

## REFUERZO DE HORMIGONES REFRACTARIOS ALUMINOSOS DE ULTRA BAJO CEMENTO POR ADICIÓN DE ZIRCONIA POR DOS VÍAS

Nicolás M. Rendtorff<sup>ab</sup>, Nora E. Hipedinger<sup>ac</sup>, Alberto N. Scian<sup>ab</sup> y Esteban F. Aglietti<sup>ab</sup>

<sup>a</sup>CETMIC: Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica, CIC-CONICET La Plata, Argentina.

<sup>b</sup>Dpto. de Química, Facultad de Ciencias Exactas - UNLP, Argentina.

<sup>c</sup>Dpto. de Construcciones, Facultad de Ingeniería - UNLP, Argentina

E-mail (autor de contacto): [rendtorff@cetmic.unlp.edu.ar](mailto:rendtorff@cetmic.unlp.edu.ar), [norahipe@ing.unlp.edu.ar](mailto:norahipe@ing.unlp.edu.ar), [eaglietti@cetmic.unlp.edu.ar](mailto:eaglietti@cetmic.unlp.edu.ar)

**Palabras claves:** zirconia, refractarios, ultra bajo cemento

### RESUMEN

*Los hormigones refractarios aluminosos de ultra bajo cemento (ULCC) se diferencian de los convencionales en su contenido de cemento aluminoso lo cual, además de requerir menor cantidad de agua para su preparación, les imparte propiedades sobresalientes tanto físico-mecánicas como químicas.*

*El objetivo del presente trabajo es el de determinar la influencia de la introducción de zirconia en las propiedades texturales, microestructurales, mecánicas y termomecánicas de un hormigón refractario de alúmina de ultra bajo cemento. Se compararon dos vías de introducción de zirconia en hormigones refractarios de ultra bajo cemento con un hormigón aluminoso sin contenido de zirconia electrofundida y granos provenientes de la reutilización de bloques electrofundidos del tipo AZS utilizados como piso de hornos de fusión de vidrio.*

*Se observó una correlación directa con el contenido de zirconia tanto de las propiedades mecánicas a temperatura ambiente como a elevadas temperaturas (1400°C). Mientras que la incorporación de zirconia resulta en un decrecimiento (controlable) en las propiedades mecánicas a temperatura ambiente (MOR y E), a elevadas temperaturas la incorporación de zirconia en la matriz triplicó la resistencia mecánica de estos materiales.*

### 1. INTRODUCCIÓN

Los hormigones refractarios aluminosos de ultra bajo cemento (ULCC) se diferencian de los convencionales en su contenido de cemento aluminoso lo cual, además de requerir menor cantidad de agua para su preparación, les imparte propiedades sobresalientes tanto físico-mecánicas como químicas [1-2]. La incorporación de granos de zirconia (ZrO<sub>2</sub>) en matrices cerámicas con el objetivo de mejorar sus propiedades termomecánicas, resistencia al ataque químico y choque térmico se encuentra debidamente reportada [3-4].

Dado que existen varias vías de incorporación de zirconia, el principal objetivo del presente trabajo es el de comparar dos vías de introducción de la mencionada fase: una mediante la incorporación de granos de zirconia electrofundida y otra mediante la incorporación de granos provenientes de la reutilización de bloques electrofundidos del tipo AZS utilizados como piso de hornos de fusión de vidrio [5-7]. Asimismo se elaboró un hormigón sin agregado de zirconia para poder ponderar los efectos de la introducción de la zirconia por las vías mencionadas.

En particular, el objetivo del presente trabajo es el de determinar la influencia de la introducción de zirconia en las propiedades texturales, microestructurales, mecánicas y termomecánicas de un hormigón refractario de alúmina de ultra bajo cemento.

### 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

A la mezcla homogénea de todos los cortes granulométricos en seco se le incorporó la cantidad de agua y dispersante a base de poliacrilato necesaria. Estos hormigones fueron vibro colados en barras prismáticas de

25x25x150 mm<sup>3</sup>. Luego fueron secados a temperatura ambiente por al menos 24 horas y en estufa a 110°C hasta peso constante. Posteriormente se calcinaron a 1400°C por 2 horas con 5°C/min como velocidad de calentamiento y enfriamiento. La fórmula de los hormigones elaborados se muestra en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Fórmula de los hormigones.

