

**“LIGA QUIMICA MAGNESIA-FOSFATO.
DESARROLLO Y APLICACION EN CEMENTOS
Y HORMIGONES REFRACTARIOS”**

NORA ELBA HIPEDINGER

**Tesis presentada para el grado de
DOCTOR EN INGENIERÍA**

**Área Departamental Construcciones
Facultad de Ingeniería
Universidad Nacional de La Plata**

La Plata, Diciembre de 2007

A mi esposa

A mis hijos

A mis padres

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi agradecimiento a todas las personas que de algún modo han contribuido a la realización de esta tesis:

A mis directores de tesis, Dres. Esteban F. Aglietti, Alberto N. Scian y Claudio G. Rocco, por la constante dedicación, ayuda y estímulo demostrados durante el desarrollo de esta tesis.

A la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de La Plata y a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC) por el apoyo económico y por integrarme a su personal.

Al Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC) y al Departamento de Construcciones de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de La Plata por permitirme utilizar sus instalaciones y equipamiento.

Al Departamento de Ciencia de Materiales de la Universidad Politécnica de Madrid por su disposición para la realización de los ensayos fractomecánicos.

A mis “maestros”, los profesores Dr. Enrique Pereira e Ing. Alberto Giovambattista por introducirme en la ciencia de los materiales y por su permanente aliento, confianza y cordialidad.

A todos mis compañeros de trabajo del CETMIC y del Departamento de Construcciones por la inestimable ayuda y amistad brindada.

A mi familia, a mis amigos y a mi niñera por estar siempre a mi lado y brindarme todo su cariño y comprensión.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Introducción	1
1.2 Objetivos	5
1.3 Estructura de la tesis	5

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

2.1 Cerámicos de cordierita	7
2.2 Liga magnesia-fosfato	13
2.2.1 Uso en reparaciones rápidas de estructuras de hormigón	13
2.2.2 Uso como cemento dental	23
2.2.3 Uso en estabilización de residuos	24
2.2.4 Uso en aplicaciones para altas temperaturas	25

CAPÍTULO 3. MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3.1 Materiales	28
3.1.1 Materiales constituyentes de los precursores de cordierita	28
3.1.2 Agentes ligantes	33
3.1.3 Agentes retardadores	34
3.1.4 Áridos	34
3.2 Nomenclatura de precursores y hormigones	36
3.3 Técnicas de preparación	38
3.3.1 De los precursores de cordierita	38
3.3.2 De los hormigones	40
3.4 Técnicas de caracterización	41
3.4.1 Difracción de rayos X (DRX)	41
3.4.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	42
3.4.3 Análisis térmico diferencial y gravimétrico (ATD-ATG)	42
3.4.4 Calorimetría diferencial comparativa	43
3.4.5 Tiempo de fraguado	44
3.4.6 Resistencia a la compresión	45
3.4.7 Dilatometría	46
3.4.8 Variación de masa y variación lineal permanente	47
3.4.9 Peso específico aparente y porosidad aparente	48
3.4.10 Porosimetría por intrusión de mercurio	48
3.4.11 Módulo de elasticidad	49

3.4.12 Resistencia a la flexión en frío	49
3.4.13 Resistencia a la flexión en caliente	50
3.4.14 Resistencia a tracción indirecta	51
3.4.15 Resistencia al choque térmico	53
3.4.16 Ensayo de flexión estable en probetas entalladas	54

CAPITULO 4. PRECURSORES DE LIGA MAGNESIA-ÁCIDO FOSFÓRICO

4.1 Evolución de las fases con el tiempo a temperatura ambiente	57
4.2 Reacciones químicas probables	66
4.3 Morfología	68
4.4 Tiempo de fraguado	70
4.5 Efecto de los retardadores	72
4.6 Evolución de calor	78
4.7 Resistencia a la compresión	82
4.8 Influencia de la relación agua/precursor	83
4.9 Influencia de la relación magnesia/fosfato	86
4.10 Tratamiento térmico	99
4.10.1 Evolución de las fases del precursor con la temperatura	99
4.10.2 Evolución de las fases del precursor fosfático con la temperatura ...	103
4.10.3 Secuencia de reacciones químicas	106

CAPITULO 5. PRECURSORES DE LIGA MAGNESIA-FOSFATO DIÁCIDO DE ALUMINIO

5.1 Evolución de las fases con el tiempo a temperatura ambiente	109
5.2 Reacciones químicas probables	116
5.3 Morfología	117
5.4 Tiempo de fraguado	118
5.5 Evolución de calor	119
5.6 Resistencia a la compresión	120
5.7 Tratamiento térmico	121
5.7.1 Evolución de las fases con la temperatura	121
5.7.2 Secuencia de reacciones químicas	124

CAPITULO 6. PRECURSORES DE LIGA MAGNESIA-FOSFATO DIÁCIDO DE AMONIO

6.1 Evolución de las fases con el tiempo a temperatura ambiente	127
6.2 Reacciones químicas probables	129
6.3 Morfología	130
6.4 Tiempo de fraguado	131
6.5 Evolución de calor	135
6.6 Resistencia a la compresión	136

6.7 Tratamiento térmico	137
6.7.1 Evolución de las fases con la temperatura	137
6.7.2 Secuencia de reacciones químicas	140

CAPITULO 7. COMPARACIÓN Y CONCLUSIONES DE LOS PRECURSORES FOSFÁTICOS

7.1 Comparación de los precursores	143
7.2 Conclusiones de los precursores	152

CAPITULO 8. HORMIGONES DE LIGA MAGNESIA-FOSFATO

8.1 Caracterización estructural	155
8.1.1 Fases cristalinas a temperatura ambiente	155
8.1.1.1 Hormigones de liga magnesia-ácido fosfórico	155
8.1.1.2 Hormigones de liga magnesia-fosfato diácido de aluminio	155
8.1.1.3 Hormigones de liga magnesia-fosfato diácido de amonio	157
8.1.1.4 Colables de liga cerámica (sin fosfato)	158
8.1.2 Evolución de las fases con la temperatura	160
8.1.2.1 Hormigones de liga magnesia-ácido fosfórico	160
8.1.2.2 Hormigones de liga magnesia-fosfato diácido de aluminio	162
8.1.2.3 Hormigones de liga magnesia-fosfato diácido de amonio	163
8.1.2.4 Colables de liga cerámica (sin fosfato)	165
8.1.2.5 Análisis comparativo	167
8.2 Caracterización textural	169
8.2.1 Porosidad y densidad	169
8.2.2 Morfología	173
8.3 Comportamiento térmico	180
8.3.1 Variación de masa y variación lineal permanente	180
8.3.2 Dilatometría y coeficiente de expansión térmica	181
8.4 Comportamiento mecánico	183
8.4.1 Propiedades mecánicas en frío	185
8.4.2 Comportamiento en fractura	190
8.4.3 Propiedades mecánicas en caliente	195
8.5 Comportamiento frente al choque térmico	196
8.6 Hormigones con retardador	204
8.7 Hormigones con otros áridos	208

8.8 Estabilidad temporal de las mezclas precursoras	213
8.9 Conclusiones de los hormigones	216
<i>CONSIDERACIONES FINALES</i>	218
<i>REFERENCIAS</i>	220
<i>NOMENCLATURA</i>	237
<i>ANEXOS</i>	
I: Listado de tarjetas de Difracción de Rayos X y símbolos empleados	239
II: Aspectos teóricos y parámetros de fractura del modelo de fisura cohesiva ..	240
III: Aspectos teóricos y parámetros de choque térmico	248

RESUMEN

La liga química magnesia-fosfato se basa en la reacción ácido-base entre el óxido de magnesio y diversos fosfatos. Los materiales que emplean este tipo de liga presentan las características de fraguado rápido a temperatura ambiente y desarrollo temprano de resistencia. Dicha liga fue aplicada en la industria de la construcción para dar respuesta a una creciente demanda de nuevos materiales y métodos para reparaciones rápidas pero durables de estructuras de hormigón dañadas (puentes, pistas de aterrizaje, pisos industriales) en las que se requería minimizar los tiempos de clausura al tránsito o a la producción industrial (horas en vez de días). Debido al alto punto de fusión de algunos fosfatos, la liga magnesia-fosfato puede ser utilizada como agente de cohesión hasta altas temperaturas. Sin embargo, el sistema magnesia-fosfato diácido de amonio generalmente utilizado en los materiales de construcción, no puede ser empleado en refractarios (a causa del desprendimiento de amoníaco durante el tratamiento térmico) y otra fuente de fosfatos debe ser considerada.

Esta tesis es un estudio científico-tecnológico sobre la aplicación de la liga química magnesia-fosfato a los materiales refractarios de base cordierita. Estos materiales son extensamente usados en aplicaciones de alta temperatura que requieran baja expansión térmica, buenas propiedades termomecánicas y excelente resistencia al choque térmico (por ejemplo: molaje de hornos, quemadores de gas, soporte de elementos calefactores, partes de turbinas, bujías, soportes de catalizadores, etc.). En muchos casos la cordierita se combina con mullita para formar un material compuesto de propiedades superiores. Por lo general, la cordierita se obtiene en forma sintética por distintas vías a partir de diversas materias primas (frecuentemente por colada en moldes de yeso y posterior secado y calcinación). En la actualidad este tipo de materiales se comercializa como piezas ya conformadas, no existiendo un material de cordierita monolítico que fragüe rápidamente a temperatura ambiente, que pueda ser preparado por el usuario in situ y aplicado por diversos métodos.

En este estudio se obtuvieron precursores de cordierita a partir de una mezcla de alúmina (Al_2O_3), microsílíce (SiO_2) y magnesia (MgO) que al ponerse en contacto con diversos fosfatos en solución desarrolló una serie de complejas reacciones químicas que produjo el fraguado del material a temperatura ambiente. Controlando la velocidad del proceso, el tiempo de fraguado podía variarse entre 10 minutos y 1-2 horas. Los productos de la reacción, los cuales constituían la fase ligante en el precursor endurecido, eran mezclas de fosfatos amorfos y cristalinos conteniendo magnesio, que variaban con el tiempo, con el tipo y las proporciones relativas de los componentes empleados y con las condiciones experimentales, en especial con la temperatura. Se prepararon precursores cordieríticos con distintas soluciones fosfáticas (ácido fosfórico, fosfato diácido de aluminio y fosfato diácido de amonio), con diversas relaciones magnesia/fosfato y agua/precursor y con varios retardadores. Una vez endurecidos los precursores, fueron calcinados a $1350\text{ }^\circ\text{C}$ para generar la cordierita. La caracterización de estos materiales incluyó técnicas tales como difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, análisis térmico diferencial y gravimétrico, calorimetría, tiempo de fraguado y resistencia a la compresión. A partir de la evolución de las fases con el tiempo y la temperatura, también fue propuesto un posible esquema de reacciones químicas.

El agregado de áridos de cordierita a los precursores anteriores permitió la obtención de diversos hormigones cordieríticos de fraguado rápido a temperatura ambiente. Estos materiales son aptos para temperaturas de servicio moderadamente altas (hasta $\cong 1250$ °C) y pueden ser utilizados para reparaciones de emergencia o conformado de piezas refractarias con una pronta reutilización de los moldes. La caracterización estructural y textural de estos hormigones cordieríticos de liga magnesia-fosfato fue realizada a través de difracción de rayos X, microscopía óptica, densidad y porosimetría por intrusión de mercurio. El comportamiento térmico, mecánico y al choque térmico fueron evaluados a partir de ensayos de dilatometría, variación lineal permanente, módulo elástico y módulo de rotura en frío y en caliente. El comportamiento mecánico a la fractura fue evaluado en el marco del modelo de fisura cohesiva, a través del ensayo de tracción indirecta por compresión diametral y del ensayo de flexión estable sobre probetas entalladas. También se analizaron diversas alternativas de presentación y almacenamiento de estas mezclas refractarias, las cuales serán luego aplicadas por el usuario. Las propiedades de los diversos hormigones cordieríticos de liga magnesia-fosfato fueron muy similares entre sí y su comportamiento muy satisfactorio si se lo compara con un material de cordierita obtenido por la vía convencional (con liga cerámica).

CAPITULO 1

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Introducción

Los materiales con alto contenido de cordierita ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$) constituyen una clase de cerámicos técnicamente importantes y extensamente usados en aplicaciones de alta temperatura por sus buenas propiedades termomecánicas y excelente resistencia al choque térmico, lo que los hace resistentes a los cambios bruscos de temperatura y/o a numerosos ciclos de calentamiento-enfriamiento. Los materiales cordieríticos se emplean principalmente como moblaje de hornos (estanterías, soportes, placas de carga, etc.) para cocción de piezas cerámicas, en quemadores de gas, para soporte de elementos calefactores, en paredes interiores de hornos de alta temperatura y en intercambiadores de calor industriales, en partes de turbinas, bujías, recubrimientos refractarios sobre sustratos metálicos, en utensilios para horno y resistentes a la llama, en recipientes refractarios, como cerámicos avanzados en soportes de catalizadores usados a alta temperatura, filtros y convertidores catalíticos para la industria automotriz, para purificación de gases residuales industriales y en piezas sometidas a variaciones importantes de temperatura.

Hoy en día, la industria cerámica ha logrado disminuir notablemente los tiempos de cocción mediante el uso de hornos más rápidos, es decir con ciclos de cocción muy cortos y la cordierita es uno de los materiales refractarios más utilizados en accesorios para dichos hornos por su elevada eficiencia y vida útil en servicio. Estos materiales se los utiliza en el rango de 900 a 1250 °C y combinando la cordierita con la mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) se forma un material compuesto con mayor resistencia mecánica y que permite extender su uso a temperaturas más elevadas.

Además de un coeficiente de expansión térmica bajo ($\alpha \cong 1\text{-}3 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), la cordierita presenta una baja constante dieléctrica ($\epsilon \cong 5\text{-}6$), alta resistividad ($\rho > 10^{12} \text{ } \Omega\text{cm}$) y elevada estabilidad térmica y química que, sumados a los menores costos de procesamiento, hacen que la cordierita sea potencialmente utilizable como sustrato en circuitos eléctricos integrados, en reemplazo de la alúmina tradicionalmente empleada. En años recientes, la industria electrónica ha utilizado mullita ($\alpha \cong 5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ y $\epsilon \cong 6\text{-}7$) para lograr el ajuste del coeficiente de expansión térmica de los sustratos de cordierita al del chip de silicio ($\alpha \cong 3 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) sin afectar significativamente el comportamiento eléctrico a la vez que permite mejorar sus propiedades mecánicas.

Los minerales naturales de cordierita son muy escasos y tienen altos porcentajes de hierro, razón por la cual no son usados para cerámicos. Por lo tanto, la cordierita se obtiene en forma sintética por distintas vías a partir de diversas y económicas materias primas que contengan sílice, magnesia y alúmina en las proporciones adecuadas (por ejemplo: óxidos puros, hidróxidos, carbonatos, caolines, arcillas, talco, esteatita, sepiolita, clorita). Cuanto mayor sea la pureza de las materias primas, menor será la reactividad. Por lo general, los materiales cordieríticos son obtenidos a partir de mezclas de talco, arcillas plásticas y alúmina, por colada en moldes de yeso, prensado o extrusión, siendo luego las piezas sometidas a secado y calcinación para generar una

combinación de óxidos en las proporciones de la cordierita. Los materiales de cordierita pueden ser porosos o no porosos encontrando ambas formas diversas aplicaciones.

En la actualidad este tipo de materiales se comercializa solamente como piezas ya conformadas. La inexistencia de un material de cordierita monolítico, que fragüe rápidamente a temperatura ambiente, que pueda ser preparado por el usuario in situ y aplicado por diversos métodos (moldeo, cuchareo, apisonado, vibrado, inyección, etc) y que además tenga buenas propiedades termomecánicas y resistencia al choque térmico fue lo que motivó el presente estudio de aplicación de la liga magnesia-fosfato al campo de los materiales refractarios.

Con respecto a la liga, además de la hidráulica, aérea, cerámica, orgánica, etc. existe la liga por reacción química, dentro de la cual se incluye la de magnesia-fosfato. Los materiales con este tipo de liga (conocidos como MPC: magnesia phosphate cement) fueron principalmente desarrollados para dar respuesta a una creciente necesidad y demanda de nuevos materiales y métodos para reparaciones rápidas pero durables de estructuras de hormigón. Presentan como característica principal un fraguado rápido a temperatura ambiente acompañado de un buen desarrollo de resistencia inicial. Han sido exitosamente utilizados en reparaciones de carreteras, puentes, muelles, pistas de aterrizaje, pisos industriales, tanques de agua, pozos petroleros, diques, sellado de perforaciones, productos arquitectónicos, etc., es decir, donde importa que el tiempo fuera de servicio sea el menor posible (horas en vez de días). Muchas veces, los costos provocados por el desvío del tránsito o la interrupción de la producción son considerablemente superiores a los de la reparación misma.

Los cementos de magnesia-fosfato también han sido utilizados en odontología para la cementación de coronas y puentes, en la restauración de piezas, para proteger la pulpa dental del ataque químico y sensibilidad térmica y para rellenar cavidades. En los últimos años los cementos MPC están siendo utilizados para inmovilizar residuos de alta peligrosidad previniendo la liberación de radiaciones al medio ambiente como así también en sustratos para electrónica y en la transformación de grandes cantidades de residuos industriales no tóxicos (cenizas volantes, lodos, etc.) en valiosos materiales de construcción.

De esta manera se originó el interés por desarrollar diversos materiales no tradicionales, a ser utilizados en pequeña escala, para aquellas aplicaciones donde los materiales basados en cementos convencionales presentaban limitaciones. En la actualidad, la mayoría de los materiales usados para reparaciones rápidas de estructuras de hormigón se encuentran dentro de alguna de las siguientes categorías: 1) cementos inorgánicos (cemento Pórtland acelerado y/o modificado, cemento de alta alúmina modificado, cemento de magnesia-fosfato, etc.); 2) materiales termofraguables (epoxis, resinas de poliuretano y poliéster) y 3) materiales poliméricos (metil metacrilato). A continuación se describe muy brevemente el potencial de algunos de estos materiales a fin de ubicar los cementos de magnesia-fosfato en su contexto y poder valorar su conveniencia.

Si se utilizan materiales cementíceos tradicionales como el cemento Pórtland (aún el modificado), el lento desarrollo de resistencia demora considerablemente la puesta en servicio. Los cementos de fraguado regulado o jet son cemento Pórtland Tipo I modificado por la adición de fluoroaluminato de calcio finamente dividido. Si bien se logra un fraguado rápido (30 minutos) y resistencia inicial relativamente alta, estos cementos tienen la desventaja de requerir agua en el curado y el alto contenido de

aluminato produce baja resistencia a los sulfatos. En los cementos de muy alta resistencia inicial se adiciona sulfato de calcio a la mezcla cruda, de modo que un sulfoaluminato cálcico es formado en el horno rotatorio. Al igual que en los cementos anteriores, elevada resistencia mecánica puede ser desarrollada dentro de una hora y el fraguado puede ser regulado entre 2 y 45 minutos, pero se necesita curado con agua debido a que la reacción es muy exotérmica y también son, por lo general, susceptibles al ataque por sulfatos debido al bajo contenido de hidróxido de calcio.

Los cementos de alta alúmina fueron originalmente desarrollados como cementos resistentes a los sulfatos, siendo el aluminato cálcico el principal componente del clinker. Algunos de los hidratos formados son metaestables y su conversión puede causar pérdida significativa de resistencia, limitando las aplicaciones de este material. Los cementos de 70-80% de alúmina son principalmente usados en refractarios por su excelente liga a temperatura ambiente y buena refractariedad a altas temperaturas.

Si se mezcla cemento Pórtland con cemento de alta alúmina se logra un fraguado acelerado (a veces con riesgo de fraguado relámpago) pero la resistencia final es baja y acompañada de gran contracción.

El cemento de oxiclورو de magnesio (MOC), conocido como cemento Sorel, es producido a partir de la reacción entre magnesia ligeramente calcinada y solución de cloruro de magnesio. Este cemento tiene muy buenas propiedades, por ejemplo, no necesita curado en húmedo, baja conductividad térmica, alta resistencia a la compresión, buena resistencia al fuego, a la abrasión, a los solventes orgánicos, sales y álcalis y, además, liga muy bien a una gran variedad de agregados inorgánicos y orgánicos (limaduras, aserrín, polvos, arena, grava). Sin embargo, cuando las pastas endurecidas están en contacto prolongado con agua, la resistencia disminuye marcadamente a causa de la inestabilidad de sus fases. Por lo tanto, la escasa resistencia al agua de los MOC limita considerablemente sus aplicaciones ingenieriles. Otro inconveniente de los MOC es que son dañados por los ácidos y tienden a corroer al acero y al aluminio. Los cementos de oxisulfato de magnesio (MOS), obtenidos por reacción entre la magnesia y el sulfato de magnesio, son similares a los MOC, más resistentes a altas temperaturas pero también inestables en agua.

Los cementos sílico-fosfáticos han sido valorados como material de reparación de autopistas ya que fraguan rápidamente y desarrollan elevada resistencia a la compresión, pero la resistencia a la tracción de la liga es muy pobre comparada con la de un hormigón de cemento Pórtland normal. Además tienen la desventaja de ser un sistema de dos componentes (con los inconvenientes y riesgos de transportar y manipular un ácido).

Las resinas termofraguables (epoxy y poliéster) son un grupo de materiales totalmente diferentes de los cementos inorgánicos. Ellos alcanzan resistencias a la compresión muy elevadas y generalmente son curados por calentamiento. La principal limitación en su uso como material de reparación es que son mucho más caros que cualquiera de los cementos inorgánicos mencionados. Además, pueden sufrir deformaciones por calentamiento ya que el coeficiente de expansión térmica de un mortero epoxy es dos veces el de un hormigón o mortero de cemento Pórtland. Los demás materiales poliméricos tienen también el inconveniente de su elevado costo.

Entre estos distintos tipos de cementos, los MPC han despertado gran interés debido a sus propiedades especiales, tales como tiempo corto de fraguado pero suficiente para la colocación, alta resistencia (tanto temprana como en tiempos

prolongados), buena adhesión al hormigón (tanto nuevo como viejo) y al acero y excelente durabilidad. Además, las ligas fosfato tienen la ventaja de ser fuertes hasta temperaturas elevadas donde luego se desarrolla la liga cerámica. Otras ligas, tales como la de silicato de sodio y oxiclورو/oxisulfato de magnesio, son débiles en el rango de temperaturas intermedias ($\approx 400-1100$ °C). Por ello, en la actualidad, la mayoría de los refractarios monolíticos con liga química usan fosfatos como agente ligante.

Los MPC se forman por la reacción ácido-base entre ciertos compuestos de magnesio y fosfatos generalmente en solución acuosa. Debido a sus características de fraguado, en la mayoría de los casos se emplea el óxido de magnesio calcinado a muerte (magnesia). Varias fuentes ácidas pueden ser empleadas: fosfato diácido de amonio ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), fosfato ácido de diamonio ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), fosfato diácido de potasio (KH_2PO_4), fosfato diácido de aluminio ($\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$), ácido ortofosfórico (H_3PO_4), etc. A temperatura ambiente, los aniones fosfatos reaccionan con las partículas de magnesia, produciendo compuestos hidratados que fraguan como un cemento hidráulico. El desarrollo de las reacciones químicas involucradas va acompañado por la liberación de calor. Los productos de reacción son fosfatos hidratados conteniendo magnesio, los cuales son insolubles en agua, y frecuentemente también incorporan un segundo catión como Al^{+3} , NH_4^+ o K^+ . El MPC más detalladamente investigado y empleado es el cemento de magnesia y fosfato de monoamonio, el cual produce una sal doble, $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, denominada struvita, que es insoluble en agua.

Las reacciones de hidratación pueden ser controladas y modificadas por el uso de retardadores. Los morteros comercialmente disponibles contienen diversos tipos de rellenos, principalmente arena. El control de las reacciones químicas exotérmicas durante el fraguado y el endurecimiento es la clave para producir un material basado en MPC denso y químicamente estable. El uso de una magnesia poco reactiva, el agregado de materiales inertes y la incorporación de retardadores ayudan a alcanzar este objetivo. Por lo general se encuentra presente un exceso de magnesia, la cual actúa como relleno, resultando un producto en el que las partículas de óxido de magnesio son embebidas en una matriz de hidratos.

Estos cementos, aunque más caros que un cemento hidráulico normal, tienen propiedades mecánicas superiores, mayor resistencia a los ácidos y a las altas temperaturas y muy buenas propiedades cohesivas. Estos materiales preparados a baja temperatura (< 400 °C), cuya resistencia se aproxima a la de muchos cerámicos tradicionales de alta temperatura, son también llamados cerámicos o refractarios químicamente ligados (CBC: chemically bonded ceramics). Esta denominación se refiere a que la liga se produce por reacción química a temperatura ambiente, en oposición a la fusión o sinterizado a elevadas temperaturas.

Los MPC no son corrosivos y no requieren cuidados especiales en su manipulación desde el punto de vista de la seguridad. En condiciones normales, los MPC no requieren curado ni protección durante el secado. En temperaturas bajo cero o climas muy cálidos, empleando técnicas particulares pero muy simples (como por ejemplo cubrir la zona reparada con polietileno o utilizar agua de mezclado caliente o helada) o por agregado de aditivos especiales, se logra prácticamente el mismo comportamiento.

Debido al alto punto de fusión de algunos fosfatos, la liga magnesia-fosfato puede ser aplicada a materiales refractarios como agente de cohesión hasta altas

temperaturas. En base a esto, en este estudio se diseñaron precursores de cordierita a partir de una mezcla de alúmina (Al_2O_3), microsílíce (SiO_2) y magnesia (MgO) que al ponerse en contacto con diversos fosfatos desarrolla una serie de reacciones químicas que produce el fraguado del material a temperatura ambiente. El tiempo de fraguado puede variar entre 10 minutos y 1-2 horas si se controla la velocidad del proceso. Este hecho permite el pronto desmolde y manipulación de las piezas además de una rápida reutilización de los moldes (que pueden ser metálicos o plásticos). Luego los precursores son calcinados a $1350\text{ }^\circ\text{C}$ para generar la cordierita. El agregado de áridos refractarios al precursor anterior permite la obtención de hormigones refractarios cordieríticos.

1.2 Objetivos

1) Obtener precursores y hormigones de fraguado rápido, empleando la liga química magnesia-fosfato, y de base cordierita para uso en refractarios, tanto para la conformación de piezas individuales como para la reparación en servicio de diversas estructuras.

2) Caracterizar los precursores de cordierita obtenidos con diversas soluciones fosfáticas (estructura, morfología, características de fraguado, resistencia mecánica, evolución de las fases con el tiempo y la temperatura, etc.).

3) Caracterizar los hormigones de cordierita obtenidos con diversas soluciones fosfáticas (estructura y textura) y evaluar su comportamiento térmico, mecánico (en frío, en caliente y en fractura) y resistencia al choque térmico.

1.3 Estructura de la tesis

En el Capítulo 1 se introduce al lector en el campo de los materiales refractarios con alto contenido de cordierita y se ubica a los cementos de liga química magnesia-fosfato en el contexto actual de los diversos materiales cementíceos de fraguado rápido. Se propone como objetivo de este estudio la aplicación de dicha liga química a la obtención de materiales refractarios de cordierita-mullita, con el fin de producir un rápido fraguado a temperatura ambiente y generar cohesión hasta altas temperaturas.

El Capítulo 2 se refiere al estado del arte de los cerámicos cordieríticos y de los materiales con liga magnesia-fosfato para diversos usos.

El Capítulo 3 describe los materiales, las técnicas de preparación y los métodos de caracterización empleados para el estudio de los precursores y hormigones fosfáticos.

El Capítulo 4 trata de los precursores preparados con solución de ácido fosfórico y su estudio incluye la evolución de las fases cristalinas con el tiempo a diversas temperaturas ambiente, características del fraguado, evolución del calor desprendido, resistencia mecánica, evolución de las fases a lo largo del tratamiento térmico y secuencia probable de reacciones químicas. Para este precursor también se analizó la influencia de la variación de las relaciones agua/precursor y magnesia/fosfato y el rol de los retardadores en el control de la velocidad de las reacciones.

Similarmente, en los Capítulos 5 y 6 se estudian los precursores preparados con solución de fosfato diácido de aluminio y fosfato diácido de amonio, respectivamente (evolución de las fases cristalinas con el tiempo a diversas temperaturas ambiente, características del fraguado, evolución del calor desprendido, resistencia mecánica, evolución de las fases a lo largo del tratamiento térmico y secuencia probable de reacciones químicas).

En el Capítulo 7 se realiza un análisis comparativo de los tres precursores estudiados en los capítulos anteriores y se obtienen las conclusiones sobre sus principales características.

El Capítulo 8 trata de los hormigones obtenidos por el agregado de áridos de cordierita-mullita a los tres precursores anteriores. La incorporación de retardadores y el empleo de otras clases de áridos se estudia sólo para los hormigones ligados con ácido fosfórico. A modo de referencia se prepara también un material cordierítico por colado y sin liga magnesia-fosfato, representativo de las cordieritas comerciales (método tradicional). Las características estructurales y texturales y el comportamiento termomecánico y al choque térmico de los tres hormigones fosfáticos se comparan con las del colable de referencia. Al final del capítulo se presentan las conclusiones sobre las principales propiedades de los hormigones estudiados.

Por último, en Consideraciones Finales, se realiza un análisis global de las características de estos materiales de liga magnesia-fosfato para aplicaciones de alta temperatura y se plantean futuras líneas de trabajo.

CAPITULO 2

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

2.1 Cerámicos de cordierita

La cordierita es un silicoaluminato de magnesio de composición estequiométrica 13,8% de MgO, 34,8% de Al₂O₃ y 51,4% de SiO₂, que debido a su bajo coeficiente de expansión térmica es generalmente empleada donde se requiere un material refractario estable y de buena resistencia al choque térmico (C.Prieur, 1976). Existen muy pocos depósitos naturales de cordierita pero se obtiene fácilmente a partir de materias primas naturales y sintéticas (frecuentemente mezclas de talco, arcilla y alúmina). Los cerámicos basados en cordierita son generalmente preparados por reacción en estado sólido a alta temperatura de componentes conteniendo MgO, Al₂O₃ y SiO₂. Estos materiales son muy difíciles de sinterizar en estado sólido debido a su estructura cristalina compleja y su constitución química, y el sinterizado en presencia de fase líquida sólo ocurre en un muy estrecho rango de temperatura. Ya que la sinterización es un proceso costoso debido al intenso consumo energético, normalmente se agregan aditivos que facilitan la sinterización y densificación pero degradan las propiedades térmicas y eléctricas. Otro método de síntesis también muy utilizado es el de fusión y posterior cristalización del vidrio.

Desde hace varias décadas numerosos estudios han sido desarrollados sobre estos materiales de cordierita. K.A.Gebler y H.R.Wisely (1949) obtuvieron cerámicos cordieríticos de baja porosidad a partir de una mezcla precalcina (magnesita, talco y arcilla) combinada con arcilla para formar la pieza. Después de la calcinación, alrededor de los 1300 °C, las piezas de cordierita vitrificada mostraron adecuada resistencia mecánica, baja expansión térmica y buena resistencia al choque térmico.

