pérdida de masa o ganancia de masa. Las variaciones de temperatura no siempre implican un cambio en la masa de la muestra, existen sin embargo, cambios térmicos que sí se acompañan de un cambio de masa, como la descomposición, la sublimación, la reducción, la desorción, la absorción y la vaporización. Estos cambios pueden ser medidos con el análisis térmico diferencial.

Se aplica para estudios de descomposición y estabilidad térmica, estudios composicionales, determinación de purezas, determinación de contenido de humedad, materia volátil, cenizas y carbono fijo, estudios cinéticos, etc.

Las materias primas que se utilizaran en la obtención del concreto refractario a estudiar en este proyecto se analizaron mediante esta técnica. Las muestras para dicho análisis se secan y se pulverizan, se lleva al equipo analizador depositando una pequeña cantidad de muestra en el portamuestras, enseguida se dan los siguientes parámetros para el análisis: velocidad de calentamiento de 10°C/min de temperatura ambiente hasta 980°C en una atmósfera de nitrógeno con un flujo de N₂ de 20mL/min.

c. Difracción de Rayos X en polvos

La difracción de rayos X en polvos es una técnica consistente en hacer pasar un haz de rayos X a través de los cristales la sustancia sujeta a estudio. El haz incide en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la ley de Bragg.

Es una de las técnicas que goza de mayor prestigio entre la comunidad científica para dilucidar entre estructuras cristalinas, debido a su precisión y a la experiencia acumulado durante décadas, elementos que la hacen muy fiable.

Existen tres métodos para producir difracción de rayos X. Método de Laue, Método de rotación de cristal y Método de Polvos.

En el presente trabajo se utiliza lo que es la difracción de rayos X, por el Método de polvos, en el cual el cristal a analizar es reducido a polvo de tal manera que forme un conjunto de pequeños cristales. Si se tuviese un cristal y en él se hiciera incidir un haz monocromático, el

haz se difractaría en un ángulo en particular. Al hacer girar este cristal de 0° a 360° , el haz formará un cono cuyo eje coincide con el del haz incidente.

El interés de este método en tomar varios cristales, es formar este cono con las distintas orientaciones posibles de los diversos cristales.

La aplicación fundamental de la difracción de rayos X es la identificación cualitativa de la composición de las fases cristalinas de una muestra, así como análisis cuantitativo de las mismas. La difracción está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de anchura comparable a la longitud de onda de la radiación. Resulta de utilidad en análisis de fases en cementos, suelos, aceros, y en general en compuestos orgánicos e inorgánicos.

3. Obtención de probetas

a. Especificaciones del tamaño de las probetas

En este proyecto el tamaño de las probetas a estudiar será de acuerdo a la norma ASTM C109 (Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars cube specimens) donde expone que las medidas de los especímenes cúbicos debe ser de 50mm.

b. Diseño de experimentos para determinar el % de agua que se utilizara para la obtención de los concretos refractarios

Para determinar el porcentaje de agua que se agregaría en la obtención de las probetas se llevó a cabo un diseño de experimentos preliminar, el cual se presenta en la tabla 11, donde se muestra el diseño experimental que está basado en el análisis granulométrico de un concreto refractario comercial. El concreto refractario que se pretende obtener es un concreto denso bajo

cemento, se sabe que los porcentajes de agua para la obtención de este tipo de concretos, son entre 8 a 12%. Motivo por lo cual, los porcentajes que se estudiaron fueron de 8, 9 y 10%, debido a que se desea obtener un concreto denso, propiedad que va directamente con el porcentaje de agua, esto sucede porque al eliminarse el agua presente deja poros en el material.

Tabla 11. Diseño preliminar de la formulación refractaria para determinar el % de agua adecuada para la obtención de los concretos refractarios.

| Material | Experimento 1 (gramos) |
|--------------------------|---------------------------|
| Bauxita 3x6 | 300 |
| Alúmina tubular 6x14 | 100 |
| Bauxita 1x2.5 | 200 |
| Alúmina tubular 14x28 | 100 |
| Alúmina tubular 28x48 | 100 |
| Mullita 100 | 50 |
| Bauxita 100 | 100 |
| Mullita 325 | 50 |
| Cemento Secar 71 | 80 |
| Ácido cítrico | 5 |
| Tripolifosfato | 5 |
| Fibra orgánica | 0.5 |

c. Diseño de experimentos

Ya realizado el experimento preliminar para determinar el % de agua requerida para la obtención de las probetas del concreto refractario. Se procedió a modificar el diseño de experimentos debido a que las probetas no fraguaban en 24 horas, esto se observa en la tabla 12. Es por ello que se modificó la cantidad de CAC y ácido cítrico, así como también la distribución granulométrica para bajar un poco los gruesos y añadir más medios, debido a que en la prueba de la bola en mano (ball-in-hand) la textura superficial era granosa debido a que la cantidad de gruesos era muy alta.

Tabla 12. Diseño de experimentos en gramos para la obtención de los concretos refractarios con diferentes porcentajes de ácido cítrico.

| <i>material</i> | <i>Experimento 2</i> (gramos) | <i>Experimento 3</i> (gramos) |
|-----------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Bauxita 3x6 | 200 | 200 |
| Alumina 6x14 | 100 | 100 |
| Bauxita 1x2.5 | 200 | 100 |
| Alumina 14x28 | 150 | 150 |
| Alumina 28x48 | 150 | 150 |
| Mullita 100 | 50 | 100 |
| Bauxita 100 | 100 | 100 |
| Mullita 325 | 50 | 100 |
| CAC | 100 | 100 |
| Acido cítrico | 2 | 2 |
| TTP | 5 | 5 |
| FO | 0.5 | 0.5 |

Posteriormente se modificó el diseño de experimentos, ya se obtenía un concreto refractario de rápido fraguado y con buen aspecto físico, esto se muestra en la tabla 13, para analizar propiedades tales como densidad, porosidad aparente, resistencia mecánica a la compresión. Después de la respuesta en estas propiedades se reprodujo el experimento para sus posteriores análisis.

Tabla 13. Diseño de experimentos en gramos para obtener los concretos refractarios a estudiar en el proyecto.

| <i>Material</i> | <i>Exp.1</i> | <i>Exp.2</i> | <i>Exp.3</i> | <i>Exp.4</i> | <i>Exp.5</i> | <i>Exp.6</i> | <i>Exp.7</i> | <i>Exp.8</i> | <i>Exp.9</i> |
|-----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Bauxita 3x6 | 300 | 200 | 200 | 200 | 150 | 300 | 200 | 250 | 250 |
| Alúmina 6x14 | 100 | 100 | 100 | 100 | 200 | 200 | 200 | 150 | 100 |
| Bauxita 1x2.5 | 200 | 200 | 100 | 200 | 150 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Alumina 14x28 | 100 | 150 | 150 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 125 |
| Alumina 28X48 | 100 | 150 | 150 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 125 |
| Mullita 100 | 50 | 50 | 100 | 100 | 100 | 50 | 100 | 100 | 100 |
| Bauxita 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Mullita 325 | 50 | 50 | 100 | 100 | 100 | 50 | 100 | 100 | 100 |
| CAC | 80 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| AC | 5 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| TTP | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| FO | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |

En la tabla 14 Se muestra el diseño de experimentos para la obtención del concreto refractario con diferentes % de ácido cítrico. Esto con la finalidad de estudiar el efecto del ácido cítrico en el concreto refractario.

Tabla 14. Diseño de experimentos para la obtención del concreto refractario con diferentes % de ácido cítrico.

| <i>material</i> | <i>Exp. Ácido cítrico al 0.2% (gramos)</i> | <i>Exp. Ácido cítrico al 0.3% (gramos)</i> |
|-----------------|--|--|
| Bauxita 3x6 | 200 | 200 |
| Alumina 6x14 | 100 | 100 |
| Bauxita 1x2.5 | 100 | 100 |
| Alumina 14x28 | 150 | 150 |
| Alumina 28x48 | 150 | 150 |
| Mullita 100 | 100 | 100 |
| Bauxita 100 | 100 | 100 |
| Mullita 325 | 100 | 100 |
| CAC | 100 | 100 |
| Acido cítrico | 2 | 3 |
| TTP | 5 | 5 |
| FO | 0.5 | 0.5 |

En la tabla 15 se muestra el diseño de experimentos para la obtención del concreto refractario con diferentes % de CAC, debido a que uno de los puntos relevantes en este proyecto de investigación es obtener un concreto refractario bajo cemento, por ello se tomaron porcentajes que están por debajo del 2.5% de CaO para que son considerados bajo cemento.

Tabla 15. Diseño de experimentos para la obtención del concreto refractario con diferentes % de CAC.

| <i>material</i> | <i>Exp. Con CAC al 1.5%</i> | <i>Exp. Con CAC al 2.0%</i> | <i>Exp. Con CAC al 2.5%</i> |
|-----------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Bauxita 3x6 | 200 | 200 | 200 |
| Alumina 6x14 | 100 | 100 | 100 |
| Bauxita 1x2.5 | 100 | 100 | 100 |
| Alumina 14x28 | 150 | 150 | 150 |
| Alumina 28x48 | 150 | 150 | 150 |
| Mullita 100 | 100 | 100 | 100 |
| Bauxita 100 | 100 | 100 | 100 |
| Mullita 325 | 100 | 100 | 100 |
| CAC | 350 | 500 | 630 |
| Acido cítrico | 6.1 | 6.35 | 6.6 |
| TTP | 5 | 5 | 5 |
| FO | 0.5 | 0.5 | 0.5 |

d. Obtención de las probetas

Se llevaron a cabo los cálculos necesarios para determinar la cantidad de material y cantidad de agua para las diferentes mezclas de concreto, las probetas se elaboran mediante el siguiente procedimiento: el material refractario se colocó en la mezcladora, se añadió el agua y se dieron 10 segundos de absorción, pasado este tiempo se encendió la mezcladora por 1:30 minutos a baja velocidad, se apagó y se bajó el material que se queda en las aspas, posteriormente se continuó el mezclado por 2:00 minutos más a una velocidad más alta. A continuación, la mezcla se vació en los moldes para la obtención de probetas con las medidas indicadas (ver figura 5). Posteriormente, los moldes con el concreto se dejaron fraguar cubriéndolos con plástico para evitar la pérdida de humedad a temperatura ambiente por 24 horas para el curado. Finalmente, se prosigió a desmoldar las probetas, las cuales se pesaron en una balanza analítica y se midieron con un vernier para determinar su densidad en verde, ya que posteriormente se introdujeron en el horno para su posterior proceso de secado y sinterizado.

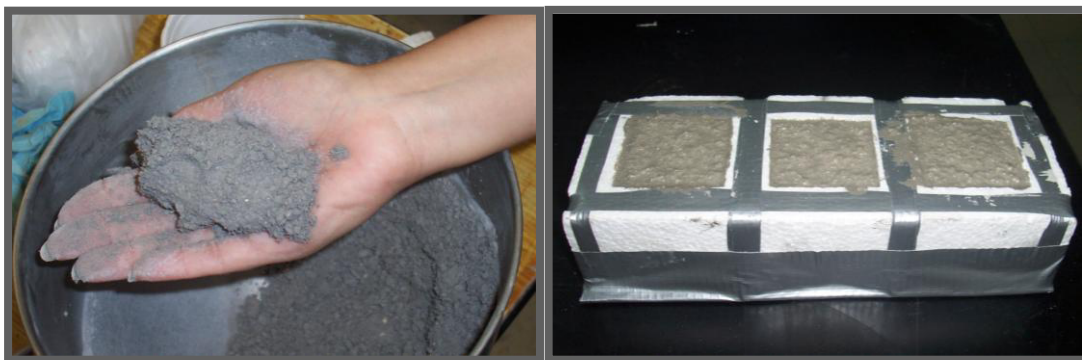


Figura 5. Fotografías del mezclado del concreto refractario y su posterior vaciado en los moldes para obtención de las probetas.

e. Proceso de secado y sinterizado

Antes de someter las probetas al proceso de secado y sinterizado, fueron medidas y pesadas para determinar la densidad en verde. El proceso de secado y sinterizado se realizó en un horno eléctrico bajo un programa de calentamiento controlando velocidades de calentamiento y tiempos de permanencia. En la figura 6 se observa la curva de calentamiento que se llevó a cabo para secar las muestras, así como también se muestra la curva de temperatura que se llevó a cabo en el proceso de sinterizado de las muestras.

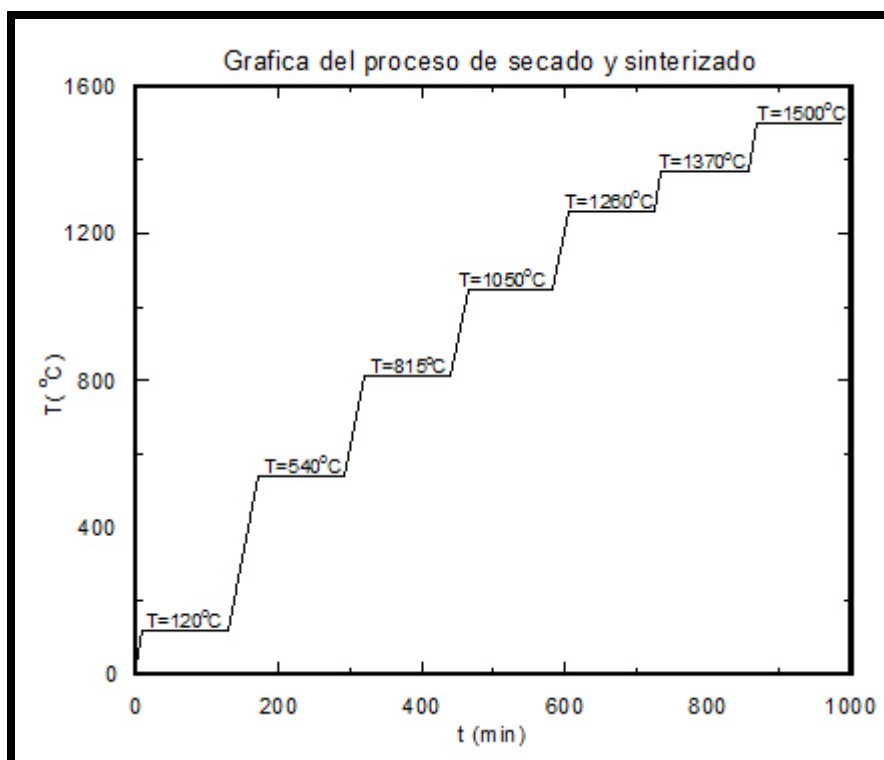


Figura 6. Curva de calentamiento para el proceso de secado y sinterizado.

4. Análisis de las probetas con procesos de secado y sinterizado

a. Comportamiento refractario

La composición química de las materias primas que se utilizaron para la obtención de los concretos refractarios se conoce debido al análisis químico al que fueron sometidas. Por tanto se determinó la composición química del concreto refractario debido a sus % de cada materia primas y sus respectivas composiciones. Todo esto mediante cálculos teóricos. En la figura 7 se muestra el Gráfico de Lüdwing, donde podemos observar el comportamiento refractario de los concretos obtenidos, esto de manera teórica. Donde (A) es la relación entre SiO_2 y Al_2O_3 , y (S) es la sumatoria de todos los óxidos presentes en relación con la Al_2O_3 .

Primeramente se obtiene la composición en porcentajes de todos los óxidos presentes en el concreto refractario, posteriormente determina el valor de (A) y (S) y haciendo uso del gráfico de Lüdwing³⁹ se determina que comportamiento refractario mostrará el concreto refractario.

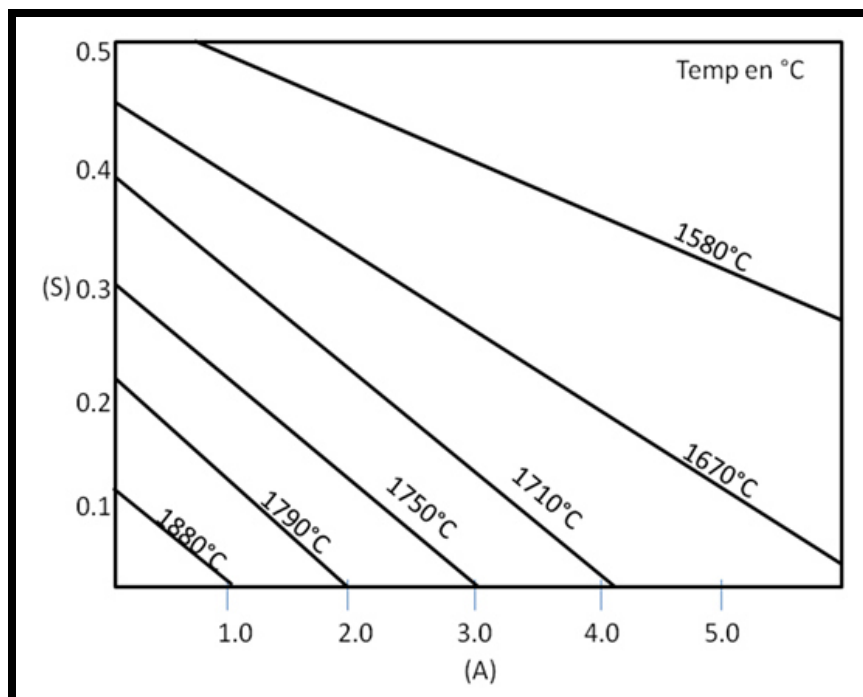


Figura 7. Gráfico de Lüdwig del comportamiento refractario.

b. Análisis de densidad en verde.

Para llevar a cabo este análisis se requirió medir y pesar las probetas antes de someterlas al proceso de secado. Como ya se mencionó, las mediciones de cada probeta se realizaron con un Vernier y el peso de cada una se llevó a cabo con una balanza analítica.

c. Análisis de porosidad aparente y densidad

La determinación de la porosidad en muestras de refractarios se llevó a cabo siguiendo el procedimiento del Método de agua hirviendo o método de imbibición⁴⁰ como se indica a continuación:

Equipo

- Balanza de capacidad adecuada con una apreciación de 0.01g.

- Estufa que permita mantener la temperatura a (110 ± 5) °C.
- Envase de alambre o cesta capaz de mantener el material a ensayar suspendido dentro del agua.
- Recipiente resistente al calor con capacidad adecuada para contener el material a ensayar dentro de la cesta.
- Dispositivo de calor
- Desecador

Procedimiento

- Se secó la muestra en la estufa a (110 ± 5) °C hasta peso constante con una exactitud de 0.1g
- Se enfrió la muestra en el desecador hasta temperatura ambiente.
- Se pesó cada probeta de ensayo, así se determinó el peso seco de la muestra (M).
- Se colocaron las probetas verticalmente, dentro de la cesta de tal manera que no estuvieran en contacto unas con otras. Se introdujo la cesta en el recipiente, evitando que las probetas tocaran las paredes y el fondo. Se agregó agua hasta cubrir las totalmente, 5cm por encima, manteniendo este nivel durante el ensayo.
- Se colocó el recipiente sobre la placa de calentamiento o quemador y se dejó hervir durante dos (2) horas, manteniendo las probetas totalmente cubiertas de agua.
- Se dejaron enfriar las probetas en inmersión hasta temperatura ambiente.
- Se sacaron individualmente las probetas del agua, manteniendo las restantes dentro del agua.
- Se secó cada probeta que ha sido retirada del agua con un paño (lino o algodón) húmedo, eliminando solamente el agua en exceso de la superficie.
- Se pesó cada probeta y se anotó el valor obtenido como peso saturado (P)
- En seguida se determinó lo que se conoce como peso suspendido (S), pesándolo mientras está suspendido en el agua.

La porosidad aparente se expresa en porcentaje, la relación entre el volumen de poros abiertos de la probeta y su volumen exterior calculándose como sigue:

$$\text{Porosidad Aparente} = \frac{P - M}{V} \times 100$$

Donde V = volumen exterior de la probeta ec. (10)

P = Peso saturado

M = Peso seco

Gravedad Específica Aparente: GEA se refiere a aquella porción de la probeta impermeable al agua hirviendo. Se le calcula como sigue:

$$\text{GEA} = \frac{M}{M - S}$$

Donde M = Peso seco ec. (11)

S = Peso suspendido

d. Pruebas de resistencia mecánica a la compresión

Las probetas ensayadas se elaboraron de acuerdo a las medidas señaladas en la norma ASTM C109⁴¹, las cuales deber ser de 2 in, se determinó la resistencia mecánica a la compresión a probetas de 120°C, 540°C, 815°C, 1050°C, 1260°C, 1370°C, y 1500°C.

Se realizan los ensayos en la máquina de compresión CONTROLS Model: Q0701/A.

e. Análisis por Microscopia Electrónica de Barrido

Las probetas después del proceso de secado y/o sinterizado, fueron preparadas petrográficamente para el análisis de microscopia electrónica de barrido. Posterior a las pruebas de compresión se obtuvieron muestras representativas de cada experimento para su respectivo análisis, estas muestras representativas fueron montadas en una resina epóxica, en la figura 8 se muestra una probeta preparada para realizar el análisis petrográfico correspondiente. Posteriormente las probetas se pulieron con lijas de carburo de silicio (SiC), y al terminar de pulir las muestras se dio el acabado espejo con un paño y pasta de diamante de varios tamaños de partícula (80, 120, 320, 600, 1200, 2400 y 4000). Antes del análisis por microscopia electrónica de barrido, las muestras son recubiertas con oro para hacerlas conductoras y así poder realizar el análisis deseado.



Figura 8. Muestra preparada petrográficamente.

f. Difracción de Rayos X en polvos

La Difracción de Rayos X (DRX) se llevó a cabo en un Difractómetro Siemens D5000 utilizando radiación $\text{Cu } \alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) la intensidad fue medida en el rango 2θ entre 5° y 90° con un paso de 0.05° para determinar las fases presentes en cada tipo de concreto refractario obtenido.