Material	HA	HAZS	HZ
<b>Alúmina tabular (diversos cortes entre malla 6 y malla 325)</b>	85%	70%	70%
<b>Alúmina calcinada</b>	10%	10%	10%
<b>Sílice volátil</b>	4,5%	4,5%	4,5%
<b>Cemento Secar 71</b>	0,5%	0,5%	0,5%
<b>AZS (-30)</b>	---	15%	---
<b>ZrO2 electrofundida (-200 +325)</b>	---	---	15%

En los hormigones calcinados se evaluaron las propiedades texturales (contracción e inmersión), microestructurales (microscopía), la evolución de las fases cristalinas (DRX), el módulo de elasticidad dinámico (método de excitación por impulso)[8], el módulo a la rotura a temperatura ambiente (MOR) y a 1350°C (Hot MOR) [2]. En todos los casos se realizó la comparación entre el hormigón elaborado sólo a base de alúmina tabular y los dos hormigones con zirconia introducida por alguna de las dos vías antes mencionadas.

Luego la tenacidad de a la fractura (KIC) y la energía de iniciación de la fractura ( $\gamma_{NBT}$ ) que fueron evaluadas en 10 probetas prismáticas de 25x15x150mm<sup>3</sup> con entallas profundidades de entre 3 a 12 mm y 0.3 mm de espesor. Por el métodos de Single edge Notched Beam (SENB) [2,9] a temperatura ambiente en un ensayo de 3- puntos. Con una velocidad de 0,1 mm/min. Por dicho método KIC esta dado por la siguiente expresión:

$$K_{IC} = \frac{3QLC^{1/2}}{2WD^2} \left[ A_0 + A_1 \left( \frac{C}{D} \right) + A_2 \left( \frac{C}{D} \right)^2 + A_3 \left( \frac{C}{D} \right)^3 + A_4 \left( \frac{C}{D} \right)^4 \right] \quad (1)$$

Donde: Q es la carga aplicada a la probeta entallada, L es la luz de apoyo, C es la profundidad de la entalla, D es el espesor de la pieza, W es el ancho de la probeta, Y las constantes A0, A1, A2, A3 y A4 son funciones de la relación (C/D) según la bibliografía [2, 9]. Asimismo la energía de iniciación de fractura ( $\gamma_{NBT}$ ) se la puede estimar mediante la siguiente ecuación [2]:

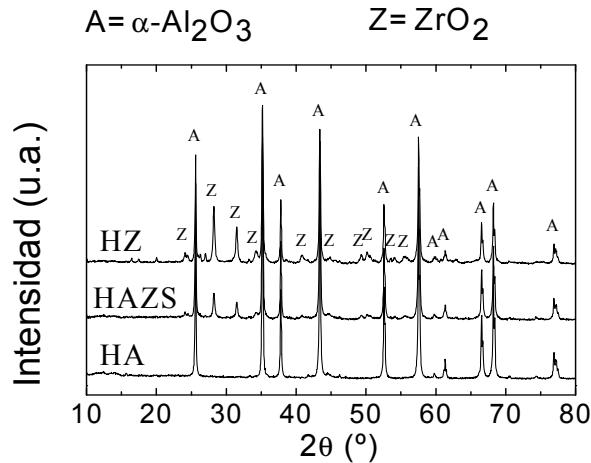
$$\gamma_{NBT} = \frac{K_{IC}^2}{2E} \quad (2)$$

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra el patrón de difracción de los tres materiales luego de ser sinterizados a 1400°C. Mientras en el hormigón aluminoso la única fase cristalina detectada es la alúmina, en los otros dos materiales (HASZ y HZ) se observa la presencia de zirconia monoclinica y como era de esperar el HZ presenta mayor contenido de zirconia (HA < HAZS < HZ).

La figura 2 muestra la imagen de microscopia electrónica de barrido de las probetas pulidas con pasta diamante (1µm). La figura 2A muestra la típica distribución de los granos de alumina electrofundida (claros) embebidos en una matriz de finos. Los tres materiales estudiados presentaron esa microestructura. En la figura 2B, se muestra la microestructura del material al HAZS. Claramente se observa además la presencia de macroporos (en negro) y la presencia algunos de los granos de AZS. Cabe recordar que estos granos presentan su propia microestructura característica [5-7] que se ve claramente en las figuras 2C y 2D.

En todos los casos se observó que los granos y la matriz se encontraban unidos. Asimismo cabe destacar que no detectaron grietas ni en la matriz ni en el borde de grano de la matriz con los granos de alumina electrofundida. En cambio si se observaron las típicas microgrietas en la matriz de los granos de AZS. Estas microgrietas podrían si tener efectos de refuerzo en los hormigones [10-12].



**Figura 1:** Patrón de difracción. (A:  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Z: ZrO<sub>2</sub>)

La Tabla 2 muestra las propiedades texturales y mecánicas de los hormigones elaborados. La variación lineal permanente (VLP) luego del tratamiento térmico (1400°C) fue lo suficientemente baja. Igualmente los tres hormigones presentan densidades y porosidades comparables y se los puede encuadrar como hormigones densos.