R.S.Lamar, también en 1949, preparó un cerámico de cordierita de muy bajo coeficiente de expansión térmica a partir de caolín y sierralita (silicato de aluminio y magnesio hidratado). Adiciones de circón extendieron el rango de cocción sin afectar prácticamente la resistencia al choque térmico. Posteriormente R.S.Lamar y M.F.Warner (1954) realizaron un extenso estudio de numerosos cerámicos con la composición teórica aproximada de la cordierita, a partir de mezclas de talco y arcilla; talco, arcilla y diversas cantidades de magnesita; talco, arcilla y alúmina; arcilla y sierralita, etc., determinando la expansión térmica, la contracción y propiedades dieléctricas. También observaron que pequeñas adiciones de carbonato de bario y silicato de plomo bajaban la temperatura de cristalización de la cordierita y ampliaba el intervalo de cocción facilitando la producción de estos materiales. Varias de estas composiciones fueron de considerable valor práctico ya que permitieron la fabricación de cuerpos densos con baja expansión térmica.

R.J.Beals y R.L.Cook (1952) prepararon varios cerámicos de cordierita con composiciones cercanas a la teórica en el sistema MgO-Al₂O₃-SiO₂, usando talco, caolín y alúmina. La porosidad de los especímenes varió entre 0,8 y 25%. También correlacionaron el coeficiente de expansión térmica lineal con el contenido de cordierita cristalina.

M.D.Karkhanavala y F.A.Hummel (1953) estudiaron el polimorfismo de la cordierita y reportaron tres formas. La α -cordierita es la forma estable a alta temperatura, comúnmente encontrada en la naturaleza y en las piezas cerámicas. Esta forma cristalográfica es fácilmente obtenida por reacción en estado sólido entre 950 °C y 1460 °C. Por encima de 1460 °C la cordierita funde incongruente dando mullita y un líquido. Las otras dos formas, β y μ , son mucho menos comunes y pueden ser preparadas sólo bajo condiciones especiales. La β -cordierita es la forma estable a baja temperatura, siendo la temperatura de inversión $\beta \rightarrow \alpha$ cordierita de 830 °C. La μ -cordierita es metaestable y se forma por lenta cristalización del vidrio alrededor de los 900 °C.

C.A.Sorrell (1960) determinó las temperaturas de mullitización y formación de la cordierita, propuso una secuencia de reacciones a través de las cuales se formaba la cordierita y estudió los efectos del calentamiento prolongado en el desarrollo y estructura de la misma. Este autor concluyó que el mecanismo de formación de la cordierita era afectado por la cantidad de mullita presente. La reacción de formación de mullita era exotérmica y ocurría a 1267 °C, en cambio la reacción de formación de cordierita era endotérmica con picos en 1238 °C y 1330 °C. También observó que el calentamiento prolongado producía un progresivo cambio estructural, a través del cual la forma metaestable hexagonal (indialita) inicialmente presente se convertía con el tiempo en la forma ortorrómbica estable a aquella temperatura. El factor crítico en el desarrollo de la cordierita resultó ser la temperatura: si ésta es elevada (>1350 °C) la reacción ocurre muy rápidamente, en cambio si la temperatura es baja (<1300 °C) se requieren tiempos prolongados.

S. De Aza y J. Espinosa de los Monteros (1972) también estudiaron el mecanismo de formación de la cordierita, estableciendo que ocurría en dos etapas perfectamente definidas. En la primera, una pequeña cantidad de cordierita se formaba mediante reacción en estado sólido entre la mullita, protoenstatita y cristobalita (efecto exotérmico a 1275 °C). En la segunda etapa, a medida que la temperatura se elevaba, la cordierita previamente formada reaccionaba mediante un mecanismo de fusión diferencial con la protoenstatita y cristobalita para dar un líquido a 1330 °C, el cual reaccionaba inmediatamente con el resto de mullita para producir más cordierita (efecto endotérmico a 1330 °C y efecto exotérmico a 1357 °C). Este mecanismo justifica que para la obtención de cuerpos cordieríticos fabricados a partir de caolín, talco y magnesita, la temperatura mínima de cocción deba estar entre 1300 °C y 1355 °C, dependiendo de las impurezas presentes.

D.L.Evans *et al.* (1980) midieron por DRX las variaciones en el coeficiente de expansión térmica de cordieritas estequiométricas obtenidas por diferentes métodos.

Los cerámicos de cordierita extrudada con estructura de panal de abeja son ampliamente usados como sustratos recubiertos con catalizadores para el control de los gases (CO, NO_x, hidrocarburos), emitidos por los automóviles. La cordierita es un material ideal para este uso ya que presenta elevada resistencia al choque térmico, alta refractariedad, porosidad abierta, buena resistencia mecánica y es inerte a las capas de óxidos y catalizadores utilizados. I.M.Lachman y R.M.Lewis patentaron en 1975 un soporte de catalizadores cuya fase cristalina primaria era cordierita con un coeficiente de expansión de $0,6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ o menor en el rango de 25 a 1000 °C. Luego I.M.Lachman *et al.* en 1981, investigaron la influencia de las materias primas empleadas (composición y pureza) y la velocidad de calentamiento en la expansión térmica de dichos sustratos.

Varios procedimientos y diversas composiciones fueron patentadas: T.Matsuhisa y S.Soejima (1981), T.Hamanaka *et al.* (1988), T.Harada *et al.* (1989), D.M.Beall *et al.* (1992), D.L.Hickman (1994), W.Kotani *et al.* (1996), Y.Miura *et al.* (1998). En 2001, B.P.Saha *et al.* estudiaron con mayor detalle la anisotropía térmica de la cordierita extrudada en forma de panal de abeja y el efecto de la composición, velocidades de calentamiento-enfriamiento y tiempo de sinterizado sobre el coeficiente de expansión térmica global.

Para la formulación de los materiales de cordierita para aplicaciones específicas resulta de gran utilidad la información que proporciona el diagrama de equilibrio de fases para el sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ reportado por E.F.Osborn y A.Muan (1984).

K.Inoguchi *et al.* (1984) patentaron un procedimiento para reducir la expansión térmica de la cordierita orientando los cristales, a partir de partículas aplanadas de talco.

B.H.Mussler y M.W.Shafer (1984) prepararon composites de cordierita-mullita con diversos contenidos de mullita y microestructuras, por sinterización en presencia de fase líquida y por prensado en caliente. El módulo de elasticidad, la resistencia a la fractura, la expansión térmica y la constante dieléctrica fueron determinados en función de la composición. J.D.Hodge (1989) estudió el mecanismo de densificación y la evolución microestructural durante el sinterizado en el sistema mullita-cordierita.

J.L.Mendoza *et al.* (1989) desarrollaron y caracterizaron materiales refractarios de cordierita y cordierita-mullita a partir de arcilla, talco, alúmina y feldespato por los métodos de prensado semiseco y colado con vibración. Refractarios cordieríticos de alta resistencia al choque térmico fueron obtenidos por combinación de matrices y agregados de baja expansión térmica.

Una característica distintiva de los materiales cordieríticos es su capacidad de soportar variaciones rápidas en la temperatura. El estudio del problema de la resistencia al choque térmico de los materiales cerámicos y refractarios es complejo y en la actualidad no se dispone de un ensayo que cuantitativamente permita evaluar y comparar los distintos materiales. La resistencia al choque térmico es una combinación de propiedades térmicas y mecánicas y numerosos modelos y tratamientos teóricos intentan cuantificarla en términos de las propiedades del material. En general, al tratar el problema de la resistencia al choque térmico de un material cerámico es necesario considerar dos aspectos: por una parte, la severidad mínima que ha de tener el choque para que se produzca deterioro del material y, por otra, la degradación que sufre el material cuando se ve sometido a un choque cuya severidad es superior a esta severidad mínima. En base a estos dos problemas básicos, hay dos formas de analizar la resistencia al choque térmico de un material: la nucleación (o iniciación) de la fractura que se estudia en base a una aproximación termoelástica y el grado de daño que sufre una pieza (una vez nucleada la fractura) que se calcula a partir de un criterio de balance energético.

D.P.H.Hasselman investigó exhaustivamente la resistencia de los cerámicos frágiles a las tensiones térmicas aplicando tanto la teoría termoelástica que considera la iniciación de la fisura, como el criterio energético que considera la propagación de la fisura. Luego unificó estas dos aproximaciones en una sola teoría (D.P.H.Hasselman, 1969).

J.Nakayama y M.Ishizuka (1966) realizaron ensayos de choque térmico (quenching) de ladrillos comerciales en los que se determinó la resistencia al

descascamiento (o desconche) a partir del número de ciclos de calentamiento-enfriamiento requeridos para producir un cierto porcentaje de pérdida de peso. Los resultados obtenidos correlacionaron bien con el parámetro teórico de resistencia al daño (R''''), el cual describe la resistencia relativa a la propagación de fisuras preexistentes. R.C.Bradt (1988) revisó las medidas de fractura para refractarios a lo largo del tiempo y resaltó la contribución realizada por Nakayama.

P.Becher *et al.* (1980) concluyeron que, en general, para probetas de geometría simple, los efectos del tamaño del espécimen sobre las determinaciones de la resistencia al choque térmico eran significativas, no siendo así la forma de la probeta.

C.Baudín (1993)_a revisó las dos aproximaciones clásicas al problema de la resistencia al choque térmico de los materiales frágiles (la aproximación termoelástica y el criterio de balance energético) y analizó el margen de aplicabilidad a los materiales refractarios sometidos a tensiones térmicas. C.Baudín (1993)_b también revisó la Teoría Unificada de Hasselman y la validez de los parámetros derivados, concluyendo que esta teoría es de gran importancia práctica para la selección de materiales cerámicos sometidos a condiciones térmicas severas pero no era aplicable a materiales refractarios ya que las hipótesis de isotropía y homogeneidad no se corresponden con estos materiales.

B.Cotterell *et al.* (1995) analizaron el choque térmico de hormigones refractarios empleando el modelo de fisura cohesiva, habitualmente usado para materiales cementíceos convencionales, y modelaron la zona en proceso de fractura. La longitud característica (l_{ch}), usada como una escala de tamaño en estudios de fractura de materiales cementíceos, resultó ser muy similar al parámetro de resistencia al daño por choque térmico (R''''). Así, el comportamiento de una probeta de hormigón refractario sometida a choque térmico será dúctil o frágil según sea la relación del tamaño de la probeta con respecto a dicho parámetro de resistencia al daño por choque térmico. Estos autores también comprobaron que la variación de temperatura crítica, a partir de la cual se detectaba pérdida de resistencia mecánica por choque térmico, dependía del tamaño relativo de la probeta.

A.Ratle *et al.* (1997) propusieron un nuevo parámetro para optimizar tanto la resistencia al choque térmico como la resistencia al impacto mecánico. Z.Zhou *et al.* (2005) proponen un nuevo modelo para evaluar la resistencia al choque térmico pero basado en las teorías tradicionales y asumiendo condiciones de relativo cumplimiento en la práctica.

C.Aksel *et al.* (2002, 2003_{b,c}, 2004_{a,b}) estudiaron extensamente el comportamiento frente al choque térmico de composites de magnesia-espinela.

El desarrollo de las técnicas de cocción rápida, las cuales producen grandes variaciones de temperatura durante el enfriamiento, renovó el interés en los materiales de base cordierita. Su capacidad para soportar gradientes de temperatura también los hace apropiados para la fabricación de grandes piezas. En los últimos años se han intensificado las investigaciones sobre los materiales cordieríticos en lo que se refiere a métodos de síntesis (distintos precursores y procesos), desarrollo microestructural y sinterizado (agregado de aditivos, ciclos térmicos) y propiedades térmicas, mecánicas y eléctricas.

En el procesamiento de los materiales de cordierita se presentan diversos problemas que han sido objeto de investigación. Algunos de estos problemas están total o parcialmente resueltos, aunque aún resta solucionar una importante cantidad de ellos.

Una de las principales dificultades en la preparación de cerámicos de cordierita es el estrecho intervalo de temperatura para el sinterizado, el cual se encuentra justo debajo del punto de fusión incongruente de la cordierita pura. Este estrecho intervalo de temperatura demanda un eficiente control de la temperatura durante la densificación. Pueden agregarse diversos compuestos que facilitan el sinterizado pero a expensas de un aumento en el coeficiente de expansión térmica y en la constante dieléctrica.

Las industrias cerámicas que producen cordierita in situ por calentamiento generalmente tienen los siguientes problemas: a) elevada contracción y deformación del producto, b) intervalo de cocción estrecho (si la temperatura está por debajo no se forma la cordierita y si la temperatura está por encima la cordierita se descompone) c) la temperatura de reacción es alta y no todas las fábricas tienen hornos capaces de alcanzar los 1350 °C y d) a altas temperaturas las piezas de cordierita enrojecen limitando sus usos no técnicos. En 1993, P.Grosjean ofreció una solución a estos problemas empleando como principal constituyente un chamote cordierítico de baja expansión (comercialmente conocido como Artal 23) ligado con una mezcla de talco y arcilla. De esta manera la cordieritización se produce en forma separada de la cocción del cuerpo obteniendo, así, baja expansión y pequeña o nula contracción, siendo la temperatura de cocción la de una pieza clásica. Otra alternativa propuesta por este autor fue emplear dicho chamote cordierítico finamente molido (<120 μm) como un catalizador de la reacción, es decir, el Artal 23 actúa como núcleo para la cristalización bajando la temperatura de cordieritización.

D.M.Ibrahim *et al.* (1995) estudiaron las condiciones de producción, composición de fases y propiedades térmicas y mecánicas de un compuesto de cordierita-mullita (70:30%) para uso como refractario.

T.Ebadzadeh y W.E.Lee (1998) estudiaron las interrelaciones entre el procesado, la microestructura y las propiedades eléctricas y mecánicas de composites de mullita-cordierita por varios procedimientos de fabricación.

M.A.Camerucci *et al.* (1998) prepararon materiales de cordierita y de cordierita-mullita por colado y lograron mayores densidades, tanto en verde como después del sinterizado, que aquellas obtenidas por prensado axial.

P.Amista *et al.* (1995), M.D.Glendenning y W.E.Lee (1996), I.Szabó (1997) y N.J.Azin *et al.* (2001 y 2005) estudiaron la cristalización de vidrios en el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$, dentro del campo de cristalización primaria de la cordierita. S.P.Hwang y J.M.Wu, 2001, emplearon composiciones que diferían de la estequiométrica: una rica en MgO-SiO_2 y otra rica en Al_2O_3 .

A.Goleanu (2001) sintetizó piezas cerámicas de cordierita a partir de diversas mezclas de materias primas y distintos tratamientos térmicos.

M.A.Camerucci *et al.* (2003) estudiaron la sinterización de materiales de cordierita a partir de polvos con diferentes características granulométricas.

H.Shao *et al.* (2004) desarrollaron un vitrocerámico basado en cordierita usando cenizas volantes como materia prima. Las propiedades medidas fueron comparables a las de una cordierita industrial lo que posibilitaría su empleo para producir materiales de utilidad. R. Goren *et al.* (2006) también empleó cenizas volantes provenientes de la combustión de carbón de usinas térmicas en la síntesis de cerámicos de cordierita.

D.N.Boccaccini *et al.* (2005) investigaron sobre la influencia de la composición mineralógica y la distribución de fases en la iniciación y propagación de fisuras en dos placas refractarias de cordierita-mullita, ampliamente comercializadas para hornos de

artículos de porcelana con ciclos rápidos de calentamiento. Ellos encontraron que la presencia de cristales de α -cuarzo y un campo favorable de tensiones residuales eran los responsables de la tenacidad de fractura a temperatura ambiente de una de las placas. En cambio en la otra, una mayor cantidad de fase vítrea residual conducía a mejores propiedades mecánicas a alta temperatura y a mayor resistencia al choque térmico debido a que la fase vítrea cerraba las fisuras impidiendo su propagación.

En las dos últimas décadas se han desarrollado nuevas rutas de síntesis de polvos de cordierita. La más estudiada ha sido el proceso sol-gel a partir de diferentes precursores: I.Y.Glatte *et al.* (1990), U.Selvaraj *et al.* (1990), M.Ismail *et al.* (1990), M.-A.Einarsrud *et al.* (1997 y 1999), C.A.Bertran *et al.* (2000), Y.Hu y H.-T.Tsai (2001), A.M.Menchi y A.N.Scian (2004 y 2005), I.Janković-Častvan *et al.* (2006). En esta técnica los componentes son proporcionalmente mezclados en estado líquido con un precursor organometálico produciendo un sistema sol-gel que genera un material cerámico cuando es secado y calcinado a alta temperatura. Este método tiene la ventaja de permitir un excelente control de la composición química y del tamaño de partícula, además de un alto grado de homogeneidad. Otra ventaja de esta técnica de fabricación es la menor temperatura de sinterización, alrededor de 1000 °C, a la cual es posible obtener un cuerpo cerámico denso. Debido a la alta pureza de los productos y buenas propiedades dieléctricas, este material es de aplicación en electrónica. También pueden obtenerse films delgados u otros diseños de materiales deseados. La principal desventaja de este método es su costo relativamente alto.

A.Yamuna *et al.* (2004) prepararon soportes de catalizadores cordieríticos por la técnica tradicional (con caolinita y talco) y por método sol-gel (con nitrato de magnesio, nitrato de aluminio y tetraetilortosilicato) y realizaron la caracterización física, mecánica, térmica y microestructural. Estos autores encontraron que las composiciones de cordierita basadas en caolín eran las más eficaces para el control de la polución (conversión de CO e hidrocarburos en CO₂ y H₂O).

El proceso de atomización no es tan caro como el proceso sol-gel y permite obtener cordierita de buena densidad pero de menor homogeneidad. La cristalización juega un rol muy importante afectando las propiedades mecánicas y eléctricas. L. El Chahal *et al.* (1995) compararon la cristalización de dos precursores de cordierita preparados por los procesos de atomización y sol-gel.

R.Gopi Chandran y K.C.Patil (1993) obtuvieron polvos de cordierita por el proceso de síntesis por combustión a partir de mezclas acuosas de nitrato de aluminio, nitrato de magnesio, magnesia, sílice coloidal, nitrato de amonio y urea, por calentamiento a 525 °C y posterior sinterizado.

Los cerámicos y vitrocerámicos para sustratos electrónicos multicapa han sido claves para el avance tecnológico de los últimos años. Dichos sustratos abarcan la interconexión, protección y enfriamiento de circuitos semiconductores para una gran variedad de aplicaciones microelectrónicas. Cerámicos de baja constante dieléctrica como los composites de sílice, borosilicatos y cordierita son identificados como los mejores candidatos para sistemas de alta performance. Numerosas investigaciones han sido desarrolladas en este sentido: A.H.Kumar *et al.* (1981), R.R.Tummala (1988 y 1991), J.U.Knickerbocker (1992), S.H.Knickerbocker *et al.* (1993), M.A.Camerucci (1999), M.A.Camerucci *et al.* (2001), S.Wang *et al.* (2003).

2.2 Liga magnesia-fosfato

Para una mejor comprensión de los antecedentes bibliográficos relacionados con la liga magnesia-fosfato, en esta sección se hará una clasificación según sus principales usos, esto es, como material para reparaciones rápidas de estructuras de hormigón, como cemento dental, para estabilización de residuos y en aplicaciones para altas temperaturas.

2.2.1 Uso en reparaciones rápidas de estructuras de hormigón

Los MPC han sido ampliamente estudiados con el objetivo de ser usados como material de reparación (a temperatura ambiente) de estructuras de hormigón, ya sea como cementos, morteros u hormigones. Si bien son más caros que los productos basados en cemento Pórtland, estos materiales encuentran su nicho de aplicación cuando los cementos tradicionales fallan o cuando la rapidez en reestablecer el servicio es esencial (horas en vez de días). A continuación se presenta una síntesis del desarrollo histórico de estos cementos de magnesia-fosfato (MPC).

La primer patente se remonta a 1945, en la cual C.E.Elvery detallaba un procedimiento para preparar un material de fraguado rápido para moldear objetos artísticos de “piedra artificial”, consistente en un sólido inerte, un sólido inorgánico básico (preferentemente magnesia) y una sal inorgánica sólida (preferentemente un fosfato diácido de amonio o de un metal alcalino). La reacción con agua producía un cemento que fraguaba en un tiempo corto y predeterminado.

En forma paralela al creciente uso del hormigón surgió la necesidad de encontrar nuevos materiales y métodos que minimizaran los tiempos de clausura durante las reparaciones. Así, a principios de la década del 70, comenzó en Estados Unidos la aplicación en forma experimental de los MPC como material para reparaciones rápidas de carreteras de hormigón, usando sistemas de uno o dos componentes. En 1977, el Transportation Research Board (del National Research Board) aprobó a los MPC, utilizados en carreteras de varios estados de ese país, como material de reparación. Este organismo concluyó que los MPC producían un material de parcheo de alta resistencia inicial y baja permeabilidad, con excelente liga a casi cualquier superficie razonablemente limpia y seca. Sin embargo existía incertidumbre sobre su durabilidad y comportamiento a largo plazo. En 1982, el Centre of Transportation Research de la Universidad de Texas realizó inspecciones de varias carreteras reparadas con MPC en los diez años previos. La evaluación fue favorable para los MPC en diversos aspectos de aplicación y comportamiento, en particular su durabilidad y propiedades ligantes.

En 1975 le fue otorgada a R.W.Limes y R.O.Russell una patente que describía un proceso para preparar un material de fraguado rápido (unos pocos minutos) a temperatura ambiente, de muy baja porosidad (<5%), a base de agregados que contenían magnesia humedecidos con una solución de fosfato de amonio que comprendía ortofosfatos, pirofosfato y polifosfatos. Dicha composición resultaba particularmente apta para hacer y reparar carreteras, veredas y otras construcciones sometidas a condiciones de hielo-deshielo o para rellenar agujeros, rendijas, grietas, etc. En 1977 los mismos autores acotaron, en una nueva patente, el contenido de polifosfato del procedimiento anterior para reducir el tiempo de fraguado y acelerar el desarrollo de resistencia inicial.

Los cementos de magnesia-fosfato descritos en la literatura generalmente contienen un retardador de fraguado, por ejemplo un fluoruro soluble en agua, un polifosfato o un compuesto de oxi-boro. En general, el uso de un retardador produce un aumento en la resistencia final a la compresión.

La patente de R.F.Stierli *et al.* (1976) se refiere a la adición de boratos (bórax, ácido bórico, trimetilborato, pentaborato de amonio) para extender el tiempo de fraguado de un hormigón de magnesia-fosfato de amonio ya que los retardadores comúnmente usados en cementos hidráulicos no eran efectivos. Los aditivos empleados no sólo no afectaron las propiedades deseables del material sino que también provocaron un aumento de la resistencia a la compresión.

En 1979, E.A.Tomic patenta una lechada que por reacción de sus componentes forma un sólido monolítico que adquiere elevada resistencia dentro de los 10 minutos, apto para el anclaje de pernos dentro de una cavidad. Dicha lechada estaba compuesta por un reactivo básico (óxido o hidróxido de magnesio), un reactivo ácido (fosfato diácido de aluminio o ácido fosfórico) que se mantenían separados hasta el momento de su uso, un agregado (arena) y agua.

La patente de H.J.Horvitz y A.P.Gray (1979) hacía referencia a un sistema de un componente requiriendo solamente el agregado de agua para formar una pasta trabajable. Dicha patente especificaba los siguientes rangos para los componentes activos:

Material básico (preferentemente magnesita calcinada): 30-66% (mejor entre 40-66%)

Fosfato diácido de amonio (soluble en agua): 25-59% (mejor entre 33-49%)

Polifosfato (soluble en agua): 1-27%

Junto con 55-75% de arena como relleno y 26-37% (del peso del precursor) de agua. Este material satisfacía varios requerimientos para su uso en la industria de la construcción:

- buena trabajabilidad y fraguado a tiempos razonablemente cortos
- alta resistencia a la compresión
- la exotermia generada por el fraguado no era tan elevada como para causar problemas de expansión diferencial entre los materiales a unir
- escasos o nulos riesgos para la salud
- no provoca corrosión en los materiales ferrosos sino que los protege de la oxidación

A fines de la década del '70 comenzó en Gran Bretaña la aplicación de los MPC como material para reparaciones rápidas de hormigón. Varios investigadores, entre los que se destacan B.El-Jazairi, B.E.I.Abdelrazig y J.H.Sharp, realizaron un profundo estudio de las propiedades de estos materiales.

El mortero actualmente disponible, conocido con el nombre comercial de FEB SET-45 (Pre-mixed magnesia-phosphate cement mortar, for rapid, high early strength repair), está basado en la patente de H.J.Horvitz y A.P.Gray y es producido bajo licencia por Degussa en Gran Bretaña desde 1981. Este producto, que se comercializa en una sola bolsa, consiste en una mezcla sólida de magnesia (MgO), fosfato diácido de amonio ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), tripolifosfato de sodio ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) y un relleno inerte. A partir de 1980 fue exitosamente aplicado en numerosas reparaciones de autopistas, aeropuertos y pisos industriales de diversas ciudades de Gran Bretaña. B.El-Jazairi, en 1982, dio a conocer sus principales propiedades. Este producto, al ser agregado a una cantidad medida de agua, desarrollaba una reacción exotérmica que liberaba amoníaco y

producía principalmente $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (struvita). El material fraguaba en 15 minutos a 20°C y adquiría una resistencia superior a 20 MPa permitiendo el paso del tránsito pesado a la hora de aplicado.

B.E.I. Abdelrazig *et al.* (1984) identificaron los hidratos formados durante la hidratación de FEB SET-45 con distintas relaciones agua/sólido y a diversas temperaturas ambiente. El principal producto de hidratación en los morteros era el hexahidrato, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y en menor proporción el tetrahidrato, $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (schertelita). En cambio en los cementos, el tetrahidrato era el principal producto por lo que se consideró que también aportaba resistencia pero con dudas sobre su durabilidad. En algunos sistemas el monohidrato, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (dittmarita), fue detectado. Ellos también encontraron que la resistencia a la compresión era muy dependiente de la relación agua/sólido, de modo que era muy importante no excederse de la cantidad de agua recomendada. Estos autores también propusieron un mecanismo de reacción donde se establecía que probablemente el tetrahidrato (schertelita) se formaba como un producto intermedio y convertía a hexahidrato (struvita). El progreso de estas reacciones dependía de la cantidad de agua disponible, la cual era regulada no sólo por la cantidad agregada sino también por la intensidad de la reacción exotérmica inicial que provocaba pérdida de agua por evaporación. A medida que aumentaba la relación agua/sólido el tetrahidrato disminuía su proporción hasta dejar de ser detectado.

En los cementos endurecidos diversos investigadores han identificado numerosos hidratos, encontrándose la mayoría en la naturaleza, por lo que tienen nombre de mineral. Los más comúnmente reportados son:

Struvita	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Dittmarita	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Newberyita	$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Fosforoslerita	$\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Schertelita	$\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Hannayita	$\text{Mg}_3(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Bobierita	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Todos estos minerales son típicamente encontrados en depósitos de guano donde se forman por reacción del fosfato de amonio del guano con una roca basáltica circundante, rica en magnesio. La struvita y la newberyita son los hidratos más estables, los cuales contribuyen a la durabilidad del cemento.

A causa de lo engorroso de los nombres químicos, se comenzó a emplear para este grupo de materiales el término “magnesia-phosphate cement” (MPC), el cual había sido previamente usado por El-Jazairi. Comprende a aquellos materiales que deben su fraguado y desarrollo de resistencia a la formación de anillos de hidratos de fosfato de magnesio alrededor de núcleos de magnesia no reaccionada. El término también abarca los productos que son mezcla de otros fosfatos hidratados como amonio y potasio.

Durante las últimas décadas, diversos productos de reacción han sido identificados y numerosos mecanismos de fraguado, imperfectamente explicados, han sido propuestos para los cementos de magnesia-fosfato. T. Sugama y L.E. Kukacka en 1983_{a,b} publicaron dos trabajos referidos a la hidratación de los MPC, uno con fosfato ácido de diamonio ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) y otro con polifosfato de amonio. Los productos de la reacción reportados fueron: $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Mg}(\text{OH})_2$. La presencia de los compuestos $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y

Mg(OH)₂ fue cuestionada por B.E.I. Abdelrazig y J.H. Sharp (1985). Las mezclas de dos o más hidratos producen diagramas de rayos X complejos que hacen muy dificultosa su individualización. Posiblemente, el muy estrecho rango barrido en el análisis por DRX (entre 20 y 45 °2θ), impidió a Sugama y Kukacka identificar con claridad los hidratos presentes. Los métodos térmicos son también técnicas complementarias útiles para la identificación de las fases pero nuevamente, las curvas obtenidas con mezclas de hidratos son complejas. Abdelrazig y Sharp rechazaron la atribución de un pico a 930 °C, en la curva de calorimetría diferencial, a la volatilización de amoníaco argumentando que era improbable que el amoníaco pudiera ser retenido hasta tan alta temperatura. Más allá de los inconvenientes en la identificación de las fases, el material cementíceo preparado por T. Sugama y L.E. Kukacka presentaba buenas propiedades y su procedimiento de obtención fue patentado en 1984. Además de ser un material apto para reparaciones de estructuras de hormigón dañadas se propuso su uso como material de revestimiento superficial para estructuras expuestas al fuego.

B.El-Jazairi, en 1987, recopiló las experiencias de 13 años en Estados Unidos y 6 años en Gran Bretaña y demostró que los materiales basados en MPC eran apropiados y durables para reparaciones de pavimentos de hormigón. También reportó que desde 1982 en Gran Bretaña habían sido utilizadas 2000 toneladas de materiales basados en cementos de magnesia-fosfato. Estos materiales combinaban alta resistencia inicial con estabilidad dimensional, compatibilidad con el hormigón, buena liga a diversos sustratos y refuerzos, resistencia a ciclos de hielo-deshielo, resistencia química, baja permeabilidad, inhibición de la corrosión en armaduras, rapidez y facilidad de aplicación. Prácticamente este mismo desempeño podía ser obtenido en climas muy cálidos o muy fríos empleando técnicas muy simples (por ejemplo, emplear agua de mezclado helada o caliente) o agregando algún aditivo (retardador o acelerador).

B.E.I. Abdelrazig, J.H. Sharp y B.El-Jazairi (1988 y 1989) realizan un estudio más detallado del sistema MgO-NH₄H₂PO₄-Na₅P₃O₁₀ y arena como relleno inerte para determinar la composición química, la microestructura y las propiedades mecánicas. Confirmaron el mecanismo de reacción anteriormente propuesto (B.E.I. Abdelrazig *et al.*, 1984) y observaron los benéficos efectos de incorporar tripolifosfato de sodio (Na₅P₃O₁₀): prolongaba el tiempo de fraguado (actuaba como un retardador) y mejoraba la trabajabilidad del mortero. Para relaciones agua/sólido bajas, los morteros presentaban resistencia inicial alta, baja porosidad y los productos de reacción eran cristalinos con notable morfología. La struvita se presentaba en forma de agujas y la schertelita de cubos. El aumento de la relación agua/sólido producía aumento de porosidad y disminución de la resistencia a la compresión. H.D. Winbow (1988) realizó un completo estudio de este sistema MgO-NH₄H₂PO₄-Na₅P₃O₁₀ incluyendo aspectos de durabilidad que resultó en una excelente resistencia a numerosos agentes químicos (salvo los ácidos).