El concreto refractario fue molido en un molino de impacto de carburo de tungsteno, debido a que el método de difracción de rayos X utilizado es el método de Polvos.

g. Ataque corrosivo con escoria de horno de arco eléctrico

El ataque corrosivo con escoria de horno de arco eléctrico se llevo a cabo siguiendo la norma ASTM C-621 Primeramente se molió la escoria en un molino de impacto de carburo de tungsteno durante un tiempo de un minuto. Por otro lado se le hizo una perforación cilíndrica la probeta del concreto refractario de aproximadamente 1cm de diámetro y 1cm de profundidad, que es donde se depositó un gramo de la escoria para llevar a cabo el ataque corrosivo, en la figura 9 se muestra una fotografía de la muestras perforadas. Ya que las muestras tienen la perforación, se pesó en una balanza analítica un gramo de la escoria de horno de arco eléctrico y se colocó en la perforación. Posteriormente las muestras se colocaron en un horno de resistencias eléctricas a una temperatura de 1450°C por un tiempo de 4 horas, en la figura 10 se muestra la gráfica del proceso térmico mediante el cual se realizó el ataque corrosivo en las probetas de los concretos refractarios.



Figura 9. Fotografía de las muestras perforadas para llevar a cabo el ataque corrosivo con escoria de horno de arco eléctrico.

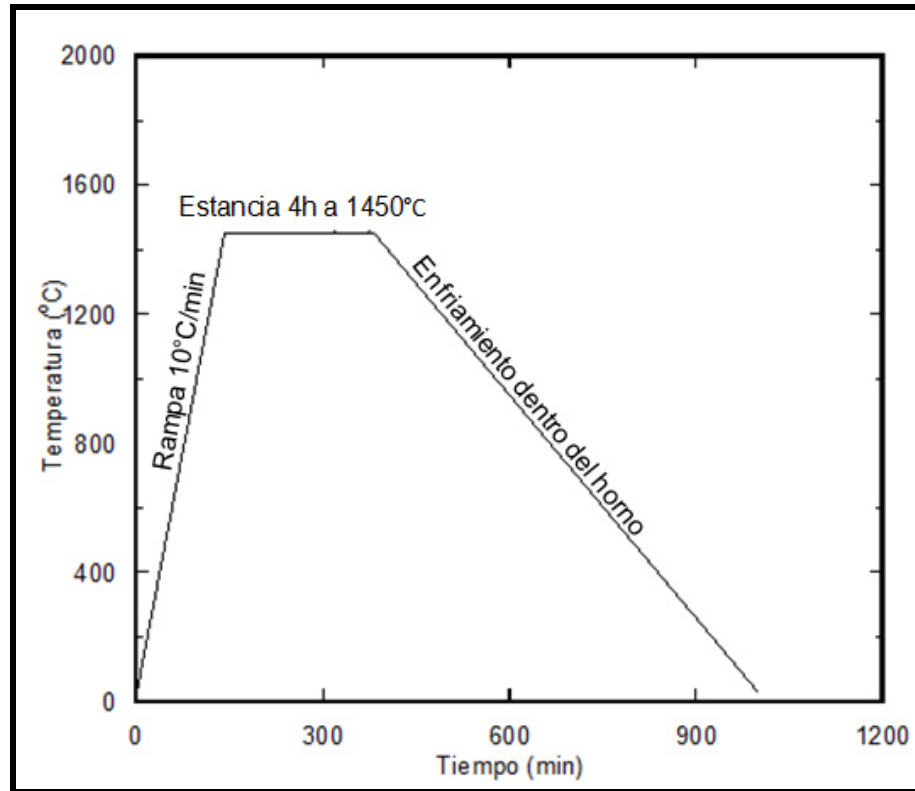


Figura 10. Gráfica del proceso térmico que se llevó a cabo para el ataque corrosivo con escoria de horno de arco eléctrico.

Posteriormente, al finalizar el enfriamiento de las muestras se procedió a realizar los cortes transversales de las probetas con un disco de diamante, obteniéndose muestras del perfil de ataque señalando tres zonas: zona caliente (donde se está en contacto con el material de ataque), zona intermedia y zona fría (el otro extremo de la zona caliente). Las muestras obtenidas se prepararon petrográficamente, empezando a devastarse con lijas de carburo de silicio de la lija 80 hasta la 340, siguiendo un acabado fino de la 500 a la 2400 y por último se da el acabado espejo con un paño y pasta de diamante de 5, 3 y 1 μm . Ya que se prepararon petrográficamente se recubrieron con oro para hacerlas conductoras y proseguir con su respectivo análisis mediante Microscopía Electrónica de Barrido. En la figura 11 se muestra la identificación de las 3 zonas de la muestra para su respectivo análisis.

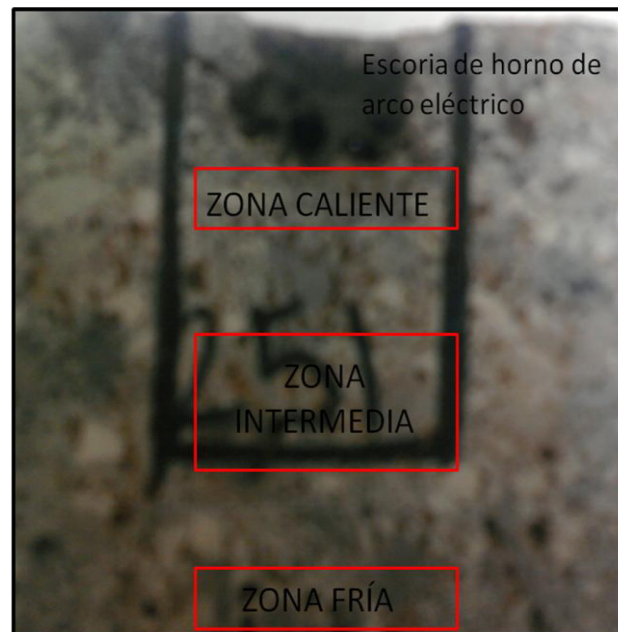


Figura 11. Fotografía de la muestra atacada y cortada transversalmente. Donde se identifican las tres zonas que se analizarán mediante Microscopía Electrónica de Barrido.

CAPÍTULO V

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Caracterización de las materias primas

d. Análisis Químico

El análisis químico de las materias primas se llevó a cabo por fluorescencia de rayos X. En la tabla 16 se muestran los resultados, los cuales indican que la alúmina tabular es de alta pureza, la bauxita es alta alúmina con sílice, óxido de titanio y óxido de hierro en porcentajes muy representativos (9%), la mullita tiene alta pureza, tiene óxido de titanio y óxido de hierro en porcentajes muy bajos, el cemento aluminoso tiene un 14% de CaO, porcentaje muy importante para la obtención del concreto refractario que se desea obtener, por último la composición de la escoria de horno de arco eléctrico tiene una alta presencia de óxido de hierro y óxido de calcio y en más bajo porcentaje la sílice y la alúmina.

Tabla 16. Resultados del análisis químico de las materias primas.

| Óxido | Materias Primas | | | | |
|--------------------------------|-----------------|---------|---------|--------|-------|
| | Alúmina | Bauxita | Mullita | CAC | EAF |
| Al ₂ O ₃ | 97.70% | 88.93% | 53.20% | 84.80% | 6.1% |
| SiO ₂ | - | 5.08% | 43.30% | - | 12.9% |
| TiO ₂ | - | 3.09% | 2.37% | - | - |
| Fe ₂ O ₃ | - | 1.43% | 0.23% | - | 29.1% |
| CaO | - | - | - | 14% | 24.5% |
| Na ₂ O | - | 0.217% | - | - | - |
| K ₂ O | - | 0.108% | - | - | - |
| MgO | - | 0.134% | - | - | 7.5% |
| ZrO ₂ | - | 0.134% | - | - | - |

e. Análisis Térmico Simultáneo (STA)

El análisis térmico simultáneo principalmente se aplica para estudios de descomposición y estabilidad térmica. En este proyecto se utilizó como técnica de caracterización de las materias primas y su estabilidad térmica. Sin embargo para el cemento de aluminato de calcio, tripolofosfato de calcio, fibra de polipropileno y ácido cítrico se llevo a cabo para ver los cambios que se presentan, la temperatura de descomposición de los mismos y la pureza de los mismos.

El termograma del ácido cítrico nos dice que la temperatura a la cual empieza a fundir es aproximadamente 150°C y termina cerca de los 170°C, esto se observa en la figura 12. En literatura se dice que la temperatura de descomposición del ácido cítrico es aproximadamente 174°C⁴², sin embargo la temperatura experimental esta unos grados debajo de la teórica, esto podría deberse a que el ácido cítrico tiene alguna impureza que ocasiona que la temperatura de fusión se vea afectada.

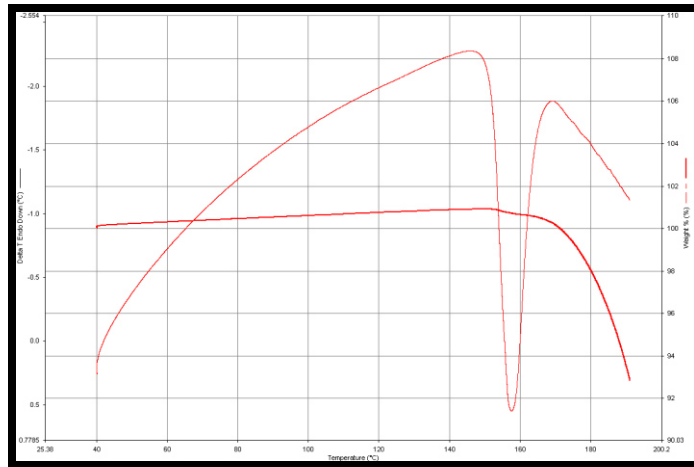


Figura 12. Termograma del ácido cítrico.

La alúmina tabular se analizó por análisis térmico simultáneo TGA/DTA el cual se muestra en la figura 13, donde podemos observar la estabilidad de dicha materia prima. El termograma no muestra ninguna pérdida y/o ganancia de peso que se deba a la presencia de alguna impureza o cambio de fase de la alúmina, y con respecto al diferencial térmico también muestra una estabilidad del compuesto, ya que no se presenta ningún proceso exotérmico o endotérmico, lo cual señala que la alúmina es térmicamente estable en el rango de temperatura evaluado.

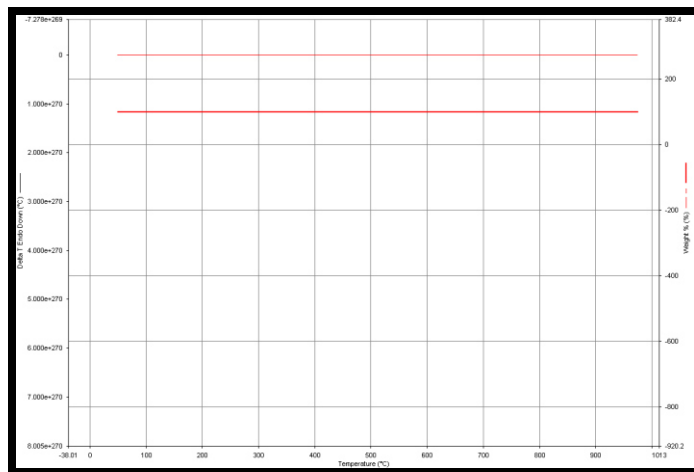


Figura 13. Termograma de la alúmina tabular

El termograma de la bauxita se muestra en la figura 14, donde se presenta una ganancia en peso de aproximadamente 1% en un rango de temperatura de 80-430°C aproximadamente y posteriormente se mantiene estable. En dicho rango se presenta un proceso endotérmico, que podría deberse a una pequeña ganancia de agua y/o reacomodo de moléculas de agua.

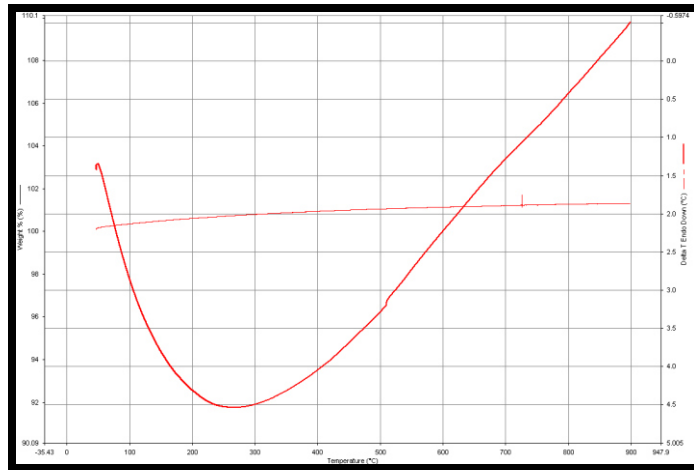


Figura 14. Termograma de la Bauxita

Con el análisis diferencial térmico podemos evidenciar las transformaciones físico-químicas que se producen en una sustancia determinada y las temperaturas a las cuales esas transformaciones ocurren. El análisis termogravimétrico estudia las variaciones de peso que experimenta una sustancia en función de la temperatura, sin embargo los termogramas de muestras de cemento aluminoso presentan con frecuencia una superposición de las curvas de los distintos hidratos lo que genera gran dificultad de interpretación⁴⁷.

La figura 15 muestra el termograma del cemento de aluminato de calcio, se observa un evento endotérmico a aproximadamente entre los 240-255°C, el cual se debe a la transformación de un hidrato mayor a un hidrato menor. Solamente se observa una gran curva, que suponemos por literatura que las distintas curvas de los hidratos se superpusieron y se dificulta su interpretación.

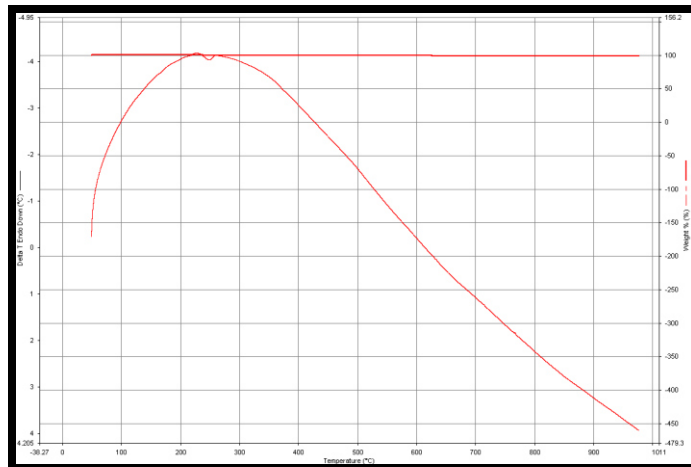


Figura 15. Termograma de Cemento aluminoso de Calcio

En la figura 16 se muestra el termograma de la mullita, se puede observar un evento exotérmico desde los 50 hasta los 550°C aproximadamente, que debido a la presencia de humedad se lleva a cabo una pérdida de agua que se encuentra químicamente enlazada.

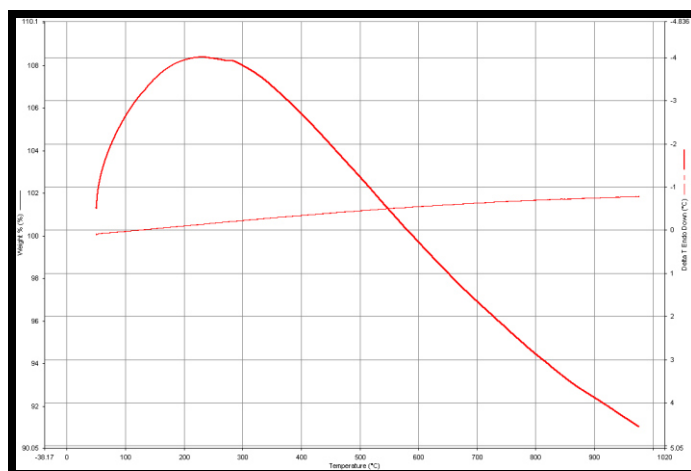


Figura 16. Termograma de la Mullita

En la figura 17 se muestra el termograma de la fibra de polipropileno, donde se observan eventos endotérmicos y exotérmicos. Se muestra un pico exotérmico que inicia a los 150°C y termina aproximadamente a los 175°C, debido a la temperatura de fusión que presenta el

polipropileno, también se muestra otro pico exotérmico que inicia aproximadamente a los 380°C hasta 470°C aproximadamente, este se debe a la descomposición total del polímero⁴³.

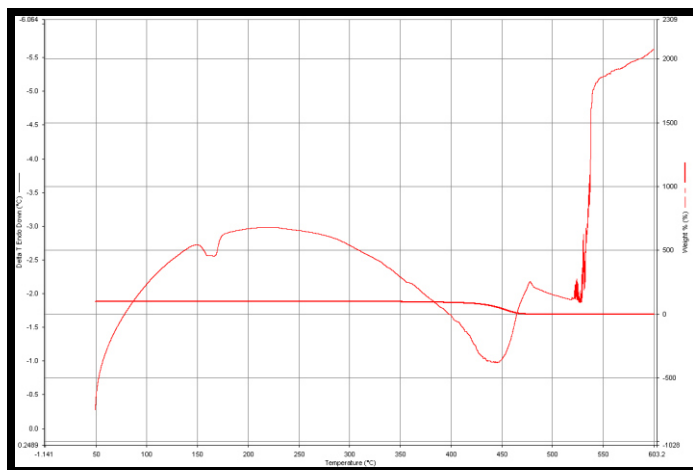


Figura 17. Termograma de la fibra de polipropileno

En la figura 18 se muestra el termograma de aditivo Tripolifosfato de sodio, donde se muestran varios eventos exo y endotérmicos, sin embargo no se muestra pérdida de peso, el cual se mantiene constante. Se muestra un evento exotérmico a aproximadamente a los 120°C, otro aproximadamente a los 620°C. La temperatura de fusión del TTP es de aproximadamente 650°C, sin embargo en el termograma se observa un pequeño desfase del pico exotérmico representativo de dicho evento⁴⁴.

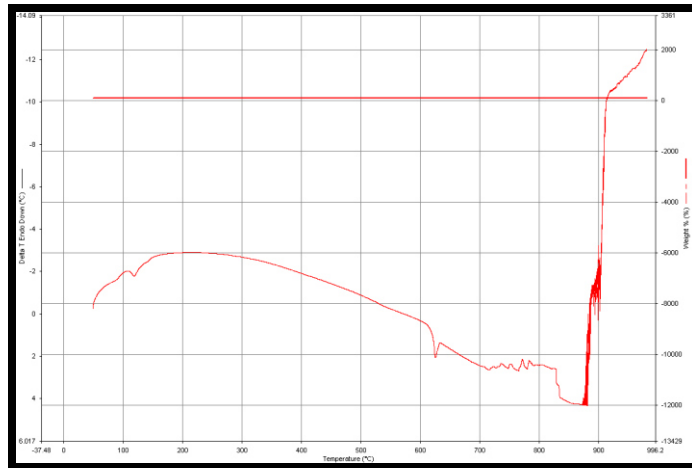


Figura 18. Termograma del Tripolifosfato de sodio (TTP).

f. Difracción de rayos X en polvos de las materias primas

Se obtuvieron los difractogramas de rayos X de las materias primas que se utilizaron para la obtención del concreto refractario. Esto con la finalidad de determinar las fases presentes en cada material de partida. Así como también se obtuvieron los difractogramas de rayos X del concreto diseñado que presentó mejores propiedades como densidad, menor porosidad aparente, mayor resistencia a la compresión.

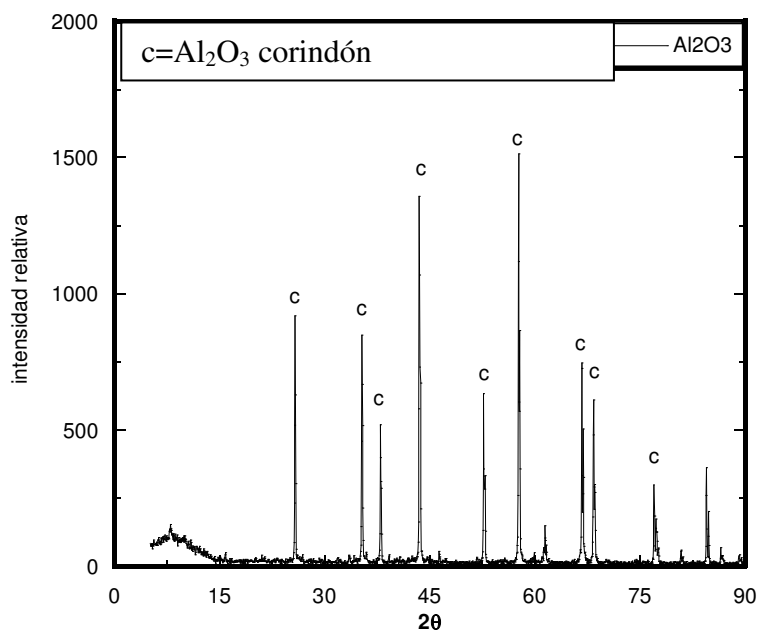


Figura 19. Difractograma de la Alúmina.

En la figura 19 se muestra el difractograma de la alúmina donde las principales reflexiones hkl en los ángulos 2θ en 25.58, 35.13, 37.78, 43.36, 52.55, 57.52, 66.55, 68.19 y 78.88 concuerdan con el patrón de difracción del corindón con tarjeta 010-0173. Mediante el difractograma se corroboran los resultados obtenidos del análisis químico, que en efecto se trata de una alúmina de alta pureza, dado que no se observan reflexiones de algún otro óxido que se encuentre como impureza.