**Tabla 2.** Propiedades texturales de los hormigones.

Propiedades	HA	HAZS	HZ
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	3,64	3,6	3,79
Porosidad (%)	13,9	12,2	13,3
VLP (%)	-0,47	-0,72	-0,32

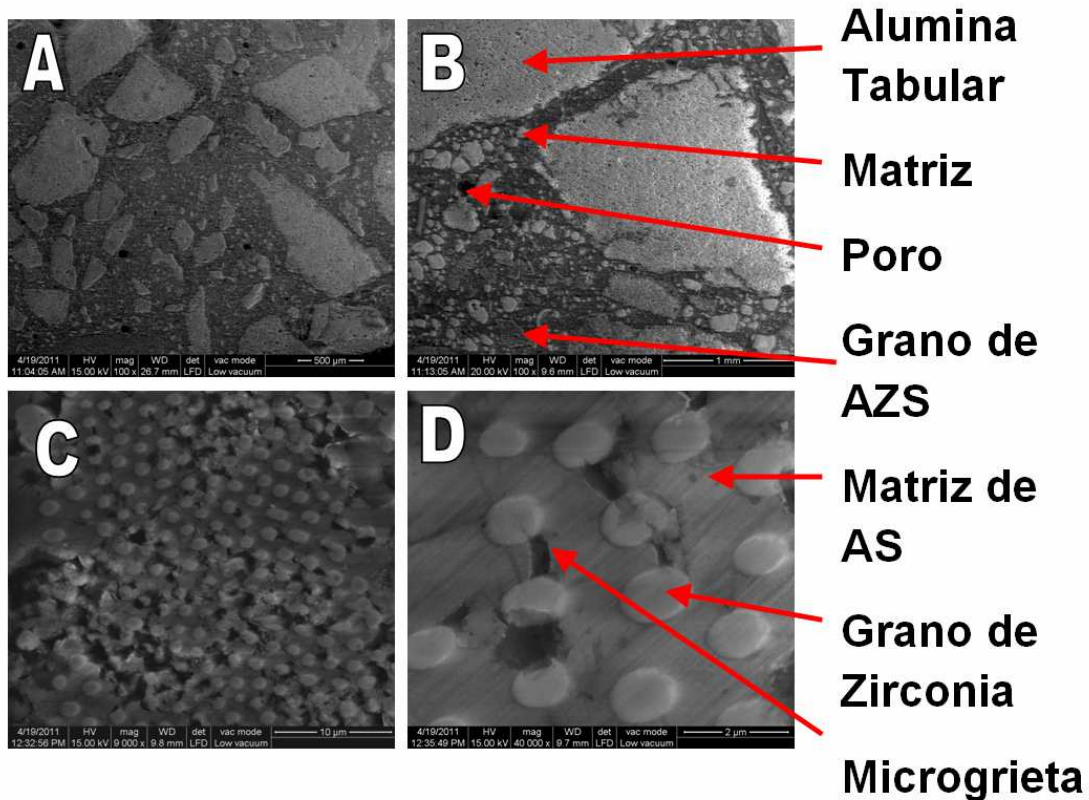
Es sabido que, con la temperatura, la zirconia sufre un cambio de fase del tipo martensítico entre la fase monoclinica y la tetragonal (m-t 1150°C y t-m 950°C) [3]. Dicho cambio está acompañado de un cambio de volumen que junto con la diferencia entre los coeficientes de dilatación de la alúmina y la zirconia (5 y 10 10<sup>-6</sup>C<sup>-1</sup>) son los mecanismos responsables de la formación de microgrietas en la microestructura que deteriora las propiedades mecánicas de estos materiales. Sin embargo, la resistencia mecánica resultante es lo suficiente para el servicio (o instalación) de estos hormigones. Por otro lado, la resistencia mecánica a elevada temperatura (similar a la de servicio) se vio considerablemente mejorada por la introducción de zirconia. Mientras que la adición de AZS duplicó el Hot MOR, la adición de zirconia electrofundida triplicó la resistencia mecánica de estos materiales a elevadas temperaturas.