S. Popovics *et al.* (1987) compararon algunas propiedades de los cementos de magnesia-fosfato con las del cemento Pórtland modificado (de fraguado regulado), especialmente el desarrollo de resistencia a edades tempranas. El estudio se realizó con un material cementíceo (compuesto por magnesia, fosfato diácido de amonio y una pequeña cantidad de ceniza volante) y arena en una relación en peso de 1:4 que al agregarle agua reaccionaba rápidamente produciendo fosfatos de magnesio y amonio mono y hexahidratados (dittmarita y struvita, respectivamente) y calor. Este material adquiría resistencia tempranamente (en horas). Ellos probaron una amplia variedad de

aditivos reductores de agua (fluidificantes y superfluidificantes) normalmente usados en cementos Pórtland y ninguno de ellos fue efectivo en los cementos de magnesia-fosfato, excepto ácido bórico o bórax. La fluidez de estos MPC aumentaba con el aumento del contenido de agua en forma similar a la del cemento Pórtland y, también, cuando a la mezcla se le agregaba un retardador como ácido bórico o bórax. A su vez, los cementos de magnesia-fosfato diácido de amonio fluían mejor que los de magnesia-fosfato diácido de aluminio (más pegajosos) y que los de cemento Pórtland modificado. Los tiempos de fraguado de los MPC sin retardador eran cortos, alrededor de 10 min y 15 min (inicial y final, respectivamente) y se acortaban aún más en condiciones de alta temperatura; con retardador se prolongaban a 50 y 60 min. Obviamente, para estos cementos de tan corto tiempo de fraguado se necesita un método constructivo simple y rápido, como por ejemplo usar el mortero en estado fluido en vez de la consistencia plástica usual. Este método no sólo prolonga el tiempo de fraguado sino que agiliza la construcción por la eliminación de la compactación. La resistencia a la compresión de los morteros aumenta con los días al igual que en el cemento Pórtland normal pero su velocidad de desarrollo de resistencia es mucho mayor. El uso de retardadores aumentó el tiempo de fraguado y la fluidez pero disminuyó la resistencia inicial. Casi todos estos MPC alcanzaron resistencias superiores a los 14 MPa a una hora de preparados, para todos los contenidos de agua. Esto es, un desarrollo de resistencia mucho más rápido que el de un hormigón estructural con cemento tipo III de consistencia plástica, cuya resistencia a la compresión estándar es entre 10 y 14 MPa a las 24 horas.

S.Popovics y N.Rajendran (1987) completaron el estudio anterior determinando los efectos de las condiciones de preparación y curado sobre la resistencia mecánica. Para ello realizaron diversas experiencias con MPC comerciales combinando diferentes temperaturas de los sólidos secos, del agua de mezclado y del curado. Ellos encontraron que la temperatura del mortero fresco tenía una influencia mayor en la resistencia inicial que la temperatura de curado. La recomendación para el ingeniero encargado de la construcción o reparación fue que cuando usaran materiales de endurecimiento rápido bajo condiciones de temperatura extrema debían proteger los componentes del mortero (mezcla seca y agua de mezclado) de dichas temperaturas. Si la temperatura del mortero fresco no era mucho más baja o más alta que las condiciones normales no debería haber problemas con los tiempos de fraguado ni con las resistencias de estos morteros de MPC. Por lo tanto, aconsejó la preparación de estos materiales en condiciones climáticas no demasiado alejadas de las normales. En estas condiciones los morteros desarrollaban resistencias por lo general superiores a 14 MPa a 1 día, 31 MPa a 28 días y 45 MPa a 90 días. Para climas cálidos se empleó una magnesia más gruesa y se adicionó ácido bórico como retardador obteniéndose excelentes propiedades mecánicas para la mayoría de las condiciones climáticas.

Posteriormente S.Popovics y N.Rajendran (1988) investigaron si los métodos de ensayo convencionales para cementos eran adecuados para los cementos de magnesia-fosfato de endurecimiento rápido. Ellos concluyeron que muchos de los ensayos normalizados por la ASTM, tal vez con algunas modificaciones, podían proveer información útil sobre las propiedades de estos cementos. Estos autores ensayaron un MPC comercial y observaron que el procedimiento estandarizado de mezclado (ASTM C305) era demasiado largo para ser aplicado a cementos de fraguado rápido. La norma indica para morteros 1 min de mezclado (30 s a baja velocidad y 30 s a media velocidad), 1 ½ min de descanso y 1 min de mezclado final a velocidad media. Para

hormigones la norma establece 3 min de mezcla, 3 min de descanso y 2 min de mezclado final. Con este procedimiento puede ocurrir que parte de la mezcla comience a endurecer estando aún en el bowl de la mezcladora. Popovics y sus colaboradores probaron diversas modificaciones al procedimiento de mezclado y describieron la que mejor se comportaba: 1) colocar el agua de mezclado en el bowl de la mezcladora, 2) agregar los componentes secos al agua y 3) mezclar sin interrupciones 30 s a baja velocidad y 90 s a velocidad media. Se recomienda curado al aire ya que el curado en húmedo reduce la resistencia. Estos investigadores también concluyeron que la consistencia, el tiempo de fraguado y la resistencia a la compresión de los materiales basados en cemento de magnesia-fosfato podían ser determinados sin modificar esencialmente el procedimiento estandarizado por ASTM. Sin embargo debe tenerse en cuenta que no deben prepararse grandes cantidades debido al rápido fraguado y al intenso calor de hidratación.

En 1989 J.H.Sharp y H.D.Winbow publicaron un completo review sobre el desarrollo histórico de los cementos de magnesia-fosfato y resumieron la principal información disponible hasta entonces sobre los diversos tipos de cemento para reparaciones rápidas.

T.Finch y J.H.Sharp (1989) encontraron que no había ninguna razón por la cual el ión NH_4^+ debía estar presente y estudiaron los sistemas $\text{MgO-H}_3\text{PO}_4$ y $\text{MgO-Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ que no producían desprendimiento de amoníaco. En el primer caso emplearon una relación molar $\text{MgO}/\text{H}_3\text{PO}_4=1$ y observaron una violenta reacción exotérmica que generaba un producto duro pero soluble en agua ($\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), el cual era de escasa aplicación. En el segundo caso obtuvieron un cemento insoluble de moderada resistencia. Este producto estaba constituido por newberyita cristalina ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y una fase amorfa conteniendo aluminio y magnesio. En presencia de un exceso de agua la newberyita formaba fosforoslerita ($\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) la cual volvía a transformarse en newberyita por secado a temperatura ambiente. A medida que la relación molar $\text{MgO}/\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ aumentaba, el cemento fraguaba más rápido y con mayor evolución de calor.

Varias patentes también fueron otorgadas en la década del '80 en relación a los MPC. E.A.Tomic (1983) patentó un producto cementíceo para reparación de carreteras constituido por una mezcla seca de óxido de magnesio y fosfato de aluminio o por óxido de magnesio y una solución de fosfato de aluminio en forma separada. Opcionalmente también podía incorporarse un agregado inerte. Al agregar agua se producía una reacción exotérmica que elevaba la temperatura entre 40 °C y 90 °C en 10 minutos y el mortero endurecía rápidamente. La exotermia de la reacción era controlada por las concentraciones de los componentes y la superficie y tamaño de partícula de la magnesia. El producto era apto para reparaciones de carreteras en variadas condiciones de aplicación y uso. En una patente posterior (E.A.Tomic, 1988) agregó cenizas volantes que por reacción con el fosfato de aluminio formaba un material cementíceo de mayor resistencia a la compresión.

Las dos patentes de E.Weill y L.J.Bradik en 1988_{a,b} se refirieron al empleo de diversos retardadores (ácidos policarboxílicos y polifosfónicos o sus sales) para regular la velocidad de reacción de los MPC.

L.W.Bierman y S.M.Polinsky (1989) incorporaron un fosfato sólido a la solución acuosa de fosfato de amonio y magnesia para estabilizar los tiempos de trabajo

y de fraguado (que variaban de unos pocos minutos a varias horas dependiendo de las características de la solución de fosfato de amonio).

Las patentes de F.G.Sherif y F.A.Via (1988) y de E.I.Band y F.G.Sherif (1989) se referían al proceso de obtención de un sólido particulado compuesto por un material poroso (diatomea) con P_2O_5 absorbido el cual era mezclado con un compuesto de magnesio y un agregado para formar un cemento de fraguado rápido. Esta mezcla seca reaccionaba con agua a temperatura ambiente para formar un sólido monolítico.

F.G.Sherif y A.G.Ciamei (1988) patentaron una composición seca de MPC usando ácido superfosfórico que podía mantenerse estable durante el almacenamiento (sin formación de grumos o costras).

R.H.Tieckelmann y F.G.Sherif (1988) desarrollaron un proceso para aplicar una mezcla acuosa de MPC como recubrimiento a un material base (previamente recubierto con un agente pasivante para reducir el pH de la superficie), resultando una buena liga entre los materiales.

P.J.Angevine *et al.* (1988) prepararon un soporte de catalizador basado en fosfato de magnesita, alúmina y aluminio.

F.G.Sherif y R.E.Gallagher (1991) patentaron un cemento de magnesia-fosfato de fraguado rápido reforzado con fibras (de vidrio, metálicas, orgánicas o mezcla de ellas) para aumentar la resistencia al impacto de estos materiales.

A.K.Sarkar (1990) revisó el estado del conocimiento de las pastas de cementos fosfáticos de fraguado rápido. Él observó que la mayoría de los materiales de liga fosfato para reparación de hormigones habían sido desarrollados por prueba y error y sus fórmulas eran registradas en patentes o mantenidas como secretos comerciales. Resultó evidente que muchos sistemas no habían sido enteramente explorados y sus aplicaciones tenían aún muchos problemas no resueltos. Por lo tanto, concluyó que era necesario realizar numerosas investigaciones para poder evaluar el real potencial de estos materiales.

S.S. Seehra *et al.* (1993) publicaron sus estudios de laboratorio y de campo de MPC para reparaciones rápidas de pavimentos de hormigón. Ellos caracterizaron y evaluaron la durabilidad de un cemento basado en magnesia, fosfato diácido de amonio, tripolifosfato de sodio y agua. También realizaron algunas experiencias empleando bórax como retardador y agregados finos (arena o dolomita) como relleno en la preparación de morteros. Estos autores concluyeron que la adición de bórax decididamente aumentaba el tiempo de fraguado pero reducía la resistencia inicial. Sin embargo, la resistencia a la compresión de los morteros de MPC a las 4 horas era mayor que la resistencia de un mortero de cemento Portland a los 7 días. Los morteros de MPC eran durables y resistentes a la abrasión; también presentaban buena resistencia a los sulfatos y a los ciclos de congelamiento-deshielo y buena trabajabilidad en climas fríos. Las reparaciones realizadas con MPC fueron satisfactorias, produciéndose la liberación del tránsito a las 4-5 horas de realizada la reparación (dependiendo de las condiciones climáticas). Los morteros de MPC se comportaban en general tan bien como los morteros basados en resinas sintéticas con la ventaja adicional de 40-60% de economía.

J.Bensted (1994) avaló con sus experiencias los resultados publicados por S.S. Seehra *et al.* en 1993 y encontró que la durabilidad de estos MPC dependía fuertemente de las condiciones del medio. Después de dos años bajo condiciones secas no había evidencias de retroceso en la resistencia de los morteros endurecidos. Sin embargo, bajo condiciones de humedad con agua presente, se percibió algún retroceso en la resistencia

pero seguía siendo aún satisfactoria (alrededor de 40 MPa). Este hecho fue atribuido a que los hidratos formados, principalmente la struvita, eran muy ligeramente solubles en agua.

Las características reológicas de los MPC fueron estudiadas por P.Frantzis y R.Baggott (1996 y 1997). Sus resultados indicaron que la vibración no influía significativamente sobre el comportamiento reológico de las suspensiones de estos cementos de fraguado rápido y que la viscosidad inicial era menor que la de una suspensión de cemento Portland ordinario (empleada como referencia), lo cual aseguraría una efectiva infiltración de la suspensión en una matriz reforzada con fibras de acero.

Es sabido que la adición de fibras mejora significativamente la ductilidad. J.Péra y J.Ambroise (1998) prepararon compositos de MPC reforzados con cinco tipos diferentes de fibras (de vidrio, poliéster, polipropileno, poliamida y metálicas) para reparaciones rápidas. Las fibras de vidrio y de poliéster, generalmente destruidas por reacción química con el cemento Portland ordinario, eran compatibles con los cementos MPC. Las propiedades mecánicas exhibidas por los MPC reforzados con fibras a las 3 horas eran comparables a las de los compositos de cemento Portland a los 28 días. La performance de los compositos con fibras metálicas o de polipropileno fue muy buena, especialmente en aspectos de ductilidad y durabilidad en condiciones severas (ciclos de mojado-secado e inmersión en agua caliente). El tipo y cantidad de fibras en la matriz MPC determinaba el comportamiento en flexión.

D.A.Hall *et al.* (1998) investigaron el efecto del contenido de agua sobre la estructura y las propiedades mecánicas de morteros basados en magnesia y fosfato diácido de amonio. Ellos encontraron que la struvita era el principal producto de la reacción y su proporción aumentaba con el contenido de agua. Cuando el grado de hidratación era bajo una fase amorfa estaba también presente. Para contenidos de agua elevados, el exceso de agua dentro del cemento endurecido se evaporaba gradualmente durante el envejecimiento dejando una estructura con delgados poros interconectados que degradó considerablemente las propiedades mecánicas. El incremento del contenido de agua también provocaba un aumento en el tamaño de los cristales.

J.W.Bull y C.H.Woodford (1999) describieron el análisis numérico y modelado de la reparación de un cráter formado en una explosión, el cual fue reparado por llenado con un material compactado y una capa de hormigón basado en MPC.

Q.Yang y X.Wu (1999) prepararon diversas mezclas de magnesia, fosfato diácido de amonio y bórax y analizaron los efectos de factores tales como la cantidad de retardador, la relación fosfato/magnesia, la finura de la magnesia, la adición de cenizas volantes y la temperatura del medio sobre el tiempo de fraguado y las propiedades mecánicas de estos MPC. Estos autores demostraron que el tiempo de fraguado era principalmente controlado por la cantidad de retardador, la finura del MgO y la temperatura, pudiendo ser ajustado desde unos pocos minutos hasta una hora. Estas pastas podían fraguar y endurecer dentro de una hora, aún a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, debido a su elevado calor de hidratación. El efecto retardador del bórax apuntaba al MgO y no se relacionaba con el fosfato ya que el tiempo de fraguado de diferentes proporciones de fosfato/magnesia era el mismo cuando la relación retardador/magnesia era constante. La resistencia inicial (antes de un día) dependía principalmente de la cantidad de retardador y la finura del MgO pero ellas tenían poca influencia sobre la resistencia final. La máxima resistencia era alcanzada cuando la relación fosfato/magnesia se encontraba en

el rango de 1/4 a 1/5 (>70 MPa en 7 días). La adición de cenizas volantes ajusta el color de las pastas de MPC al de las pastas de cemento Pórtland y mejora la trabajabilidad pero tiene poca influencia sobre el tiempo de fraguado. También reducen el costo de los MPC. En cuanto a la resistencia a la compresión, reduce la resistencia inicial (a pocas horas de la preparación) pero aumenta la resistencia final. Posteriormente, Q.Yang *et al.* (2000) prepararon morteros con este mismo cemento y analizaron los efectos de la relación arena/cemento, el tipo de arena, la relación agua/cemento, temperatura y humedad sobre la fluidez y las propiedades mecánicas. Ellos establecieron un orden de resistencia de estos morteros para varias clases de arena: arena de cuarzo $>$ granito $>$ arena de río $>$ escoria $>$ piedra caliza, es decir, arenas conteniendo mucho CaO, como por ejemplo CaCO_3 , no eran apropiadas para los morteros de MPC. Finalmente concluyeron que los morteros de MPC eran un material adecuado y durable para reparaciones rápidas de hormigón. Q.Yang *et al.* (2002) evaluaron la resistencia de morteros y hormigones basados en MPC a deteriorarse en climas fríos. El descascaramiento ocurrió después de 40 ciclos de hielo-deshielo, siendo su resistencia igual o mejor que la de un hormigón de cemento Pórtland con un contenido de aire entre 4,5 y 6,5%. También indicaron que podían prepararse cementos y mortero de MPC con alto contenido de aire generado por reacción química.

D.A.Hall *et al.* (2001) estudiaron el efecto de retardadores como trifosfato de sodio, ácido bórico y bórax sobre la microestructura y las propiedades mecánicas de morteros basados en magnesia y fosfato diácido de amonio. Dichos retardadores aumentaban el tiempo de fraguado y reducían la intensidad de las reacciones exotérmicas durante el fraguado y el endurecimiento. La efectividad del trifosfato de sodio estaba limitada por su solubilidad y el tiempo máximo de fraguado sólo se extendía a 15 min. En cambio con sucesivas adiciones de ácido bórico o bórax se producía un aumento acumulativo del tiempo de fraguado hasta un máximo de una hora. El uso de retardador también demoraba el inicio del endurecimiento. Las características microestructurales de estos cementos resultó muy dependiente del tipo y cantidad de aditivo; con trifosfato de sodio la fase ligante estaba constituida por granos relativamente finos ($<0,5 \mu\text{m}$), indicando un proceso de nucleación homogénea, mientras con ácido bórico la estructura tenía granos relativamente grandes ($>10 \mu\text{m}$), con cristales bien formados, indicando que un proceso de nucleación heterogénea había ocurrido debido a la baja concentración de magnesio en la solución.

P.Frantzis y R.Baggott (2000) aportaron información sobre la liga entre dos tipos de fibras de acero y dos matrices distintas de endurecimiento rápido (magnesia-fosfato y aluminato de calcio acelerado). Estos autores desarrollaron dos nuevos métodos: uno para determinar la resistencia de la liga química (o adhesión) entre las fibras de acero y la matriz cementicia y otro para evaluar la durabilidad del compuesto en diversos medios hostiles. En el primer ensayo se mide la fuerza de tracción necesaria para separar un lecho continuo de fibras de la matriz cementicia. El segundo es un pull-out test con una sola fibra (resistencia de la liga al corte). En un trabajo posterior, P.Frantzis y R.Baggott (2003), presentaron un nuevo método para determinar la fuerza necesaria para iniciar el movimiento relativo entre la fibra y la matriz, uno de los puntos de transición clave de la relación fuerza/desplazamiento.

E. Soudée y J.Péra (2000 y 2002) estudiaron la influencia de la reactividad de la magnesia y trataron de dilucidar el mecanismo de fraguado de una mezcla de magnesia y fosfato diácido de amonio en cantidades iguales. Ellos dieron la siguiente explicación:

tan pronto como el agua de mezclado era agregada a los sólidos, el fosfato diácido de amonio se disolvía hasta la saturación mientras la magnesia comenzaba a ser mojada. La caída en el pH, observada durante este período, condujo a la disociación de la magnesia a través de una reacción ácido-base. La cinética de esta reacción dependía sólo de la estructura de la superficie de la magnesia, excepto cuando había carbonato de magnesio presente, el cual aceleraba el proceso de disolución. Para la magnesia, cuanto mayor era la cantidad de defectos estructurales (bordes, escalones, esquinas) en la superficie, mayor era el mojado. El mojado y la nucleación eran favorecidos por una gran interfase entre la magnesia y el fosfato diácido de amonio. Por lo tanto, moler el polvo mejoraba la reactividad y por el contrario, calcinarlo a más de 1250 °C disminuía la reactividad debido a la fusión y aglomeración de los granos que reducía la superficie total. A medida que progresaba la disociación de la magnesia, los iones Mg^{2+} presentes en la solución eran acomplejados como $Mg(H_2O)_6^{2+}$ y podían sustituir a las moléculas de agua y ser adsorbidas sobre la superficie del MgO. Estos complejos permanecían ligados a la superficie y la recubrían progresivamente. Los iones PO_4^{3-} y NH_4^+ y los complejos $Mg(H_2O)_6^{2+}$ cercanos a la superficie desarrollaban una red de struvita por enlaces de puente hidrógeno.

G.Rocha de Paula (2004) estudió diversas alternativas para disminuir la temperatura de calcinación del MgO, una de las etapas más caras en la producción de MPC. El empleo de aditivos formadores de fase líquida y radiación por microondas para la calcinación del MgO condujo a cementos con buenas propiedades mecánicas y tiempos de fraguado más prolongados, lo que a su vez disminuyó la cantidad necesaria de retardadores (también muy costosos). La calcinación por microondas permitió, además de una menor temperatura (≈ 900 °C), una velocidad de calentamiento cinco veces más rápida y un tiempo de permanencia cuatro veces más breve que en un horno convencional. Estas mejoras contribuyen a posicionar los MPC como cementos tecnológicamente más competitivos.

Recientemente, Z.Ding y Z.Li (2005) han desarrollado un nuevo MPC basado en magnesia calcinada a muerte, fosfato de monopotasio (KH_2PO_4), bórax como retardador y cenizas volantes. Estas últimas, compuestas principalmente por aluminosilicatos, son empleadas en gran proporción (hasta 40 % en peso de los sólidos secos), considerándolas un componente principal del cemento. Por esta razón los autores utilizaron la denominación “magnesium phospho-silicate cement” (MPSC). El producto resultante estaba formado por especies amorfas y un fosfato cristalino de magnesio y potasio hexahidratado ($KMgPO_4 \cdot 6H_2O$). Ellos estudiaron el efecto de diferentes agregados finos y el contenido de agua sobre las propiedades. Encontraron que la resistencia a la compresión de estos morteros de MPSC disminuía con el aumento de agregados finos. La resistencia a la compresión y el módulo elástico también disminuían con el aumento de la relación agua/cemento para todas las edades. La porosidad total y la proporción de hexahidrato aumentaban con el contenido de agua.

En los últimos años también fueron otorgadas varias patentes. P.A.Williams *et al.* (1996) patentaron un método para disminuir la velocidad de fraguado agregando una base adecuada a una mezcla acuosa de MPC en cantidad suficiente para elevar el pH y minimizar la disolución de $MgO/Mg(OH)_2$. Cuando el cemento era de fosfato de amonio y magnesio emplearon amoníaco como base y cuando el cemento era de potasio y magnesio usaron hidróxido o carbonato de potasio.

L.H.Moon (1998) patentó una preparación a partir de magnesia y una solución de polifosfato de amonio que también incluía un ortofosfato sólido de monoamonio para prevenir la emisión no deseada de amoníaco durante el proceso de fraguado o endurecimiento del cemento.

S.A.Farrington (2000) patentó un método para obtener un cemento fosfático de alta resistencia inicial que no desprendía amoníaco durante su preparación, a partir de una mezcla de un compuesto de magnesio, un fosfato de potasio y agua.

J.R.Green y W.D.Winterson (2003) patentaron la obtención de fosfato de amonio y magnesio hexahidratado (struvita) y monohidratado (dittmarita) en forma de un sólido granular para ser utilizado principalmente como fertilizante de cultivos.

2.2.2 Uso como cemento dental

Los cementos de liga fosfato más empleados en odontología han sido los basados en óxido de zinc. Sin embargo, los MPC también han sido utilizados como cementos dentales ya que la resistencia de su liga, la facilidad de preparación y la rapidez en fraguar y endurecer los torna de gran interés para esta aplicación.

Los revestimientos fosfáticos están formados fundamentalmente por dos componentes: un relleno y un ligante. Los rellenos usados son por lo general cuarzo y/o cristobalita. Los ligantes son esencialmente magnesia (básica) y fosfatos de amonio (ácidos). Un recubrimiento típico usado en odontología fue basado en 90% de cuarzo o cristobalita, 3% de magnesia y 7% de fosfato diácido de amonio que al mezclarse con agua producía una reacción exotérmica cuya intensidad variaba según el tamaño de partícula, composición y consistencia. Diversos estudios demostraron que inicialmente se formaban partículas coloidales amorfas y que luego coagulaban alrededor del exceso de magnesia y sílice para iniciar el fraguado. Los compuestos cristalinos se formaban a medida que progresaba el fraguado y el secado. El compuesto inicialmente detectado fue $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (schertelita) el cual luego convirtió a $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (struvita).

La estabilidad térmica de estos materiales también fue investigada por C.P.Mabie (1973) y por R.Neiman y A.C.Sarma (1980). Estos últimos autores analizaron la hidratación de una mezcla de $\text{MgO-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ y observaron una fase amorfa durante la primer hora de fraguado, la cual gradualmente cristalizó a struvita. Ellos plantearon un mecanismo de reacción el cual inicialmente considera la formación de partículas amorfas de tipo coloidal compuestas por agua ligada por puente hidrógeno, fosfato diácido de amonio y una red de struvita multimolecular. Estas partículas luego coagulaban alrededor de la magnesia en exceso y sílice (relleno), iniciando el fraguado. Durante el fraguado y secado, se evaporaba el exceso de agua adsorbida, permaneciendo la red de struvita $(\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})_n$. Por calentamiento del producto fraguado a $160\text{ }^\circ\text{C}$ se formaba dittmarita por pérdida de agua $(\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})_n$. La continuación del calentamiento producía la reacción entre estas redes y perdía agua y amoníaco para formar $(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)_n$ (con $n' \gg n$) el cual también era amorfo a los rayos X. La red se degradaba alrededor de $650\text{ }^\circ\text{C}$ a través de la disociación de los enlaces Mg-O para formar $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ cristalino (representado por un amplio pico exotérmico en el ATD a $690\text{ }^\circ\text{C}$). Luego esta fase reacciona a temperaturas más altas con el exceso de magnesia para formar $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$. Una secuencia similar de descomposición térmica fue propuesta por J.Paulik y F.Paulik (1974) quienes también

sugirieron fases amorfas intermedias de NH_4MgPO_4 y MgHPO_4 , antes de la cristalización del $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Recientemente, M.Zimmermann (2004 y 2005) patentó un cemento de considerable resistencia cuya fase principal, después del endurecimiento, era fosfato de amonio y magnesio microcristalino y nanoapatita. Este cemento es biocompatible y apto para ser usado en dientes y huesos, ya sea como material de reemplazo, relleno o adhesivo.

2.2.3 Uso en estabilización de residuos

En las últimas décadas del siglo XX las tecnologías de estabilización de residuos se basaron en vidrios para residuos nucleares de alta peligrosidad o en cementos para residuos voluminosos de menor peligrosidad. Ninguno de los dos métodos fue enteramente satisfactorio. La vitrificación requería de un tratamiento térmico intenso siendo imprescindible la estabilización y captura de los volátiles radioactivos. Además, el proceso contaminaba los hornos y equipos dispuestos a tal fin. Si se empleaban cementos, los cuales son inherentemente porosos, se producían lixiviaciones de los residuos estabilizados y no eran compatibles para ciertas clases de residuos, como por ejemplo los ácidos. Por ello, en los últimos años se comenzaron a emplear los cerámicos químicamente ligados (CBC). Los cementos de liga magnesia-fosfato pertenecen a esta familia y poseen gran potencial para estabilizar y encapsular residuos tanto peligrosos como benignos (S.Y.Jeong y A.S.Wagh, 2002).

Con esta tecnología los contaminantes nocivos y radioactivos son también convertidos a fosfatos, teniendo por lo general una solubilidad mucho menor que los otros óxidos o sales, que impide prácticamente su lixiviación. Al mismo tiempo, ellos son físicamente encapsulados en una matriz densa de fosfatos. Este doble mecanismo de inmovilización química y encapsulación física ha demostrado ser muy efectivo (tanto como los vidrios pero sin los inconvenientes de la vitrificación).

A.S.Wagh *et al.* (1999) formaron piezas conteniendo 5% de plutonio y otros metales peligrosos a partir de una matriz de fosfato de magnesio y potasio producida por la reacción a temperatura ambiente de MgO y solución de KH_2PO_4 . La resistencia a la compresión de dichas piezas era el doble de la de un mortero de cemento Pórtland normal y la porosidad era la mitad. El plutonio estaba presente como PuO_2 y resultó estar físicamente microencapsulado en la matriz.

También, una considerable cantidad de subproductos industriales (cenizas, virutas, barros, espumas) pueden ser agregados a estos cementos para reducir su costo, al mismo tiempo que se reciclan residuos benignos en materiales de mayor valor agregado. Además, en muchos casos, el agregado de residuos mejora las propiedades de los materiales, por ejemplo las cenizas volantes aumentan la resistencia a la compresión y las fibras incrementan la resistencia a la flexión. Estos materiales pueden ser formados con una muy alta carga de residuos (60-80%) en un amplio rango de pH. De esta manera, importantes cantidades de basura pueden ser almacenadas en formas de pequeño volumen. Estos productos son resistentes a las altas temperaturas y no producen gases nocivos en presencia de fuego. Estos materiales son seguros para los usuarios y para los trabajadores que los producen.

A.S.Wagh *et al.* (1997) formuló un hormigón de alta resistencia con cenizas benignas que puede ser de utilidad en aplicaciones especiales de la industria de la construcción. Empleó MgO y una solución de un fosfato hidrosoluble que reaccionaban

a temperatura ambiente formando una matriz densa. Grandes cantidades de cenizas volantes, polvo de carbón o escoria podían ser incorporados. Este material no era sensible a la composición de las cenizas y tampoco era afectado por la presencia de carbón sin quemar o iones cloruro como ocurre en el cemento Pórtland.

D.Singh *et al.* (1998) concluyeron que los materiales basados en MgO y KH_2PO_4 eran una alternativa simple y económica para macroencapsular escombros o materiales de desecho (ladrillos de plomo, guantes plásticos forrados en plomo, vidrios rotos contaminados con mercurio, etc.).

A.S.Wagh *et al.* (2000) aplicaron estos cerámicos de liga fosfato a la estabilización y solidificación de mercurio en el rango de pH entre 4 y 8. A estos autores también le fueron otorgadas numerosas patentes: A.S.Wagh y D.Singh (1997); D.Singh y A.S.Wagh (1998); A.S.Wagh, D.Singh, y S.Y.Jeong (1998); D.Singh, A.S.Wagh y S.Y.Jeong (2000); D.Singh, A.S.Wagh y K.D.Patel (2000); D.Singh, A.S.Wagh, L.Perry y S.Y.Jeong (2001); A.S.Wagh, S.Y.Jeong, D.Lohan, A.Elizabeth (2003); A.S.Wagh y S.Y.Jeong (2004).