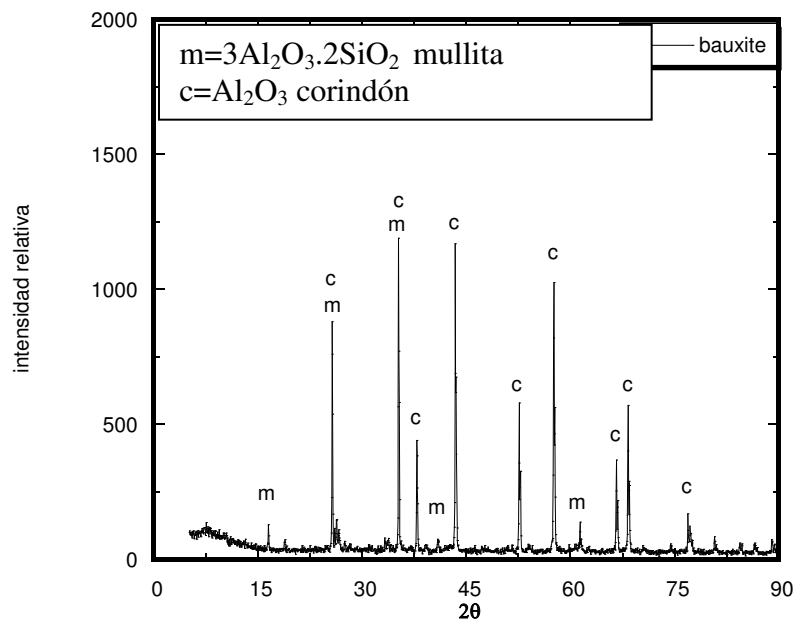


Figura 20. Difractograma de la Bauxita.

En la figura 20 se muestra el difractograma de la bauxita, donde podemos determinar que las principales reflexiones hkl en los ángulos 2θ en 25.58, 35.13, 37.78, 43.36, 52.55, 57.52, 66.55 y 68.19 pertenecen al óxido de aluminio con tarjeta 010-0173, así como también se observan las principales reflexiones hkl en los ángulos 2θ en 16.45, 26.01, 26.28, 40.88, 60.73 y 63.57 que pertenecen a la mullita con tarjeta 074-2419. Con el difractograma se corrobora el análisis químico de la bauxita, donde se determina que en efecto es una bauxita de alto contenido de alúmina con mullita e impurezas de óxido de silicio, hierro y titanio en cantidades pequeñas, debido al límite de detección de la técnica de difracción de Rayos X en polvos no son detectados en el espectro.

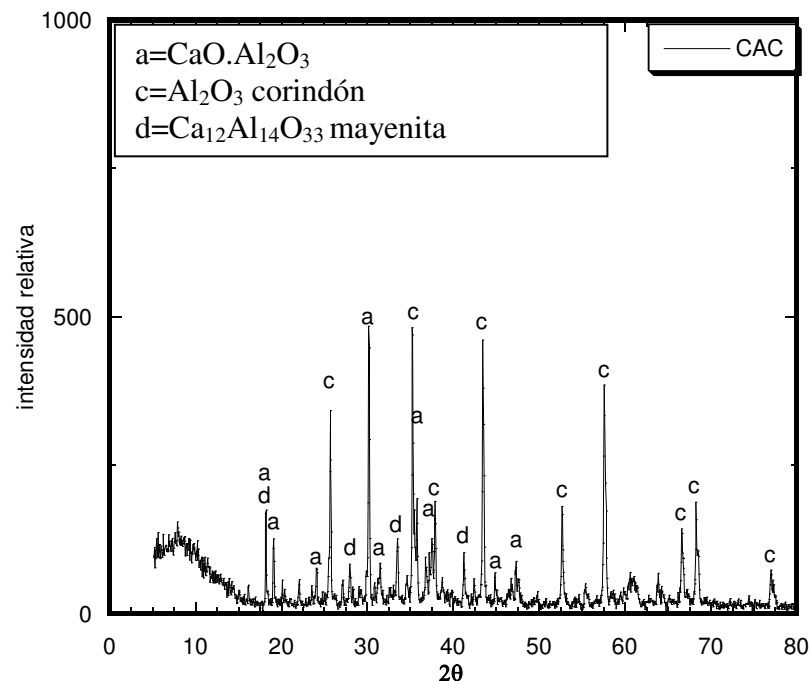


Figura 21. Diffractograma del Cemento Aluminoso de Calcio (CAC).

En la figura 21 se muestra el difractograma del cemento de aluminato de calcio, donde podemos determinar que las principales reflexiones hkl en los ángulos 2θ en 18.97, 19.01, 23.98, 30.05, 30.09, 30.18, 31.45, 35.42, 37.38, 44.81 y 47.26 que pertenecen al monoaluminato de calcio ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) con número de tarjeta 053-0191, así como también se observan las principales reflexiones hkl en los ángulos 2θ en 18.12, 27.82, 29.77, 33.40, 36.69 y 41.20 que pertenecen a la mayenita ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$) con número de tarjeta 009-0413 y también se muestran las principales reflexiones hkl en los ángulos 2θ en 25.58, 35.13, 37.78, 43.36, 52.55, 57.52, 66.55, 68.198 y 76.88 que corresponden al óxido de aluminio en su forma corindón (Al_2O_3) con número de tarjeta 010-0173. Con el difractograma se corrobora el análisis químico, en donde el porcentaje de óxido de aluminio y el óxido de calcio son los principales que son determinados por esta técnica, presentándose una pequeña cantidad de Mayenita siendo un óxido múltiple de calcio y aluminio.

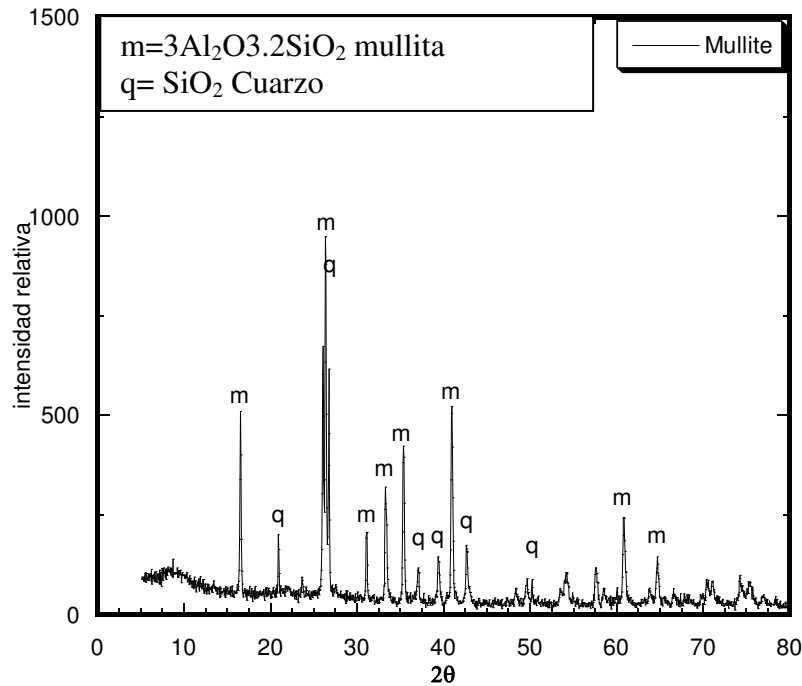


Figura 22. Difractograma de la mullita.

En la figura 22 se muestra el difractograma de la mullita, donde podemos determinar que las principales reflexiones hkl en los ángulos 2θ en 16.45, 26.01, 26.28, 30.98, 33.25, 35.25, 40.88, 60.73 y 64.578 que pertenecen a la mullita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) con número de tarjeta 074-2419, así como también se observan las principales reflexiones hkl en los ángulos 2θ en 20.86, 26.64, 36.54, 39.46, 42.45 y 50.13 que pertenecen al óxido de silicio en su forma cristalina cuarzo (SiO_2) con número de tarjeta 046-1045. Con estos resultados y los obtenidos mediante análisis químico se llega a la conclusión que los porcentajes de alúmina y sílice coinciden, sin embargo mediante la técnica de difracción de rayos X en polvos no se muestra la presencia de óxido de titanio y de hierro, esto debido a que los porcentajes presentes en dicha muestra están por debajo del límite de detección del equipo.

4. Resultados del diseño de experimentos

a. Análisis de densidad y % porosidad aparente

Se determino la densidad de las probetas del concreto refractario mediante el método de agua hirviendo, ver la sección de metodología en la parte 4.4c. En la tabla 17 se muestran los resultados de densidad del concreto refractario que se obtuvieron de acuerdo al diseño de experimentos que se llevó a cabo en el desarrollo de este proyecto de investigación.

Tabla 17. Resultados de densidad y % Porosidad aparente del diseño de experimentos

| Experimento | Densidad (g/cm ³) | % Porosidad aparente |
|-------------|----------------------------------|-------------------------|
| 1 | ND | ND |
| 2 | 3.58 | 33 |
| 3 | 3.48 | 30.92 |
| 4 | 3.40 | 31.05 |
| 5 | 3.47 | 34.01 |
| 6 | 3.51 | 31.57 |
| 7 | 3.47 | 34.53 |
| 8 | 3.43 | 31.93 |
| 9 | 3.42 | 30.76 |

Nota: Los concretos refractarios no han sido sometidos a sinterización, por tanto la densidad y % porosidad aparente son sus propiedades en verde.

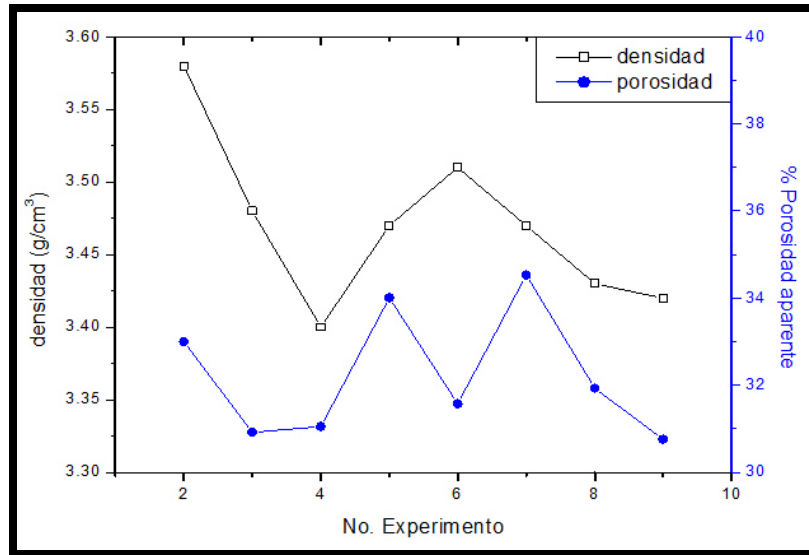


Figura 23. Gráfica de densidad y % porosidad aparente del diseño de experimentos.

Como podemos ver en la figura 23, el experimento 3 y 9 muestran los valores menores de Porosidad aparente, y como la principal aplicación de estos concretos es en recubrimientos de hornos, es por ello que se requiere una porosidad aparente baja y una alta densidad. El experimento 3, muestra un bajo porcentaje de porosidad aparente y una densidad alta, debido a que su diseño granulométrico es diferente a los demás y se obtiene un mejor acomodo de las partículas debido a su distribución. Por tal motivo, se elige como el mejor diseño granulométrico por la respuesta en sus propiedades físicas como lo son la Porosidad aparente y su densidad.

b. Análisis de Resistencia Mecánica a la compresión

Posterior al análisis de densidad y % porosidad aparente, se llevó a cabo la determinación del comportamiento de las probetas en resistencia mecánica a la compresión.

Las probetas ensayadas se elaboraron de acuerdo a las medidas señaladas en la norma ASTM C109⁴¹, las cuales deber ser de 50mm, se determinó la resistencia mecánica a la compresión a probetas de 120°C, 540°C, 815°C, 1050°C, 1260°C y 1370°C.

En la tabla 18 se muestran los resultados obtenidos de las resistencias mecánicas a la compresión. Donde se observa claramente que el experimento No. 3 muestra un mejor desempeño en esta propiedad, estando por encima de las otras respuestas. Así como también en la figura 24 se analiza la gráfica de los mismos resultados.

Tabla 18. Resultados de Resistencia mecánica a la compresión

| Experimento | Resistencia mecánica a la compresión (MPa) |
|-------------|--|
| 1 | *ND |
| 2 | 17.87 |
| 3 | 22.02 |
| 4 | 17.34 |
| 5 | 13.205 |
| 6 | 10.57 |
| 7 | 15.84 |
| 8 | 14.16 |
| 9 | 15.42 |

*ND = no determinado, debido a la probeta fallo antes de que en la pantalla del equipo se desplegara el valor de resistencia.

En cuanto a los resultados de resistencia mecánica a la compresión, vemos que el experimento No. 3 es el que muestra el mejor comportamiento, sobre todos los demás experimentos. Teniendo un valor de 22.02 MPa, en comparación a los demás resultados que no sobrepasan una resistencia de 18MPa. Este comportamiento es debido a la baja porosidad aparente que presenta y a su elevada densidad en comparación con los demás.

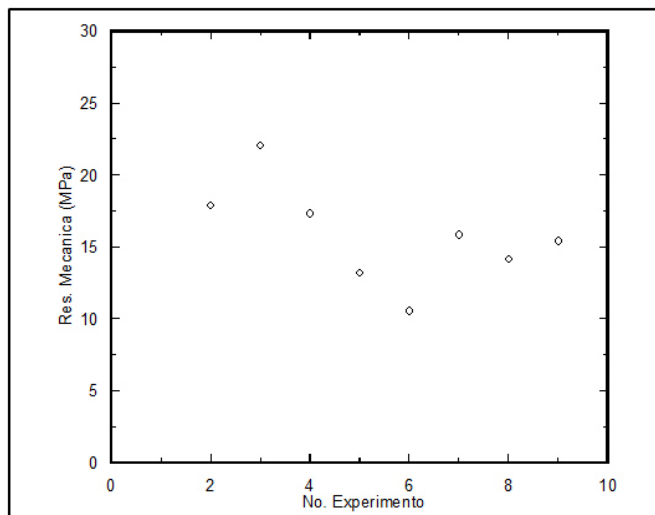


Figura 24. Resultados de resistencia mecánica a la compresión del diseño de experimentos.

Por lo anterior se eligen los parámetros del experimento No. 3 para obtener el concreto refractario.

c. Elección de los parámetros para la obtención del concreto con mejores propiedades en verde (Resistencia Mecánica a la compresión, mayor densidad y menor % de Porosidad aparente)

En la tabla 19 se muestra el diseño de experimentos que se eligió debido a las respuestas positivas que se encontraron en cuanto a una mayor densidad, menor % de Porosidad aparente y la más alta resistencia mecánica a la compresión.

Tabla 19. Diseño de experimentos con mejores resultados en resistencia mecánica a la compresión, densidad y % porosidad aparente

| <i>material</i> | <i>Experimento3</i> (gramos) |
|-----------------|---------------------------------|
| Bauxita 3x6 | 200 |
| Alumina 6x14 | 100 |
| Bauxita 1x2.5 | 100 |
| Alumina 14x28 | 150 |
| Alumina 28x48 | 150 |
| Mullita 100 | 100 |
| Bauxita 100 | 100 |
| Mullita 325 | 100 |
| CAC | 100 |
| Acido cítrico | 2 |
| TTP | 5 |
| FO | 0.5 |

d. Comportamiento refractario

El comportamiento refractario se define como el comportamiento del material cuando éste sea sometido a altas temperaturas. Lüdwing ha elaborado un Gráfico donde se puede observar teóricamente el comportamiento refractario de un material conociendo su composición química.

El gráfico de Lüdwing en el eje “x” muestra la relación de los óxidos $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, en el eje “y” muestra la suma de los óxidos CaO , Fe_2O_3 , Na_2O y K_2O con respecto al Al_2O_3 . Y se grafican isotermas de diferentes temperaturas, mostrando su comportamiento refractario dependiendo de la composición.

Del diseño de experimentos se calculan los porcentajes de los óxidos presentes en el concreto refractario. Se procede a determinar (A) y (S). Obteniendo un valor de $S= 0.02288$ y $A= 0.114$. En la tabla 20 se muestra la composición química de los óxidos presentes en nuestro concreto refractario, estos son obtenidos mediante cálculos matemáticos partiendo de la composición química de cada materia prima y la cantidad presente. En la figura 25 se muestra el comportamiento refractario que desempeñara teóricamente nuestro concreto refractario.

Tabla 20. Composición química de los concretos refractarios

| <i>óxido</i> | <i>%Peso</i> |
|-------------------------|--------------|
| Al_2O_3 | 86.48 |
| SiO_2 | 9.86 |
| CaO | 1.29 |
| Fe_2O_3 | 0.569 |
| Na_2O | 0.08 |
| K_2O | 0.0398 |
| TiO_2 | 1.577 |
| MgO | 0.0494 |
| ZrO_2 | 0.0494 |

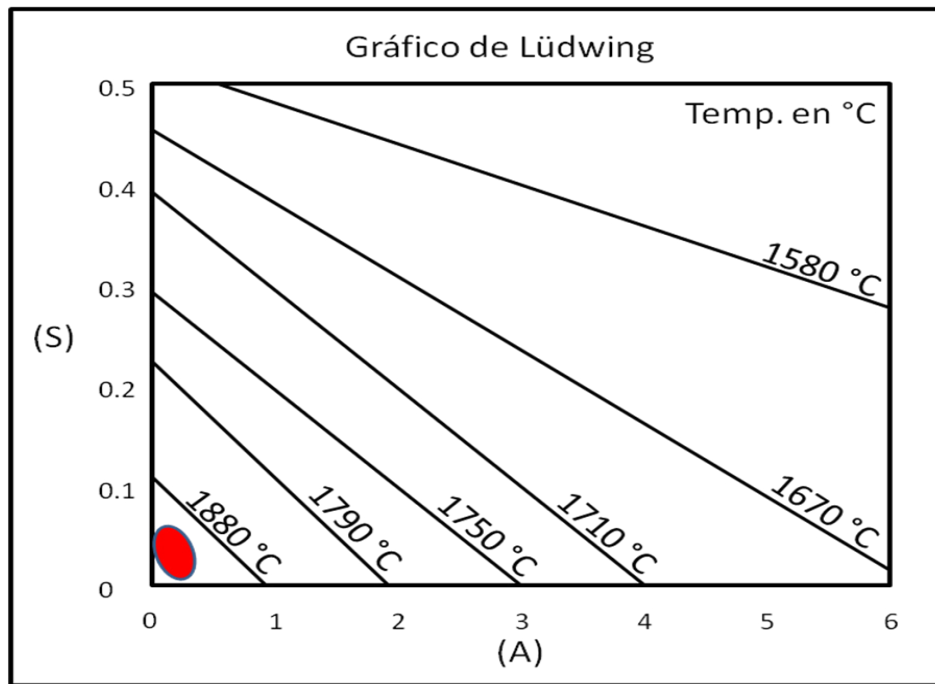


Figura 25. Gráfico de Lüdwing sobre el comportamiento refractario.

5. Estudio del efecto del ácido cítrico (0.2 y 0.3%)

Se determinaron las condiciones para obtener un concreto refractario con buenas propiedades así como: alta densidad, baja porosidad aparente y una alta resistencia. En la sección de metodología se muestra el diseño de experimentos en la tabla No 19, donde se muestra el diseño de experimentos que se siguió para obtener concretos refractarios con diferentes porcentajes de ácido cítrico y estudiar el efecto que causa en las propiedades mecánicas de los concretos refractarios bajo cemento, se estudió el efecto del ácido cítrico en las propiedades de sinterización, estabilidad térmica, densidad, %porosidad aparente y resistencia mecánica a la compresión.

a. Análisis de densidad y % porosidad aparente

Se elaboraron las probetas cúbicas con medidas de 2 pulgadas de los concretos refractarios.

Anteriormente se determinó que el porcentaje óptimo para el proceso de mezclado era de 9%. Así como también se determinaron las condiciones en las cuales se determina una alta densidad, un % menor de Porosidad aparente y una alta resistencia mecánica a la compresión.

Posteriormente se analizó el efecto de diferentes % de ácido cítrico, el cual tiene su principal función como agente retardante en el tiempo de fraguado y modificador de reología. En la tabla 14 se muestra el diseño de experimentos que se llevó a cabo para la obtención de las probetas con diferentes % de ácido cítrico.

Se evaluaron las propiedades en el proceso de sinterización de las probetas refractarias. En la tabla 21 se muestran los resultados obtenidos en densidad a diferentes temperaturas a probetas que fueron sometidas al proceso de secado y sinterizado. Se observa un aumento de densidad conforme las temperaturas analizadas van en aumento, sin embargo a temperaturas mayores de 1050°C sus densidades empiezan a disminuir, dicho comportamiento es el que se reporta en literatura², debido al proceso de sinterización y quemado. En matrices ricas en alúmina ocurre la reacción de esta con monoaluminato de calcio ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) para formar el dialuminato de calcio ($\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$) a temperaturas mayores a los 1000°C y el hexaluminato de calcio ($\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$) a temperaturas de 1400°C. Como puede entenderse la tecnología del manejo correcto de los concretos refractarios tiene mucho que ver con el entendimiento de las diferentes etapas de pérdida de agua resultado de las conversiones de fases hidratadas de aluminato de calcio y sus cambios volumétricos.

En la figura 26 se muestra la gráfica de las densidades del concreto refractario con diferentes % de ácido cítrico, en donde se puede observar fácilmente que con 0.2% de ácido cítrico se obtienen mayores densidades del concreto refractario.