**Tabla 3.** Propiedades mecánicas de los hormigones.

Propiedades	HA	HAZS	HZ
MOR (MPa)	66	44	33
Hot MOR (MPa)	1,4	3,4	5,5
E (GPa)	123	115	69
K <sub>IC</sub>	2,47±0.2	2,68±0.25	1,79±0.3
γ <sub>NBT</sub>	0,37	0,41	0,11

La Tabla 3 muestra los valores de las propiedades mecánicas y de fractura de los materiales. Se observa que a temperatura ambiente tanto la resistencia mecánica (MOR) como el módulo de elasticidad dinámico (E) descienden con la adición de zirconia por las dos vías elegidas. En otras palabras ambas vías de incorporación bajan las propiedades mecánicas. Esto podría ser explicado por el desarrollo de microgrietas en la matriz consecuencia de la presencia de zirconia. Mientras que en el HAZS las microgrietas existen dentro de los granos de AZS, que funcionan como un corte más de alúmina tabular, y en el HZ el deterioro ocurre en toda la matriz de finos, ya que la zirconia electrofundida es un corte fino entre malla 200 y malla 325.

En los que representa a las propiedades de fractura a temperatura ambiente ( $K_{IC}$  y  $\gamma_{NBT}$ ) el efecto de la incorporación de zirconia es distinto. Mientras que el AZS mejora levemente las propiedades (aunque dentro del error de la técnica) y la incorporación de zirconia electrofundida desmejora la resistencia a la fractura de los hormigones.



**Figura 2.** Micrografía MEB de los hormigones aluminosos. A) Microestructura típica de los tres hormigones estudiados (HA, HAZS, HZ), B) Microestructura del HAZS, C) y D) microestructura de los granos de AZS del hormigón HAZS.

#### 4. CONCLUSIONES

Se compararon dos vías de introducción de zirconia en hormigones refractarios de ultra bajo cemento con un hormigón aluminoso sin contenido de zirconia. Se observó una correlación directa con el contenido de zirconia tanto de las propiedades mecánicas a temperatura ambiente como a elevadas temperaturas (1400°C). Mientras que la incorporación de zirconia resulta en un decrecimiento (controlable) en las propiedades mecánicas a temperatura ambiente (MOR y E), a elevadas temperaturas la incorporación de zirconia en la matriz triplicó la resistencia mecánica de estos materiales. Sin embargo mientras que a temperatura ambiente el la incorporación de granos de AZS, demostró ser mas eficiente para el refuerzo la zirconia electrofundida demostró ser el aditivo más efectivo para el refuerzo de los hormigones estudiados si es que fueran a ser utilizados a elevadas temperaturas.

#### REFERENCIAS

1. Lee W, Vieira W, Zhang S, Ghanbari Ahari K, Sarpoolaky H, Parr C. Castables refractory concretes. *International Materials Reviews* 2001; 46[3]:145-167.
2. Rendtorff, N., Aglietti, E. Mechanical and thermal shock behavior of refractory materials for glass feeders (2010) *Materials Science and Engineering A*, 527 (16-17), pp. 3840-3847
3. Rendtorff, N.M., Garrido, L.B., Aglietti, E.F. Zirconia toughening of mullite-zirconia-zircon composites obtained by direct sintering (2010) *Ceramics International*, 36 (2), pp. 781-788.

4. Yuan, Qi-Ming, Tan, Jia-Qi, Jin, Zheng-Guo, preparation and properties of zirconia-toughened mullite ceramics. (1986) *Journal of the American Ceramic Society*, 69 (3), pp. 265-267.
5. Duverre, Gerard, Boussant-Roux, Yves, Nelson, Mike Fused zirconia or fused AZS: Which is the best choice? (1999) *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 20 (1), pp. 65-80.
6. Duverre, Gerard, Zanolli, Alain, Nelson, Michael Fused cast AZS adapted for superstructure applications in today's glass furnaces (1995) *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 16 (2), pp. 84-95.
7. Evans, G. Fusion cast refractories for the glass industry (2005) *Glass Technology*, 46 (6), pp. 355-363.
8. Radovic, M., Lara-Curzio, E., Riester, L. Comparison of different experimental techniques for determination of elastic properties of solids (2004) *Materials Science and Engineering A*, 368 (1-2), pp. 56-70
9. Kubler, Jakob Fracture toughness of ceramics using the SEVNB method: Preliminary results (1997) *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 18 (4 B), pp. 155-162.
10. Evans, A.G., Faber, K.T. Crack-growth resistance of microcracking brittle materials. (1984) *Journal of the American Ceramic Society*, 67 (4), pp. 255-260.
11. Rühle, M., Claussen, N., Heuer, A.H. Transformation and microcrack toughening as complementary processes in ZrO<sub>2</sub>-toughened Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (1986) *Journal of the American Ceramic Society*, 69 (3), pp. 195-197.
12. Rühle, M., Evans, A.G., McMeeking, R.M., Charalambides, P.G., Hutchinson, J.W. Microcrack toughening in alumina/zirconia (1987) *Acta Metallurgica*, 35 (11), pp. 2701-2710.M.