2.2.4 Uso en aplicaciones para altas temperaturas

Entre 1950 y 1952, W.D.Kingery publicó un exhaustivo estudio de las ligas fosfato para refractarios. Dichas ligas se formaban principalmente por tres métodos: 1) el uso de materiales silíceos con ácido fosfórico y tratamiento térmico apropiado, 2) el uso de ciertos óxidos con ácido fosfórico generando un fraguado en frío o en caliente y 3) la adición directa o formación de fosfatos ácidos para producir el fraguado en frío. Para que la liga sea óptima se requiere un catión débilmente básico o anfotérico y de radio iónico pequeño, formándose así una estructura desordenada. La liga no se debilita durante el calentamiento porque el agua combinada se pierde gradualmente, produciéndose la cristalización de los productos deshidratados. Kingery también mostró la estrecha relación entre la velocidad de reacción y el comportamiento cementíceo. Elementos ligeramente básicos formaban buenas ligas por reacción directa de sus óxidos activos con ácido fosfórico. Elementos moderadamente básicos debían ser usados en la forma de óxidos calcinados, o con ácidos parcialmente neutralizados. Los elementos muy básicos reaccionaban violentamente bajo todas circunstancias. De este modo estableció que la estructura y la resistencia de la liga eran una función directa de la velocidad de reacción. A partir del trabajo publicado por Kingery, los fosfatos comenzaron a ser utilizados como aditivos en refractarios y su uso se extiende hasta el presente: W.H.Gitzen *et al.* (1956), P.A.Gilham-Dayton (1963), J.E.Lyon *et al.* (1966)_{a,b}, K.Fisher (1969), A.H.Foessel y W.S.Treffner (1970), C.L.Venable y W.S.Treffner (1970), E.Eti y W.B.Hall (1971), G.R.Rigby (1971), M.J.O'Hara *et al.* (1972), R.E.Fisher (1977), F.J.Gonzalez y J.W.Halloran (1980_a, 1980_b, 1981 y 1983), Plibrico (1984), D.R.Glasson (1984 y 1985), S.J.Lukasiewicz y J.S.Reed (1987), R.A.Steinke *et al.* (1991), W.Ma y P.W.Brown (1992), E.F.Aglietti (1995), M.Suárez *et al.* (2003 y 2005).

J.F.Wygant (1960) clasificó las ligas cementicias inorgánicas para cerámicos en: 1) hidráulica, desarrollada por reacción con el agua (aluminatos cálcicos por ejemplo); 2) por precipitación, en las cuales geles son precipitados de una dispersión coloidal por ajuste de la acidez o concentración de iones (silicatos alcalinos) y 3) por reacción, en las cuales los constituyentes distintos del agua reaccionan para formar un material cementíceo (ligas fosfáticas, entre ellas los MPC).

En 1966, tanto R.W.Limes y D.Ponzani como T.Komac y E.J.Spirks propusieron, en sus respectivas patentes, utilizar la liga magnesia-fosfato en materiales de reparación para hornos siderúrgicos. La composición de la primera de estas patentes fue particularmente empleada como material de parcheo (por gunitado) de los refractarios en las zonas de temperatura intermedia con un prolongado tiempo de servicio. Los componentes secos de la mezcla gunitable eran magnesia y agregados, y el componente líquido era una solución de polifosfatos de amonio.

J.Ando *et al.* (1974) analizaron los cambios térmicos de varios sistemas compuestos por hidróxido de aluminio amorfo y fosfato de monoaluminio en polvo y el efecto de la adición de magnesia (ligeramente calcinada). Numerosos y complejos productos fueron hallados para diversas relaciones P/(Al+Mg).

En 1975 J.E.Cassidy patenta para la Imperial Chemical Industries Limited una composición refractaria de fraguado en frío basada en un complejo de fosfato de aluminio soluble en agua, magnesia de baja reactividad y un relleno refractario. Dicha composición podía utilizarse en mezclas de hormigón, como un mortero o una lechada o una pasta moldeable para la producción de ladrillos refractarios, cucharas torpedo, correderas de altos hornos, sistemas desulfurantes, hornos de cemento y cal, toberas de compuertas deslizantes y plantas petroquímicas. Los ejemplos que ilustran la invención muestran la variación del tiempo de fraguado, resistencia a la compresión y módulo en caliente de los MPC preparados con distintos tipos y proporciones de magnesia y fosfato de aluminio. Este mismo autor, en 1977, publicó un completo review sobre los mecanismos de liga y usos de refractarios ligados con fosfatos. También comparó sus propiedades con la de otros productos con diversas clases de liga.

P.G.Millar y M.J.Williams (1976) patentan para la misma compañía una mezcla refractaria muy similar a la anterior pero empleando fosfato de calcio (en vez de magnesia) como agente de fraguado.

En 1988 B.E.I.Abdelrazig y J.H.Sharp consideraron que los cementos de magnesia-fosfato podían ser buenos cementos refractarios y estudiaron los cambios de fase que se producían durante el calentamiento como así también el rango de temperatura en el cual los gases eran desprendidos. El hexahidrato (struvita) y el tetrahidrato (schertelita), principales productos de la reacción en los cementos de fosfato de amonio y magnesio hidratados, se descomponían con el aumento de la temperatura en el monohidrato (dittmarita) o directamente en una fase anhidra, dependiendo de las condiciones experimentales. Luego estos fosfatos formaban una fase amorfa de composición incierta. Probablemente, la pérdida de la última molécula de agua de cristalización se produjo en forma simultánea con el desprendimiento de amoníaco. A temperaturas superiores a los 600 °C la fase amorfa cristalizaba como pirofosfato de magnesio ($Mg_2P_2O_7$) y luego como ortofosfato de magnesio ($Mg_3(PO_4)_2$).

G.Lipparelli Morelli (2005) estudió la aplicación de MPC como ligante en moldes de arena para colado de metales fundidos. Los resultados obtenidos fueron muy satisfactorios comparados con moldes de arena empleando una resina fenólica. Las excelentes propiedades de adhesión y reproducción de los detalles de los moldes confeccionados con MPC, la no-toxicidad, la no-contaminación de la pieza metálica solidificada (con fósforo del MPC del molde), la facilidad en el control del fraguado, la buena resistencia en verde y la viabilidad económica han dado a este material el rótulo de “adecuado” para esta aplicación.

Recientemente, G.D.Gower y I.W.Gower (2006) reportaron los resultados de unos pocos ensayos realizados para obtener colables refractarios de liga magnesia-fosfato. La formulación se basaba en agregados de mullita sinterizada de diversos tamaños, alúmina para completar la fracción fina de la distribución continua de tamaños de partícula, magnesia, fosfato de magnesio y ácido cítrico como retardador. Las proporciones fueron determinadas por prueba y error. Estos autores concluyeron que los cementos de magnesia-fosfato eran muy apropiados para colables en los que se requería fraguado rápido (reparaciones, piezas pequeñas), que el tiempo de fraguado podía ser controlado por ácido cítrico y que la resistencia aumentaba con el tiempo y no disminuía en el rango medio de temperaturas (como ocurre con los cementos de aluminato cálcico).

CAPITULO 3

CAPÍTULO 3**MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES****3.1 Materiales**

Los materiales estudiados se prepararon a partir de una mezcla de sólidos de: MgO, Al₂O₃ y SiO₂ que llamaremos precursor ya que por calentamiento a altas temperaturas se transforma en cordierita. Dichos materiales son accesibles y de uso general en refractarios y constituyen la fuente de materias primas más adecuada en cuanto a tamaño de partícula (fino y controlado) y a reactividad para formar cordierita a alta temperatura. Para lograr las características de fraguado rápido a temperatura ambiente, se adicionó al precursor un ligante fosfático (ácido fosfórico o una sal derivada) que al reaccionar con la magnesia origina la liga química magnesia-fosfato.

Si a este precursor se le agregan áridos, se obtiene un hormigón fosfático. A efectos comparativos, también se preparó un material cordierítico por el método tradicional (liga cerámica, sin fosfato) que en esta tesis se denominó colable.

3.1.1 Materiales constituyentes de los precursores de cordierita

A continuación se detallan las características y propiedades de interés de los materiales empleados en la preparación de los precursores.

Alúmina

Al₂O₃, alúmina calcinada S3G de Alcan (Brasil). Tamaño de partícula medio: 5 μm. Superficie específica (BET): 1 m² g⁻¹. Contenido de Al₂O₃: 99,1% mínimo. El contenido de sodio (Na₂O: 0,49%), proveniente del proceso Bayer, conduce a la formación de la fase β-alúmina, esto es β-NaAl₁₁O₁₇ ó Na₂O·11Al₂O₃, como fase minoritaria. La Figura 3.1 muestra las fases cristalinas observadas por difracción de rayos X (DRX): α-alúmina (Al₂O₃) y β-alúmina (β-NaAl₁₁O₁₇).

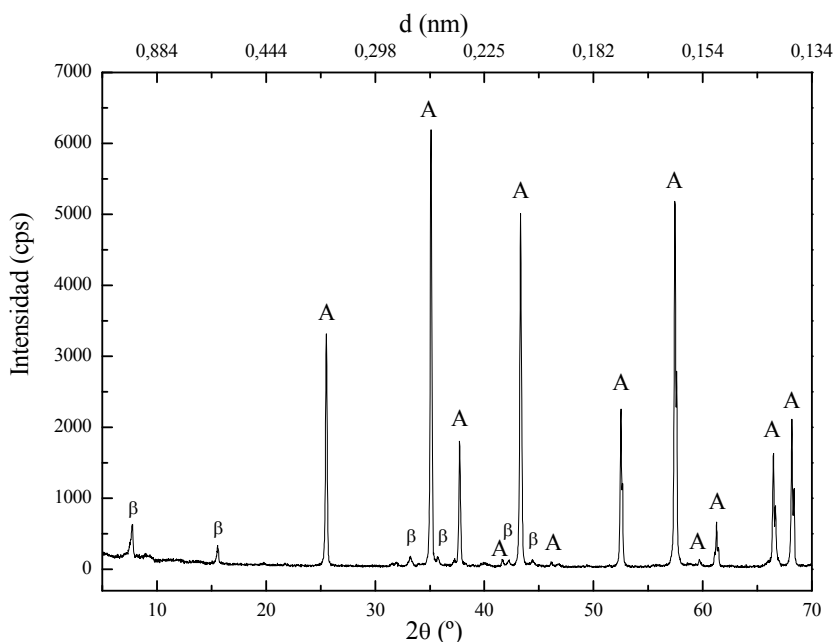


Figura 3.1: Difractograma de la alúmina calcinada (A=α-alúmina, β=β-alúmina)

Magnesia

MgO, óxido de magnesio de grado refractario, calcinado a muerte a más de 1500 °C. El análisis químico se presenta en la Tabla 3.1 observándose que las principales impurezas son SiO₂ y CaO. Tamaño de partícula <75 μm (tamiz malla #200). Superficie específica (BET): 0,4 m² g⁻¹. Densidad picnométrica del polvo en kerosene a 27 °C: 3,59 ± 0,02 g cm⁻³.

Tabla 3.1: Análisis químico de algunas de las materias primas (% en peso)

Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	PC ^(*)
Magnesia	2,95	0,19	0,70	1,97	93,28	0,46	<0,01	0,02	<0,01
Arcilla	64,37	22,69	1,14	0,20	0,20	0,47	0,65	0,53	8,77
Talco	59,94	0,15	0,52	0,60	30,44	0,27	<0,01	<0,01	7,30

(*) PC: Pérdida por calcinación a 1000 °C

En el difractograma de la Figura 3.2 se puede observar la elevada cristalinidad del MgO y la presencia de trazas de CaMgSiO₄ (monticelita) y Mg₂SiO₄ (forsterita).

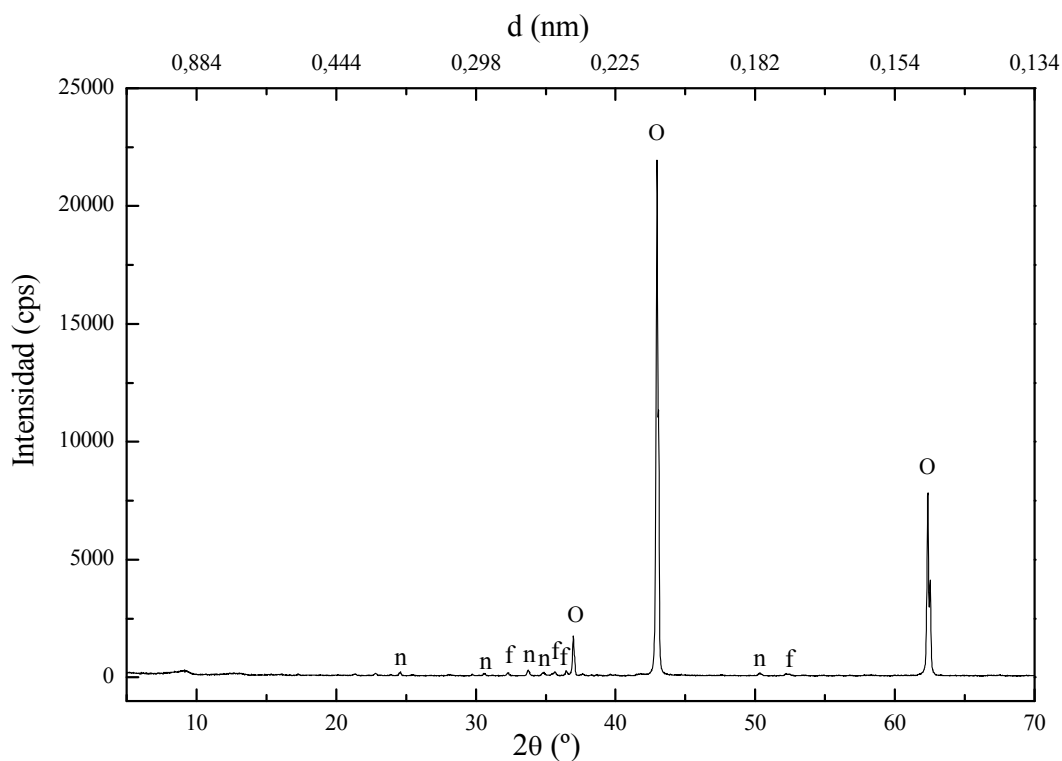


Figura 3.2: Espectro de DRX de la magnesia (O=magnesia, n=CaMgSiO₄, f=Mg₂SiO₄)

Antes de la preparación de los precursores y hormigones, la magnesia fue calcinada 1 h a 1100 °C para eliminar carbonatos e hidratos superficiales. Es importante asegurar la ausencia de carbonato de magnesio ya que la disociación de éste es más rápida que la de la magnesia y aumenta la velocidad de la reacción. La superficie total y el tamaño de los cristales de magnesia son particularmente importantes y ambos parámetros se relacionan directamente con la temperatura de calcinación. La solubilidad y reactividad de la magnesia calcinada a alta temperatura es menor que la de aquellas muestras calcinadas a temperaturas inferiores.

Microsilíce

SiO₂, sílice amorfa 965 de Elkem Materials. En la Figura 3.3 se muestra el difractograma de la microsilíce a temperatura ambiente. Su forma amorfa se manifestó a través de un ancho pico cuyo máximo está muy próximo a la reflexión más intensa de la cristobalita 101 ($\cong 22^\circ$ de 2θ). También se detectó carburo de silicio (SiC) como impureza.

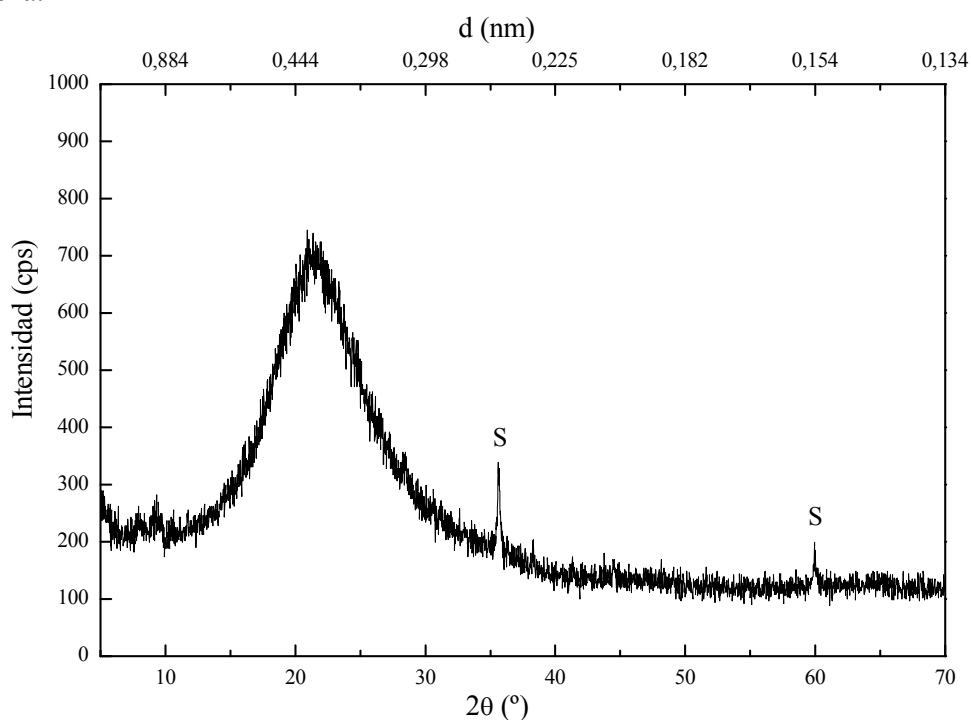


Figura 3.3: Difractograma de la microsilíce.
(S=carburo de silicio)

Arcilla

Arcilla Tincar Super de Piedra Grande (Argentina). Superficie específica (BET): 23 m² g⁻¹. Distribución de tamaños de partículas: los porcentajes retenidos sobre malla #150 y #325 fueron 1% y 2%, respectivamente. El análisis químico se presentó en la Tabla 3.1. El difractograma de la arcilla de la Figura 3.4 muestra los constituyentes mineralógicos presentes: cuarzo (*q*-SiO₂) y caolinita (Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O).

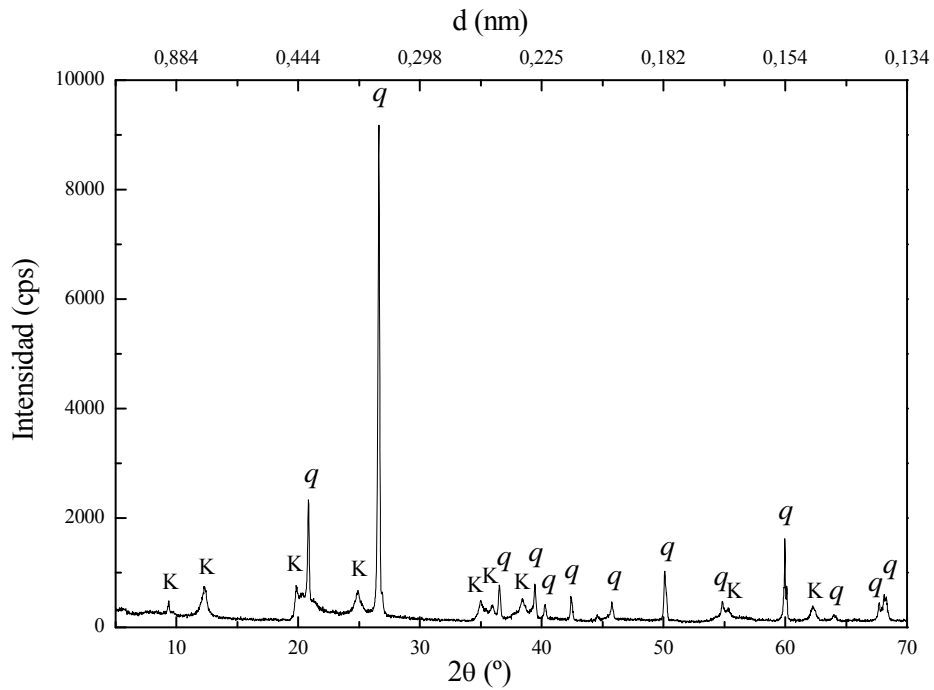


Figura 3.4: Difractograma de la arcilla.
(*q*=cuarzo, *K*=caolinita)

Talco

Talco comercial puro procedente de China. Tamaño de partícula <math><44\ \mu\text{m}</math> (tamiz malla #325). El análisis químico se presentó en la Tabla 3.1. El difractograma de la Figura 3.5 muestra como principal fase cristalina al talco ($3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$) y como impurezas a la magnesita (MgCO_3) y al cuarzo ($q\text{-SiO}_2$).

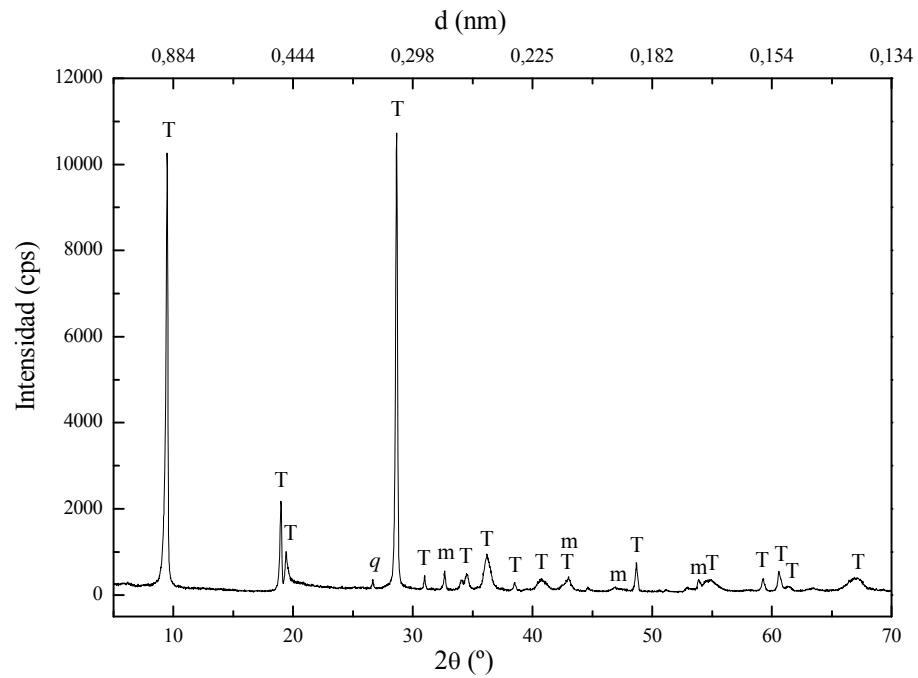


Figura 3.5: Difractograma del talco
(*T*=talco, *m*=magnesita, *q*=cuarzo)

Precursor P

El precursor (P), utilizado en los materiales de liga magnesia-fosfato, fue preparado a partir de una mezcla de alúmina calcinada, magnesia y microsílíce en las proporciones estequiométricas de la cordierita, es decir:

- 34,8% de alúmina (Al_2O_3)
- 13,8% de magnesia (MgO)
- 51,4% de microsílíce (SiO_2)

En el difractograma de la Figura 3.6 se muestran las reflexiones producidas por esta mezcla a temperatura ambiente.

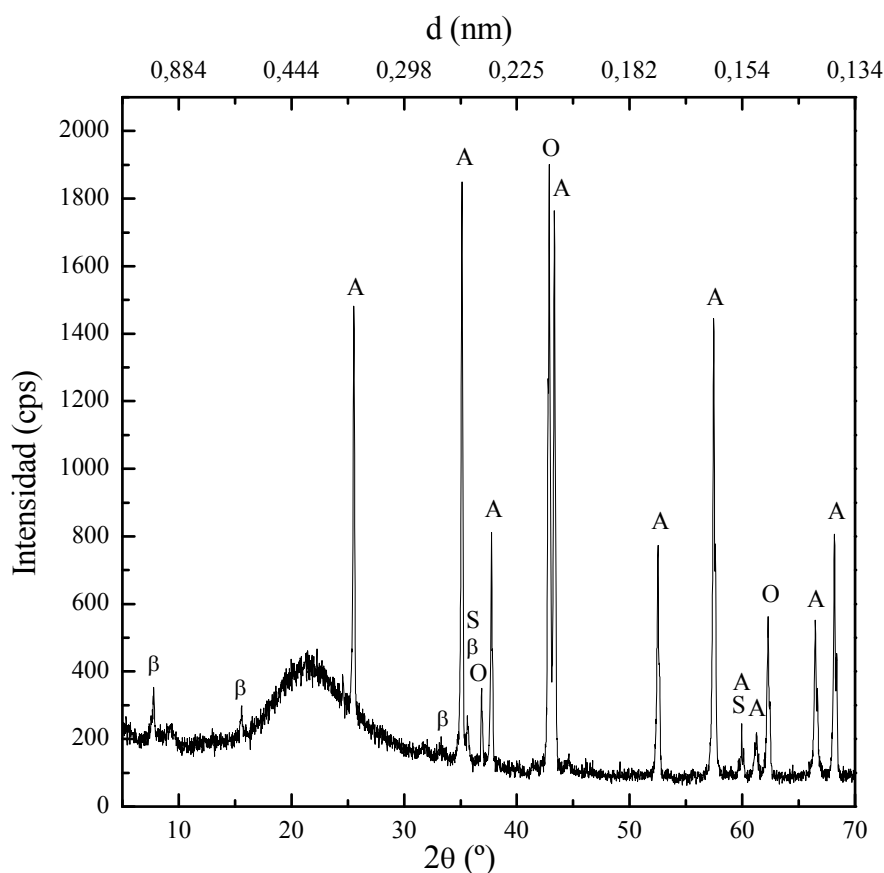


Figura 3.6: Difractograma del precursor P
(A=alúmina, O=magnesia, S=carburo de silicio, β = β -alúmina)

El precursor P presentó alúmina y magnesia como fases cristalinas principales, carburo de silicio y β -alúmina como impurezas, y un elevado fondo alrededor de $22^\circ 2\theta$ como consecuencia de la presencia de sílice amorfa.

Precursor Pc

El precursor (Pc), empleado en los colables convencionales de referencia, fue formulado a partir de una mezcla de alúmina calcinada, arcilla y talco, también en las proporciones estequiométricas de la cordierita. Esto es:

24,6% de alúmina (Al_2O_3)
 34,6% de arcilla (caolín: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
 40,8% de talco ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

El difractograma de la Figura 3.7 muestra las reflexiones producidas por esta mezcla a temperatura ambiente.

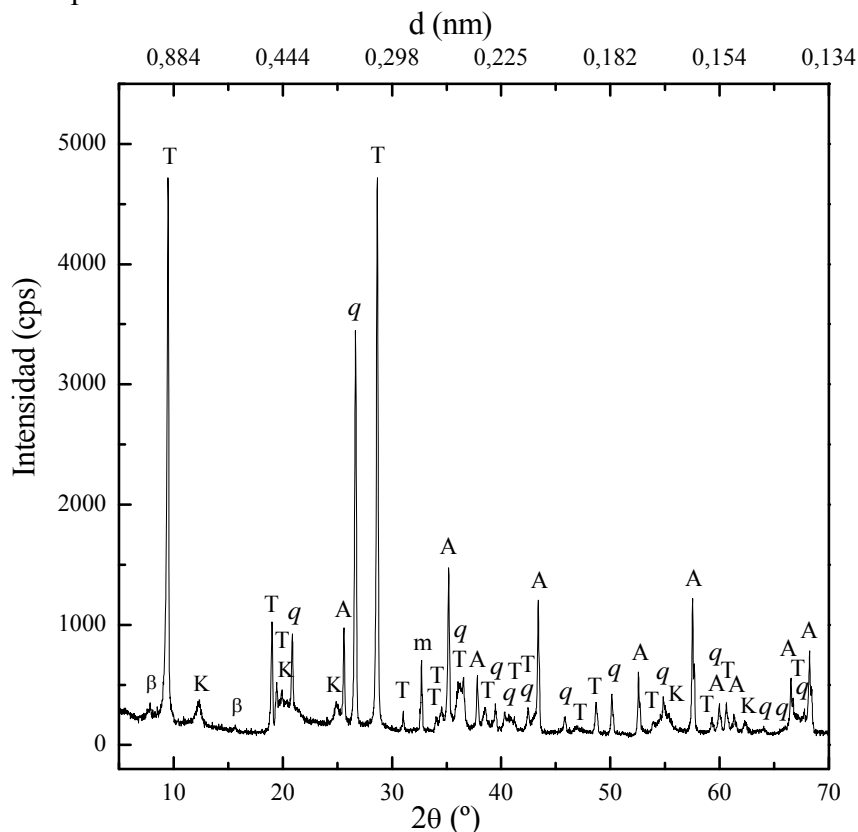


Figura 3.7: Difractograma del precursor Pc (A=alúmina, β=β-alúmina, q=cuarzo, K=caolinita, T=talco, m=magnesita)

Las fases cristalinas presentes en el precursor Pc provinieron de las principales reflexiones de los materiales constituyentes, es decir, la α- y β-alúmina provenían de la alúmina, el cuarzo y la caolinita de la arcilla, y el talco y la magnesita provenían del talco.

3.1.2 Agentes ligantes

En la preparación de los precursores y hormigones de liga magnesia-fosfato se utilizó uno de los siguientes compuestos fosfáticos:

Ácido fosfórico (F)

H_3PO_4 , ácido ortofosfórico Cicarelli 85% p/p, densidad $1,70 \text{ g cm}^{-3}$.

Fosfato diácido de aluminio (Al)

$\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, también llamado fosfato de monoaluminio (conocido comercialmente como MAP 100L), solución al 50% p/p, densidad $1,48 \text{ g cm}^{-3}$ y pH 1,4.

Fosfato diácido de amonio (Am)

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, también llamado fosfato amónico monobásico, de J. T. Baker 99,3 % p/p (sólido moderadamente soluble en agua).

En la preparación de los precursores también se empleó agua destilada, estabilizada a la temperatura ambiente.

3.1.3 Agentes retardadores

Para extender el tiempo de fraguado de los precursores y hormigones con liga fosfática, se utilizó alguno de los siguientes retardadores:

Ácido bórico (b)

H_3BO_3 , ácido ortobórico de FAV (sólido soluble en agua).

Ácido cítrico

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, ácido cítrico anhidro de Anedra (sólido soluble en agua).

3.1.4 Áridos

En la preparación de los hormigones y colables se utilizó uno de los siguientes áridos refractarios:

Cordierita-mullita (C)

Este árido provino de la molienda de material refractario de deshecho de la industria cerámica local.

Chamote mullítico (M)

Mulcoa 60 de C-E Minerals (58% Al_2O_3 mínimo).

Alúmina tabular (T)

Al_2O_3 99,7% de C-E Minerals.

En la Tabla 3.2 se presenta el análisis químico de los tres áridos empleados.

Tabla 3.2: Análisis químico de los áridos empleados (% en peso).

Árido	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5
C (cordierita-mullita)	40,20	51,58	1,52	0,10	4,23	0,22	0,80	1,08	<0,01
M (chamote mullítico)	37,8	58,6	1,13	0,06	0,07	0,07	0,04	2,21	0,10
T (alúmina tabular)	0,03	99,70	0,13	0,04	---	0,14	---	---	---

En la Tabla 3.3 se muestran los valores de peso específico aparente y porosidad aparente de los tres áridos empleados.

Tabla 3.3: Peso específico aparente y porosidad aparente de los áridos empleados.

Árido	Peso específico aparente (g cm ⁻³)	Porosidad aparente (%)
C (cordierita-mullita)	1,97	26,0
M (chamote mullítico)	2,80	3,2
T (alúmina tabular)	3,50	5,0

Los valores presentados en las Tablas 3.2 y 3.3 para el chamote mullítico y la alúmina tabular fueron especificados por el proveedor (C-E Minerals).

En la Figura 3.8 se muestran las fases cristalinas observadas por DRX de los tres áridos utilizados en la elaboración de los hormigones.