Tabla 21. Resultados de densidad a diferentes temperaturas, su comportamiento con % de ácido cítrico diferentes.

| <i>Temperatura (°C)</i> | <i>Ácido cítrico al 0.2%</i> <i>Densidad (g/cm³)</i> | <i>Ácido cítrico al 0.3%</i> <i>Densidad (g/cm³)</i> |
|-------------------------|--|--|
| 110 | 3.16 | 3.09 |
| 540 | 3.42 | 3.39 |
| 815 | 3.44 | 3.37 |
| 1050 | 3.43 | 3.41 |
| 1260 | 3.42 | 3.39 |
| 1370 | 3.40 | 3.36 |

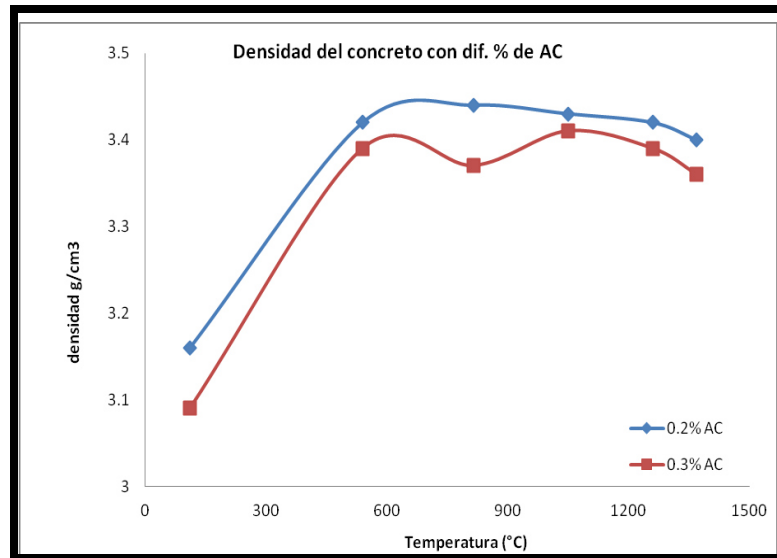


Figura 26. Gráfica de las densidades del concreto refractario con diferentes % de ácido cítrico.

En la tabla 22 se muestran los resultados de % porosidad aparente a diferentes temperaturas y en la figura 27 se muestra la gráfica de los resultados de porosidad aparente a diferentes temperaturas, donde se puede observar que con 0.2% de ácido cítrico se obtienen concretos refractarios con menor porosidad aparente en comparación con 0.3% de ácido cítrico.

Tabla 22. Resultados de %porosidad aparente a diferentes temperaturas.

| <i>Temperatura (°C)</i> | <i>Ácido cítrico al 0.2%</i> | <i>Ácido cítrico al 0.3%</i> |
|-------------------------|------------------------------|------------------------------|
| | <i>% porosidad aparente</i> | <i>% porosidad aparente</i> |
| 120 | 22.67 | 23.58 |
| 540 | 32.99 | 36.47 |
| 815 | 33.55 | 35.22 |
| 1050 | 32.88 | 35.94 |
| 1260 | 32.93 | 34.96 |
| 1370 | 28.37 | 29.46 |

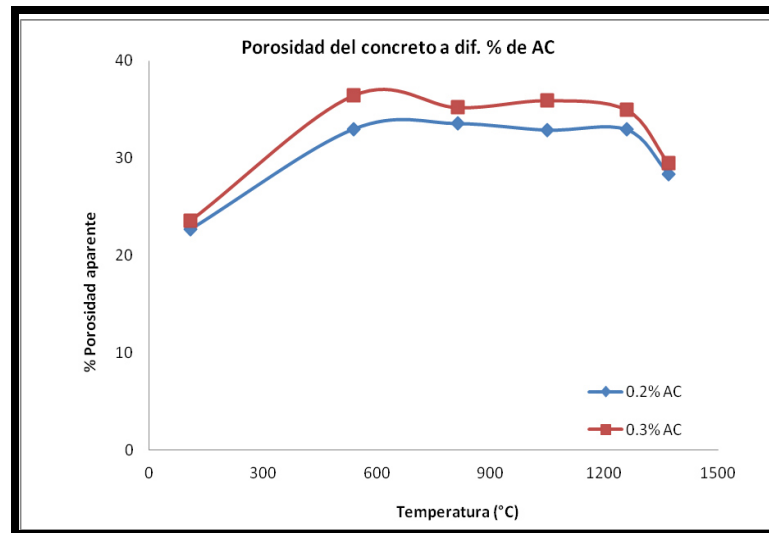


Figura 27. Gráfica del % de porosidad aparente del concreto refractario con diferentes % de ácido cítrico.

Los resultados de densidad y porosidad concuerdan en el estudio a diferentes temperaturas, donde se observa que la densidad va aumentando hasta llegar a un máximo antes de los 1000°C y tiende a disminuir debido a las transformaciones que se llevan a cabo en los aluminatos de calcio, lo cual provoca cambios volumétricos y por tanto repercute directamente en la densidad de los concretos refractarios. En cuanto a los resultados de porosidad aparente, aumenta en el proceso de secado hasta antes de llevarse a cabo el proceso de sinterizado, debido esto a la disminución de espacios entre las partículas provocado por el aumento en la temperatura y por tanto energía para llevarse a cabo una difusión de masas y eliminación de espacios libres

b. Análisis de resistencia mecánica a la compresión

Se determinó la resistencia mecánica a la compresión de probetas cúbicas de 2 pulgadas. Con una velocidad del cabezal de 24mm/min. En la tabla 23 se muestran los resultados de la resistencia mecánica de los concretos refractarios con dos porcentajes diferentes de ácido cítrico, analizándose el efecto de 0.2% y 0.3% de ácido cítrico a diferentes temperaturas desde los 110°C hasta 1500°C. En la figura 28 se muestra el comportamiento mecánico de los concretos refractarios, donde los que contienen 0.3% de ácido cítrico muestran ligeramente una mayor resistencia mecánica a la compresión a temperaturas menores de 1050°C que los que contienen 0.2% de ácido cítrico, comportamiento que cambia desde la temperatura de 1050°C donde los concretos refractarios que contienen 0.2 de ácido cítrico muestran una mayor resistencia mecánica a la compresión que los que contienen 0.3%. El ácido cítrico es un aditivo cuya función principal en los concretos refractarios obtenidos es como agente retardante, lo cual provoca que las reacciones de hidratación de los aluminosilicatos se lleven más lentamente para la formación de sus respectivos hidratos, motivo por el cual provoca que la resistencia mecánica a temperaturas inferiores a 1050°C sea ligeramente superior por el contenido de ácido cítrico presente, sin embargo a temperaturas superiores a 1050°C la resistencia mecánica desfavorece a los concretos que contienen 0.2% de ácido cítrico por la formación de dialuminato de calcio, la cual es una fase con baja resistencia mecánica.

Tabla 23. Resultados de resistencia mecánica a la compresión a diferentes temperaturas, su comportamiento con diferentes % de ácido cítrico.

| <i>Temperatura (°C)</i> | <i>Ácido cítrico al 0.2%</i> <i>Resistencia mecánica a la compresión(MPa)</i> | <i>Ácido cítrico al 0.3%</i> <i>Resistencia mecánica a la compresión (MPa)</i> |
|-------------------------|--|---|
| 120 | 19.77 | 20.52 |
| 540 | 10.67 | 10.98 |
| 815 | 13.38 | 13.87 |
| 1050 | 12.06 | 9.03 |
| 1260 | 12.37 | 8.48 |
| 1370 | 41.75 | 36.1 |

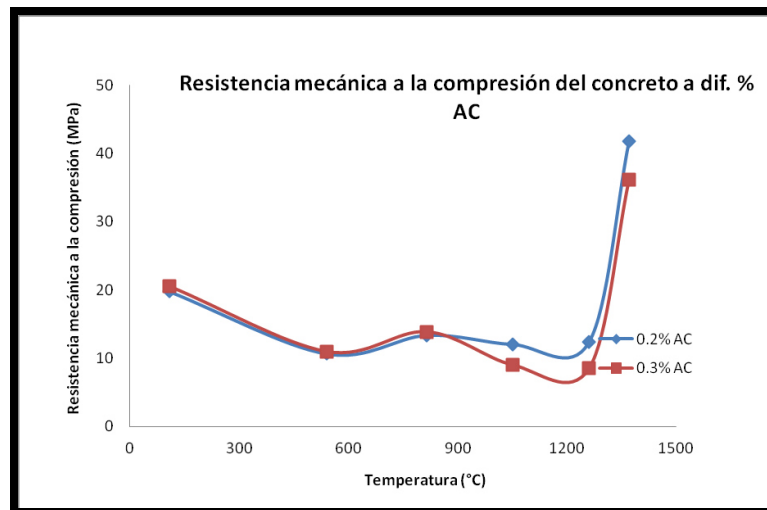


Figura 28. Gráfica de la resistencia mecánica a la compresión del concreto refractario con diferentes % de ácido cítrico.

c. Análisis por Microscopía electrónica de barrido

Se realizó análisis de microscopía electrónica de barrido a las muestras que fueron sinterizadas a 1260 y 1370 °C.

En la figura 29 se observa la micrografía del concreto refractario con un 0.2% de AC sinterizado a una temperatura de 1260°C, donde se puede observar una matriz que está en proceso de sinterización y que las partículas de sus materias primas aun son distinguibles, sin embargo se observa la formación de la mullita, la cual se observa con mayor claridad en la figura 30, donde la mullita tiene forma de agujas.

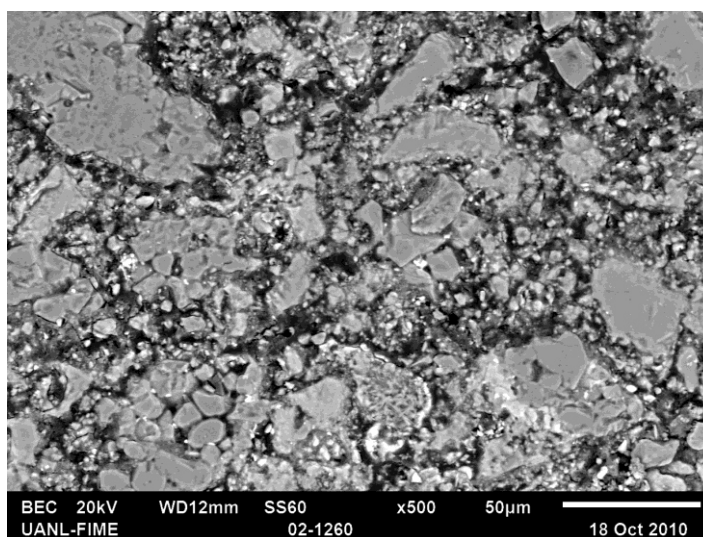


Figura 29. Micrografía Electrónica de barrido del concreto refractario al 0.2% AC a una temperatura de 1260°C.

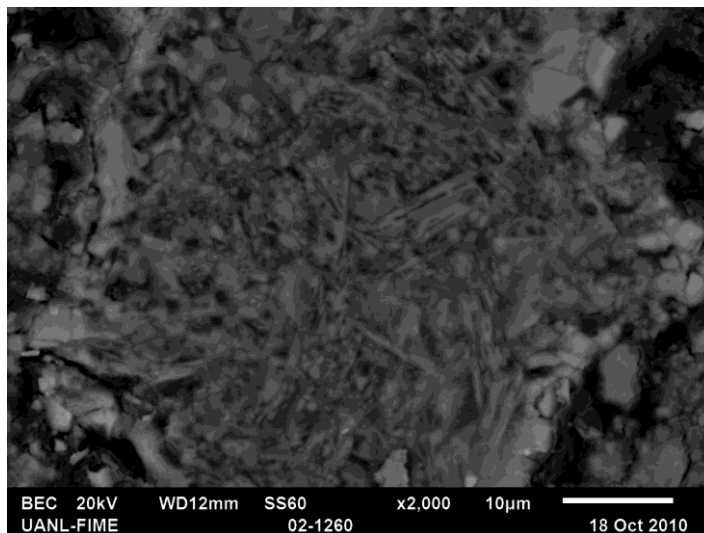


Figura 30. Micrografía del concreto refractario con un 0.2% de AC y sinterizada a una temperatura de 1260°C, donde se observa la formación de mullita.

En la figura 31 se muestra la micrografía electrónica de barrido del concreto refractario al 0.2% de AC sinterizada a 1370°C, en donde se observa que el proceso de sinterización está muy avanzado, ya que los ángulos de contacto entre las partículas casi no se observan.

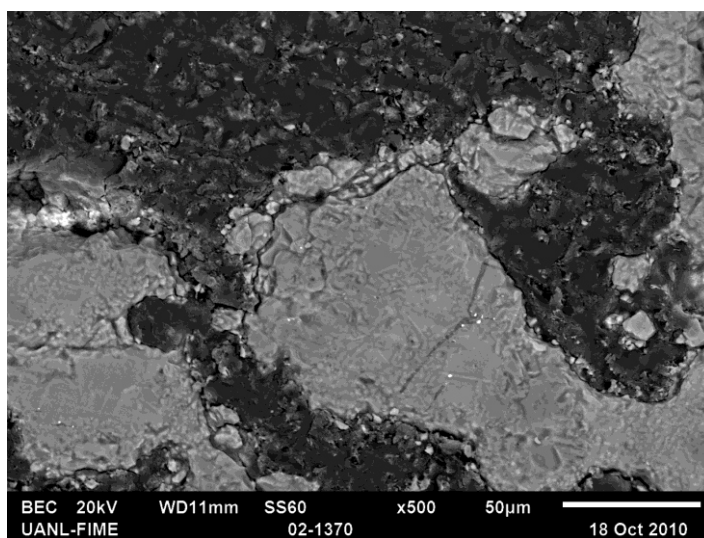


Figura 31. Micrografía electrónica de barrido del concreto refractario al 0.2% de AC sinterizada a 1370°C.

También fueron analizadas muestras del concreto refractario al 0.3% de AC, sintetizadas a 1260 y 1370°C. En la figura 32 se muestra la micrografía electrónica de barrido del concreto refractario al 0.3 % de AC sintetizada a 1260°C, así como también en la figura 33 se muestra la micrografía del concreto refractario al 0.3 % de AC sintetizada a 1370°C. En esta micrografía se ve mucha porosidad, sin embargo en la microestructura aunque podría parecer que hay similitudes a la que contiene 0.2% de ácido cítrico, no es así ya que la homogeneidad varía y su coloración en sus fases presentes también. Se presentan partículas en forma de agujas que comúnmente presenta la fase mullita. La composición química es muy parecida, sin embargo el diferente porcentaje de ácido cítrico en su composición repercute drásticamente en la formación de fases y por tanto en sus diferencias microestructurales.

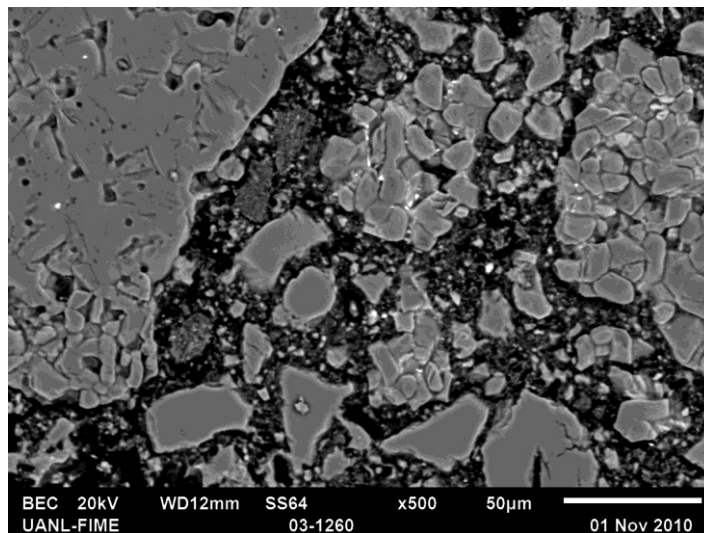


Figura 32. Micrografía electrónica de barrido del concreto refractario al 0.3% de AC sinterizada a 1260°C

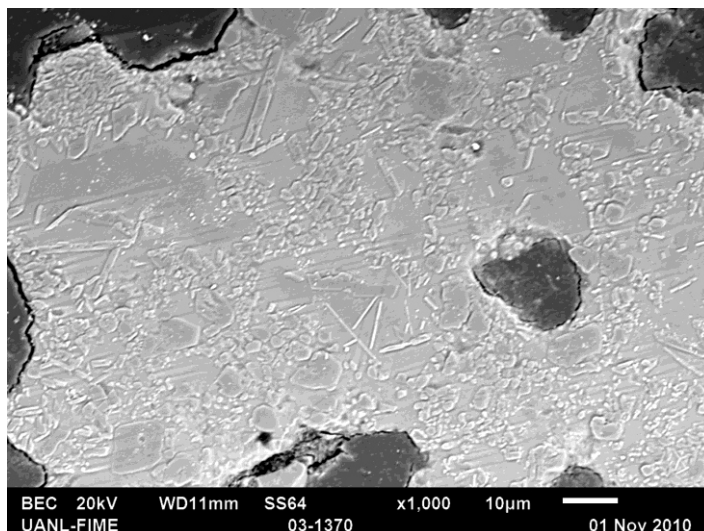


Figura 33. Micrografía electrónica de barrido del concreto refractario al 0.3% de AC sinterizada a 1370°C

6. Estudio del % de CaO (1.5, 2.0 y 2.5%)

Debido a que el objetivo principal de esta investigación es obtener un concreto refractario bajo cemento, se analiza el efecto del porcentaje de cemento de aluminato de calcio. En literatura se determina que un concreto refractario con menos del 2.5% de CaO es un concreto refractario bajo cemento. Debido a que en este trabajo se utilizaron porcentajes de 1.5%, 2.0 y 2.5% de CaO se considera que se diseñaron concretos refractarios bajo cemento².

En la sección de metodología en la tabla 23 se muestra el diseño de experimentos para obtener concretos refractarios con diferentes porcentajes de CaO.

a. Análisis de densidad y porosidad aparente

Por medio del método de agua hirviente se determinaron densidad y porosidad aparente del concreto refractario obtenido con diferentes % de CaO a diferentes temperaturas de tratamiento (110°C a 1500°C). En la tabla 24 se muestran los resultados de densidad a diferentes temperaturas para los diferentes porcentajes de CaO estudiados. En la figura 34 se muestra la gráfica de densidad del concreto refractario con porcentajes diferentes del CaO, observándose que para un porcentaje de 2.5% de CaO se determina una densidad mayor que los otros porcentajes, sin embargo a 1500°C el concreto con 1.5% de CaO es el que muestra una mayor densidad.

Tabla 24. Resultados de densidad a diferentes temperaturas, su comportamiento con diferentes % de CaO.

| <i>Temperatura (°C)</i> | <i>CaO al 1.5%</i> <i>Densidad (g/cm³)</i> | <i>CaO al 2.0%</i> <i>Densidad (g/cm³)</i> | <i>CaO al 2.5%</i> <i>Densidad (g/cm³)</i> |
|-------------------------|--|--|--|
| 110 | 3.21 | 3.17 | 3.19 |
| 815 | 3.53 | 3.53 | 3.54 |
| 1050 | 3.52 | 3.51 | 3.55 |
| 1370 | 3.47 | 3.49 | 3.51 |
| 1500 | 3.42 | 3.35 | 3.31 |

Nota: se utilizaron 4 especímenes para realizar esta prueba y poder sacar la media.

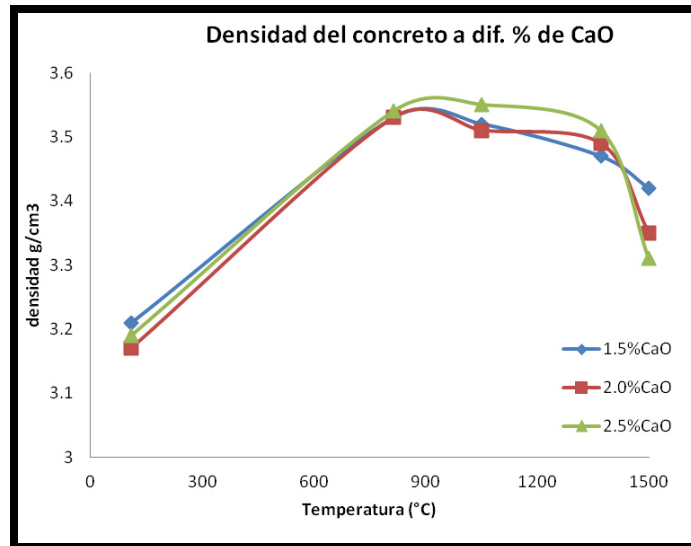


Figura 34. Gráfica de las densidades del concreto refractario con diferentes % de CaO.

En la tabla 25 se muestran los resultados del análisis de porosidad aparente para diferentes porcentajes de CaO. En la figura 35 se muestra la gráfica del comportamiento en porosidad aparente de los concretos obtenidos, observándose que el concreto obtenido con 1.5% de CaO muestra una menor porosidad aparente, sin embargo a 1500°C el comportamiento cambia, siendo el concreto con 2.5% de CaO el que muestra una menor porosidad aparente. Este comportamiento se debe a las transformaciones que se llevan a cabo en los hidratos de aluminosilicatos de calcio, los cuales provocan pequeños cambios volumétricos y por tanto repercute en la porosidad del concreto refractario. Los hidratos $C_3AH_6(3CaO.Al_2O_3.6H_2O)$ y $AH(Al_2O_3.H_2O)$ se descomponen completamente a 350°C, sin embargo la boemita ($Al_2O_3.H_2O$) se descompone aproximadamente a los 700°C, por otra parte los hidratos $C_{12}A_7(12Al_2O_3.7H_2O)$ y Al_2O_3 son altamente reactivos y forman el monoaluminato de calcio ($CaO.Al_2O_3$) y en matrices ricas en alúmina reaccionan con ella y forman el dialuminato de calcio $CA_2(CaO.2Al_2O_3)$ a temperaturas mayores a los 1000°C y posteriormente a los 1400°C el hexaaluminato de calcio $CA_6(CaO.6Al_2O_3)$.

Tabla 25. Resultados de % porosidad aparente a diferentes temperaturas, su comportamiento con diferentes % de CAC

| <i>Temperatura (°C)</i> | <i>CaO al 1.5%</i> <i>% porosidad</i> <i>aparente</i> | <i>CaO al 2.0%</i> <i>% porosidad</i> <i>aparente</i> | <i>CaO al 2.5%</i> <i>% porosidad</i> <i>aparente</i> |
|-------------------------|---|---|---|
| 110 | 23.37 | 23.01 | 27.02 |
| 815 | 37.64 | 39.83 | 42.62 |
| 1050 | 36.99 | 38.96 | 43.73 |
| 1370 | 30.35 | 34.09 | 38.57 |
| 1500 | 20.42 | 13.53 | 12.19 |

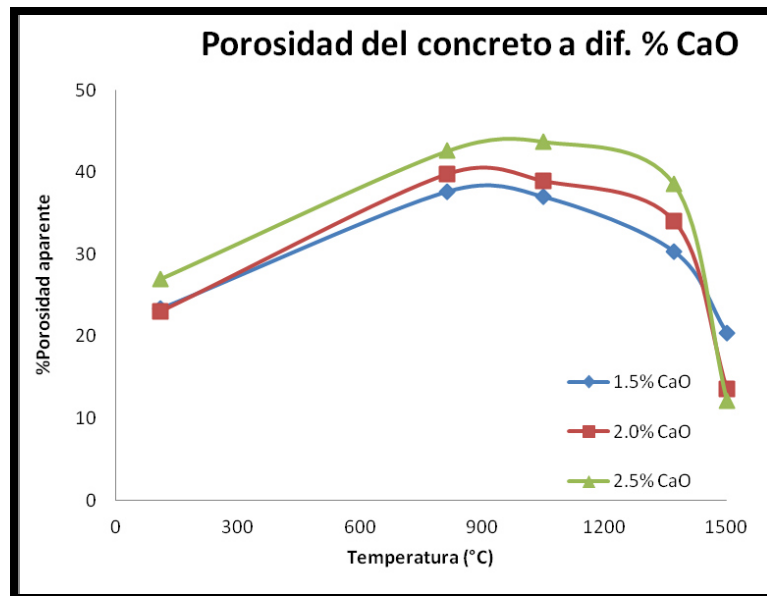


Figura 35. Gráfica del % de porosidad aparente del concreto refractario con diferentes % de CaO.

b. Análisis de resistencia mecánica a la compresión

Se determinó la resistencia a la compresión de los concretos refractarios obtenidos con diferentes porcentajes de CaO. En la tabla 26 se muestran los resultados de la resistencia mecánica a la compresión, así como en la figura 36 se muestra la gráfica del comportamiento en cuanto a resistencia mecánica de los concretos refractarios. Observándose que el concreto refractario con 2.5% de CaO tiene una mayor resistencia a la compresión debido a la formación de hexaluminato de calcio CA_6 ($CaO \cdot 6Al_2O_3$), fase que posee alta resistencia mecánica a la compresión. Y por otro lado está la formación de la mullita a temperaturas mayores de $900^\circ C$. Los concretos refractarios con un porcentaje más elevado (2.5% CaO) adquieren una mayor resistencia, debido a que se forma más fase CA_6 ($CaO \cdot 6Al_2O_3$) a temperaturas elevadas (aproximadamente $1400^\circ C$).

Tabla 26. Resultados de resistencia mecánica a la compresión a diferentes temperaturas, su comportamiento con diferentes % de CAC.

| <i>Temperatura ($^\circ C$)</i> | <i>CaO al 1.5%</i> | <i>CaO al 2.0%</i> | <i>CaO al 2.0%</i> |
|--|---|---|---|
| | <i>Resistencia mecánica a la compresión (MPa)</i> | <i>Resistencia mecánica a la compresión (MPa)</i> | <i>Resistencia mecánica a la compresión (MPa)</i> |
| 110 | 20.83 | 26.22 | 25.35 |
| 815 | 8.5 | 13.99 | 17.07 |
| 1050 | 9.43 | 14.53 | 21.84 |
| 1370 | 40.28 | 41.36 | 42.88 |
| 1500 | 71.03 | 119.02 | 143.15 |

Los concretos refractarios que se obtuvieron con diferentes porcentajes de CaO tienen propiedades muy diferentes, analizando los resultados en cuanto a densidad, porosidad aparente y resistencia mecánica a la compresión los concretos refractarios que tienen una mayor resistencia mecánica a la compresión y una mayor densidad son aquellos que tienen 2.5% de CaO, se esperaría que también tuviera la menor porosidad aparente, sin embargo los concretos que tienen una menor porosidad son aquellos que tienen 1.5% de CaO. Esto puede ser atribuido que en concretos refractarios con un mayor porcentaje de CaO se forman más hidratos, y posteriormente con el proceso térmico al cual fueron sometidos estos hidratos van descomponiéndose en otros compuestos de menor volumen por la pérdida de agua y esto provoca que quede una mayor porosidad, y que al final del sinterizado se obtengan fases con alta resistencia mecánica.

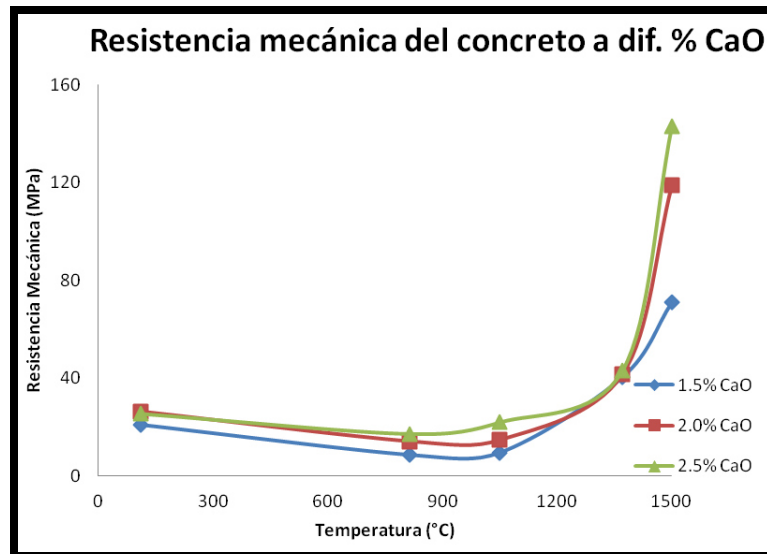


Figura 36. Gráfica de la resistencia mecánica a la compresión del concreto refractario con diferentes % de CaO.

c. Análisis de Difracción de Rayos X en polvos

Se obtuvieron los difractogramas de los concretos refractarios con diferentes porcentajes de CaO, así como también se analizaron las fases formadas a diferentes temperaturas. En la figura 37 se muestra el difractograma del concreto refractario con 1.5% de CaO y secado a 110°C. Las reflexiones principales concuerdan con las tarjetas de la mullita (m), corindón (c) principalmente y una pequeña cantidad de CaO (d). Las fases que se presentan son debido a la incorporación de mullita y corindón como materia prima en la obtención del concreto refractario.

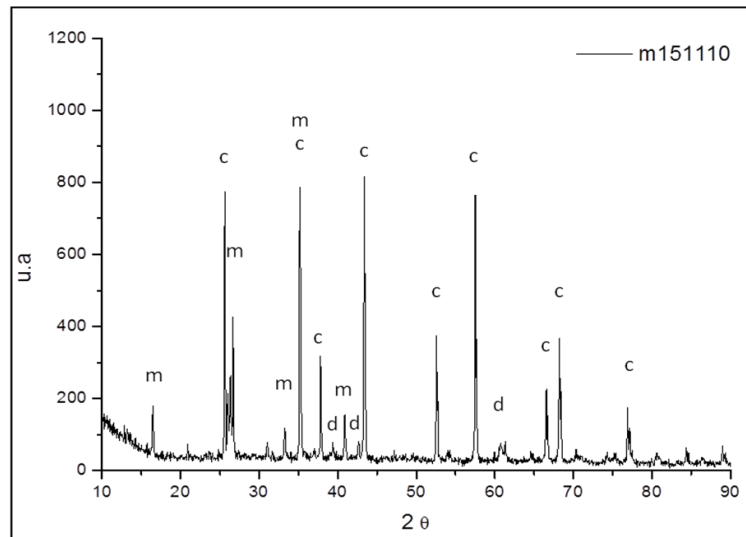


Figura 37. Difractograma del concreto refractario con 1.5% de CaO secado a 110°C.

c=corindón con número de tarjeta 010-0173, m= mullita con número de tarjeta 074-2419 y d= CaO con número de tarjeta 001-1060.

En la figura 38 se muestra el difractograma del concreto refractario con 1.5% de CaO, con un proceso de secado a 110°C y posteriormente quemado a 815°C, observándose principalmente las fases: mullita, corindón y CaO.

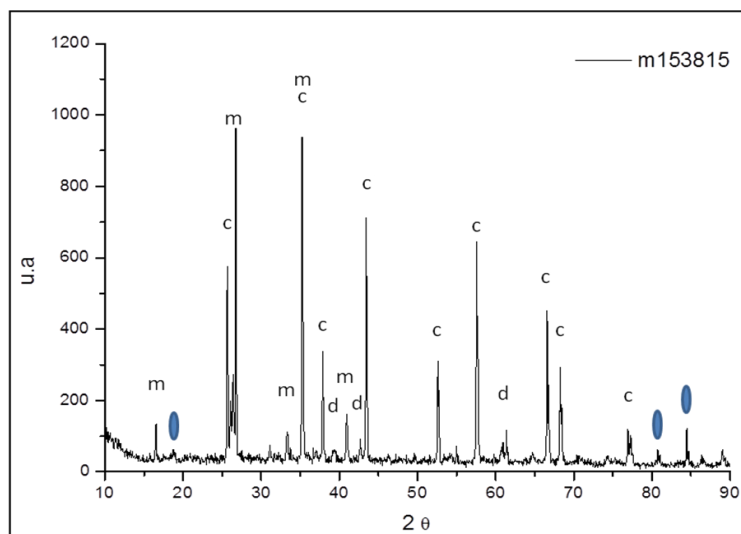


Figura 38. Difractograma del concreto refractario con 1.5% CaO y sinterizado a 815°C.

c=corindón con número de tarjeta 010-0173, m= mullita con número de tarjeta 074-2419 y d= CaO con número de tarjeta 001-1060.

En la figura 39 se muestra el difractograma del concreto refractario con 1.5% de CaO secado a 110°C y posteriormente quemado a 1050°C, mostrando el mismo patrón que el anterior, solamente se determina mullita, corindón en su composición.

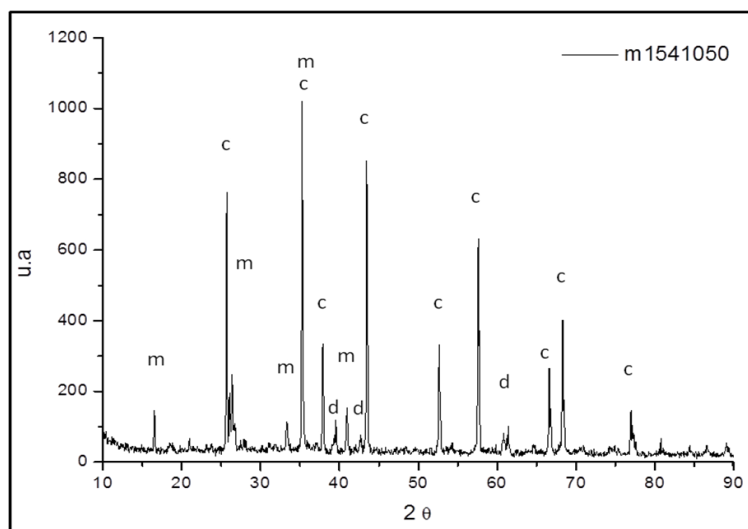


Figura 39. Difractograma del concreto refractario con 1.5% CaO y sinterizado a 1050°C.

c=corindón con número de tarjeta 010-0173, m= mullita con número de tarjeta 074-2419 y d= CaO con número de tarjeta 001-1060.

En la figura 40 se muestra el difractograma del concreto refractario con 1.5% de CaO secado a 110°C y posteriormente quemado a 1370°C observándose como fase principal el corindón, así como también la disminución en la intensidad de las reflexiones principales de la mullita, y la aparición de pequeñas reflexiones que nos indican la presencia de una fase en el concreto refractario obtenido, sin embargo no son identificadas.

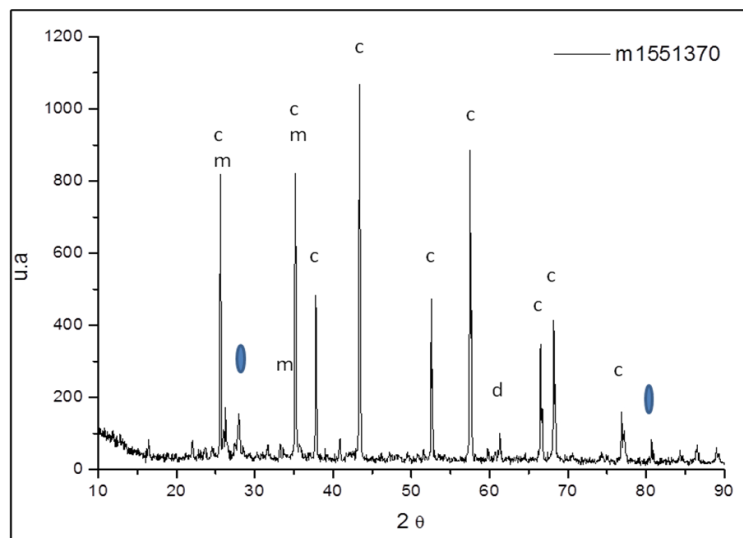


Figura 40. Difractograma del concreto refractario con 1.5% CaO y sinterizado a 1370°C.

c=corindón con número de tarjeta 010-0173, m= mullita con número de tarjeta 074-2419 y d= CaO con número de tarjeta 001-1060.

En la figura 41 se muestra el difractograma del concreto refractario con 1.5% de CaO secado a 110°C y posteriormente quemado a 1500°C, observándose como fase principal el corindón, así como también la disminución de la intensidad de las reflexiones principales de la mullita, y la aparición de pequeñas reflexiones que nos indican la presencia de una fase en el concreto refractario, sin embargo no son identificadas.

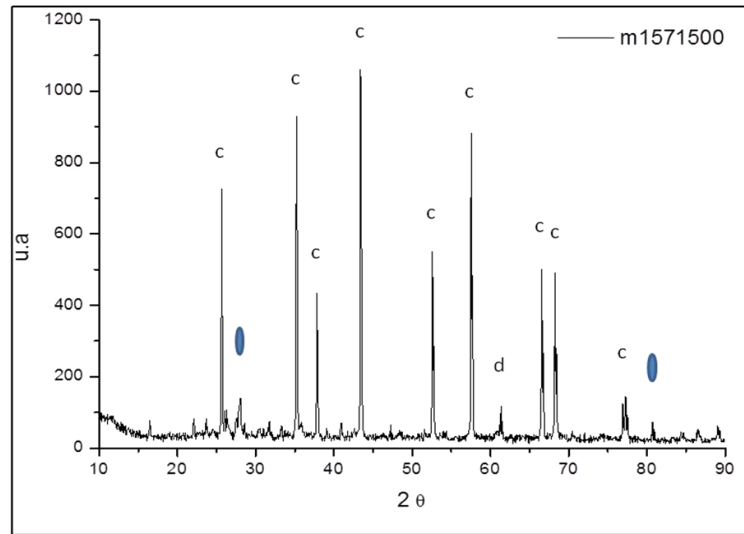


Figura 41. Difractograma del concreto refractario con 1.5% CaO y sinterizado a 1500°C. c=corindón con número de tarjeta 010-0173 y d= CaO con número de tarjeta 001-1060.

Analizando los difractogramas se puede observar que las principales fases que se presentan son corindón, mullita, cuarzo y pequeñas cantidades CaO. Sin embargo los hidratos que se forman en estos tipos de concretos refractarios no son determinados, pero si se presentan pequeñas reflexiones a temperaturas mayores de 815°C que podemos atribuir a la presencia de pequeñas cantidades de estos hidratos por el mecanismo de hidratación, secado y sinterizado de los concretos refractarios bajo cemento. Debido a que a temperaturas mayores de 700°C ocurren transformaciones de los hidratos, donde se presenta el monoaluminato de calcio que se obtienen de la transformación del $C_{12}A_7$ ($12CaO \cdot 7Al_2O_3$) y Al_2O_3 , y este posteriormente reacciona con la alúmina para formar el dialuminato de calcio. Fases que se presentan en cantidades muy pequeñas debido a la cantidad de CaO presente en la elaboración del concreto refractario.

En la figura 42 se muestra el difractograma del concreto refractario con 2.0% de CaO secado a 110°C. Las reflexiones principales concuerdan con las tarjetas de la mullita (m), corindón (c) principalmente y una pequeña cantidad de CaO. Las fases que se presentan son debido a la presencia de mullita (m) y corindón (c) como materia prima en la obtención del concreto refractario.

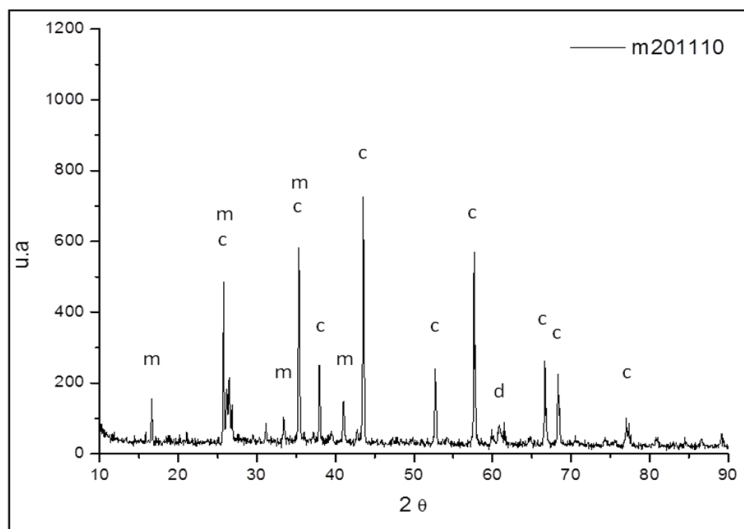


Figura 42. Difractograma del concreto refractario con 2.0% CaO y secado a 110°C.

c=corindón con número de tarjeta 010-0173, m= mullita con número de tarjeta 074-2419 y d= CaO con número de tarjeta 001-1060.

En la figura 43 se muestra el difractograma del concreto refractario con 2.0% de CaO secado a 110°C y posteriormente quemado a 815°C, observándose principalmente las fases: mullita, corindón y una pequeña cantidad de cuarzo.

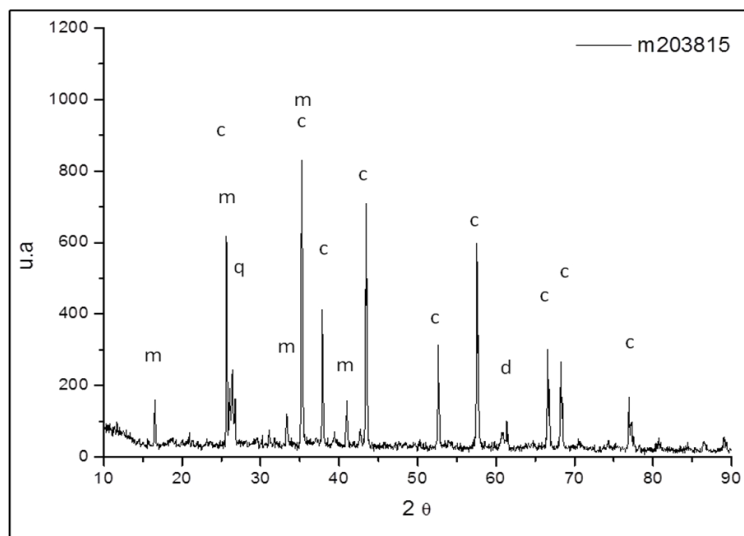


Figura 43. Diffractograma del concreto refractario con 2.0% CaO y sinterizado a 815°C.

c=corindón con número de tarjeta 010-0173, m= mullita con número de tarjeta 074-2419, d= CaO con número de tarjeta 001-1060 y q=Cuarzo con número de tarjeta 046-1045.

En la figura 44 se muestra el diffractograma del concreto refractario con 2.0% de CaO secado a 110°C y posteriormente quemado a 1050°C mostrando el mismo patrón que el anterior, solamente se determina mullita, corindón en su composición.

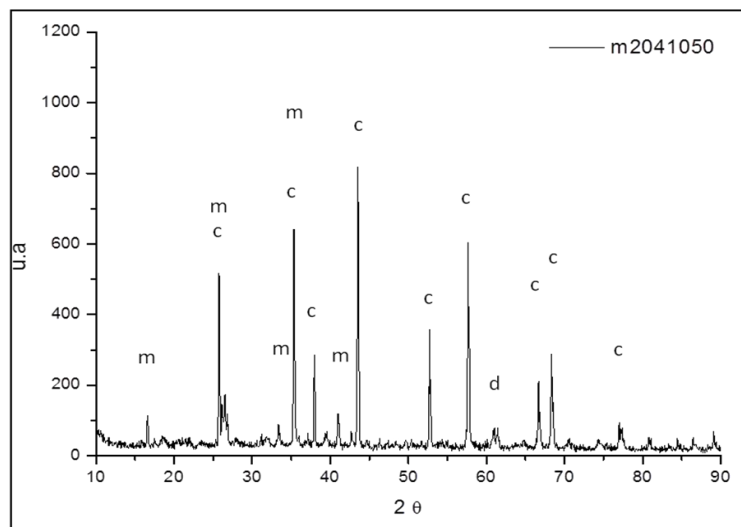


Figura 44. Difractograma del concreto refractario con 2.0% CaO y sinterizado a 1050°C.

c=corindón con número de tarjeta 010-0173, m= mullita con número de tarjeta 074-2419 y d= CaO con número de tarjeta 001-1060.