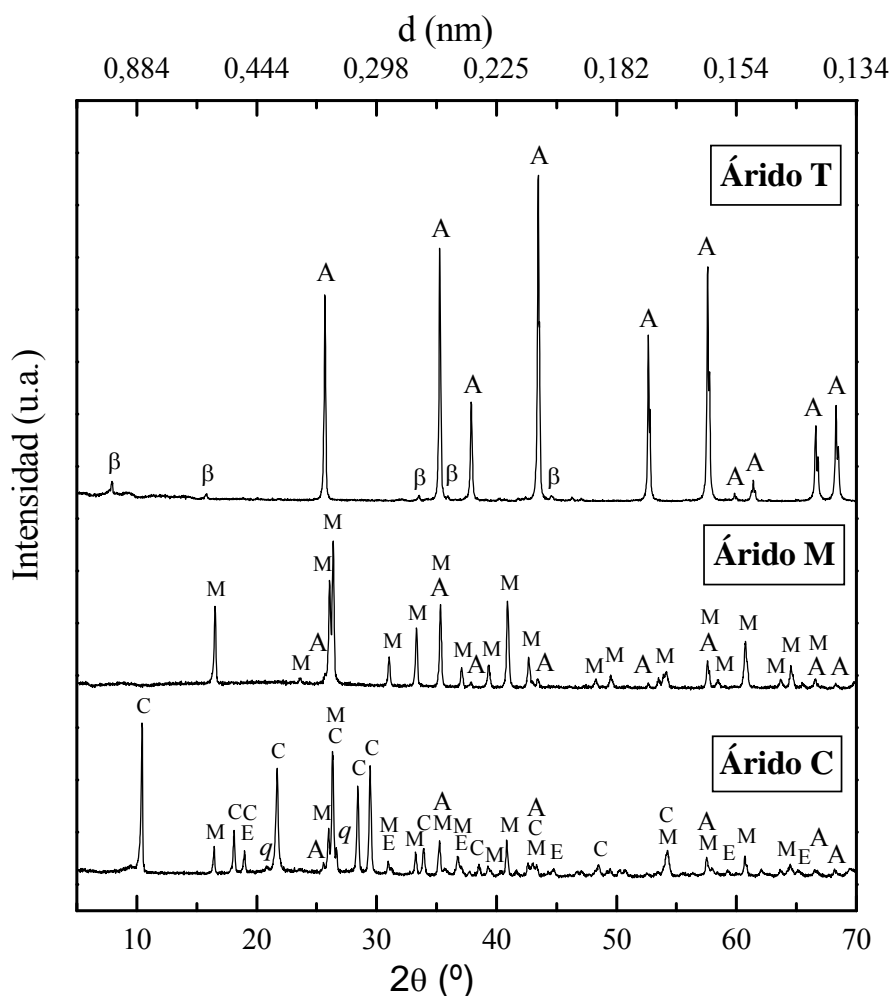


Figura 3.8: Difractograma de los áridos de cordierita (C), de mullita (M) y de alúmina tabular (T). (C=cordierita, M=mullita, A=alúmina, E=espinela, q=cuarzo, β=β-alúmina)

El árido de cordierita-mullita (C) presentó cordierita ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$) como fase cristalina mayoritaria, mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) en menor proporción, y alúmina (Al_2O_3), cuarzo ($q\text{-SiO}_2$) y espinela (MgAl_2O_4) como fases minoritarias. El árido de mullita (M) presentó mullita como fase principal y alúmina como fase secundaria. El árido de alúmina tabular (T) presentó mayoritariamente alúmina y β -alúmina como impureza.

En la práctica se prefiere usar mezclas de áridos de diversos tamaños de partícula (finos, medios y gruesos) ya que la resistencia del producto obtenido usando tales mezclas es generalmente mayor que cuando todas las partículas son de tamaño similar. Por esta razón se empleó una distribución de tamaños de partículas comprendida entre las mallas #8 y #50 (ASTM), siendo la misma para los tres áridos. La Tabla 3.4 muestra los cortes utilizados en este estudio, los cuales fueron basados en la curva de distribución granulométrica de A.N.Scian y E.F.Aglietti (1996).

Tabla 3.4: Cortes granulométricos utilizados para los áridos

<i>Tamiz (Nº)</i>	<i>Abertura de malla (mm)</i>	<i>Cantidad de árido (%)</i>
-8 +14 ^(*)	2,38 – 1,41	50
-14 +35	1,41 – 0,50	37
-35 +50	0,50 – 0,30	10
-50	< 0,30	3

(*) El signo – ó + indica si la partícula pasa o es retenida por dicho tamiz, respectivamente.

3.2 Nomenclatura de precursores y hormigones

La nomenclatura utilizada en este estudio para designar los materiales preparados se basa en la suma de las partes constituyentes, es decir, para los precursores: tipo de precursor–tipo de ligante y para los hormigones: tipo de árido–tipo de precursor–tipo de ligante. En las Tablas 3.5 y 3.6 se resume la nomenclatura utilizada para los diversos precursores y hormigones estudiados, respectivamente.

Tabla 3.5: Nomenclatura de los precursores preparados

<i>Material</i>	<i>Nomenclatura</i>	<i>Descripción</i>
Precursor	P	Mezcla de alúmina, magnesia y microsílíce
	Pc	Mezcla de alúmina, arcilla y talco
Precursor con agua	P-H	Mezcla de alúmina, magnesia y microsílíce + agua
	Pc-H	Mezcla de alúmina, arcilla y talco + agua
Precursor con fosfato	P-F	Mezcla de alúmina, magnesia y microsílíce + solución de ácido fosfórico
	P-F-b	Mezcla de alúmina, magnesia y microsílíce + solución de ácido fosfórico + ácido bórico (retardador)
	P-Al	Mezcla de alúmina, magnesia y microsílíce + solución de fosfato diácido de aluminio
	P-Am	Mezcla de alúmina, magnesia y microsílíce + solución de fosfato diácido de amonio

Tabla 3.6: Nomenclatura de los hormigones preparados

<i>Material</i>	<i>Nomenclatura</i>	<i>Descripción</i>
Hormigón con fosfato	C-P-F	Árido de cordierita + mezcla de alúmina, magnesia y microsílíce + solución de ácido fosfórico
	C-P-F-b	Árido de cordierita + mezcla de alúmina, magnesia y microsílíce + solución de ácido fosfórico + ácido bórico (retardador)
	C-P-Al	Árido de cordierita + mezcla de alúmina, magnesia y microsílíce + solución de fosfato diácido de aluminio
	C-P-Am	Árido de cordierita + mezcla de alúmina, magnesia y microsílíce + solución de fosfato diácido de amonio
	M-P-F	Árido de chamote mullítico + mezcla de alúmina, magnesia y microsílíce + solución de ácido fosfórico
	T-P-F	Árido de alúmina tabular + mezcla de alúmina, magnesia y microsílíce + solución de ácido fosfórico
Colable convencional (sin fosfato)	C-Pc-H	Árido de cordierita + mezcla de alúmina, arcilla y talco + agua

El término “pasta” se aplica al precursor o al hormigón cuando se le ha adicionado la solución fosfática o el agua y aún no ha fraguado o endurecido.

3.3 Técnicas de preparación

3.3.1 Técnicas de preparación de los precursores de cordierita

El precursor P, constituido por alúmina calcinada, magnesia y microsílíce en las cantidades estequiométricas de la cordierita, se mezcló manualmente (con espátula) con 65% en peso de una solución acuosa fosfática durante 2 min. Así, cuando la solución fue de ácido fosfórico (F) la pasta obtenida se denominó precursor P-F; cuando la solución fue de fosfato diácido de aluminio (Al) la pasta obtenida se denominó precursor P-Al y cuando la solución fue de fosfato diácido de amonio (Am) la pasta obtenida se denominó P-Am. Las concentraciones de las soluciones fosfáticas fueron calculadas de modo que todos los materiales tuvieran la misma relación molar $MgO/P_2O_5=4,5$. Así, la concentración de la solución de ácido fosfórico fue de 25%, la de fosfato diácido de aluminio de 45,6% y la de fosfato diácido de amonio de 24,9%.

Con fines comparativos también se preparó un material de referencia, denominado P-H, mezclando manualmente (con espátula) el precursor P con 65% en peso de agua destilada (H) durante 2 min.

En el caso del precursor Pc, constituido por alúmina, arcilla y talco en las cantidades estequiométricas de la cordierita, se mezcló con 65% en peso de agua destilada y la pasta resultante se llamó Pc-H. Las pastas P-H y Pc-H, al no tener fosfatos, no fraguan.

En el caso de utilizar un retardador, su porcentaje de adición se calculó con respecto a los componentes sólidos del precursor P (magnesia, alúmina y microsilíce).

Las pastas de precursor fueron vertidas en moldes plásticos de diversos tamaños (según el ensayo a realizar) y se dejaron al aire al menos durante 1 día. La temperatura ambiente a la que se realizaron los ensayos varió entre 10 y 30 °C, según la estación del año. Debido a la notable incidencia de la temperatura ambiente en la formación de las fases de estos precursores y en el tiempo de fraguado se consideraron tres rangos de temperatura: verano entre 24 y 30 °C, otoño/primavera entre 17 y 23 °C e invierno entre 10 y 16 °C.

El tratamiento térmico de los precursores ya fraguados consistió en someterlos durante 24 hs en estufa a 110 °C y luego 2 hs a diversas temperaturas en horno eléctrico y atmósfera de aire (velocidad de calentamiento y enfriamiento = 10 °C min⁻¹).

En la Tabla 3.7 se resume los materiales y las proporciones utilizadas.

Tabla 3.7: Materiales y proporciones empleadas en la preparación de los precursores.

	P-F	P-Al	P-Am	P-H	Pc-H
Precursor (% p/p)	Magnesia ^(*) =13,8 Alúmina=34,8 Microsilíce=51,4	Magnesia ^(*) =13,8 Alúmina=34,8 Microsilíce=51,4	Magnesia ^(*) =13,8 Alúmina=34,8 Microsilíce=51,4	Magnesia ^(*) =13,8 Alúmina=34,8 Microsilíce=51,4	Alúmina=24,6 Arcilla=34,6 Talco=40,8
Ligante	H ₃ PO ₄ (85%)	Al(H ₂ PO ₄) ₃ (50%)	NH ₄ H ₂ PO ₄ (99,3%)	H ₂ O	H ₂ O
Concentración de la solución fosfática (%)	25,0	45,6	24,9	---	---
pH solución fosfática	1	1,5	3,5	---	---
Relación líquido/precursor	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65
Relación molar MgO/P ₂ O ₅	4,5	4,5	4,5	---	---

(*) MgO=93,28%

La cantidad de líquido (solución fosfática o agua) utilizada en la preparación de los precursores (65%) fue determinada experimentalmente como la cantidad mínima de líquido necesaria para producir una pasta de adecuada fluidez. La influencia de la

variación de la relación agua/precursor es estudiada en la sección 4.8. La influencia de la variación de la relación MgO/P_2O_5 es estudiada en la sección 4.9.

Al calcular la cantidad de material a preparar debe asegurarse que el tiempo de colocación en el molde sea menor que el tiempo de fraguado. Para ello es necesario tener en cuenta la temperatura del ambiente, la cual afecta considerablemente el tiempo de fraguado de los precursores fosfáticos.

3.3.2 Técnicas de preparación de los hormigones

Todos los hormigones refractarios de este estudio fueron formulados con 60% de áridos (agregados) con la granulometría especificada en la Tabla 3.4 y 40% de precursor (fracción fina). Esta proporción 60/40 otorga relaciones de fases finales cordierita-mullita muy similares a las observadas en los materiales de cordierita-mullita que existen en el mercado y son de uso convencional. Además, esta proporción provee una cantidad de finos adecuada para lograr buena trabajabilidad y empaquetamiento de la partículas. Estos sólidos, colocados en el orden gruesos, finos e intermedios fueron previamente mezclados en seco en forma manual y luego se agregó el agente ligante (solución fosfática). El mezclado se realizó en forma continua en una mezcladora tipo Hobart (4 litros de capacidad, 2 velocidades y movimiento planetario) durante 2 min (30 s a baja velocidad y 90 s a velocidad media). En los hormigones con liga fosfática se observó que al comienzo la mezcla presentaba una consistencia excesivamente seca pero a medida que el mezclado continuaba la trabajabilidad mejoraba notablemente. Dos minutos de mezclado fueron suficientes para obtener una mezcla homogénea y cohesiva, de consistencia fluida. Cuando se utilizaron retardadores (ácido bórico o ácido cítrico), éstos fueron previamente mezclados con los sólidos secos.

Inmediatamente después del mezclado se distribuyó la pasta en moldes metálicos de $25 \times 25 \times 150 \text{ mm}^3$ (untados con grasa de siliconas para evitar que las probetas se adhieran a la superficie del metal) y se compactó por vibración externa durante 1 min. Las probetas permanecieron las primeras 24 hs dentro del molde a temperatura ambiente y posteriormente se desmoldaron y almacenaron al aire, a temperatura ambiente, durante 24 hs más.

El tratamiento térmico al que se sometieron las probetas consistió en secado en estufa a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 hs y calcinación en mufla eléctrica (Thermolyne), a una velocidad de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ y mantenimiento durante 2 hs a temperaturas de $600 \text{ }^\circ\text{C}$, $750 \text{ }^\circ\text{C}$, $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ y $1350 \text{ }^\circ\text{C}$, en atmósfera de aire. La velocidad de enfriamiento también fue de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Los hormigones preparados con áridos de cordierita (C), precursor constituido por alúmina, magnesia y microsílíce (P) y solución acuosa de ácido fosfórico (F) fueron denominados C-P-F. Si a este hormigón se le agregó ácido bórico como retardador, entonces se llamó C-P-F-b. Cuando la solución fue de fosfato diácido de aluminio (Al) los hormigones se denominaron C-P-Al y cuando la solución fue de fosfato diácido de amonio (Am) se denominaron C-P-Am. En los casos de los hormigones ligados con ácido fosfórico, cuando se utilizaron áridos de chamote mullítico (M) o alúmina tabular (T), fueron llamados M-P-F y T-P-F, respectivamente.

El colable usado de referencia (sin liga fosfato) estaba constituido por 60% en peso de áridos de cordierita-mullita (C), precursor de alúmina, arcilla y talco (Pc) y agua (H), denominándolo C-Pc-H. La pasta fue colada en moldes de yeso de $25 \times 25 \times 150 \text{ mm}^3$ y dejados al aire durante 24 hs. Después del desmolde los precursores fueron

sometidos al mismo tratamiento térmico que los hormigones fosfáticos, desarrollándose la liga cerámica a alta temperatura. Cabe aclarar que a este material se lo denomina “colable” porque no corresponde aplicar el término “hormigón”, pues no posee una fase cementicia que fragüe a temperatura ambiente y ligue los áridos.

3.4 Técnicas de caracterización

A continuación se describen brevemente las diversas técnicas empleadas en la caracterización de los precursores y hormigones preparados.

3.4.1 Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de análisis por difracción de rayos X es ampliamente utilizada para la identificación estructural de materiales, basándose en la comparación de patrones reportados en la literatura.

Esta técnica consiste en hacer incidir un haz monocromático de rayos X sobre una muestra y medir la intensidad del haz que ha sido difractado de acuerdo a la ley de Bragg:

$$n \lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta$$

donde:

λ = longitud de onda

d = distancia entre los planos cristalinos de igual índice de Miller

θ = ángulo de incidencia del rayo sobre la muestra

La intensidad de los rayos X difractados se mide como una función del ángulo de difracción y la orientación de la muestra. De este modo se puede identificar la naturaleza de las fases cristalinas presentes en un material.

En esta tesis los análisis por difracción de rayos X se llevaron a cabo con un difractómetro Philips, modelo PW 3710 y sistema X'Pert (Figura 3.9), empleando la radiación $K\alpha$ del Cu ($\lambda = 0,154056$ nm) y filtro de Ni, operando a 40 kV y 20 mA. El barrido se realizó por pasos de $0,02$ $^{\circ}2\theta$ (1 s por paso) en el intervalo de ángulo 2θ comprendido entre 5 y 70° .



Figura 3.9: Equipo de difracción de rayos X.

En diversos libros y bases de datos son tabulados los valores de d (en Å o nm), las intensidades relativas (100% para la mayor reflexión) y los índices hkl para las diferentes sustancias puras. En este estudio se utilizaron los archivos ICDD (International Centre for Diffraction Data) para la identificación de las fases cristalinas presentes en cada muestra. En el Anexo I se listan los compuestos hallados en este estudio y sus correspondientes números de tarjeta.

3.4.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Los electrones presentan una interacción más fuerte con la materia que la obtenida por rayos X o neutrones. Es así que este método permite examinar pequeños cluster atómicos. Un fino rayo de electrones es dispersado sobre la muestra, y la interacción entre los electrones y el sólido genera una gran variedad de señales, las que luego de ser colectadas por un detector, producen la formación de la imagen.

En este estudio se utilizó un microscopio electrónico de barrido Philips 505 para observar la morfología de la superficie de los precursores preparados. Las muestras fueron previamente recubiertas con un film conductor de oro.

3.4.3 Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD y TG)

Estas técnicas de análisis térmico permiten medir simultáneamente los cambios entálpicos y másicos de las transformaciones físicas y/o químicas que ocurren en un material a lo largo del tratamiento térmico.

En el caso del ATD, la propiedad medida es la diferencia de temperatura existente entre la muestra en estudio y una sustancia inerte, llamada de referencia, en función de la temperatura de ésta última, sometidas ambas a un programa de calentamiento y/o enfriamiento. De esta manera, cuando a una determinada temperatura se produce una reacción que libera o absorbe energía, la muestra se calentará o enfriará respecto de la sustancia de referencia, hasta que terminada la reacción volverán a equilibrarse. Esta diferencia de temperatura entre las dos sustancias es registrada en un gráfico donde se observa una línea base idealmente recta (cuando no se produce reacción en la muestra) interrumpida por picos a un lado o a otro de la misma según la reacción sea endo o exotérmica (absorba o libere energía, respectivamente). La información bibliográfica sobre la posición de los picos contribuye en la identificación de las fases presentes.

El análisis termogravimétrico, TG, consiste en medir los cambios de masa de una muestra sometida a un programa de calentamiento. Las pérdidas de masa pueden asignarse a reacciones de descomposición, según la temperatura a las que se producen. Estas pérdidas de masa, si pueden medirse sin solapamientos, se utilizan para calcular o aproximar la cantidad de fase que se descompone.

En este estudio se utilizó un equipo Netzsch, modelo STA 409 (Figura 3.10), en atmósfera de aire y a una velocidad de calentamiento de 5 °C min^{-1} desde temperatura ambiente hasta 1250 °C . Se emplearon 200 mg de muestra y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ como material de referencia.



Figura 3.10: Equipo para análisis térmico diferencial y gravimétrico simultáneo.

3.4.4 Calorimetría diferencial comparativa

Esta técnica se utilizó para medir, de manera comparativa, los efectos térmicos de las pastas de precursor fosfático durante el fraguado. Este equipo, construido en los laboratorios del CETMIC, consta de dos vasos Dewar térmicamente aislados, una termocupla diferencial, un dispositivo de medición de la temperatura y un registrador. Dentro de cada vaso se colocó un portamuestra: uno con la pasta de precursor a analizar y el otro con una pasta inerte de referencia. En la Figura 3.11 se muestra un esquema del calorímetro utilizado.

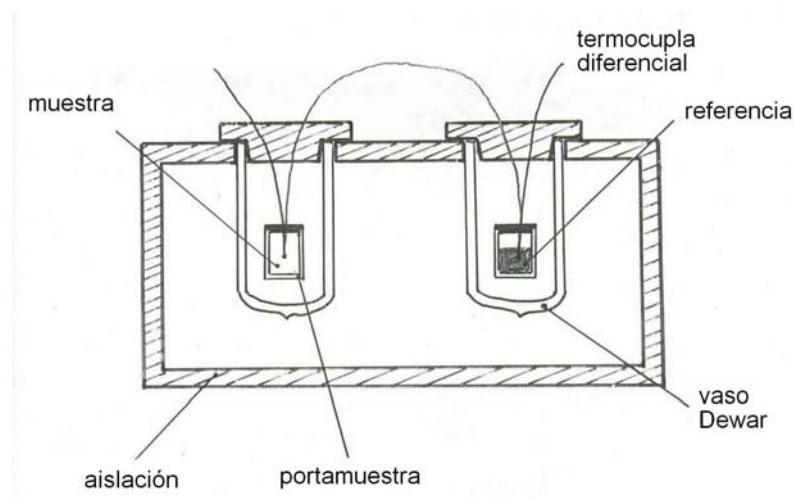


Figura 3.11: Esquema del calorímetro diferencial utilizado para la comparación de los efectos térmicos de los distintos precursores de magnesia-fosfato.

La termocupla diferencial usada fue de cromel-alumel (tipo K). Cada extremo del termopar atravesaba la tapa del portamuestra y se introducía dentro de la pasta. De esta forma se registró la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia (en milivoltios) en función del tiempo (en minutos). El máximo de la escala en milivoltios puede relacionarse al 100% de una escala de intensidades, pudiéndose graficar de este modo, la intensidad de los efectos térmicos producidos durante el proceso de fraguado en función del tiempo.

La pasta de precursor estaba constituida por 4 g de mezcla P (alúmina, magnesia y microsílíce) y 2,6 g de una solución fosfática de concentración tal de obtener una relación molar $MgO/P_2O_5=4,5$.

Como material de referencia se utilizó una pasta formada por 4 g de mullita $<0,1 \mu m$ (inerte) y 2,6 g de agua estabilizada a temperatura ambiente.

El precursor y la solución fosfática fueron mezclados durante 2 min dentro del portamuestra introducido en un bloque aislante (tergopol) para evitar la pérdida de calor. Se vibró manualmente 10 segundos para lograr un buen acomodamiento de la pasta y eliminar las burbujas de aire. Inmediatamente el portamuestra con la muestra se colocó dentro del frasco Dewar, se introdujo el extremo de la termocupla y se consideró este momento como el tiempo de inicio del ensayo.

También se llevaron a cabo algunas experiencias aumentando el contenido de agua en 5%, 10% ó 20%, y sembrando la pasta con 1% de núcleos de precursor P-F (fraguados y molidos) o con granos de cordierita de granulometría inferior a 0,3 mm.

3.4.5 Tiempo de fraguado

La medición del tiempo de fraguado de las pastas de precursores se realizó utilizando la aguja de Vicat y bajo los lineamientos de la norma ASTM C191. El aparato de Vicat (Figura 3.12) consta de un soporte con una escala graduada (en mm), una varilla móvil con un indicador que se mueve sobre la escala y en cuyo extremo inferior se coloca una aguja removible de acero (1 mm de diámetro y 50 mm de largo). Para cementos convencionales la norma establece preparar la pasta con 650 g de cemento más el agua de mezclado y llenar un anillo tronco cónico (diámetros interiores inferior y superior: 70 mm y 60 mm respectivamente y altura 40 mm) apoyado sobre una placa de vidrio. Se lleva a cámara húmeda durante 30 min y luego se mide la penetración de la aguja, con respecto a la superficie de la muestra, cada 15 min. El tiempo de fraguado inicial es cuando la aguja penetró 25 mm (62,5%) y el tiempo de fraguado final es cuando la aguja no deja marca en la superficie (0% de penetración).

Algunas modificaciones a este método estandarizado debieron ser introducidas para adaptarlo a las características de fraguado rápido de los precursores fosfáticos: se eliminó el curado en húmedo y se acortaron los tiempos de lectura. En este estudio, la cantidad de muestra preparada fue de 50 g y se reemplazó el anillo tronco cónico por un recipiente cilíndrico de 30 mm de diámetro y 40 mm de altura, dentro del cual se preparó la pasta de precursor fosfático. Dicha pasta fue rápidamente mezclada durante 2 min y vibrada 10 s para alcanzar un buen acomodamiento de las partículas. Se consideró como tiempo inicial del ensayo al tiempo de finalización del mezclado. Se dejó descansar 5 min a temperatura ambiente y luego comenzaron a tomarse las lecturas cada 2-6 min según la muestra, y cuando el precursor empezó a ofrecer resistencia a la penetración cada 1,5 min aproximadamente. Los datos fueron representados gráficamente como curvas de penetración (%) versus tiempo (min). En esta tesis,

cuando se mencione el tiempo de fraguado se refiere al tiempo de fraguado inicial ya que éste delimita el período de trabajabilidad del precursor. Para este tipo de materiales, el fraguado final ocurre unos pocos minutos después que el inicial y su medición experimental es más subjetiva ya que la caída de la aguja siempre deja una pequeña impronta en la superficie de la probeta.

El tiempo de fraguado es afectado principalmente por la cantidad y temperatura del agua de mezclado, por el tipo y duración del mezclado de la pasta y por la temperatura del ambiente. Las soluciones fosfáticas empleadas en este estudio fueron previamente estabilizadas durante varias horas a la temperatura del laboratorio donde se realizó el ensayo. La cantidad de precursor preparada y el procedimiento de mezclado fueron idénticos para todas las experiencias.



Figura 3.12: Aparato de Vicat.

3.4.6 Resistencia a la compresión

La resistencia a la compresión de los precursores fosfáticos se midió con un tensiómetro J. J. Lloyd Instruments Limited, modelo T22K. Se utilizaron probetas cilíndricas de 15 mm de diámetro y 30 mm de altura (relación altura/diámetro=2). Los ensayos se realizaron a 1 día de la preparación, a 3 días de la preparación (1 día en el molde y 2 días al aire a temperatura ambiente) y a 3 días de la preparación pero secadas

a 110 °C (1 día en el molde y 2 días en estufa a 110 °C). La resistencia a la compresión se obtiene con el valor máximo de la carga y el área transversal de la probeta,

$$\sigma_c = \frac{P}{\pi \left(\frac{d}{2}\right)^2}$$

donde:

σ_c = resistencia a la compresión

P = carga máxima de rotura

π = constante (3,14159...)

d = diámetro de la probeta

Los valores de σ_c se expresaron en MPa. Cada valor representa el promedio de cuatro probetas ensayadas, como mínimo. La máxima dispersión admitida con respecto a la media fue del 25%, descartándose las probetas que superaban dicho valor.

3.4.7 Dilatometría

Esta técnica permite registrar, en forma continua, la variación de longitud (contracción o expansión) de una muestra conformada como probeta cilíndrica o prismática, la cual es sometida a calentamiento o enfriamiento en condiciones controladas. De esta forma puede definirse un coeficiente medio de expansión térmica lineal:

$$\alpha_{\Delta T} = \frac{\Delta \ell}{\ell_0 \Delta T}$$

donde:

$\Delta \ell$ = variación de longitud

ℓ_0 = longitud inicial

ΔT = variación de temperatura

Comúnmente estos coeficientes representan el valor promedio entre 25°C y 1000°C y se expresan en unidades de °C⁻¹. La expansión cúbica puede obtenerse por cálculo, siendo aproximadamente el triple de la lineal.

Se utilizó un dilatómetro Netzsch (Figura 3.13) con velocidad de calentamiento de 5 °C min⁻¹ desde temperatura ambiente hasta 1350 °C. Las probetas empleadas fueron prismáticas rectangulares de 10 x 10 x 50 mm³, con sus caras extremas pulidas, planas y paralelas. Las probetas de hormigones secadas a 110 °C fueron moldeadas en forma simultánea con los hormigones, dejadas 24 hs en el molde, luego 24 hs a temperatura ambiente y 24 hs en estufa a 110 °C, previo al análisis dilatométrico. Las probetas de hormigón calcinadas a 1350 °C que fueron sometidas a dilatometría se obtuvieron por corte de las mitades de las probetas empleadas en los ensayos mecánicos.

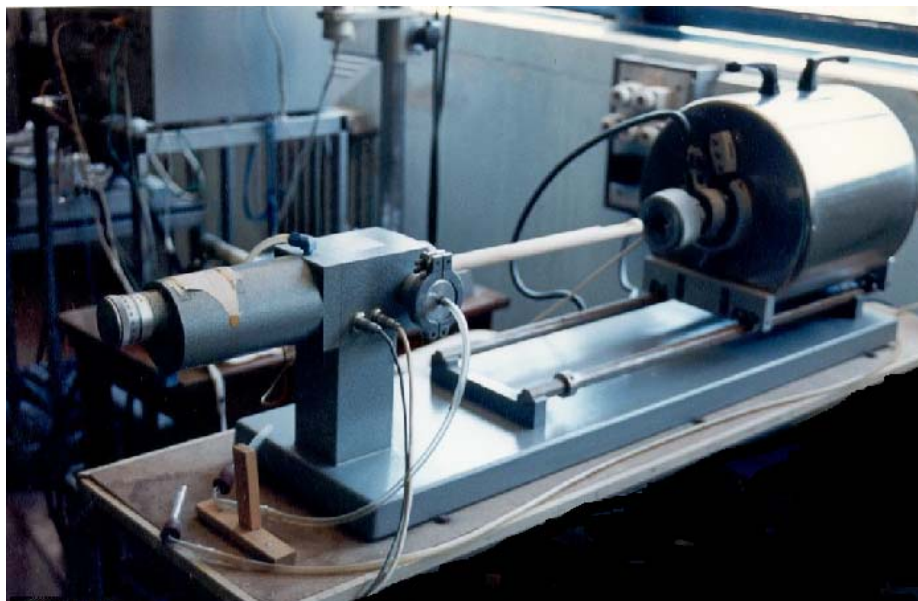


Figura 3.13: Equipo para análisis dilatométrico.

3.4.8 Variación de masa y variación lineal permanente

La variación de masa (Δm) se refiere al cambio en la masa de las probetas de hormigón después del tratamiento térmico, con respecto a la masa antes del tratamiento térmico. Se expresa en porcentaje.

$$\Delta m = \frac{m_f - m_0}{m_0} \cdot 100$$

donde:

m_f = masa final

m_0 = masa inicial

Se utilizó una balanza granataria efectuando la pesada a la centésima y promediando los valores de tres probetas.

La variación lineal permanente (Δl) se refiere al cambio en las dimensiones (contracción o expansión) de las probetas de hormigón después del tratamiento térmico, con respecto a las dimensiones de la probeta antes del tratamiento térmico. Se expresa en porcentaje.

$$\Delta l = \frac{l_f - l_0}{l_0} \cdot 100$$

donde:

l_f = longitud final

l_0 = longitud inicial

Las medidas de Δl se tomaron con calibre sobre la dimensión más larga de las probetas de 25 x 25 x 150 mm³. Cada valor presentado es el promedio de los valores obtenidos de tres probetas nominalmente idénticas.

3.4.9 Peso específico aparente y porosidad aparente

Se determinaron sobre trozos de hormigón calcinado a 1350 °C (proveniente de probetas rotas en el ensayo de resistencia a la flexión), bajo los lineamientos de la norma ASTM C20.

El peso específico aparente (densidad bulk) es el cociente entre el peso de la muestra seca y su volumen aparente (incluyendo los poros abiertos). Se expresa en g cm⁻³.

$$\delta = \frac{Ps}{Psat - Psusp}$$

donde:

Ps = peso seco

$Psat$ = peso saturado

$Psusp$ = peso suspendido en agua

La porosidad aparente es el cociente entre el volumen de los poros abiertos y el volumen aparente del cuerpo. Se expresa en porcentaje.

$$P = \frac{Psat - Ps}{Psat - Psusp} \cdot 100$$

Los resultados presentados son el promedio de dos determinaciones.

3.4.10 Porosimetría por intrusión de mercurio

Esta técnica se basa en la penetración de mercurio líquido en un material poroso por medio de una presión externa. A medida que la presión aplicada aumenta, el mercurio es introducido en poros cada vez más estrechos. Este método permite determinar el volumen de poros y la distribución de tamaño de poros, siendo adecuado para materiales de baja superficie y aplicable a poros mayores a 3,6 nm. Esta técnica se utilizó para el estudio de las propiedades texturales de los hormigones de liga magnesia-fosfato y el colable calcinados a 1350 °C.

En este trabajo se emplearon dos porosímetros de intrusión de mercurio Carlo Erba: Macropores 120 (para cubrir el rango de radio de poro entre 50000 nm y 1800 nm con valores de presión externa entre 0,001 y 0,4 MPa) y Porosimeter 2000 (para cubrir el rango de radio de poro entre 6500 nm y 3,6 nm con valores de presión externa entre 0,1 y 200 MPa). En la Figura 3.14 se muestra el equipamiento empleado.

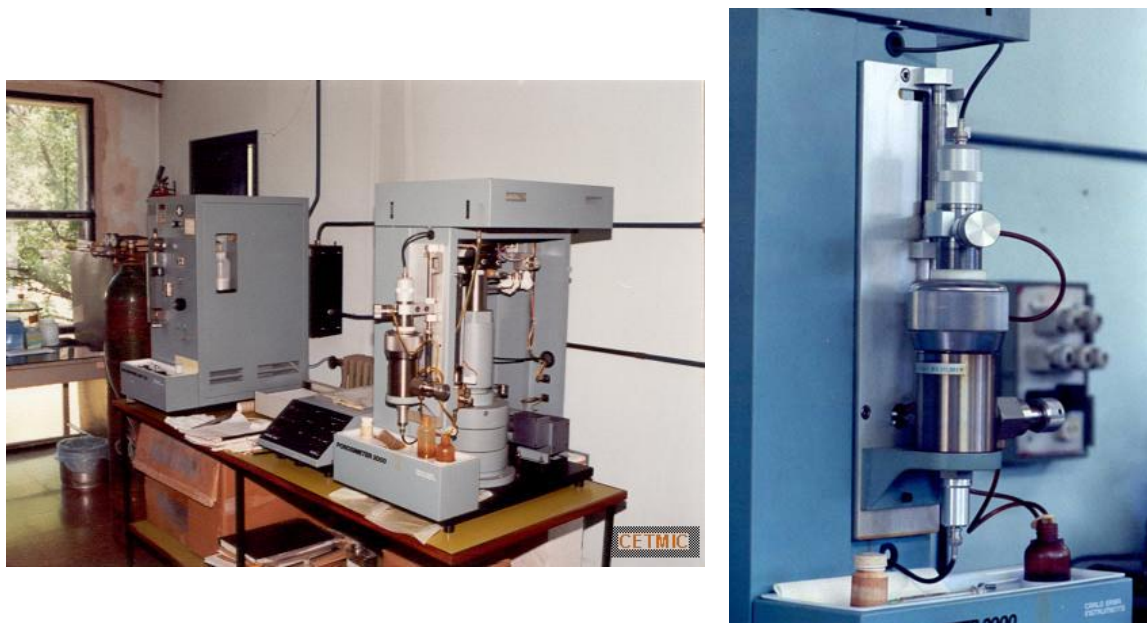


Figura 3.14: Equipos para porosimetría por intrusión de mercurio.

3.4.11 Módulo de elasticidad

Se midió el módulo de elasticidad dinámico, E_D , en un equipo GrindoSonic (modelo MK5), el cual emplea una técnica no destructiva por vibración (excitación por impulso). Las probetas de hormigón de $25 \times 25 \times 150 \text{ mm}^3$ se colocaron con su cara mayor sobre apoyos (separados una distancia de 82,8 mm) que actuaron como nodos de las ondas propagadas. A continuación, la barra fue golpeada en el centro con un pequeño martillo generando una onda vibratoria a lo largo del material. La frecuencia de la misma fue medida con un sensor (micrófono), para luego ser transmitida como una señal eléctrica. A partir del peso y dimensiones de la probeta, el coeficiente de Poisson y la frecuencia de la onda, se calcula el módulo de elasticidad dinámico. Para cada probeta ensayada se promediaron los valores de 6 lecturas.

También se midió el módulo de elasticidad estático, E_S , a partir de la pendiente inicial de la curva carga-CMOD del ensayo estable de flexión en tres puntos.

3.4.12 Resistencia a la flexión en frío

La resistencia a la flexión o módulo de rotura (MOR) es uno de los parámetros más utilizados para caracterizar la resistencia de los cerámicos frente a solicitaciones de tracción. En este estudio se realizaron determinaciones del MOR siguiendo los lineamientos de la norma ASTM C133, empleando una prensa J. J. Lloyd Instruments Limited, modelo T22K (Figura 3.15). Las probetas de hormigón de $25 \times 25 \times 150 \text{ mm}^3$ se colocaron con su cara mayor sobre dos apoyos separados 100 mm. La carga se aplicó lentamente en el centro de la distancia entre los apoyos, con una velocidad de desplazamiento de $1,1 \text{ mm min}^{-1}$, hasta rotura de la probeta. Con el valor de carga de rotura (valor máximo) y las dimensiones de la probeta se calculó el módulo de rotura:

$$MOR = \frac{3 P s}{2 B D^2}$$

donde:

P = carga de rotura

s = distancia entre apoyos (100 mm)

B = espesor de la probeta

D = altura de la probeta

Cada valor de MOR, expresado en MPa, es el promedio de los valores obtenidos de por lo menos tres probetas nominalmente idénticas.

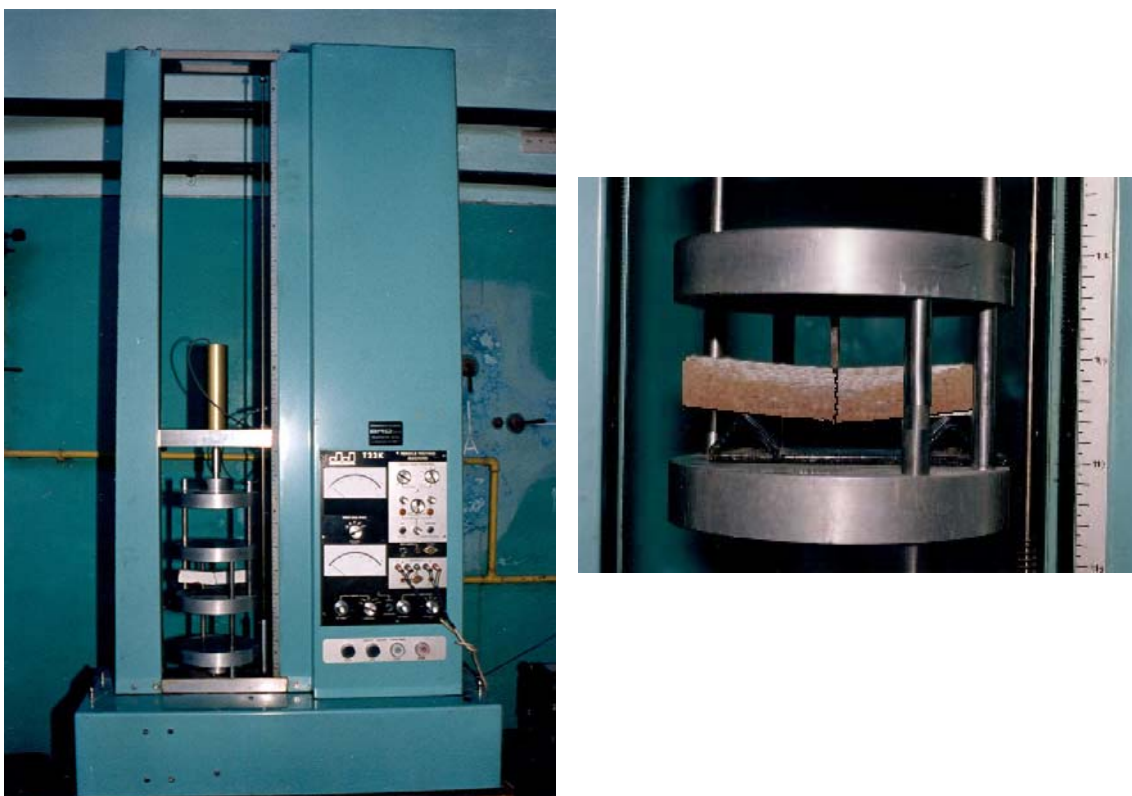


Figura 3.15: Equipo para medición del módulo de rotura en frío: Vista de la máquina y probeta utilizada.

3.4.13 Resistencia a la flexión en caliente

El módulo de rotura en caliente (HMOR) fue medido a 1200 °C en un equipo Netzsch, modelo 422 (Figura 3.16), a velocidad de carga constante (9 MPa min⁻¹), bajo los lineamientos de la norma IRAM 12614. Las probetas de 25 x 25 x 150 mm³ utilizadas fueron previamente calcinadas 2 hs a 1350 °C. Las probetas se llevaron a la temperatura de ensayo calentando a 10 °C min⁻¹ desde temperatura ambiente hasta 700 °C y luego a 5 °C min⁻¹ desde 700 °C hasta 1200 °C. Antes del ensayo, las probetas se mantuvieron a esta última temperatura durante 15 min. El equipo registró la curva carga versus deformación a 1200 °C.

Con el valor de la carga de rotura (valor máximo) y las dimensiones de la probeta se calculó el módulo de rotura en caliente:

$$HMOR = \frac{3 P s}{2 B D^2}$$

donde:

P = carga de rotura

s = distancia entre apoyos (125 mm)

B = espesor de la probeta

D = altura de la probeta

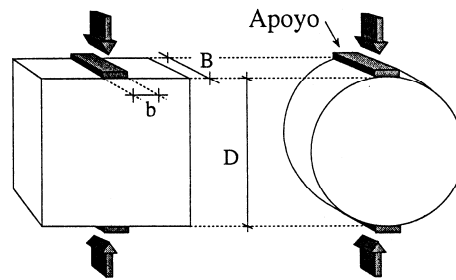
Los valores de HMOR se expresaron en MPa y representan el promedio de tres ensayos.



Figura 3.16: Equipo para medición del módulo de rotura en caliente.

3.4.14 Resistencia a tracción indirecta

El método de tracción indirecta, también conocido como tracción por compresión diametral o ensayo brasileño (Brazilian splitting test o splitting tensile test), fue usado para medir la resistencia a la tracción de las probetas de hormigón. El ensayo consiste en aplicar sobre una probeta cilíndrica, cúbica o prismática dos cargas iguales y opuestas de compresión distribuidas uniformemente a lo largo de una línea de carga o generatriz como se indica en el esquema de la Figura 3.17.



D = altura o diámetro de la probeta
 B = espesor o longitud de la probeta
 b = ancho de apoyo

Figura 3.17: Ensayo de compresión diametral para probetas cilíndricas y prismáticas (C.G.Rocco, 1998).

En la práctica, el ancho de la línea sobre la que se aplica la carga (ancho de apoyo) tiene una dimensión finita y se materializa a través de una faja o listón de madera blanda que se pega a la probeta con un cemento de contacto. Durante el ensayo, la aplicación de la carga se realiza de manera gradual y continua hasta producir la rotura de la probeta. Las tensiones de tracción inducidas en el plano de carga son las responsables de la fractura del espécimen. El único valor registrado durante el ensayo es la carga máxima o de rotura.

Este ensayo fue realizado en una máquina servohidráulica Ibertest de 100 kN de capacidad de carga, a una velocidad de aplicación de la carga de 2 MPa min^{-1} , siguiendo las recomendaciones de la norma ASTM C496, excepto en el tamaño de las probetas y en el ancho de apoyo, el cual fue de 2 mm (8% de la altura de la probeta). Las probetas empleadas fueron cubos de 25 mm de lado, obtenidas mediante corte con disco diamantado a partir de las mitades resultantes de las probetas ensayadas a flexión. En las fotos de la Figura 3.18 se muestra la máquina empleada y una de las probetas preparada para el ensayo de compresión diametral.



Figura 3.18: Ensayo de compresión diametral: Vista de la máquina y probeta utilizada

Con el valor máximo registrado durante el ensayo (carga de rotura) y las dimensiones de la probeta se calculó la resistencia a la tracción indirecta por compresión diametral:

$$\sigma_{ti} = \frac{2P}{\pi B D}$$

donde:

σ_{ti} = resistencia a la tracción indirecta

P = carga máxima de rotura

π = constante (3,14159...)

B = espesor o longitud de la probeta

D = altura o diámetro de la probeta

Esta misma fórmula es utilizada para los tres tipos de probetas que se pueden emplear en este ensayo (cilíndrica, cúbica o prismática). Los valores de σ_{ti} se expresaron en MPa y representan el promedio de cuatro ensayos.

3.4.15 Resistencia al choque térmico

Al no existir un ensayo simple y universal para estudiar el comportamiento de los materiales cerámicos frente al choque térmico y que además sea extrapolable a las diferentes condiciones de preparación del material, dimensiones, geometría, temperatura y ciclos de calentamiento/enfriamiento, se hace necesario en la práctica evaluar el cambio de alguna característica física o propiedad de la pieza ensayada. En esta tesis la resistencia al choque térmico de los hormigones fue basada en la disminución de la resistencia mecánica (medida con el ensayo de flexión y el de compresión diametral) luego de varios ciclos de calentamiento-enfriamiento. Es decir, el daño del material se evaluó a través de la relación de los módulos de rotura (MOR) y de la resistencia a la tracción indirecta (σ_{ti}), antes y después del choque térmico. Probetas prismáticas de 25 x 25 x 150 mm³ y cubos de 25 x 25 x 25 mm³, previamente calcinados 2 hs a 1350 °C, fueron sometidos a tres ciclos de calentamiento-enfriamiento y luego se midió su resistencia mecánica. Cada ciclo consistió en calentar las probetas en horno eléctrico en atmósfera de aire, a 10 °C min⁻¹ hasta 1000 °C, mantener esa temperatura durante 1 h y enfriarlas bruscamente por inmersión en agua a 20 °C (quenching). El módulo de rotura de las probetas prismáticas después de soportar tres choques térmicos (MOR_{ch}) fue determinado como en la sección 3.4.12. La resistencia a la tracción indirecta de las probetas cúbicas después de tres ciclos de calentamiento-enfriamiento brusco (σ_{ti-ch}), fue determinada como en la sección 3.4.14.

Se establece como resistencia relativa residual a la flexión, MOR_{res}, a la relación porcentual del módulo de rotura del material después del choque térmico con respecto al que tenía antes del choque térmico, esto es:

$$MOR_{res}(\%) = \frac{MOR_{ch}}{MOR} 100$$

donde:

MOR_{ch} = módulo de rotura del material después de ser sometido a tres ciclos de calentamiento-enfriamiento brusco ($\Delta T \cong 1000$ °C)

MOR = módulo de rotura del material (sin choque térmico)

Tres probetas de cada tipo de hormigón fueron ensayadas para obtener los correspondientes valores promedios de MOR y MOR_{ch}.

En forma análoga, se define la resistencia relativa residual a la tracción indirecta, $\sigma_{ti\ res}$, como la relación porcentual entre la resistencia a la tracción indirecta del material después del choque térmico con respecto a la que tenía antes del choque térmico, esto es:

$$\sigma_{ti\ res} (\%) = \frac{\sigma_{ti-ch}}{\sigma_{ti}} 100$$

donde:

σ_{ti-ch} = resistencia a la tracción indirecta del material después de ser sometido a tres ciclos de calentamiento-enfriamiento brusco ($\Delta T \cong 1000\text{ }^\circ\text{C}$)

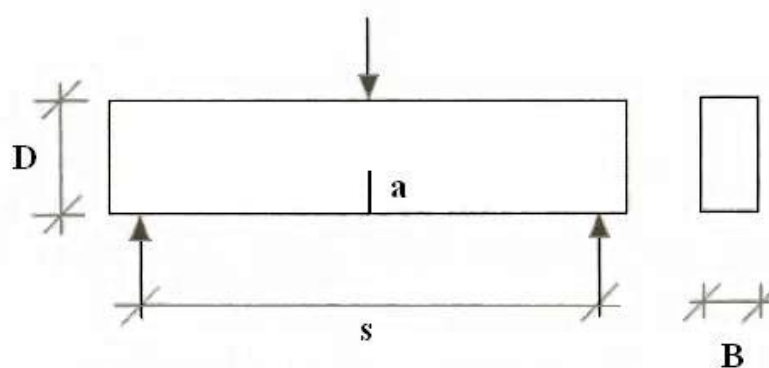
σ_{ti} = resistencia a la tracción indirecta del material (sin choque térmico)

Cuatro probetas de cada tipo de hormigón fueron ensayadas para obtener los correspondientes valores promedios de σ_{ti} y σ_{ti-ch} .

Tanto MOR_{res} como $\sigma_{ti\ res}$ son empleados como comparativos entre los materiales en estudio y no como valores absolutos.

3.4.16 Ensayo de flexión estable en probetas entalladas

El comportamiento en fractura de los hormigones fue caracterizado por medio de la curva de ablandamiento, usando el modelo de fractura cohesiva como base teórica. Para ello se realizaron ensayos estables de flexión en tres puntos siguiendo el método RILEM TC50 sobre probetas prismáticas de 25 x 25 x 150 mm³, calcinadas previamente 2 horas a 1350 °C. Cuatro probetas de cada tipo de hormigón fueron ensayadas y la relación distancia entre apoyos/altura fue igual a 4. Antes del ensayo, una entalla central en el plano de aplicación de la carga de 0,2 mm de ancho y 6,5 mm de profundidad fue realizada por corte con hilo diamantado (Figura 3.19).



s = distancia entre apoyos
 B = espesor de la probeta
 D = altura de la probeta
 a = profundidad de la entalla

Figura 3.19: Probeta prismática entallada usada en el ensayo estable de flexión en tres puntos.

El ensayo de flexión fue realizado en una máquina servo-hidráulica Instron 1275 de 1 MN en control de apertura de entalla. La velocidad de ensayo fue de $5 \mu\text{m min}^{-1}$ y las probetas se ensayaron con compensación del peso propio. Durante el ensayo, la apertura de la entalla, la carga y el desplazamiento relativo del punto de aplicación de la carga fueron continuamente registrados. La carga fue medida con una celda de carga de 5 kN con 5N de resolución y 0,25% de precisión. Para medir el CMOD (Crack Mouth Opening Displacement) fue usado un extensómetro con $\pm 2,5 \text{ mm}$ de recorrido y $\pm 0,2\%$ de error a escala completa. Para el desplazamiento del punto de carga fueron empleados dos transductores con $\pm 2,0 \text{ mm}$ de recorrido y $\pm 0,2\%$ de error a escala completa. La energía de fractura, la apertura de fisura crítica y la forma de la curva de ablandamiento bilineal fueron determinadas por el método propuesto por G.Guinea *et al.*, 1994.

Las fotos de la Figura 3.20 muestran el equipamiento empleado.

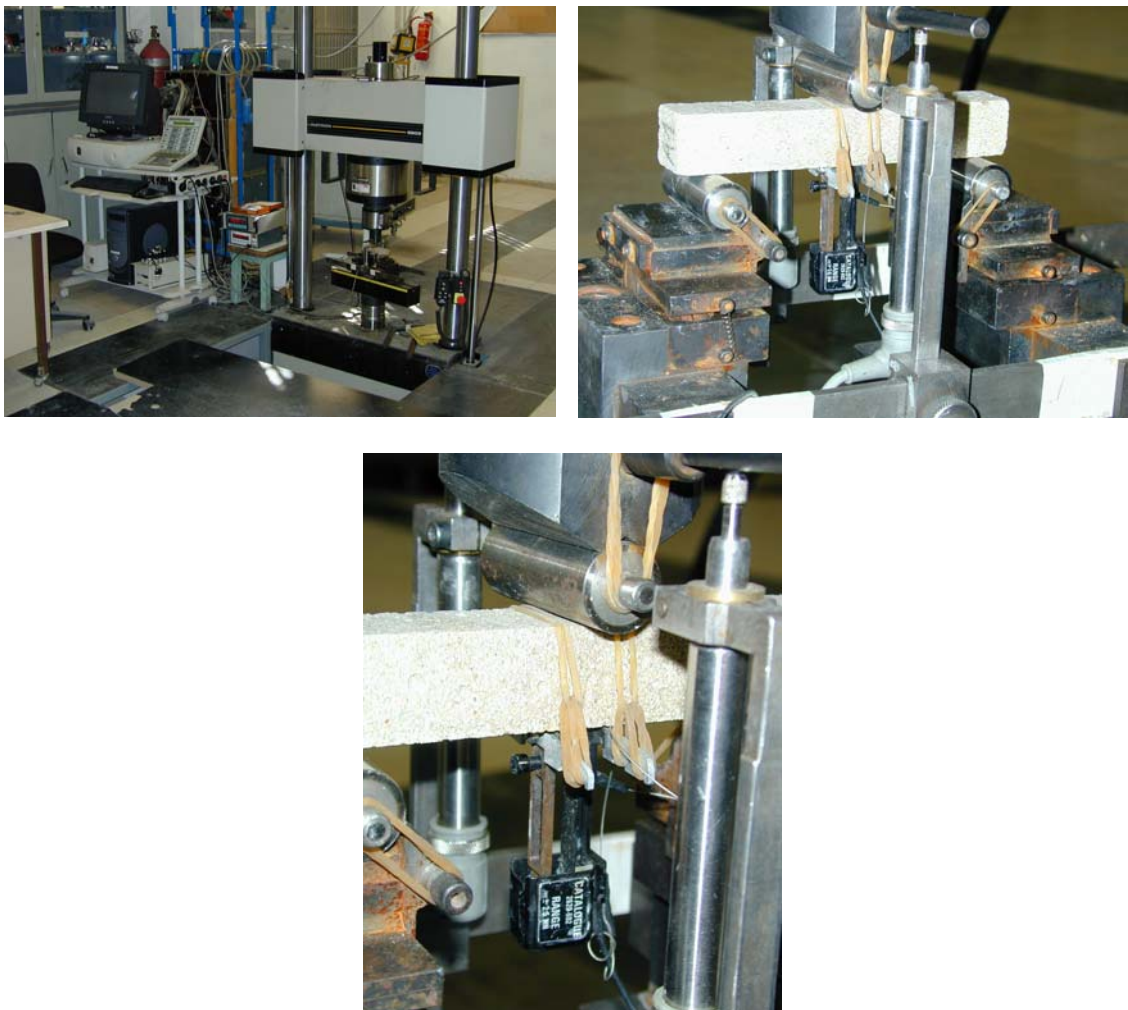


Figura 3.20: Equipamiento empleado en el ensayo de flexión estable de probetas entalladas.

Las superficies de fractura de las probetas ensayadas fueron fotografiadas con una cámara digital Nikon Coolpix 3200 y observadas con más detalle en un microscopio óptico Olympus BX60.

CAPITULO 4

CAPÍTULO 4

PRECURSORES DE LIGA MAGNESIA-ÁCIDO FOSFÓRICO

El cemento de magnesia-fosfato (MPC) más estudiado y utilizado para aplicaciones a temperatura ambiente (construcción, odontología) está basado en fosfatos de amonio. El inconveniente del desprendimiento de amoníaco durante la preparación limita algunas de sus aplicaciones tecnológicas, en especial las de moderada y alta temperatura. Por ello, en este capítulo se desarrolla un MPC basado en ácido fosfórico por considerarlo la fuente de fosfato más conveniente, tanto en costo como en disponibilidad.

Entre los diversos ácidos fosfóricos, el ácido ortofosfórico (generalmente llamado ácido fosfórico), H_3PO_4 , es el más usado en la industria y es producido en grandes cantidades. Se comercializa en forma de solución acuosa con concentraciones entre 70-85%. El ácido fosfórico no es un ácido fuerte, se considera moderado. El anión $(PO_4)^{-3}$ es el radical del ácido ortofosfórico y genera los ortofosfatos.

El ácido fosfórico por sí mismo no presenta cualidades adhesivas pero reacciona con óxidos metálicos para formar sales que actúan como agente ligante (Plibrico, 1984). En particular, la reacción entre la magnesia y el ácido fosfórico es bastante violenta y, si las condiciones no son las apropiadas, el material no fragua o se obtiene un material poroso y desmenuzable. El tipo de magnesia y la relación magnesia/fosfato son aspectos muy importantes a tener en cuenta.

La cuidadosa selección de la clase de magnesia utilizada permite adecuar el tiempo de fraguado al requerido por el usuario. Si se emplea una forma reactiva de magnesia, por ejemplo, magnesia precipitada no calcinada, la composición fragua tan rápido que por lo general no permite concluir su colocación. En cambio la utilización de una magnesia de baja reactividad posibilita prolongar el fraguado a horas y aún días. La reactividad de la magnesia depende de su área superficial por lo que generalmente se prefieren magnesias de menos de $2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, siendo frecuente en esta clase de cementos el uso de magnesia calcinada a muerte con una superficie inferior a $0,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. El tamaño de partícula medio de la magnesia generalmente es menor a $100 \mu\text{m}$.

Investigadores como T.Finch y J.H.Sharp (1989) emplearon una muy baja relación MgO/H_3PO_4 , la cual produjo una reacción bastante violenta y un producto sólido duro, del tipo $Mg(H_2PO_4)_2$, soluble en agua y por consiguiente de muy limitada aplicación comercial. Este hecho condujo a la conclusión que el uso de ácido fosfórico no era adecuado para los cementos MPC.

A partir de los trabajos publicados por W.D.Kingery en 1950 y 1952, los fosfatos comenzaron a ser utilizados en refractarios como aditivos. Actualmente, la mayoría de los refractarios monolíticos con liga química usan fosfatos como agente ligante. En sus experiencias Kingery también encontró que la magnesia y el hidróxido de magnesio reaccionaban muy rápidamente con el ácido fosfórico, que la resistencia de la liga era débil y se formaban compuestos de bajo punto de fusión que afectaban la resistencia en caliente de los refractarios. De este modo, la utilización de ácido fosfórico con la magnesia también fue descartada por este autor.

Las experiencias realizadas en este trabajo de tesis demuestran que si se controla la reactividad de la magnesia, y por consiguiente la velocidad de reacción, es posible

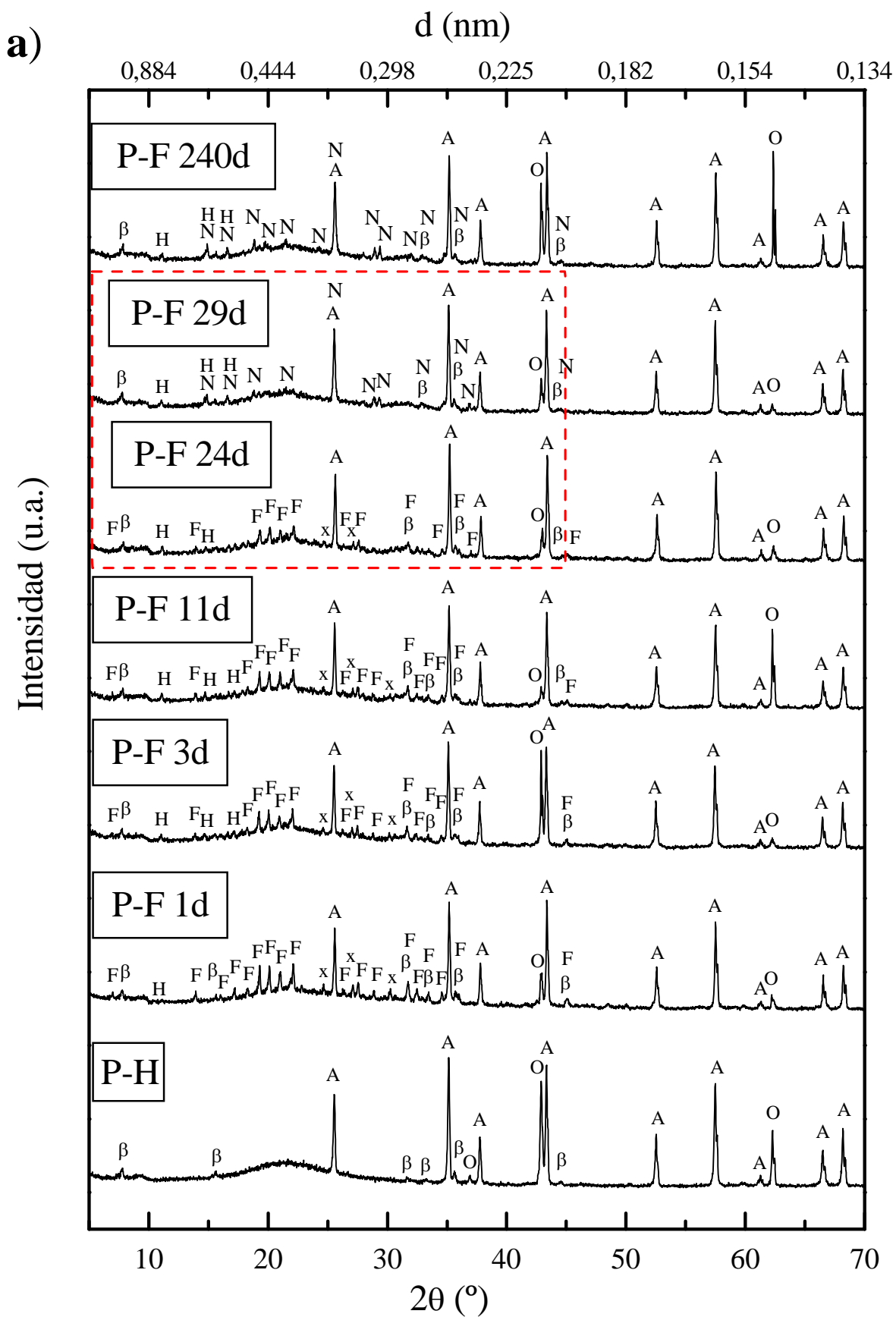
obtener refractarios de buenas propiedades termomecánicas para temperaturas de servicio moderadas. La determinación de las proporciones adecuadas de los reactivos y las óptimas condiciones experimentales para obtener un producto cementíceo de liga magnesia-ácido fosfórico duro, insoluble y de fraguado rápido pero controlable, constituye uno de los principales aportes de esta tesis. La pureza de la magnesia empleada también es un factor a tener en cuenta ya que afecta la resistencia en caliente del producto refractario. La magnesia empleada debe ser por lo menos 90% pura, siendo importante reducir al mínimo la concentración de impurezas fundentes como ser SiO_2 , Fe_2O_3 , Na_2O y CaO .