En la figura 45 se muestra el difractograma del concreto refractario con 2.0% de CaO secado a 110°C y posteriormente quemado a 1370°C. Observándose como fase principal el corindón, así como también la disminución de las reflexiones principales de la mullita, y la aparición de pequeñas reflexiones que nos indican la presencia de una fase, sin embargo no son identificadas.

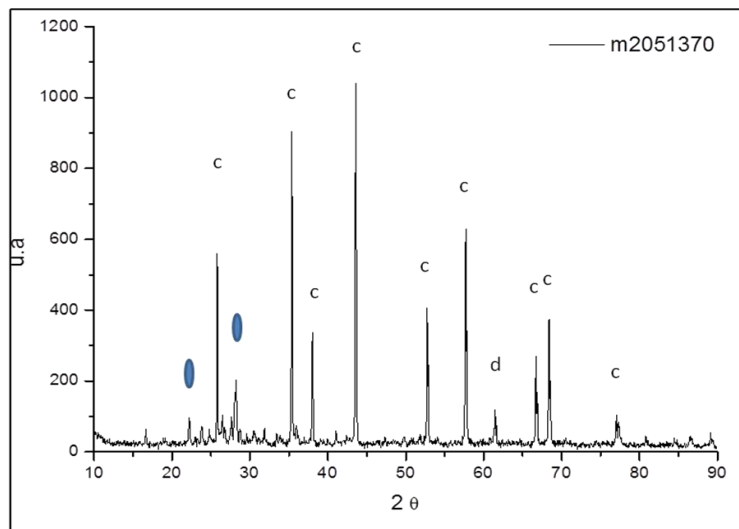


Figura 45. Diffractograma del concreto refractario con 2.0% CaO y sinterizado a 1370°C. c=corindón con número de tarjeta 010-0173 y d= CaO con número de tarjeta 001-1060.

En la figura 46 se muestra el diffractograma del concreto refractario con 2.0% de CaO secado a 110°C y posteriormente quemado a 1500°C. Observándose como fase principal el corindón, así como también la disminución de las reflexiones principales de la mullita, y la aparición de pequeñas reflexiones que nos indican la presencia de una fase en nuestro concreto refractario, sin embargo no es identificada

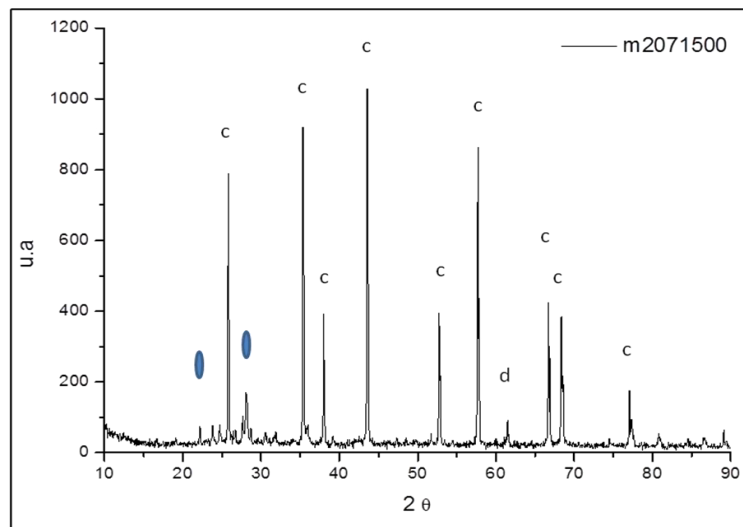


Figura 46. Difractograma del concreto refractario con 2.0% CaO y sinterizado a 1500°C. c=corindón con número de tarjeta 010-0173 y d= CaO con número de tarjeta 001-1060.

Analizando los difractogramas se puede observar que las principales fases que se presentan son corindón, mullita, cuarzo y pequeñas cantidades CaO (2.0%). Sin embargo los hidratos que se forman en estos tipos de concretos refractarios no son determinados, pero si se presentan pequeñas reflexiones a la temperatura de 1370 y 1500°C que no son identificadas, las cuales podemos atribuir a una fase que se halla formado en el proceso de sinterizado. Debido a que la cantidad de CaO en la elaboración de concretos refractarios bajo cemento es muy pequeña, se dificulta determinar fases que se presentan en porcentajes muy pequeños debido a la sensibilidad del equipo.

En la figura 47 se muestra el difractograma del concreto refractario con 2.5% de CaO secado a 110°C. Las reflexiones principales concuerdan con las tarjetas de la mullita, corindón principalmente y una pequeña cantidad de CaO. Las fases que se presentan son debido a la presencia de mullita y corindón como materia prima en la obtención del concreto refractario.

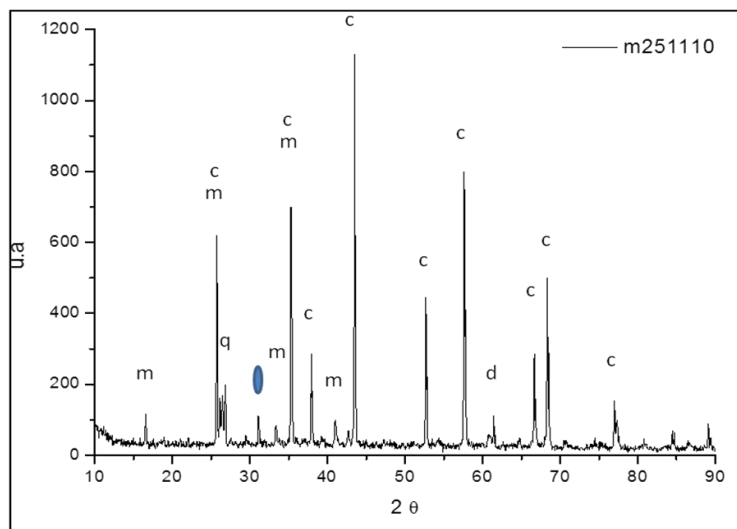


Figura 47. Diffractograma del concreto refractario con 2.5% CaO y secado a 110°C. c=corindón con número de tarjeta 010-0173, m= mullita con número de tarjeta 074-2419, q=cuarzo con número de tarjeta 046-1045 y d=CaO con número de tarjeta 001-1060.

En la figura 48 se muestra el diffractograma del concreto refractario con 2.5% de CaO secado a 110°C y posteriormente quemado a 815°C observándose principalmente las fases: mullita, corindón.

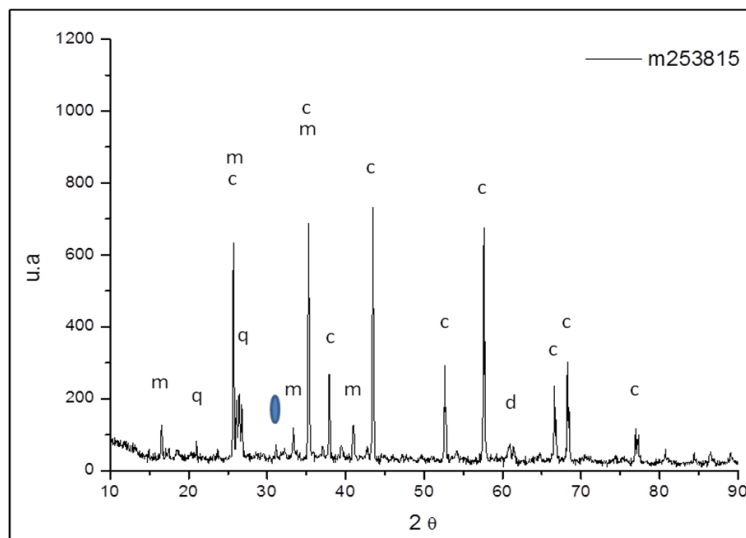


Figura 48. Difractograma del concreto refractario con 2.5% CaO y sinterizado a 815°C. c=corindón con número de tarjeta 010-0173, m= mullita con número de tarjeta 074-2419, q=cuarzo con número de tarjeta 046-1045 y d=CaO con número de tarjeta 001-1060.

En la figura 49 se muestra el difractograma del concreto refractario con 2.5% de CaO secado a 110°C y posteriormente quemado a 1050°C mostrando el mismo patrón que el anterior, solamente se determina mullita, corindón en su composición.

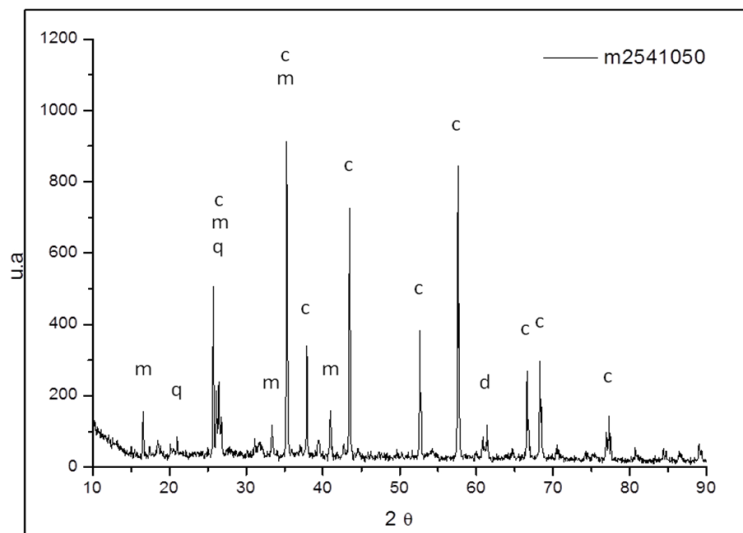


Figura 49. Difractograma del concreto refractario con 2.5% CaO y sinterizado a 1050°C. c=corindón con número de tarjeta 010-0173, m= mullita con número de tarjeta 074-2419, q=cuarzo con número de tarjeta 046-1045 y d=CaO con número de tarjeta 001-1060.

En la figura 50 se muestra el difractograma del concreto refractario con 2.5% de CaO secado a 110°C y posteriormente quemado a 1370°C observándose como fase principal el corindón, así como también la desaparición de las reflexiones principales de la mullita sucediendo aquí una transformación, y la aparición de nuevas reflexiones que nos indican la formación de una nueva fase en el concreto refractario.

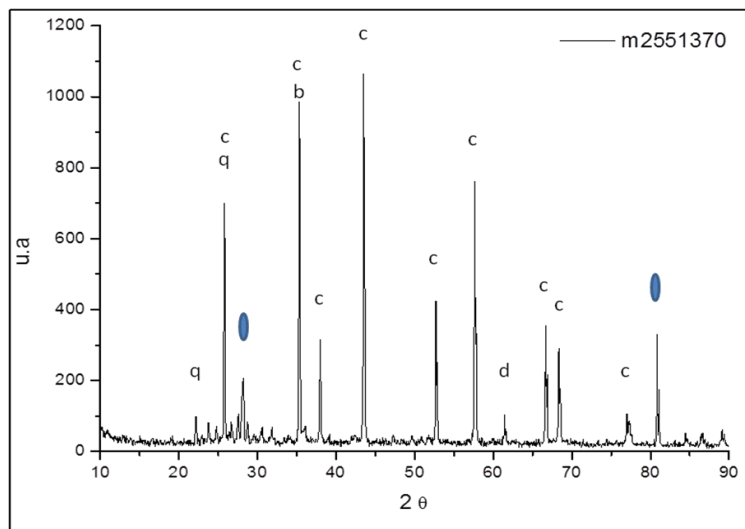


Figura 50. Difractograma del concreto refractario con 2.5% CaO y sinterizado a 1370°C. c=corindón con número de tarjeta 010-0173, q=cuarzo con número de tarjeta 046-1045 y d=CaO con número de tarjeta 001-1060.

En la figura 51 se muestra el difractograma del concreto refractario con 2.5% de CaO quemado a 1500°C. Observándose como fase principal el corindón, así como también la desaparición de las reflexiones principales de la mullita sucediendo aquí una transformación. Y la aparición de nuevas reflexiones que nos indican la formación de una nueva fase en el concreto refractario.

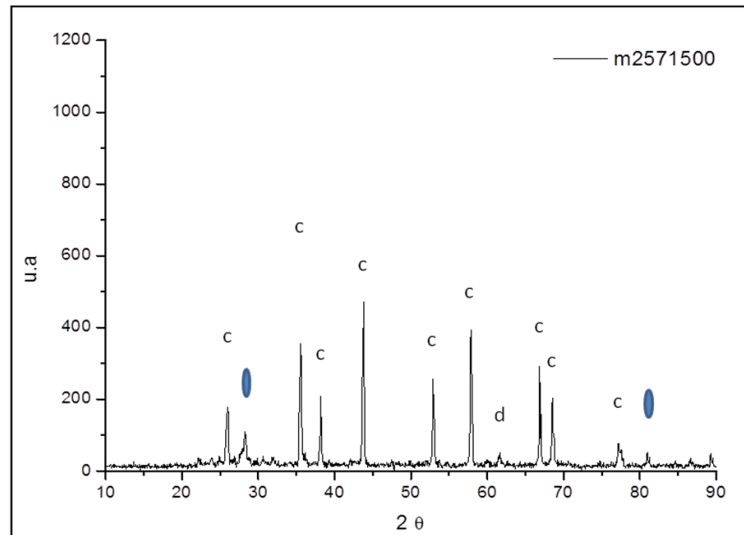


Figura 51. Diffractograma del concreto refractario con 2.5% CaO y sinterizado a 1500°C. c=corindón con número de tarjeta 010-0173 y d=CaO con número de tarjeta 001-1060.

Analizando los difractogramas se puede observar que las principales fases que se presentan son corindón, mullita, cuarzo y pequeñas cantidades CaO (2.5%). Sin embargo se presentan pequeñas reflexiones en los difractogramas a todas las temperaturas, que no son identificadas. A los 110°C aparece una pequeña reflexión en un ángulo 2θ de aproximadamente 31° que disminuye a la temperatura de 815°C, este puede ser atribuido a que es un hidrato que sufre transformaciones entre estas temperaturas y debido a que la cantidad de CaO presente en el concreto es un poco mayor respecto a los concretos con 2.0%CaO se puede detectar pequeñas reflexiones, sin embargo no se identifica el compuesto. A temperatura de 1050°C la reflexión que se presentaba en un ángulo 2θ de aproximadamente 31° desaparece, posteriormente a una temperatura de 1370°C aparece en un ángulo 2θ de aproximadamente 28° y 81° unas pequeñas reflexiones que podrían ser atribuidas a la formación de hexaluminato de calcio, ya que esta fase se forma a aproximadamente temperaturas cercanas a los 1400°C, ya que en el difractograma de 1500°C estas dos pequeñas reflexiones disminuyen respecto a la de 1370°C.

d. Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido

Se realizó la preparación petrográfica de las muestras de los concretos refractarios con porcentajes diferentes de CaO, y se analizaron sus respectivas microestructuras mediante Microscopía Electrónica de Barrido, así como también su composición química mediante microanálisis haciendo uso de la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersiva de rayos X (EDS).

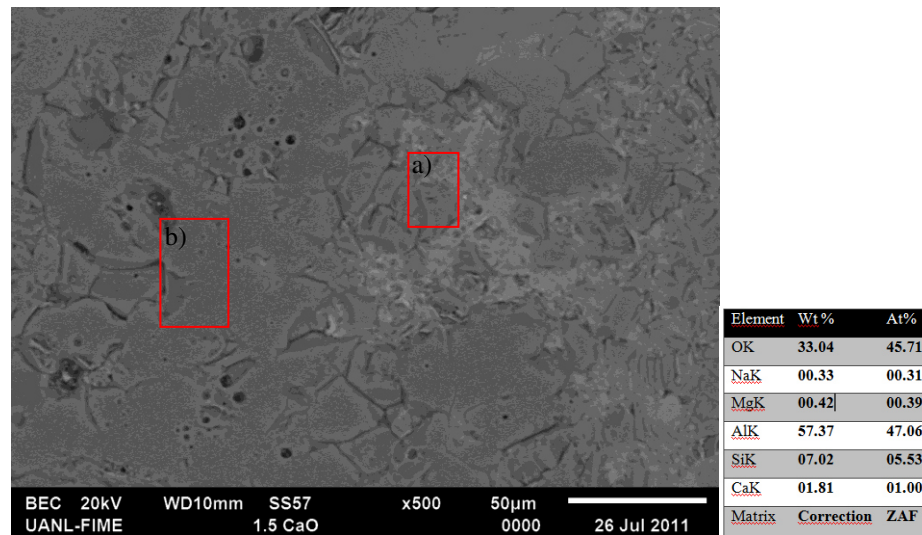


Figura 52. Micrografía del concreto refractario con 1.5% de CaO, y su respectivo microanálisis mediante EDS.

En la figura 52 se muestra la micrografía del concreto refractario con 1.5% de CaO y su respectivo microanálisis. El microanálisis elemental es de Al con 57.37% en peso, Si de 7.02% y Ca de 1.81%. Se determina la presencia de trazas de Mg de 0.42% y Na de 0.33%. La matriz contiene principalmente compuestos como lo son Al_2O_3 , SiO_2 y mullita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), sin embargo se encuentran fases líquidas ricas en Ca, Fe y Ti (a), fases ricas en Al_2O_3 (b). La matriz se observa homogénea, así como también se ve que sus partículas de Al_2O_3 están sinterizando por el proceso térmico al cual fue sometido.

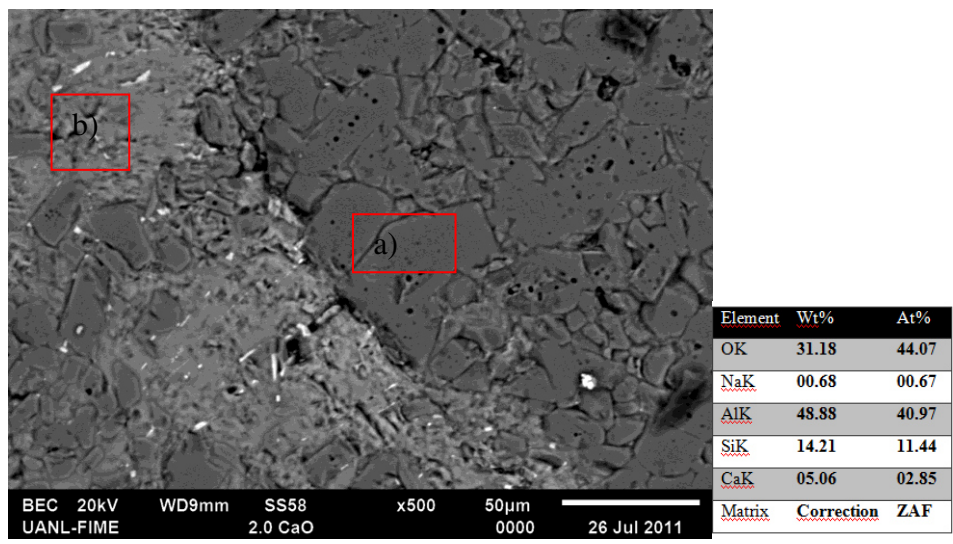


Figura 53. Micrografía del concreto refractario con 2.0% CaO, y su respectivo microanálisis mediante EDS.

En la figura 53 se muestra la micrografía del concreto refractario con 2.0% de CaO y su respectivo microanálisis. El microanálisis elemental es de Al con 48.88% en peso, Si de 14.21% y Ca de 5.05%. Se determina la presencia de trazas de Na de 0.68%. En este microanálisis el % de Al disminuyo, caso contrario pasa con el Si y Ca, esto se debe a que la micrografía se obtuvo de una zona donde se muestra la liga y muy poco agregados de alúmina. En la parte a) se muestra la matriz rica en Al_2O_3 , la cual está sinterizando debido al proceso térmico al cual fue sometida. En la parte b) se muestra una fase líquida rica en Si, Ca y Na, se observa una fase homogénea, es aquí donde se forman los hidratos de aluminosilicatos.

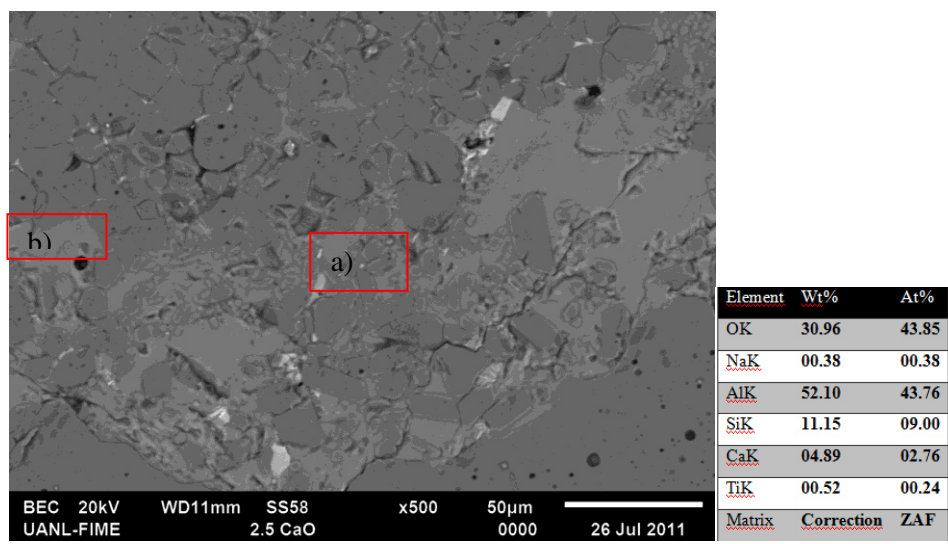


Figura 54. Micrografía del concreto refractario con 2.5% CaO, y su respectivo microanálisis mediante EDS.

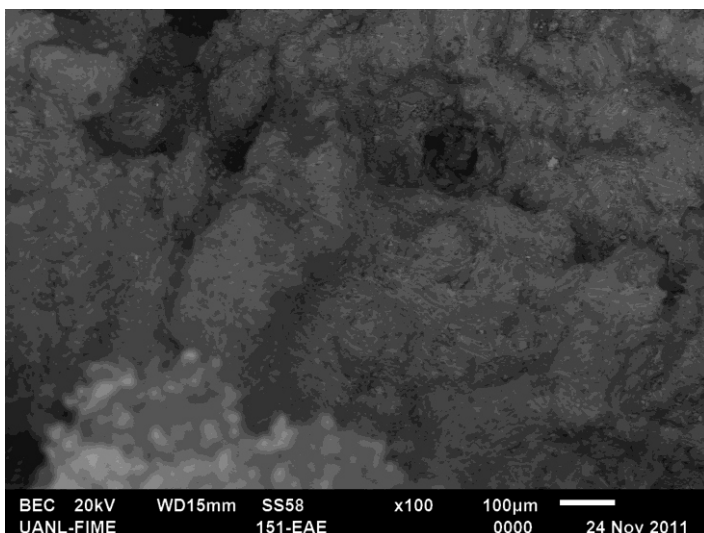
En la figura 54 se muestra la micrografía del concreto refractario con 2.5% de CaO y su respectivo microanálisis. La composición elemental que arroja el microanálisis es de Al con 52.10% en peso, Si de 11.15% y Ca de 4.89%. Se determina la presencia de trazas de Ti del 0.52%, Na de 0.38%. Se observa una buena sinterización del concreto refractario, así como también una buena adherencia de la matriz con los agregados de alúmina. En la parte a) se muestra una fase rica en Ca. En la parte b) se muestra una fase rica en Ca, Si y Na. En la micrografía en general se observa una buena sinterización y lo que respecta al microanálisis de toda el área la matriz es de alúmina (Al_2O_3) y mullita.

7. Ataque corrosivo con escoria de horno de arco eléctrico

a. Análisis del ataque corrosivo con escoria de horno de arco eléctrico sobre el concreto refractario al 1.5% CaO

En este apartado se analizará el ataque corrosivo con escoria de horno de arco eléctrico sobre concreto refractario que contiene un 1.5% de CaO en su formulación.

En la figura 55 se muestra la micrografía del concreto refractario con 1.5% de CaO en contacto directo con la escoria de horno de arco eléctrico. Se muestra el microanálisis elemental de la escoria, donde su composición es principalmente de Al, Fe, Mg, Si, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cr, donde principalmente los elementos que más afectan los concretos refractarios son Cr, Mn, Ti, Fe al penetrarlos.



| Element | Wt% |
|---------|------------|
| OK | 38.52 |
| MgK | 01.41 |
| AlK | 29.45 |
| SiK | 13.87 |
| CaK | 05.76 |
| TiK | 01.19 |
| CrK | 00.75 |
| MnK | 01.45 |
| FeK | 07.53 |
| Matrix | Correction |

Figura 55. Micrografía del concreto refractario con 1.5% CaO. Imagen de la escoria de horno de arco eléctrico en la zona caliente y su microanálisis mediante la técnica EDS.

En la figura 56 se muestra la micrografía de la zona caliente, se monitorea la zona, encontrándose elementos como el Fe que principalmente es el que ataca al concreto refractario, así como también se observa que se forma una costra en la interfase ataque-concreto refractario.

En el inciso a) se muestra la composición química del microanálisis mediante EDS, analizándose un área de la zona de contacto con la escoria de horno de arco eléctrico. En el inciso b) se muestra la composición química del microanálisis de una pequeña sección del ataque corrosivo de la escoria sobre el concreto refractario, conteniendo un alto porcentaje en Fe, Si y Ti, ocasionando que se formen fases de bajos puntos de fusión y se lleve a cabo así el ataque corrosivo del concreto refractario, así como también se observan grietas alrededor de estas fases que se forman con el contacto con la escoria de horno de arco eléctrico (b) y que se debe a que la fase que se forma tiene diferentes coeficientes de expansión térmica.

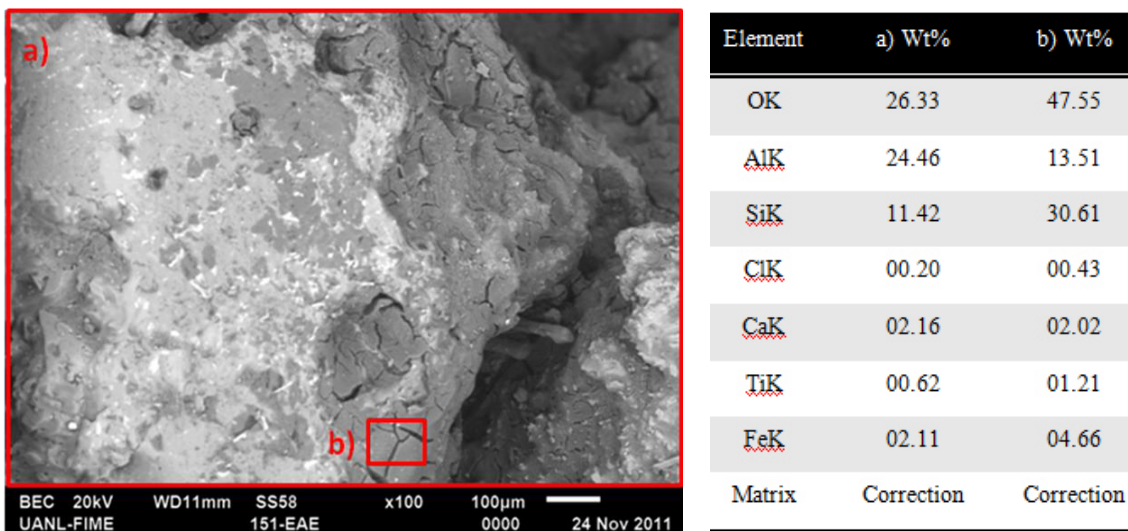


Figura 56. Micrografía del concreto refractario con 1.5% CaO. Imagen de la zona caliente del ataque corrosivo con escoria de horno de arco eléctrico. Microanálisis mediante EDS: a) Microanálisis general b) Microanálisis de una zona de ataque.

En la figura 57 se muestra la micrografía de la zona intermedia, mediante microanálisis usando la técnica EDS se encontró elementos como Ca, Fe, Mn que son considerados elementos presentes en la escoria de horno de arco eléctrico. Se podría percibir que la escoria ha penetrado el concreto refractario hasta esta zona (intermedia), sin embargo haciendo una comparación del microanálisis del concreto refractario sin atacar con este microanálisis se descarta que el fundido haya penetrado. En la zona b) se muestra la zona intermedia de ataque del concreto que mediante microanálisis detecta Fe y Ca en un pequeño porcentaje mayor al concreto sin atacar,

podrían ser los dos elementos de la escoria de horno de arco eléctrico que penetran el concreto refractario a un porcentaje del 1.5% CaO.

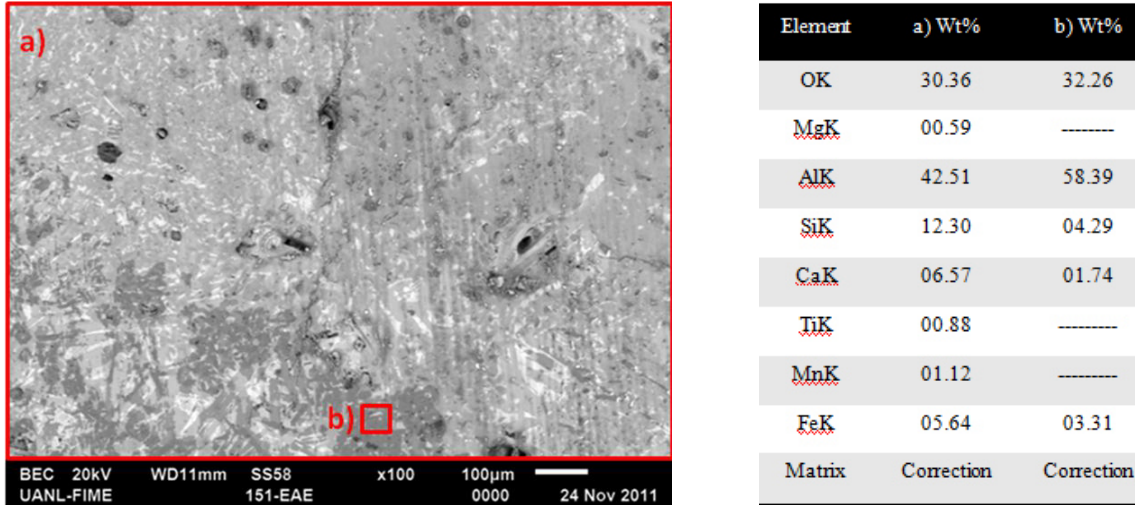


Figura 57. Micrografía del concreto refractario con 1.5% CaO. Imagen de la zona intermedia del ataque corrosivo con escoria de horno de arco eléctrico. Microanálisis mediante EDS: a) Microanálisis general b) Microanálisis de una zona de ataque.

En la figura 58 se muestra la micrografía de la zona fría. Se le hace un microanálisis en la zona para monitorear la concentración de elementos de la escoria con la que se atacó el concreto refractario. No se encuentra pruebas de que el metal haya penetrado homogéneamente hasta la zona fría del concreto refractario, debido a que no se encuentran elementos como Mn, Fe y Cr. Sin embargo en el microanálisis puntual correspondiente a una pequeña zona, se muestra la presencia de Fe, Mn, Ti, esto nos indica que la escoria de horno de arco eléctrico pudo haber penetrado el concreto refractario por capilaridad en algunas zonas del refractario. En la zona b) se muestra una fase rica en Ca, Ti, Fe y Mn, que comparada con el microanálisis del concreto refractario sin atacar indica que escoria ha penetrado en pequeñas cantidades esto debido a la porosidad presente en el concreto y a la capilaridad en algunas zonas.

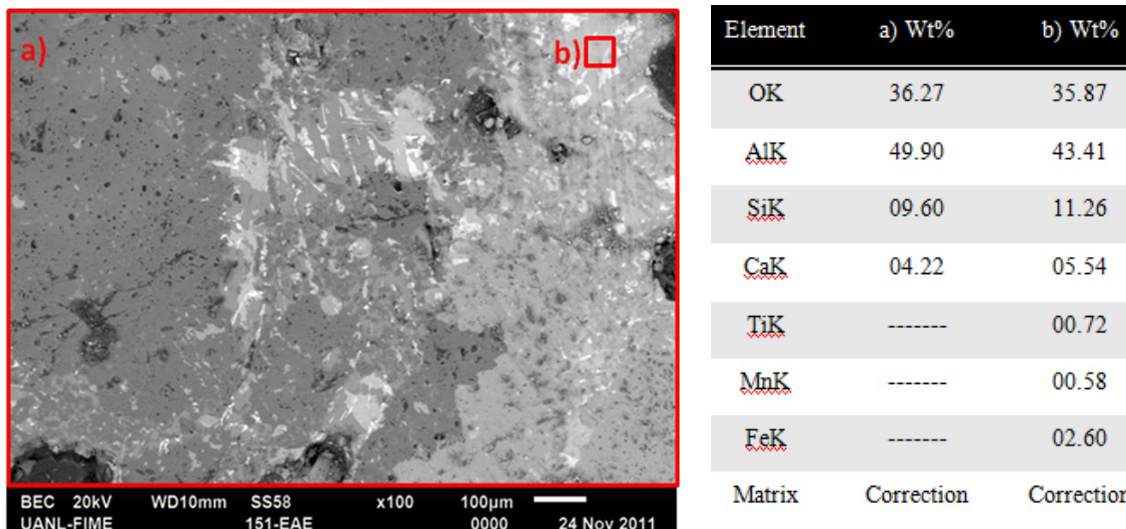


Figura 58. Micrografía del concreto refractario con 1.5% CaO. Imagen de la zona fría del ataque corrosivo con escoria de horno de arco eléctrico. Microanálisis mediante EDS: a) Microanálisis general b) Microanálisis de una zona de ataque rica en fe, Mn y Ti.

b. Análisis del ataque corrosivo con escoria de horno de arco eléctrico sobre concreto refractario al 2.0% CaO

En este apartado se analizara el ataque corrosivo con escoria de horno de arco eléctrico sobre concreto refractario que contiene un 2.0% de CaO en su formulación.

En la figura 59 se muestra la micrografía de la zona caliente del ataque corrosivo, encontrándose una elevada concentración de elementos como Fe, Ca, Cr, Mn procedentes de la escoria de horno de arco eléctrico. Esta micrografía es donde el concreto refractario está en contacto directo con la escoria de horno de arco eléctrico, se muestra el microanálisis elemental de área general de la micrografía presentando composición de Al, Si, Ca, Mn, Mg, Fe, Cr y Ti, en la parte b) se muestra el microanálisis elemental puntual de una fase rica en Fe, Mn, Mg, Cr y Ca. En la parte c) se muestra el microanálisis puntual de una fase rica en Fe, Mn, Mg y Cr. En la parte d) se muestra el microanálisis puntual de una fase rica en Fe, Mn, Mg y Cr. Siendo la zona caliente donde el concreto se encuentra en contacto directo con la escoria de horno de arco

eléctrico, es por tal motivo que en todos los microanálisis salen fases ricas en elementos que pertenecen a la composición principal de la escoria.

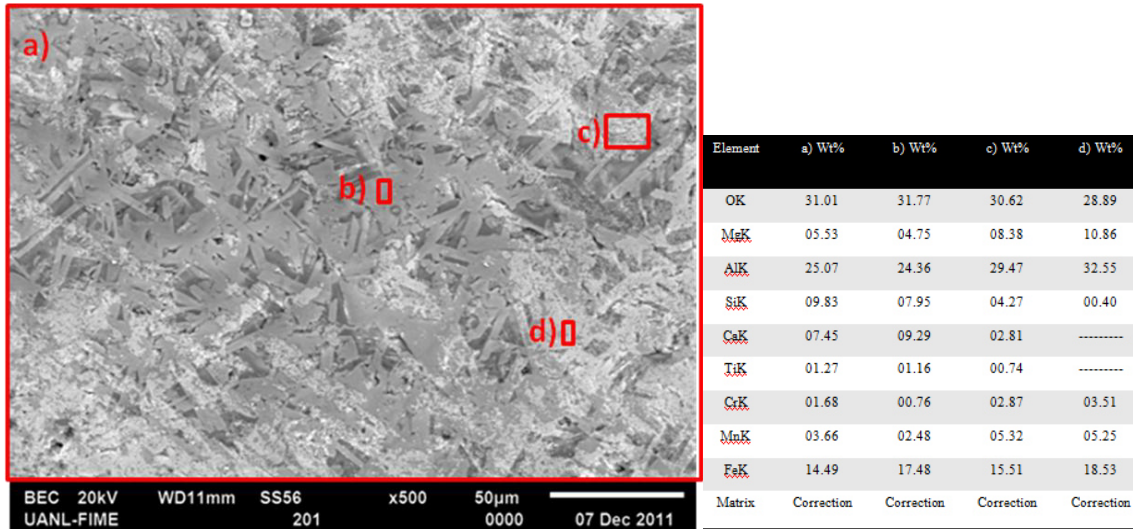


Figura 59. Micrografía del concreto refractario con 2.0% CaO. Imagen de la zona caliente del ataque corrosivo con escoria de horno de arco eléctrico. Microanálisis mediante EDS: a) Microanálisis general b) Microanálisis de una zona de ataque rica en Fe y Ca. c) Microanálisis de una zona de ataque rica en Mn, Cr, Mg. d) Microanálisis de una zona de ataque rica en Fe, Mn, Cr y Mg.

En la figura 60 se muestra la micrografía de la zona intermedia del ataque corrosivo, encontrándose concentraciones bajas de elementos en toda el área de Fe y Ti procedentes de la escoria de horno de arco eléctrico. Esto demuestra que la penetración de la escoria de horno de arco eléctrico tiene una baja penetración hasta la zona intermedia del concreto refractario. En la zona b) se muestra solamente alúmina, en la zona c) se muestra una pequeña cantidad de hierro y en la zona d) se muestra una fase rica en Fe.

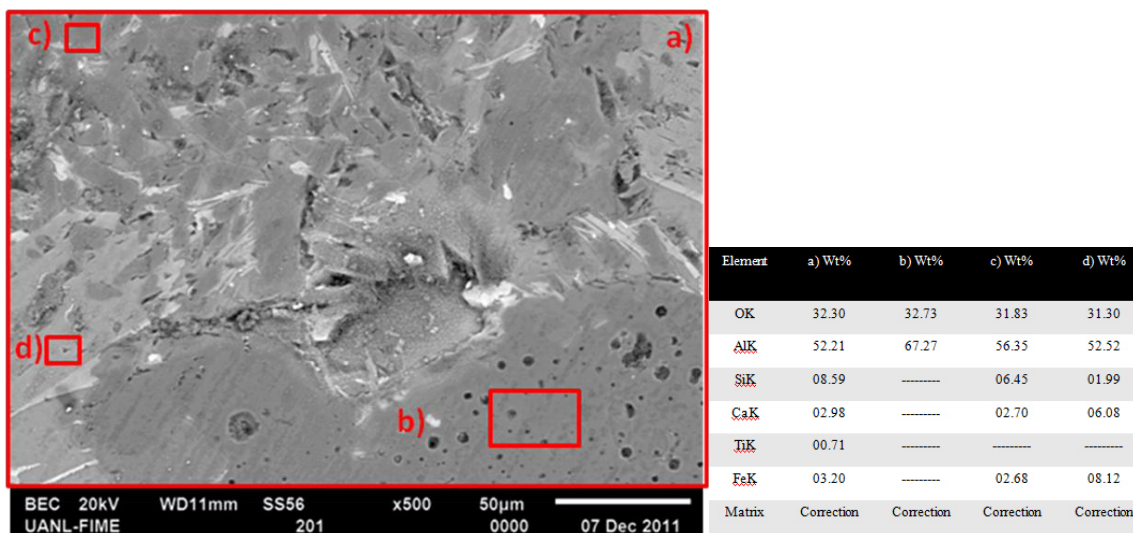


Figura 60. Micrografía del concreto refractario con 2.0% CaO. Imagen de la zona intermedia del ataque corrosivo con escoria de horno de arco eléctrico y su microanálisis mediante la técnica EDS.

En la figura 61 se muestra la micrografía de la zona fría del ataque corrosivo, encontrándose mediante microanálisis de área elementos como Fe, Na, Mg, Ca, Ti, donde el Ti es un elemento procedente de la escoria de horno de arco eléctrico. En el inciso a) se muestra la composición del área general del microanálisis, no se detecta la presencia de Fe, Mn, Cr. Sin embargo, en los microanálisis en pequeñas áreas se muestra pequeños porcentajes de Fe, Ti, Ca, Mg, Na, esto se debe a que la escoria de horno de arco eléctrico tiene una pequeña penetración en el concreto refractario por capilaridad.

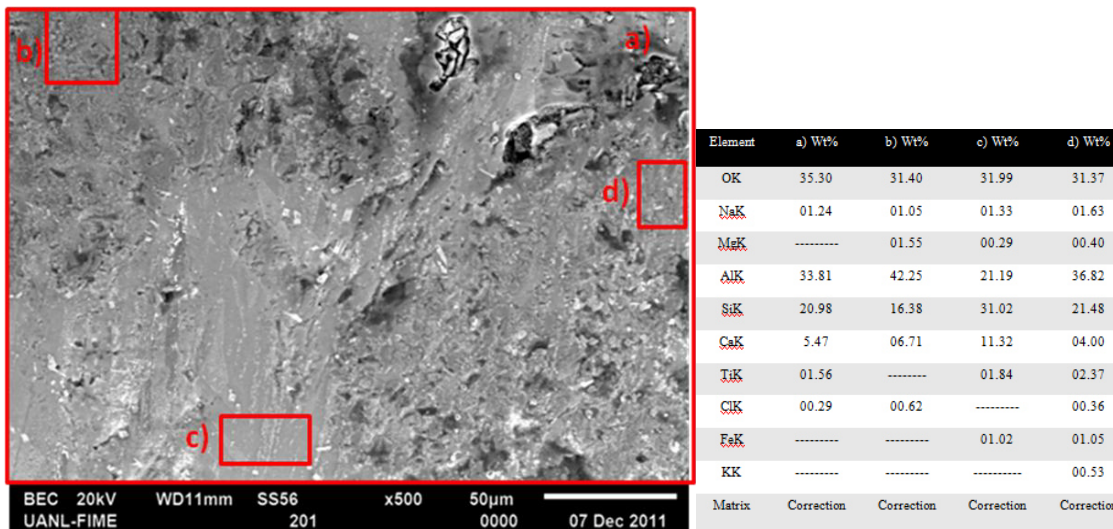


Figura 61. Micrografía del concreto refractario con 2.0% CaO. Imagen de la zona fría del ataque corrosivo con escoria de horno de arco eléctrico y su microanálisis mediante la técnica EDS.

c. Análisis del ataque corrosivo con escoria de horno de arco eléctrico sobre concreto refractario al 2.5% CaO

En la figura 62 se muestra la micrografía de la zona caliente del ataque corrosivo, encontrándose en la zona general elementos como Fe, Mn, Cr, Ti, Ca, y Mg, donde el Fe, Mn y Mg son procedentes de la escoria de horno de arco eléctrico. Se analizan pequeñas zonas de ataque encontrando la presencia de elementos de la escoria de horno de arco eléctrico, en la zona b) se muestra una alta concentración de Fe y Mg procedente de la escoria, en la zona c) se muestra una zona rica en sílice y con pequeña concentración de Fe, en la zona d) se muestra una zona rica en Fe y Mg procedentes de la escoria. Debido a que se presenta la zona caliente, zona donde está en contacto directo la escoria de horno de arco eléctrico con el concreto refractario la presencia de elementos presentes en la escoria es muy elevada.