Los precursores estudiados en las distintas secciones de este capítulo fueron preparados con una relación molar $\text{MgO}/\text{H}_3\text{PO}_4=2,25$ ($\text{MgO}/\text{P}_2\text{O}_5=4,5$) y una relación en peso agua/precursor=0,49, salvo en las secciones 4.9 y 4.8 donde se estudia precisamente la influencia de la variación de estas relaciones. El rol de los retardadores en el control de la velocidad de las reacciones fue estudiado en la sección 4.5. Estos materiales fueron caracterizados según su microestructura, características de fraguado, comportamiento térmico y propiedades mecánicas. El análisis de los procesos químicos de estos cementos es generalmente complicado ya que varios hidratos suelen estar presentes simultáneamente, junto con las materias primas sin reaccionar. Las técnicas de DRX y ATD-TG fueron herramientas de gran utilidad para comprender la química de estos complejos sistemas hidratados y sus transformaciones con el tiempo y la temperatura. Un esquema de las posibles reacciones químicas también fue propuesto.

4.1 Evolución de las fases con el tiempo a temperatura ambiente

La estabilidad de los productos formados es fundamental para lograr cementos durables a lo largo del tiempo. En esta sección se analiza la evolución de las fases cristalinas con el tiempo, a través de difracción de rayos X, de los precursores con liga magnesia-ácido fosfórico, P-F, para un rango de temperatura ambiente entre 10 y 30 °C, el cual abarca la mayoría de las condiciones climáticas de la zona donde se realizó este estudio (La Plata, provincia de Buenos Aires). La secuencia de reacciones que se produce a partir del instante que se ponen en contacto los sólidos (alúmina, magnesia y microsílíce en las proporciones estequiométricas de la cordierita) con la solución acuosa al 25% de H_3PO_4 es muy compleja y depende de las condiciones experimentales. La temperatura ambiente a la cual se prepara y fragua el precursor es una de las variables más influyentes. Su incidencia es tal que los productos de reacción varían según la época del año en que se preparan, en forma similar a lo que ocurre con los cementos aluminosos (Plibrico, 1984). Más aún, para una temperatura determinada no siempre se forman los mismos hidratos. Teniendo en cuenta que los precursores desarrollados son de uso tecnológico y deben ser preparados en el lugar de su aplicación y en cualquier época del año, se estudiaron las características del sistema a temperatura ambiente en invierno (entre 10 y 16 °C), en primavera/otoño (entre 17 y 23 °C) y en verano (entre 24 y 30 °C).

En la Figura 4.1a se presentan algunos de los difractogramas obtenidos para el precursor P-F entre 1 y 240 días de preparado a temperatura ambiente relativamente baja (invierno). A modo de referencia, para facilitar la comparación, también se incluyó en la figura el diagrama de rayos X del precursor mezclado con agua (sin ácido fosfórico), P-H.



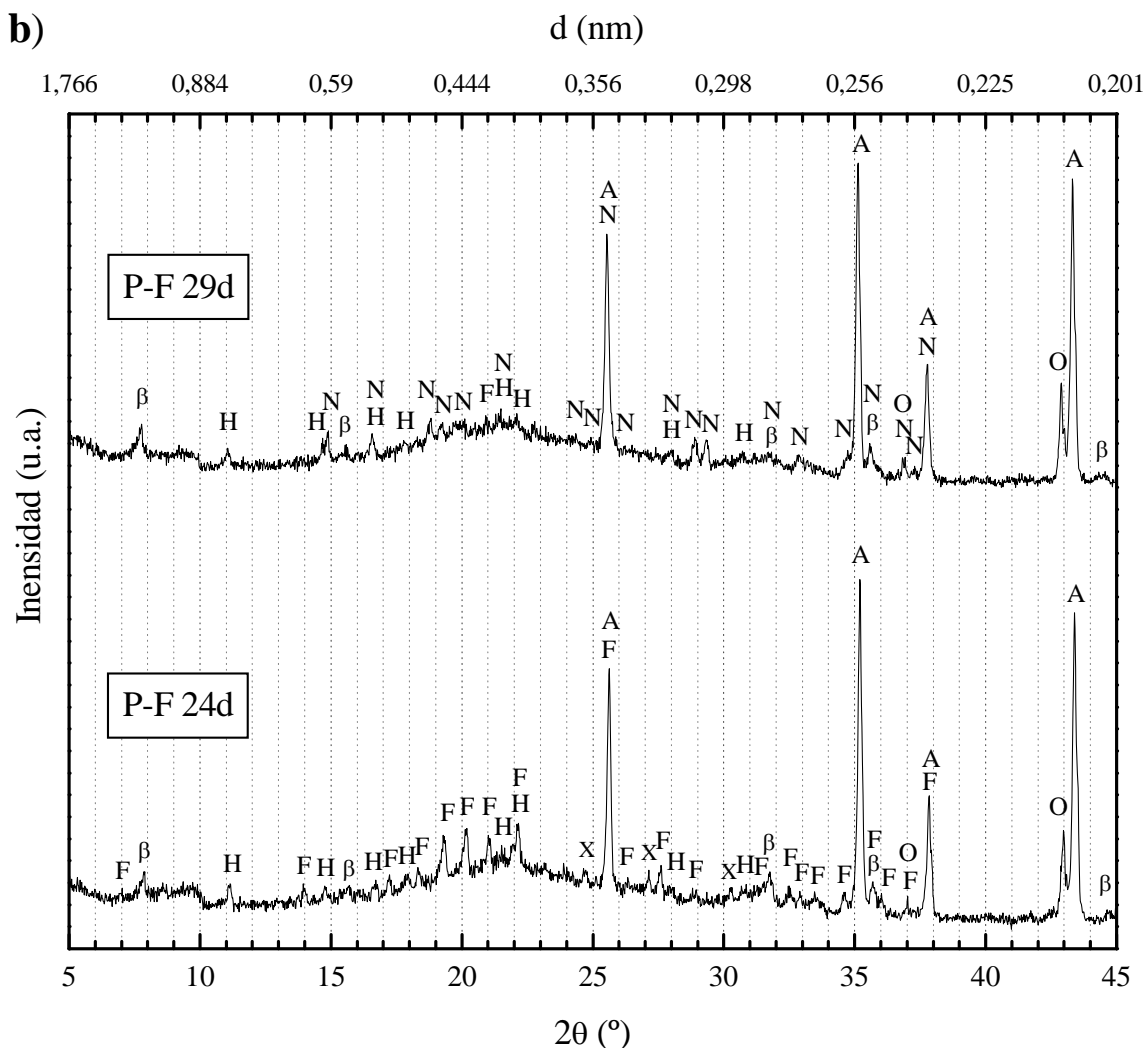


Figura 4.1: a) Evolución con el tiempo de las fases cristalinas de los precursores P-F a temperatura ambiente en época invernal (10-16 °C). b) Ampliación de la zona marcada en a) en el rango $5^\circ < 2\theta < 45^\circ$. (A=alúmina, β = β -alúmina, O=magnesia, F=fosforroslerita, N=newberyita, H= $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, X=desconocido)

Como puede observarse, los difractogramas muestran la coexistencia de los productos de reacción (hidratos) con los sólidos sin reaccionar. Debido a la alta relación magnesia/ácido fosfórico y al tipo de alúmina utilizada (α - Al_2O_3 calcinada) se cree que prácticamente todo el ácido fosfórico reaccionó con la magnesia produciendo compuestos cristalinos y amorfos. La pequeña diferencia de intensidad entre las reflexiones de la alúmina de los precursores P-F y el precursor con agua P-H sugirió que la proporción de ácido fosfórico que reaccionó con la alúmina a temperatura ambiente fue muy pequeña. Fosfatos de aluminio cristalinos no fueron detectados indicando que, en caso de existir, éstos se encontraban en forma amorfa. Gonzalez y Halloran, 1980_a observaron que, en ausencia de MgO , las γ -alúminas reaccionaban muy rápidamente

con el ácido fosfórico a temperatura ambiente y producían AlPO_4 cristalino; en cambio las $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ reaccionaban muy lentamente y generaban productos amorfos.

La fase β -alúmina ($\beta\text{-NaAl}_{11}\text{O}_{17}$) que es una impureza que acompaña a la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ no varió significativamente sus reflexiones para los precursores P-H y P-F a lo largo del tiempo.

La presencia de sílice amorfa se manifestó a través de un fondo más elevado en el intervalo entre 15 y 30 $^\circ 2\theta$ (difractograma P-H). Para el caso de los precursores P-F, es probable que la fase amorfa esté compuesta, además de microsílíce, por fosfatos hidratados de magnesio y, en pequeña proporción, de aluminio. En ninguno de los precursores preparados en este estudio hubo evidencia de que la microsílíce participara en las reacciones químicas desarrolladas a temperatura ambiente por lo que podría considerarse como un relleno inerte.

La alta relación magnesia/ácido fosfórico empleada en la preparación de estos precursores condujo a que gran parte de la magnesia (aproximadamente el 60%) permanezca como magnesia residual, mientras que la magnesia que reaccionó con el ácido fosfórico formó fosfatos de magnesio hidratados, tanto cristalinos como amorfos. Estos últimos fueron de difícil observación en el precursor estudiado a causa de la gran proporción de sílice amorfa presente. En sistemas más simples formados solamente por magnesia y ácido fosfórico, como el investigado por T.Finch y J.H.Sharp (1989), la presencia de fosfatos amorfos de magnesio fue claramente evidenciada por una notable elevación del fondo entre 15 y 35 $^\circ 2\theta$, con un máximo alrededor de los 26 $^\circ 2\theta$. Es decir, la totalidad del magnesio del sistema se encuentra distribuido entre la magnesia sin reaccionar, los fosfatos de magnesio cristalinos y la fase amorfa. La muy elevada cristalinidad (véase Figura 3.2) y el tamaño de partícula relativamente grueso del MgO utilizado en este estudio ocasionó que frecuentemente aparezcan anomalías en las intensidades relativas de sus reflexiones. Según fuera la incidencia de los rayos X sobre los cristales de MgO podía aparecer muy aumentada la intensidad de la reflexión de alguno de los planos (hkl). Este hecho puede observarse en la Figura 4.1a para el caso de las reflexiones (200) a 42,9 $^\circ 2\theta$ en las muestras P-F 3d y P-F 240d, y para las reflexiones (220) a 62,3 $^\circ 2\theta$ en las muestras P-F 11d y P-F 240d. Esto impidió efectuar una estimación semicuantitativa de la variación de la magnesia.

Además de las fases ya mencionadas, en el precursor P-F a un día de su preparación (P-F 1d en la Figura 4.1a) se observó el fosfato ácido de magnesio heptahidratado, $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, denominado fosforoslerita. También se detectó el fosfato de magnesio hidratado, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, en muy pequeña proporción. Varios hidratos pueden ser formados al mismo tiempo durante la hidratación pero generalmente uno de ellos es predominante. También se observó una fase con reflexiones en 24,6; 27,1 y 30,2 $^\circ 2\theta$ que no pudo ser identificada con las bases ICDD, siendo probablemente otro fosfato de magnesio hidratado.

A los tres días de preparado el precursor (P-F 3d), aumentó la cantidad de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ presente. Probablemente, esta fase se haya originado a expensas de la fosforoslerita, tal como lo sugiere la disminución de la intensidad de sus picos.

A los cuatro días de preparado el precursor (difractograma no mostrado en la Figura 4.1a), a los once días (P-F 11d), a los dieciocho días (no mostrado) y a los veinticuatro días (P-F 24d), las fases cristalinas fueron las mismas que a los tres días. El $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y el compuesto desconocido disminuyeron la intensidad de sus reflexiones con el transcurso de los días, mientras el $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ las aumentó.

A los veintinueve días (P-F 29d), la fosforroslerita y el compuesto desconocido prácticamente ya no eran detectables y se observó la presencia de fosfato ácido de magnesio trihidratado, $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, llamado newberyita. Esta fase probablemente se haya formado por la pérdida de agua de hidratación de la fosforroslerita y del compuesto no identificado. La Figura 4.1b es la ampliación del sector marcado en la Figura 4.1a y muestra con mayor claridad las reflexiones de los fosfatos hidratados en la zona de interés ($5-45^\circ 2\theta$). En la Tabla 4.1 se listan las principales reflexiones (de intensidad ≥ 10) de los compuestos presentes en dicho rango: $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ y MgO (tarjetas ICDD: 46-1267, 35-0780, 31-0805, 10-0173, 21-1096 y 45-0946, respectivamente).

Tabla 4.1: Tarjetas de DRX en el rango $5-45^\circ 2\theta$ de las principales fases identificadas.

$\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (fosforroslerita)				$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (newberyita)				$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$		Al_2O_3 (α -alúmina)	
$^\circ 2\theta$	Int	$^\circ 2\theta$	Int	$^\circ 2\theta$	Int	$^\circ 2\theta$	Int	$^\circ 2\theta$	Int	$^\circ 2\theta$	Int
7,00	93	27,62	19	14,89	52	32,04	22	11,00	100	25,58	75
13,95	84	28,06	13	16,57	22	32,89	32	14,64	25	35,13	90
14,91	17	29,09	44	18,81	47	33,10	13	15,49	11	37,78	40
16,03	27	29,48	41	19,24	16	34,72	34	16,64	60	43,36	100
16,60	17	31,73	57	19,72	41	35,55	11	17,84	20	$\beta\text{-NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ (β -alúmina)	
17,22	20	32,44	26	21,41	33	36,94	22	18,26	20		
18,33	13	32,93	26	24,35	12	37,30	12	19,25	13	$^\circ 2\theta$	Int
18,84	31	33,44	16	24,89	11	37,61	13	21,48	20	7,82	100
19,34	43	34,63	57	25,72	66	37,92	22	22,20	20	15,64	45
19,77	13	35,34	20	25,90	33	40,85	10	27,92	25	33,28	40
20,14	25	35,77	22	27,98	10	41,01	17	30,61	20	35,76	20
21,05	100	36,07	21	28,91	54	41,46	10	31,12	25	40,08	10
21,46	13	37,80	18	29,35	100	43,67	12	31,40	25	42,28	16
22,11	52	37,96	11	31,77	24	44,29	13	32,71	16	44,42	16
25,82	43	42,86	10					33,67	25	MgO (magnesia)	
26,37	14										
										42,92	100

A cuarenta y cinco días (no mostrado en la Figura 4.1a) y a doscientos cuarenta días (P-F 240d) de preparado el precursor, las fases fueron las mismas que a los veintinueve días, permaneciendo estables la newberyita y el $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$.

En la Figura 4.2 se muestran los espectros de DRX para el precursor P-F a 1, 3, 15, 19 y 240 días de preparado a temperatura ambiente entre 17 y 23°C (primavera y otoño). También se incluyó en la figura el difractograma del precursor mezclado con agua, P-H, como referencia.

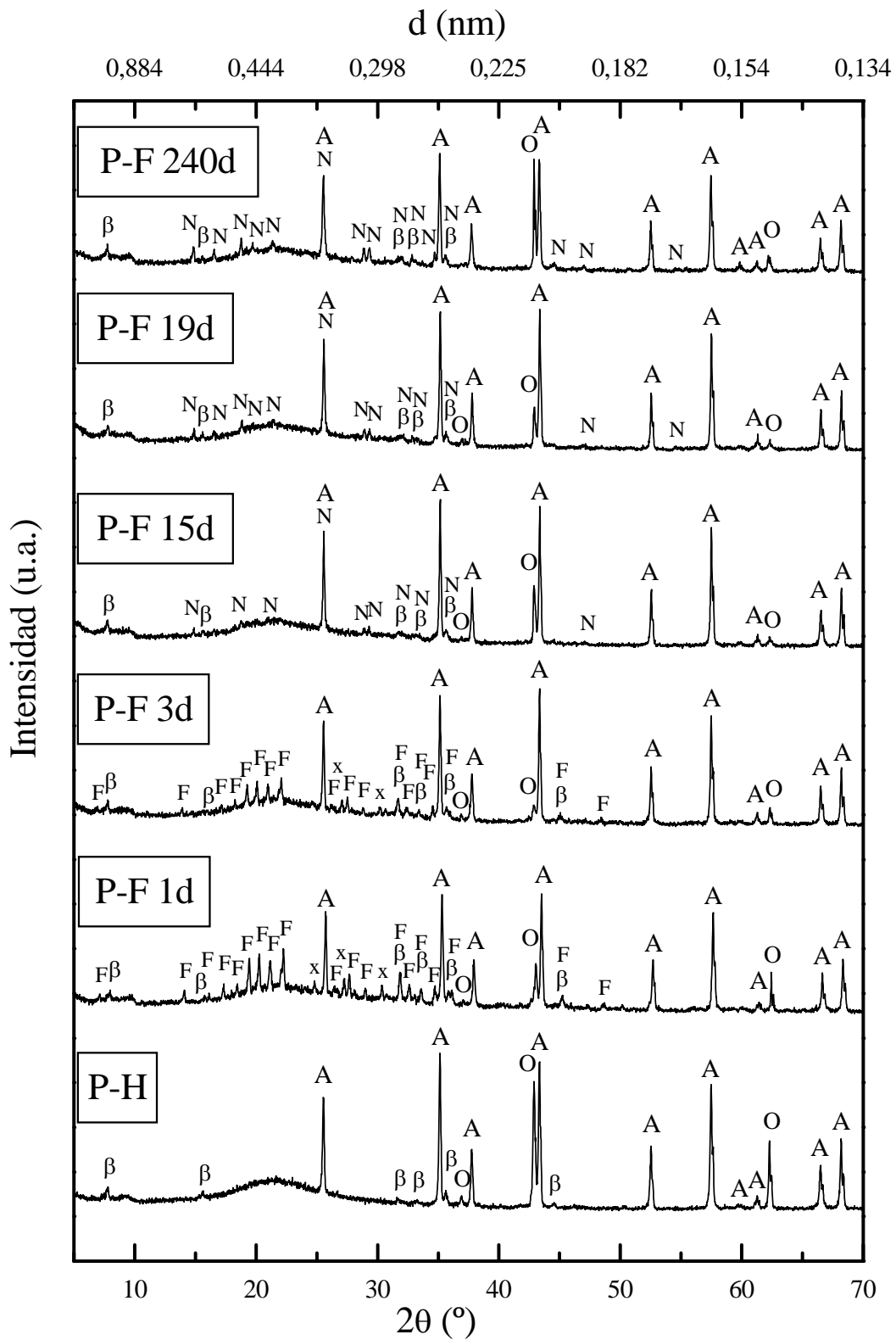


Figura 4.2: Evolución con el tiempo de las fases cristalinas de los precursores P-F preparados a temperatura ambiente en primavera/otoño (17-23 °C).

(A=alúmina, β = β -alúmina, O=magnesia, F=fosforroslerita, N=newberyita, X=desconocido)

Las fases fosfáticas cristalinas encontradas a un día de la preparación en otoño/primavera (P-F 1d) fueron la fosforoslerita y el compuesto desconocido. Las reflexiones de estas sustancias fueron disminuyendo con los días, tal lo observado en los espectros a 3, 7 y 12 días (estos dos últimos no mostrados en la figura). A los quince días de la preparación (P-F 15d) desaparecieron los picos de la fosforoslerita y del compuesto no identificado y comenzó la cristalización de la newberyita, la cual aumentó con el transcurso de los días (P-F 19d y P-F 240d). A diferencia de los precursores preparados en época invernal, el fosfato de magnesio hidratado $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, con su pico característico en $11,00^\circ 2\theta$, no fue observado en ninguno de los precursores fosfáticos preparados en primavera u otoño.

En la Figura 4.3 se presentan los diagramas de DRX para el precursor P-F preparado a temperatura ambiente relativamente alta, entre 24 y 30°C (verano). El difractograma del precursor mezclado con agua P-H, también fue incluido en la figura a fines comparativos.

Las fases cristalinas del precursor preparado en verano a 1 día (DRX no mostrado en la figura) y a 2 días (difractograma P-F 2d) fueron las mismas que aquellas encontradas para los primeros días en primavera/otoño (Figura 4.2). El difractograma del tercer día (P-F 3d) mostró que ya se había completado la transformación de la fosforoslerita y del compuesto desconocido en newberyita. La mayor temperatura ambiente de la época estival favoreció considerablemente la cristalización de la newberyita (P-F 20d), la cual luego disminuyó con el transcurso de los días (P-F 240d). La formación de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ tampoco fue observada en los precursores preparados en verano (N.E.Hipedinger *et al.*, 2006a).

En todos los difractogramas de los precursores P-F preparados a distintas temperaturas ambiente (Figuras 4.1, 4.2 y 4.3) se evidenció, también, un exceso de magnesita con respecto a la cantidad estequiométrica necesaria para reaccionar con el ácido fosfórico. Este hecho parece ser una de las claves del fraguado de estos materiales cementíceos, donde los granos de magnesita sin hidratar actuarían como núcleos que se van cubriendo con la fase ligante.

Sobre la base de los difractogramas de las Figuras 4.1, 4.2 y 4.3 se realizó una comparación semicuantitativa para estimar la proporción relativa de los compuestos fosfáticos presentes en cada muestra en las distintas estaciones del año. Se utilizó la alúmina como patrón interno ya que se consideró que su proporción no variaba a temperatura ambiente (entre 10 y 30°C) para los distintos tiempos analizados (entre 1 y 240 días). Las relaciones entre el área integrada debajo del pico principal de cada especie ($21,05^\circ 2\theta$ para la fosforoslerita, $29,35^\circ 2\theta$ para la newberyita, $11,00^\circ 2\theta$ para el $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ y $24,6^\circ 2\theta$ para el compuesto desconocido) y el área debajo del pico de $57,52^\circ 2\theta$ de la alúmina fueron determinadas para cada difractograma. La reflexión principal (113) de la alúmina a $43,36^\circ$ no fue usada como referencia debido a su proximidad con el pico principal (200) a $42,92^\circ$ de la magnesita. En la Figura 4.4 se representa la relación de las intensidades, I/I_A , en función del tiempo para el precursor P-F preparado en distintas épocas del año. En el gráfico no se incluyó la fase β -alúmina por permanecer constante a temperatura ambiente y tampoco la fase magnesita por la fluctuación de sus reflexiones que impidió su comparación.

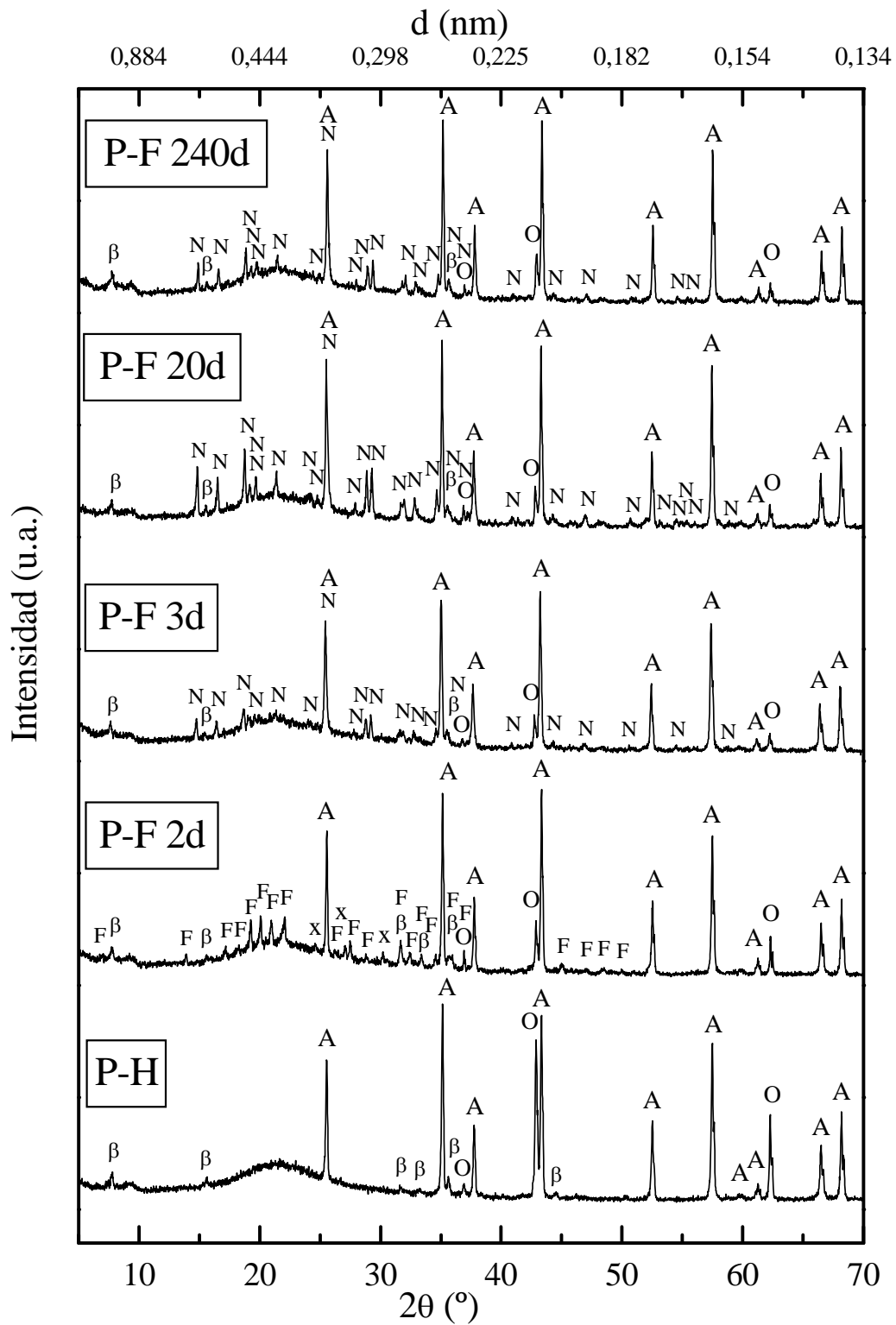


Figura 4.3: Evolución con el tiempo de las fases cristalinas de los precursores P-F preparados a temperatura ambiente en verano (24-30 °C).

(F=fosforroslerita, N=newberyita, A=alúmina, β = β -alúmina, O=magnesia, X=desconocido)

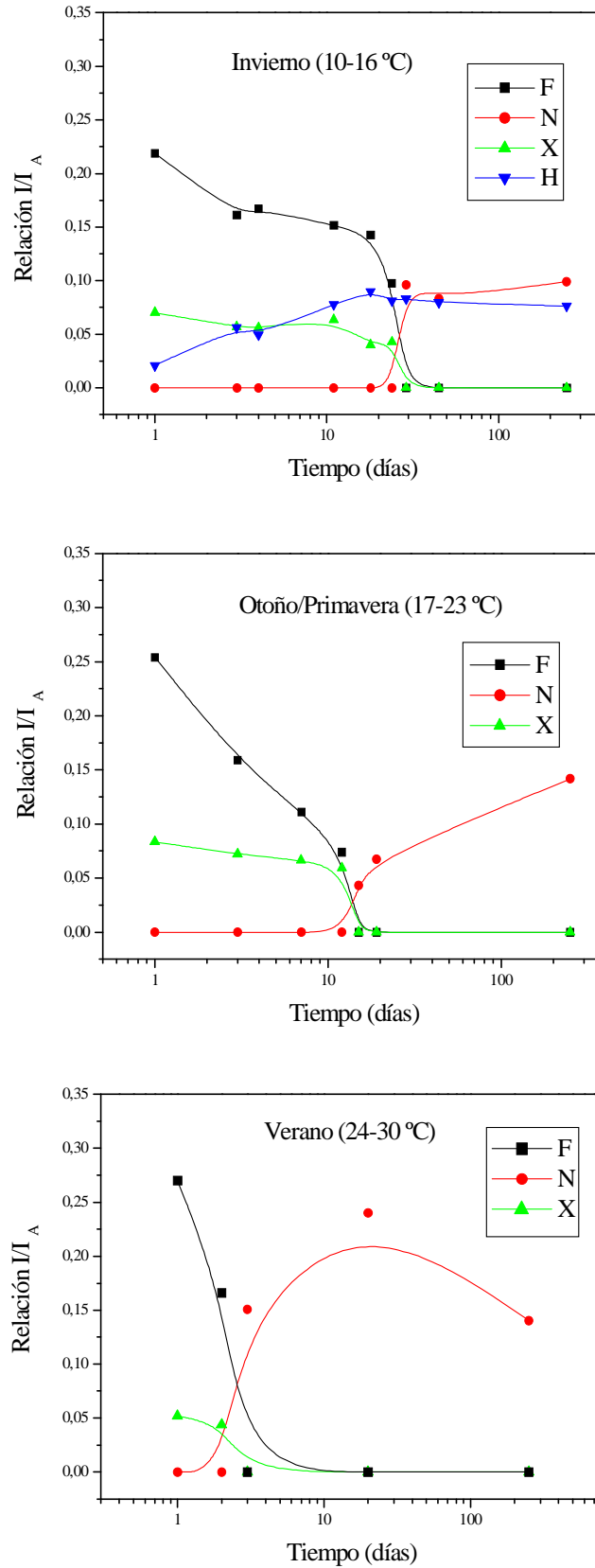


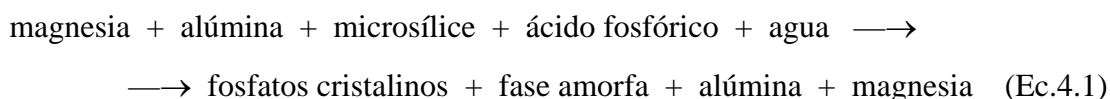
Figura 4.4: Relación de intensidades de los compuestos fosfáticos con respecto a la alúmina, en función del tiempo, para temperaturas ambiente entre 10 y 30 °C. (F=fosforroslerita, N=newberyita, H=Mg₃(PO₄)₂·22H₂O, X=desconocido)

Para el rango de temperatura ambiente estudiado (10-30 °C), las fases presentes en el precursor un día después de su preparación siempre fueron la fosforroslerita y el hidrato no identificado. Estos dos compuestos son metaestables y se consumieron para dar lugar a la formación de la newberyita. En la Figura 4.4 se observa que existe un tiempo a cada temperatura para el cual se produce un punto de inflexión respecto de la desaparición abrupta de la fosforroslerita, la desaparición del compuesto desconocido y la aparición de la fase newberyita. Estos tiempos fueron alrededor de los 29 días para los ensayos realizados en invierno, 15 días para otoño-primavera y 3 días para verano. Ya que estas transformaciones se producen por difusión de las especies en estado sólido-hidratado, es evidente la mayor velocidad de difusión por aumento de la temperatura ambiente, conduciendo a las fases estables en este sistema a partir de los compuestos cristalinos y amorfos inicialmente formados. A medida que la temperatura ambiente aumentó, los hidratos se convirtieron más rápidamente en compuestos con menos agua de hidratación. La newberyita permaneció como fase estable en todos estos precursores. El $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ sólo se detectó en los precursores preparados en la época invernal, formándose en los primeros días y permaneciendo luego invariable en el tiempo. La formación de este compuesto con gran cantidad de agua de hidratación químicamente ligada fue favorecida por las temperaturas bajas que disminuyeron la velocidad de las reacciones de fraguado. La más lenta evolución de calor disminuyó la pérdida por evaporación permitiendo al sistema disponer de una mayor cantidad de agua.

4.2 Reacciones químicas probables

Al reaccionar el precursor con la solución fosfática se forman productos hidratados que a medida que se van generando tienden a agruparse para formar partículas coloidales y disminuir, así, la energía libre interfacial. Estos geles amorfos, producidos principalmente por la reacción entre la magnesia y el ácido fosfórico, poseen propiedades cementantes que ligan las partículas sólidas. Con el transcurso de las horas dichos geles cristalizan parcialmente.