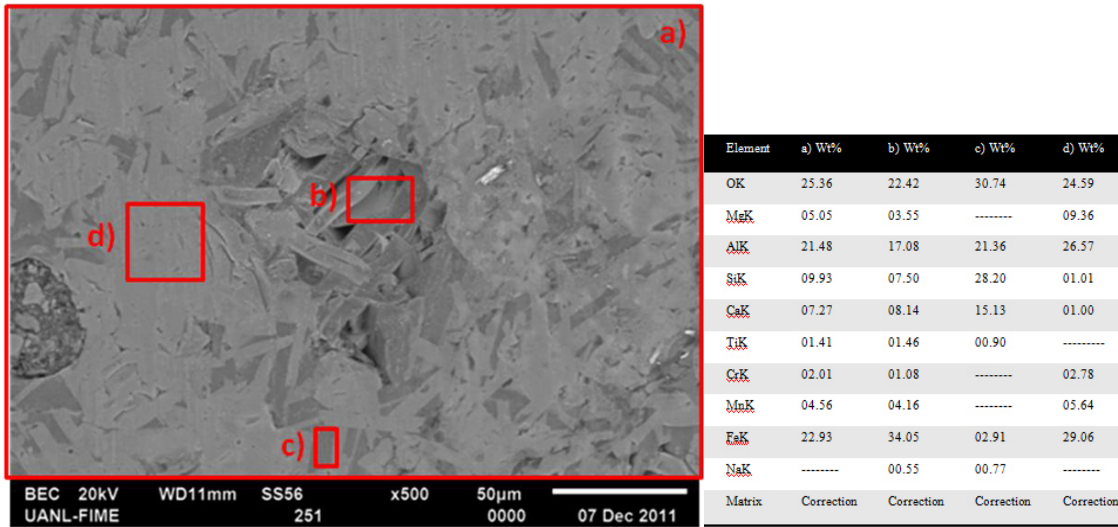


Figura 62. Micrografía del concreto refractario con 2.5% CaO. Imagen de la zona caliente del ataque corrosivo con escoria de horno de arco eléctrico y su microanálisis mediante la técnica EDS.

En la figura 63 se muestra la micrografía de la zona intermedia de ataque corrosivo con escoria de horno de arco eléctrico sobre muestras de concreto refractario con 2.5% de CaO. En el microanálisis de zona general no se detecta la presencia de Mg, Mn, Cr y el porcentaje de Fe, Na, Ca es muy bajo. Encontrándose diferentes zonas de ataque, y sus respectivos microanálisis también son muy diferentes. En la zona b) se muestra solamente alúmina, en la zona c) se muestra la presencia de Fe, Mn, Mg, Ca y Ti, esto indica que la escoria ha penetrado, sin embargo se observa que dicha penetración es por capilaridad. En la zona d) se muestra solamente la presencia de alúmina.

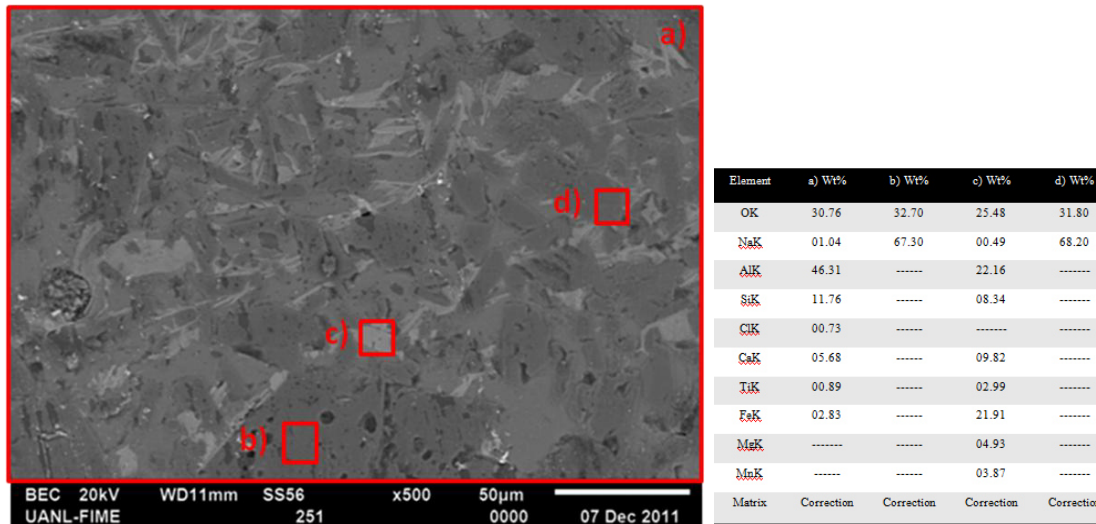


Figura 63. Micrografía del concreto refractario con 2.5% CaO. Imagen de la zona intermedia del ataque corrosivo con escoria de horno de arco eléctrico y su microanálisis mediante la técnica EDS.

En la figura 64 se muestra la micrografía de la zona fría del ataque corrosivo con escoria de horno de arco eléctrico sobre concreto refractario con 2.5% de CaO. No se detecta la presencia de Mn, Mg, Cr los principales componentes de la escoria de horno de arco eléctrico, sin embargo si se detecta Fe, Na, Ti y Si, donde la composición de estos elementos presentes es muy parecida a la composición del concreto sin ataque corrosivo, por ello se descarta que la presencia de estos elementos sea por el ataque corrosivo.

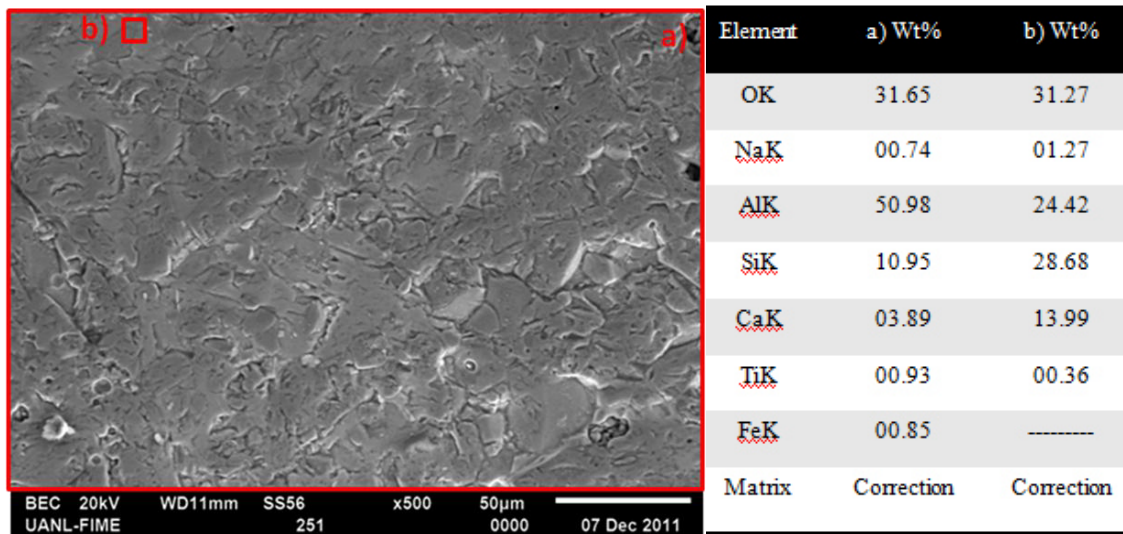


Figura 64. Micrografía del concreto refractario con 2.5% CaO. Imagen de la zona fría del ataque corrosivo con escoria de horno de arco eléctrico y su microanálisis mediante la técnica EDS.

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos se concluye:

- Los concretos refractarios obtenidos con un 0.2% de ácido cítrico poseen una mayor densidad, menor porosidad y una mayor resistencia mecánica a la compresión, comparado con los resultados del 0.3% de ácido cítrico.
- Los concretos refractarios con 1.5% de CaO mostraron una mayor densidad cuando fueron sinterizados a 1500°C, por encima del 2.0% y 2.5%, sin embargo se esperaba que su porosidad aparente fuera mínima, cosa que no sucedió así mostrando el valor máximo comparado con los de 2.0 y 2.5% CaO. Y en la respuesta a la resistencia mecánica a la compresión los de 2.5% CaO mostraron los mejores resultados.
- En cuanto al ataque corrosivo con escoria de horno de arco eléctrico, los tres tipos de concretos refractarios (1.5, 2.0 y 2.5% CaO) sufrieron una pequeña penetración, sin embargo el concreto más dañado con la escoria es el que posee 1.5% CaO. Esto se corrobora con el microanálisis de las zonas estudiadas, donde se observa que el Mn, Fe, Cr difundieron mediante capilaridad en la muestra hacia las zonas frías.

CAPÍTULO VII

RECOMENDACIONES

- Se recomienda hacer un análisis Rietveld para la cuantificación de las fases formadas, de los concretos refractarios.
- Se recomienda monitorear mediante FTIR los aditivos en los concretos refractarios preparados.
- Se recomienda hacer pruebas estáticas de ataque corrosivo con otros agentes químicos.
- Se recomienda hacer pruebas dinámicas de ataque corrosivo con escoria de horno de arco eléctrico, con escoria de alto horno, etc.

CAPÍTULO VII

BIBLIOGRAFÍA

1. Handbook Refractories. Capitulo 1 Properties of refractories. Subrata Banerjee. Answer technology, Inc., Wheaton, Illinois, U.S.A
2. Evolución Tecnológica de los concretos refractarios Parte 1. Sistema $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. Jose Luis Mendoza Bedolla. INFOCERAM Vol. 14 No. 1 de 2003 de la Sociedad Mexicana de Cerámica Zona-Norte.
3. K. M. Parker and J.H. Sharp, “Refractory Calcium Aluminate Cements”, Trans. Brit. Cer. Soc., (81) 35-42 (1982).
4. <http://es.wikipedia.org/wiki/Refractario>
5. Refractories manual, second edition. American Foudrymen’s Society, Inc.
6. J. L. Mendoza and R.E. Moore, “Air Permeability of Refractory Concretes”, Refractories Division, Fall Meeting of the American Ceramic Society. Bedford Spring, PA. October 8,1983.
7. Refractories Handbook edited for Charles A. Schacht. Capítulo 10 Refractory Castables for Leonard Krietz. Plibrico Company, Chicago, Illinois, U.S.A.
8. Sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Una herramienta para la elección de un material refractario. Andrés Pinto-CIDEMAT-INTEMIN
9. Materiales Refractarios para Calentadores a Fuego Directo. No.de documento: NRF-124-PEMEX-2007.
10. Robert A. Pattillo, Peter J. Hoagland and vesuvius USA, Factors influencing the dryout of monolithic refractories.
11. Aluminum Industry Technology Roadmap, The Aluminum Association, February 2003.
12. R. Salomao, F. A. Cardoso, M. D. M.Innocentini, V. Pandolfelli; “Polymeric Fibers and Refractory Castables Permeability”. 39th Symposium on Refractories. The St. Louis Section of the American Ceramic Society. Hilton St. Louis Airport Hotel. St. Louis, Missouri. April 9-10, 2003.
13. K. M. Parker and J. M. Sharp “Refractory Calcium Aluminate Cements” Trans. Brit. Cer. Soc., (81)35-42 (1982).

14. J. L. Mendoza, G. Lewis, and R. E. Moore, "Effect of Dopants and Additives in the Setting Behavior of Refractory Concretes", 87th Annual Meeting of the American Ceramic Society. Cincinnati, Ohio. May 8, 1985.
15. J. L. Mendoza and R. E. Moore, "Air Permeability of Refractory Concretes: Effects of Dopants and Additives". 87th Annual Meeting of the American Ceramic Society. Cincinnati, Ohio. May 8, 1985.
16. C. H. Lui, J. L. Mendoza, and R. E. Moore, "Effect of Dopants on the Creep Behavior of Low and Ultralow Cement Refractory Concretes", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, (8)1-8(1987).
17. C. H. Lui, "Effect of Dopants and Cement Content on the Creep Behavior of Refractory Concretes", Master Thesis, University of Missouri-Rolla, 1987.
18. J. M. Soto, J. D. Smith, R. E. Moore, and T. J. Kirchoff, "Effect of Chemical Admixtures on the Room Temperatures Air Permeability of a Vibratable High Alumina Castable", UNITECR' 99 Proceedings. 6th Biennial Worldwide Congress. Berlin, Germany. September 6-9, 1999. Pag 105.
19. J. L. Mendoza and R. E. Moore, "Air Permeability of Low cement Refractory Concretes", Refractories Division, Fall Meeting of American Ceramic Society. Bedford Spring, PA. October 6, 1984.
20. M. D. M. Innocentini, R. Salomao, C. Ribeiro, F. A. Cardoso, V. C. Pandolfelli, R. P. Rettore, and L. R. M. Bittencourt, "Permeability of Fiber-Containing Refractory Castables, Part 1", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 81(7) 34-38 (2002).
21. M. D. M. Innocentini, R. Salomao, C. Ribeiro, F. A. Cardoso, V. C. Pandolfelli, R. P. Rettore, and L. R. M. Bittencourt, "Permeability of Fiber-Containing Refractory Castables, Part 2", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 81(8) 65-68 (2002).
22. R. Salomao, F. A. Cardoso, M. D. M. Innocentini, V. Pandolfelli; "Polymeric Fibers and Refractory Castables Permeability". 39th Symposium on Refractories. The St. Louis Section of the American Ceramic Society. Hilton St. Louis Airport Hotel. St. Louis, Missouri. April 9-10, 2003.
23. M. D. M Innocentini, R. G. Pileggi, A. R. Studart, and V. C. Pandolfelli, "How PSD Affects Permeability of Refractory Castables", *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 80 (5) 31-36 (2001).

24. R. G. Pileggi, and V. C. Pandolfelli, "Rheology and Particle-Size Distribution of Pumpable Refractory Castables, Part 1", 80 (10) 52-57 (2001).
25. R. G. Pileggi, A. R. Studart, and V. C. Pandolfelli, "How Mixing Affects the Rheology Castables, Part 2", Am. Ceram. Soc. Bull., 80 (7) 38-42 (2001).
26. J. L. Mendoza and R. E. Moore, "Air Permeability of Refractory Concretes", Refractories Division, Fall Meeting of the American Ceramic Society. Bedford Spring, PA. October 8, 1983.
27. D. J. Bray, J. R. Smyth, and T. D. McGee, "Thermal/Strain History Effects on Creep of Refractory Concrete", Ceram. Soc., (65) 275-280 (1982).
28. J. L. Mendoza, A. Freese, and R. E. Moore, "Thermomechanical Behavior of Calcium Aluminate Composites", International Forum of Advances in Refractories, 90th Annual Meeting of the American Ceramic Society. Cincinnati, Ohio, May 1-5, 1988.
29. F.T. Ramal Jr., R. Salomao and V. C. Pandolfelli. "Water Content and its Effect on the Drying Behavior of Refractory Castables". Mayo 2005.
30. M.R. Ismael, F. A. O. Valenzuela, L. A. Polito, V. C. Pandolfelli. "Propiedades termomecánicas de concretos refractários ligados por silica coloidal" *Cerámica* 53, pag 314-318 (2007).
31. C. Pastor, A. fernandez-Jimenez, T. Vázquez y A. Palomo. "Hidratación del cemento de aluminato de calcio en condiciones de muy elevada alcalinidad". *Materiales de Construcción*, vol. 59, 293, 21-34. (2009).
32. J. M. Rivas Mercury, A. H. De Aza, X. Turrillas, P. Peña. "Hidratación de los cementos de aluminatos de calcio, Parte 1". *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 42 (5) 269-276 (2003).
33. Thomas A. BIER, Alain MATHIEU, Bruno ESPINOSA, Christophe MARCELON. Paper presented at the UNITECR, Japan, 1995. "Admixtures and their interactions with high range calcium aluminate cement.
34. R. Salomao, L. F. Amaral, V. C. Pandolfelli. "Effects of calcium aluminate cement addition on magnesia hydration". *Cerámica* 56 (2010) 135-140.
35. M. Allahevrdi, S. Afshar, and C. Allaire. "Additives and the corrosion resistance of aluminosilicate refractories on molten Al-5Mg" *JOM* 1998 (30-34).

36. G. S. Rossikhina, N. N. Shcherbakova and M.P. Shchedrin. "Application of IR spectroscopy for studying structure formation in low-cement concretes". Translated from *Steklo I keramika*, No. 5, pp. 32-34, May, 2009. UDC 666.76:543.42
37. R. Salomao, V. C. Pandolfelli. "Citric acid as anti-hydration additive for magnesia containing refractory castables" *Ceramics International* 37 (2011) 1839-1842.
38. Principios de Análisis Instrumental. Douglas A. Skoog, Stanley R. Crouch, F. James Holler.
39. Introducción a la Química Industrial. Angel Vian Ortuño. Editorial Reverté. Barcelona España. Diciembre del 2006.
40. http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/lim/davila_n_jr/capitulo6.pdf
41. Norma ASTM C109
42. Ficha técnica del Ácido cítrico monohidratado. Número CAS: 5949-29-1
43. Ficha técnica del Polipropileno. Número CAS: 9003-07-0
44. Ficha técnica del Tripolifosfato de sodio. Número CAS 5949-29-1
45. Refractarios Nacionales, S.A. Thermal Ceramics Centroamerica, S.A. Tecnología RTF (Rapid Fire Technology). Ficha técnica Del Concreto refractario denominado Refracast A.
46. Refractories. Current Industrial Report MA327C(00)-1. Washington, DC: U.S Census Bureau, 2001.
47. Lucía Fernández-Carrasco y Tomás Vázquez. "Aplicación de La espectroscopía infrarroja AL estudio de cemento aluminoso" *Materiales de Construcción*, Vol. 46, n° 241, enero/febrero/marzo 1996.
48. R. G. Pileggi, A. R. Studart and V. C. Pandolfelli, "How Mixing Affects the rheology of Refractory Castables, Part 1", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 80(6) 27-31 (2001).
49. A.R Studart, R. G. Pileggi and V. C. Pandolfelli, "High-Alumina Multifunctional Refractory Castables", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 80(11) 34-40 (2001).
50. R. G. Pileggi, Y. A. Marques, D. Vasques, A. R. Studart and V. C. Pandolfelli, « wet-Shotcrete for Refractory Castables », *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 81 (10) 51-56 (2002).
51. J. Garcia-Guinea, F. Pitalua, V. Correcher and P. López-Arce, "Observación de deshidrataciones y contracciones de una arcilla por difracción de rayos X y microscopia

- electrónica a temperatura y humedad controladas”, Boletín de la sociedad española de Cerámica y vidrio.
52. Hendricks, J. M. Michael. Ceramic shell Permeability, 38th Annual Meeting of the Investment Casting Institute, 1990.
53. J. M Rivas Mercury, X. Turrillas, A. H. De Aza, M. A. Rodríguez, P. Peña. “Estudio por difracción de rayos X de la hidratación de mezclas de CaAl_2O_4 -Humo de sílice”. Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 46, 6 280-288 (2007).
54. Drying of Dense Monolithic Refractory Materials. Prof. Dr.-Ing. W. Bauer, Dipl.-Ing. M. Möler, Gerhard-Mercator-Universität Duisburg; Dr. rer. Nat. W. Eitel; Intocast Ag, Ratingen.
55. Instituto de Tecnología cerâmica. http://www.tecnociencia.es7entidades/itc/tcn_itc4.html
56. Sistema SiO_2 - Al_2O_3 . Una herramienta para la elección de un material refractario. Andrés Pinto-CIDEMAT-INTEMIN
57. Materiales Refractarios para Calentadores a Fuego Directo. No.de documento: NRF-124-PEMEX-2007.
58. Aluminum Industry Technology Roadmap, The Aluminum Association, February 2003.
59. <http://ingenieracivil.blogspot.com/2007/05/anlisis-granulometrico-i.html>

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Candidato al grado de Doctor en Ingeniería de Materiales con el tema: “Estudio y obtención de un concreto refractario bajo cemento con alta resistencia térmica”

Biografía: Nacida el 3 de Junio de 1984 en la ciudad de Lampazos de Naranjo, Nuevo León, hija de la señora Reynalda Ortiz Coronado y del señor Jesús García González.

Estudios: Graduado de la Carrera de Licenciado en Química industrial de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León en el año 2006, titulado con proyecto de tesis “Determinación de la capacidad fotocatalítica del CdS y ZnS en la degradación de cianuros”. Obtuvo su Maestría en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con especialidad en materiales en la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León en el año 2009, titulado con proyecto de tesis “Estudio y efecto de los procesos de secado en concretos refractarios silicoaluminosos”

Ámbito laboral:

- **CERREY S. A. de C. V.** Participante en Proyecto de Investigación. “Estudio del efecto de los procesos de secado en concretos refractarios”
- **PROLEC GE.** Colaboradora Científica en Proyecto de Investigación. “Estudio para el desarrollo futuro de aisladores nano-cerámicos de alta resistencia mecánica”
- **Sistemas de Aislamientos y Recubrimientos Impermeables S.A de C.V (SARISA).** Asesor externo en “Desarrollo e innovación de nuevos productos”.