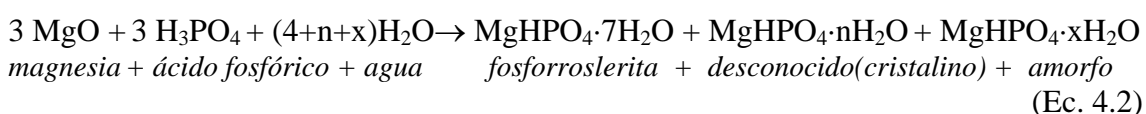
Si consideramos la totalidad de los componentes empleados en la mezcla, al ponerlos en contacto ocurren las siguientes transformaciones (ecuación 4.1):



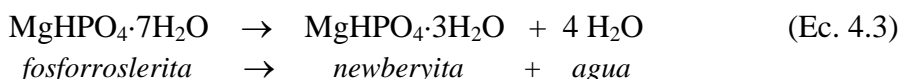
Se cree que la alúmina y la microsílíce no reaccionaron con el ácido fosfórico a temperatura ambiente, cumpliendo el rol de relleno. La alúmina permaneció cristalina y la microsílíce constituyó la mayor parte de la fase amorfa. La magnesia reaccionó con la solución acuosa de ácido fosfórico generando fosfatos cristalinos y amorfos. La cantidad de ácido fosfórico empleada no fue suficiente para hacer reaccionar toda la magnesia por lo que también quedó MgO en exceso. Si bien se indicó que las fases variaban según la temperatura ambiente de las distintas estaciones del año, debería tenerse en cuenta que muy probablemente los compuestos que se forman al inicio, cuando se ponen en contacto los reactivos, lo hacen a una temperatura más alta que la del ambiente, debido al desprendimiento de calor producido por la reacción ácido-base entre la magnesia y la solución de ácido fosfórico.

A partir del análisis de las fases cristalinas observadas por DRX pudo formularse una secuencia probable de reacciones químicas para este precursor P-F a temperatura ambiente. Para simplificar el análisis, en las reacciones no se incluyó la alúmina, la microsilíce y el exceso de magnesia por considerarlos inertes a temperatura ambiente.

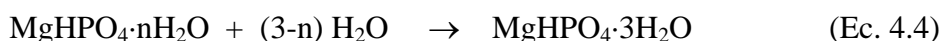
Cuando la temperatura ambiente era relativamente alta, esto es mayor a 17 °C (primavera-verano-otoño), los productos fosfáticos obtenidos de las reacciones a un día del fraguado eran fosforroslerita, un compuesto cristalino desconocido y una fase amorfa. Esta fase amorfa podría ser un hidrato o un gel con agua adsorbida en poros microscópicos. Es probable que tanto el compuesto cristalino desconocido como el amorfo sean fosfatos ácidos de magnesio hidratados. Si asumimos como real esta suposición, podría escribirse la siguiente ecuación:



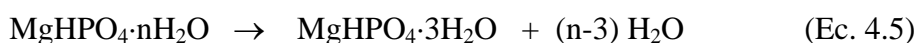
Con el transcurso de los días ocurre la transformación de la fosforroslerita en newberyita, dependiendo fundamentalmente de la temperatura del ambiente:



El compuesto desconocido muy probablemente también se convierta en newberyita. Si $n < 3$, el proceso ocurre por incorporación de agua de hidratación:

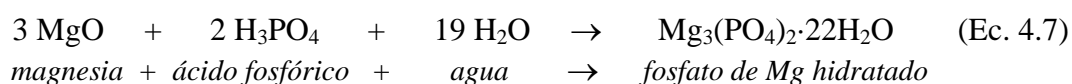
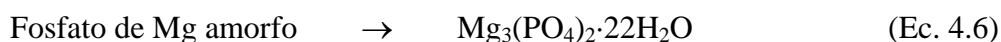


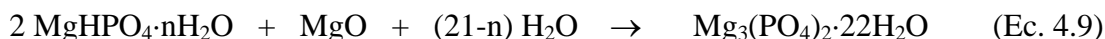
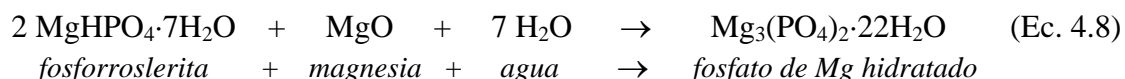
Si $n > 3$, el proceso ocurre por pérdida de agua de hidratación químicamente ligada:



Se estima que esta última alternativa es la más probable por observarse que este compuesto desconocido acompaña el proceso de deshidratación de la fosforroslerita.

Cuando la temperatura ambiente era relativamente baja, esto es menor a 17 °C (invierno), además de la fosforroslerita y el compuesto desconocido como productos de las reacciones, se identificó al fosfato de magnesio hidratado, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, el cual comenzó a producirse lentamente después del fraguado. Este compuesto pudo haberse formado por cristalización de la fase amorfa (ecuación 4.6), por reacción directa entre el ácido fosfórico y la magnesia (ecuación 4.7) o por la reacción de la fosforroslerita y/o el hidrato desconocido con más agua y magnesia (ecuaciones 4.8 y 4.9, respectivamente):



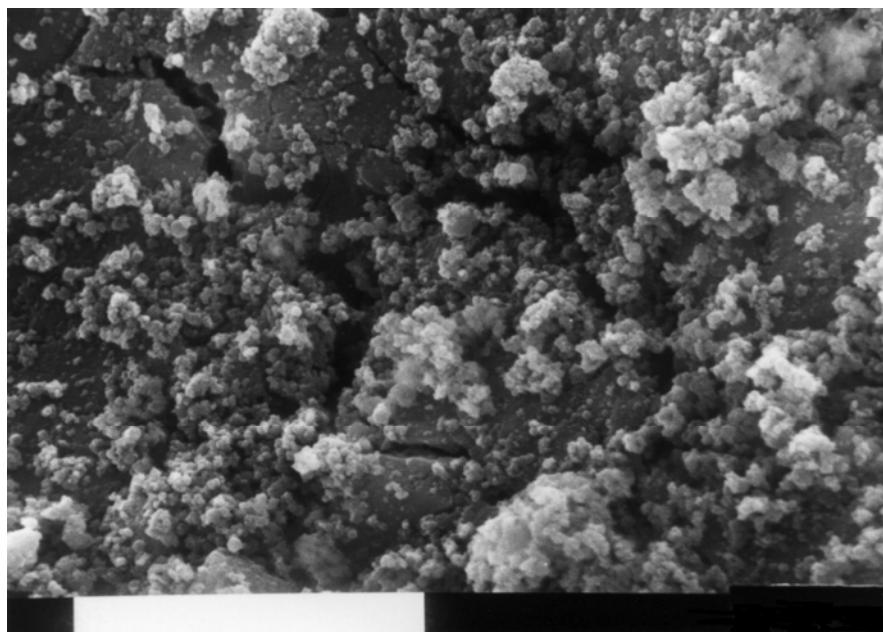


Estas dos últimas reacciones parecerían ser las más probables ya que los espectros de DRX (Figuras 4.1 y 4.4) mostraron que las intensidades de las reflexiones del $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ aumentaban cuando las de la fosforroslerita y el compuesto desconocido disminuían. La menor velocidad de las reacciones en época invernal favoreció la formación de este fosfato de magnesio altamente hidratado, el cual permaneció estable en el tiempo junto con la newberyita.

4.3 Morfología

La morfología de estos precursores fosfáticos a 240 días de su preparación fue analizada por microscopía electrónica de barrido (SEM) y se muestra en la Figura 4.5. La microfotografía a) corresponde al precursor preparado en verano. Se observó una estructura monolítica, como un continuo, ligada por los compuestos fosfáticos hidratados. Las grietas son producidas por la contracción del material durante el secado. La microfotografía b) corresponde al precursor preparado en invierno, observándose una microestructura similar a la anterior pero con algunas diferencias, posiblemente debido a la presencia del $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$.

a)



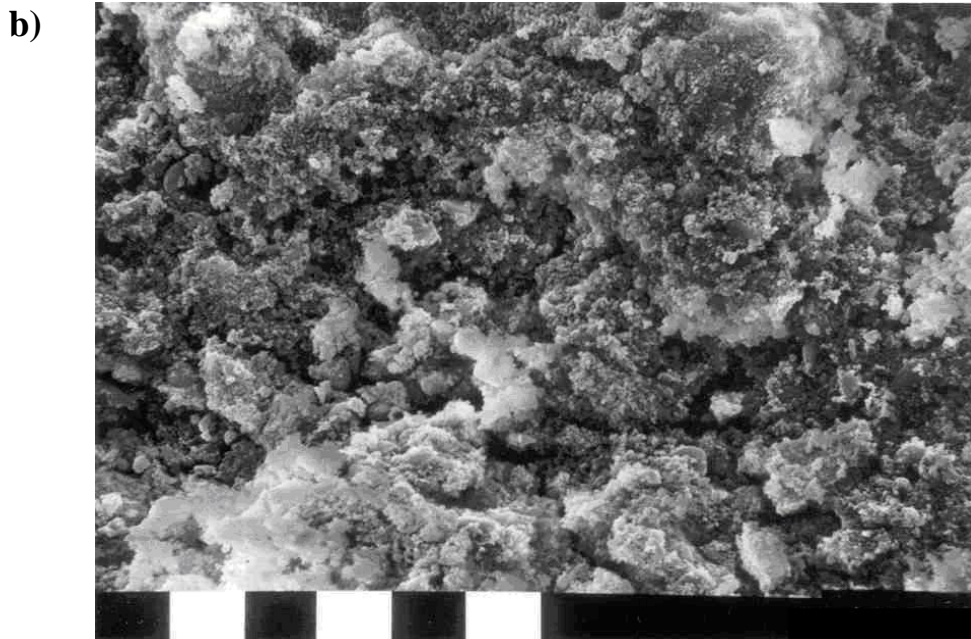


Figura 4.5: Microfotografías SEM del precursor fosfático P-F a 240 días de la preparación a temperatura ambiente: a) en verano y b) en invierno (Barra: 10 μm)

A fines comparativos, en la Figura 4.6 se presenta la microfotografía SEM del precursor mezclado solamente con agua a temperatura ambiente, P-H. En este caso, la microestructura está formada por partículas no consolidadas, es decir, que no forman una matriz cementicia. También pudo observarse una distribución homogénea de la porosidad entre las partículas. En el centro de la microfotografía se distingue una partícula de alúmina prismática de alrededor de 5 μm .

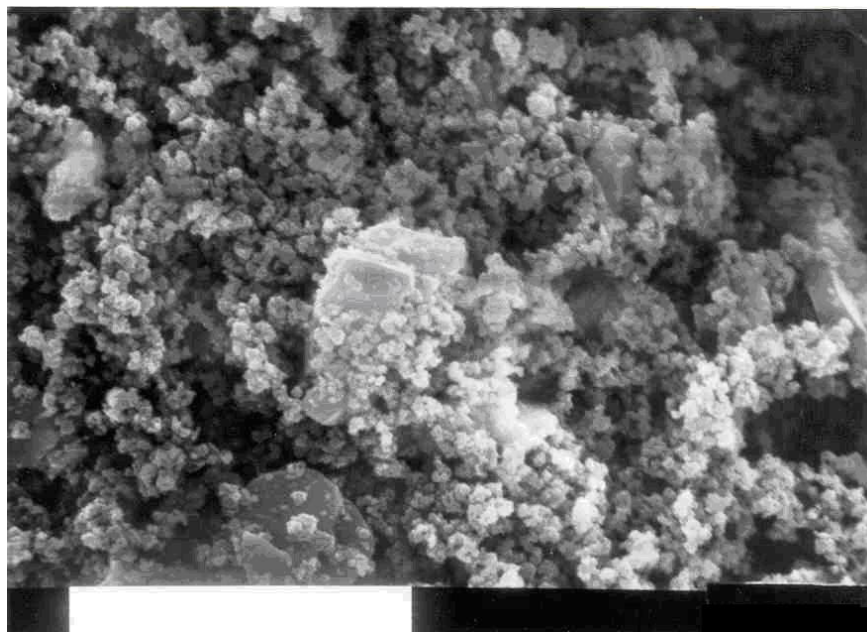


Figura 4.6: Microfotografía SEM del precursor con agua P-H (Barra: 10 μm)

Cristales de newberyita no fueron detectados probablemente porque en este material predominan las fases amorfas y una gran cantidad de alúmina, magnesia y microsílíce sin reaccionar.

Investigadores como Z.Ding y Z.Li (2005) creen que la cementación de los MPC no se produce por trabazón de cristales, ya que no sería posible formar una red cristalina en tan poco tiempo. Es el gel amorfo que forma un continuo y produce las propiedades cementicias debido a su enorme energía superficial específica.

4.4 Tiempo de fraguado

El fraguado rápido, característico de los cementos MPC, es provocado por la reacción ácido-base entre la magnesia y los fosfatos en solución. Al mezclar los reactivos se producen diversos procesos químicos, por lo general simultáneos y superpuestos, que provocan un aumento en la viscosidad de la pasta a medida que pasa el tiempo hasta endurecer, formándose así una liga entre las partículas no disueltas. El proceso referido al cambio del estado fluido al estado rígido se denomina fraguado. El término endurecimiento se refiere al aumento de resistencia una vez fraguada la pasta. El tiempo de fraguado está influenciado por la composición química y finura de los materiales involucrados, por la cantidad y el pH de la solución fosfática empleada y por las condiciones ambientales. En general, la menor finura de los reactivos, el mayor contenido de agua y las bajas temperaturas prolongan el tiempo de fraguado.

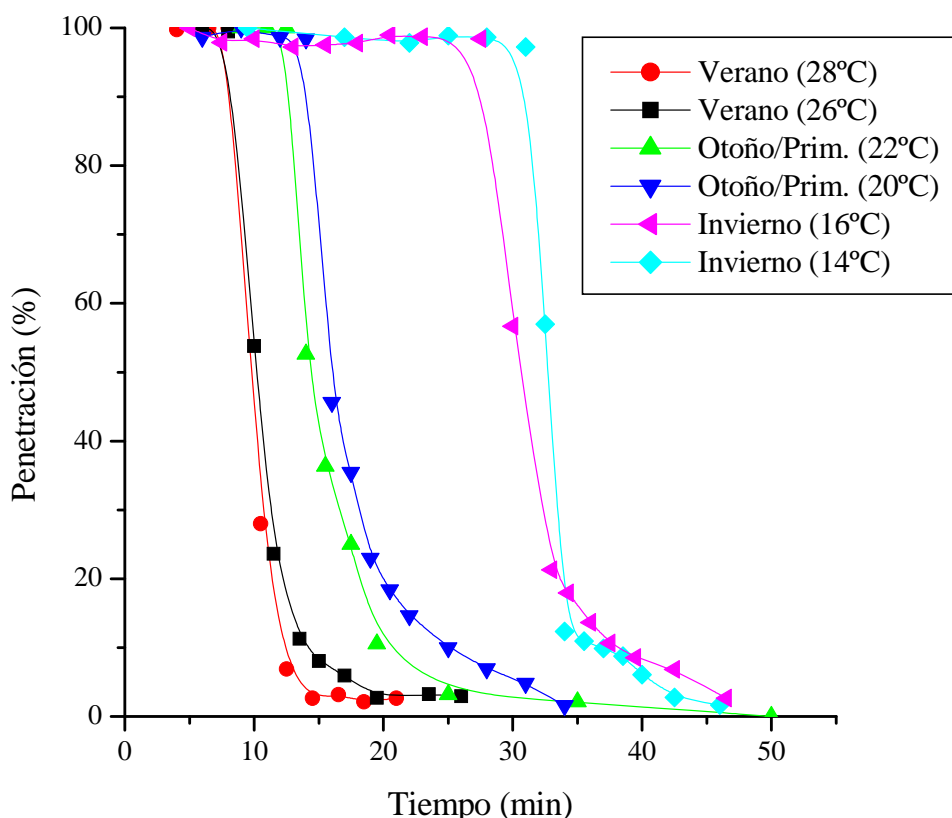


Figura 4.7: Curvas de penetración versus tiempo (ensayo de Vicat) para el precursor fosfático P-F a temperatura ambiente en distintas estaciones del año.

De acuerdo a lo dicho anteriormente, el tiempo de fraguado depende fuertemente de la temperatura ambiente a la cual se prepara el precursor y esto se demuestra en la Figura 4.7 donde se representan las curvas de penetración versus tiempo obtenidas del ensayo de Vicat, para el precursor de liga magnesia-ácido fosfórico preparado en distintas épocas del año. En este ensayo los materiales (magnesia, alúmina, microsílíce, ácido fosfórico y agua) se encontraban estabilizados a la temperatura ambiente en la que se realizó el ensayo.

Como era previsible, el gráfico muestra que a mayor temperatura ambiente mayor velocidad de reacción y por consiguiente menor tiempo de fraguado. Otro aspecto particular de estos precursores es la elevada velocidad con que se pierde la fluidez de la pasta una vez que ha comenzado la rigidización; sólo en unos pocos minutos se pierde el 80-90% de la penetración. Esta característica es la que determina la pequeña diferencia entre el tiempo de fraguado inicial y final, típica de esta clase de liga.

A partir de las curvas penetración-tiempo se determinó el tiempo de fraguado (inicial) como el tiempo transcurrido hasta que la aguja de Vicat penetró 62,5% dentro del material. En la Tabla 4.2 se presentan los valores de tiempo de fraguado obtenidos para el precursor fosfático P-F a distintas temperaturas ambiente.

Tabla 4.2: Tiempo de fraguado del precursor fosfático P-F a temperatura ambiente en distintas estaciones del año.

Época	Temperatura ambiente (°C)	Tiempo de fraguado (min)
Verano	28	9,3
	26	9,7
Otoño/Primavera	22	13,8
	20	15,3
Invierno	16	29,7
	14	32,3

Obsérvese también que una variación de 2 °C en la temperatura del ambiente no produjo la misma variación en el tiempo de fraguado para las distintas épocas del año (0,4 min en verano; 1,5 min en otoño/primavera y 2,6 min en invierno).

El tiempo de fraguado de este precursor a temperaturas inferiores a 17 °C (alrededor de 30 minutos) posiblemente sea adecuado para la mayoría de las aplicaciones de conformación de piezas o pequeñas reparaciones. Sin embargo, en climas cálidos, puede suceder que el proceso de fraguado comience cuando aún no se haya finalizado la colocación. Cuando la cantidad de material a preparar es importante, el calor liberado por la reacción puede ser muy elevado y puede ocurrir que el fraguado se inicie durante el proceso de mezclado. Por ello es que en general se recomienda preparar volúmenes pequeños de pasta y en las proximidades del lugar de aplicación para asegurar la finalización de las tareas de mezclado y colocación antes que comience el fraguado porque si no se estaría destruyendo parte de la resistencia del material.

En general, para este tipo de materiales de fraguado rápido, se considera que un tiempo de fraguado alrededor de los 10 min es adecuado para la mayoría de las aplicaciones. Cuando se hace necesario prolongar dicho tiempo, una de las alternativas es utilizar una magnesia menos reactiva ya que la cinética de las reacciones ácido-base depende fuertemente de la velocidad de disociación del MgO. La superficie total y el tamaño de los cristales son sumamente importantes y se relacionan directamente con la temperatura de calcinación. Una mayor temperatura de calcinación produce un efecto de consolidación de la magnesia a una forma más densa, de menor superficie específica y reactividad. La variación de la temperatura de sinterización y del tamaño de partícula de la magnesia podrían utilizarse para adecuar el tiempo de fraguado a climas muy fríos o muy cálidos. Estas posibilidades no fueron investigadas en esta tesis puesto que en todas las experiencias se utilizó la misma magnesia (tipo y granulometría) e idéntico procedimiento de calcinación.

También podría utilizarse agua fría o realizar la preparación dentro de un baño de hielo para retardar el fraguado.

Por tratarse de reacciones ácido-base, la velocidad también podría ser controlada por la acidez de la solución fosfática (pH).

Otra alternativa para controlar el tiempo de fraguado es la adición de retardadores, la cual se analiza en la siguiente sección.

El análisis del efecto producido por la cantidad de agua utilizada en el mezclado (relación agua/precursor) sobre el tiempo de fraguado se desarrolló en la sección 4.8.

La influencia de la variación de la relación magnesia/ácido fosfórico en el tiempo de fraguado se analizó en la sección 4.9.

4.5 Efecto de los retardadores

Teniendo en cuenta que los tiempos de fraguado de estos materiales basados en MPC son mucho más breves que los de un cemento Pórtland común, se hace necesario para determinadas aplicaciones, especialmente en climas cálidos, usar aditivos para reducir la velocidad de reacción entre la magnesia y el ácido fosfórico. La disminución de la velocidad a la que ocurren las reacciones implica una demora en el inicio del fraguado, una evolución más lenta del calor desprendido y una distribución más uniforme de los productos en los espacios intersticiales entre las partículas. Los aditivos comunes generalmente agregados a los cementos hidráulicos, como almidón, azúcares y jarabe de maíz para plastificar las mezclas y/o retardar el fraguado no son efectivos en los MPC (R.F.Stierli *et al.*, 1976).

Los retardadores que se utilizan en los cementos de magnesia-fosfato para aplicaciones en la industria de la construcción son bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), ácido bórico (H_3BO_3) y tripolifosfato sódico ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$). T.Sugama y L.E.Kukacka (1983)_b, A.K.Sarkar (1990) y luego Q.Yang y X.Wu (1999) plantearon la hipótesis que el mecanismo de retardación del bórax se producía por la formación de un film superficial de compuestos de borato de magnesio alrededor de los granos de magnesia. El film impedía el contacto entre los reactivos y era lentamente destruido por los iones Mg^{2+} (disociados de la magnesia), lo cual demoraba la reacción de fraguado para formar complejos de fosfato de magnesio amorfos. D.A.Hall *et al.* (2001) consideraron poco probable la formación de dicha capa protectora en las condiciones de acidez del sistema y sugirieron como mecanismo de retardación que las especies $\text{B}(\text{OH})_3$ y $\text{B}(\text{OH})_4^-$ del

ácido bórico eran adsorbidas sobre la superficie de los granos de magnesia reduciendo así su velocidad de disolución.

Entre los aditivos mencionados, se consideró que el ácido bórico era el retardador más conveniente para uso en refractarios. Si bien el ácido bórico es un fundente, usado en pequeñas cantidades, proporciona un aumento en el tiempo de fraguado sin afectar considerablemente la refractariedad.

El agregado de ácido bórico a los precursores de magnesia-ácido fosfórico (denominados P-F-b) se realizó en tres proporciones: 0,2%, 0,4% y 1% del peso de los sólidos. La bibliografía indica que el ácido bórico y el bórax tienen, además del efecto retardador, un efecto adicional como defloculante que permite una mejor compactación y resistencias más elevadas. Es decir, estos aditivos tienden a fluidificar la mezcla y, en consecuencia, el agua requerida para alcanzar una misma consistencia es menor. Debido a las pequeñas cantidades de retardador empleadas en este trabajo no se modificó la cantidad de líquido utilizada aunque se observó una ligera mejora en la trabajabilidad de la pasta.

En la Figura 4.8 se presentan las curvas de penetración en función del tiempo obtenidas del ensayo de aguja de Vicat para los precursores fosfáticos con distintas cantidades de ácido bórico (P-F-b). A fines comparativos también se presentó en la figura la curva sin retardador (ácido bórico 0%). Los ensayos fueron realizados a una temperatura ambiente de 26 °C ya que se consideró que la principal utilidad de los retardadores era prolongar el tiempo de fraguado en climas cálidos.

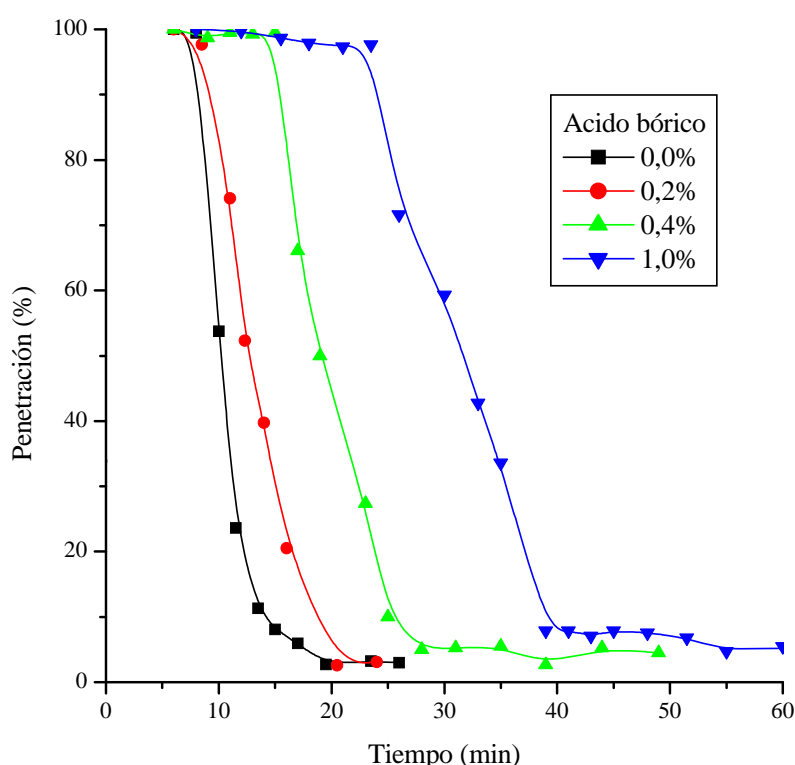


Figura 4.8: Curvas de penetración versus tiempo para el precursor fosfático con distintos porcentajes de ácido bórico adicionado, P-F-b. (Temperatura ambiente = 26 °C)

Como puede observarse, a medida que se incrementó la cantidad de retardador no sólo aumentó el tiempo de fraguado sino que también disminuyó la pendiente ampliando la brecha entre el tiempo de fraguado inicial y final (N.E.Hipedinger *et al.*, 2006_b).

La Tabla 4.3 muestra los valores de tiempo de fraguado inicial para el precursor sin retardador (P-F) y con distintos porcentajes de ácido bórico (P-F-b), obtenidos a partir de las curvas de penetración-tiempo de la figura anterior (a 62,5% de penetración).

Tabla 4.3: Tiempos de fraguado del precursor fosfático preparado con distintos porcentajes de ácido bórico a 26 °C.

Precursor	Ácido bórico (%)	Tiempo de fraguado (min)
P-F	0,0	9,7
P-F-b _{0,2%}	0,2	11,7
P-F-b _{0,4%}	0,4	17,6
P-F-b _{1%}	1,0	28,9

La adición de 0,2% de ácido bórico al precursor preparado a una temperatura ambiente de 26 °C provocó una extensión en el tiempo de fraguado alrededor de 2 min, la de 0,4% alrededor de 8 min y la de 1% alrededor de 19 min, con respecto al precursor sin retardador.

La Figura 4.9 muestra que el tiempo de fraguado aumentó linealmente con el aumento del contenido de retardador dentro del rango ensayado. Esta relación podría utilizarse como un método eficaz para estimar la cantidad de aditivo necesaria para extender el tiempo de fraguado al requerido para finalizar la aplicación. Un comportamiento similar fue observado por T.Sugama y L.E.Kukacka (1983)_b y luego por Q.Yang y X.Wu (1999) para los MPC preparados con fosfato diácido de amonio (en vez de ácido fosfórico) y bórax como retardador (en lugar de ácido bórico).

A la temperatura ambiente de 26 °C, la adición de 0,4% de ácido bórico prácticamente duplicó el tiempo de fraguado y una adición de 1% lo triplicó. Este último valor (\cong 29 minutos) es cercano al obtenido en invierno a una temperatura ambiente de 16 °C. Porcentajes de ácido bórico superiores al 1% no fueron ensayados por no ser de aplicación en refractarios. Para otras aplicaciones ingenieriles a temperaturas bajas o moderadas, podrían emplearse porcentajes mayores de ácido bórico y extender aún más el tiempo de fraguado.

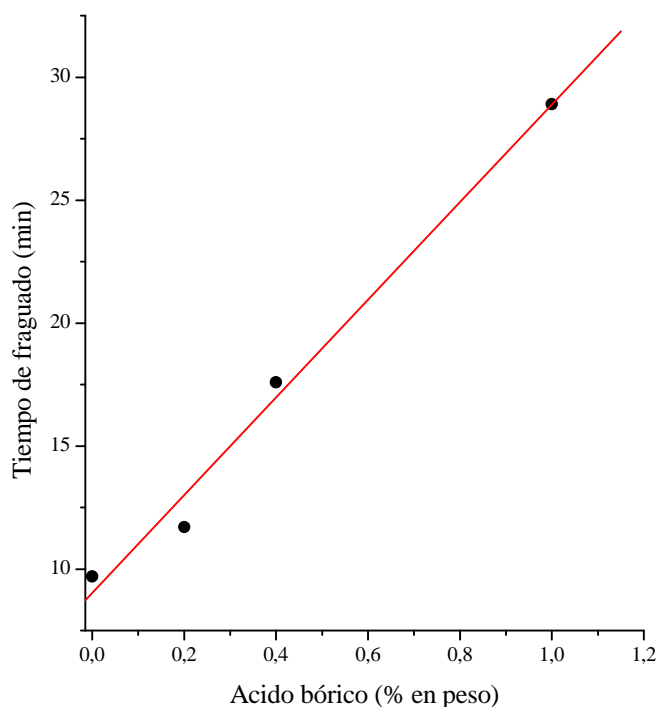


Figura 4.9: Tiempo de fraguado versus contenido de ácido bórico adicionado al precursor fosfático (Temperatura ambiente = 26 °C)

En la Figura 4.10 se presentan los diagramas de rayos X del precursor fosfático con 1% de ácido bórico a 2 y 5 días de preparados en verano (P-F-b_{1%} 2d y P-F-b_{1%} 5d) y del precursor sin retardador a 2 días de preparado (P-F 2d), también en verano. Los DRX de los precursores a temperatura ambiente con 1% de ácido bórico muestran que las fases cristalinas presentes eran las mismas que las del precursor sin retardador, seguramente debido a que la pequeña cantidad de ácido bórico utilizada no alcanza a provocar modificaciones evidentes en las fases.

La menor cristalinidad de la fosforoslerita y del compuesto desconocido en el precursor con 1% de ácido bórico a los 2 días de la preparación se debió al retraso en el desarrollo de las reacciones de fraguado y endurecimiento provocado por el ácido bórico. Por la misma razón la transformación de la fosforoslerita en newberyita recién comenzó a producirse a los 5 días (ver espectro P-F-b_{1%} 5d) cuando en los precursores sin retardador ocurrió a los 3 días (ver Figura 4.3).

La elección del porcentaje de ácido bórico es una solución de compromiso entre el tiempo de fraguado y la refractariedad. El ácido bórico es un formador de vidrio y provoca una importante disminución de la refractariedad. Las probetas preparadas con 1% de ácido bórico sufrieron grandes deformaciones al ser calentadas a 1300 °C. Por ello, se considera que la proporción de 1% de ácido bórico no es aconsejable para los precursores estudiados a pesar de triplicar el tiempo de fraguado y no producir cambios de fases apreciables por DRX.

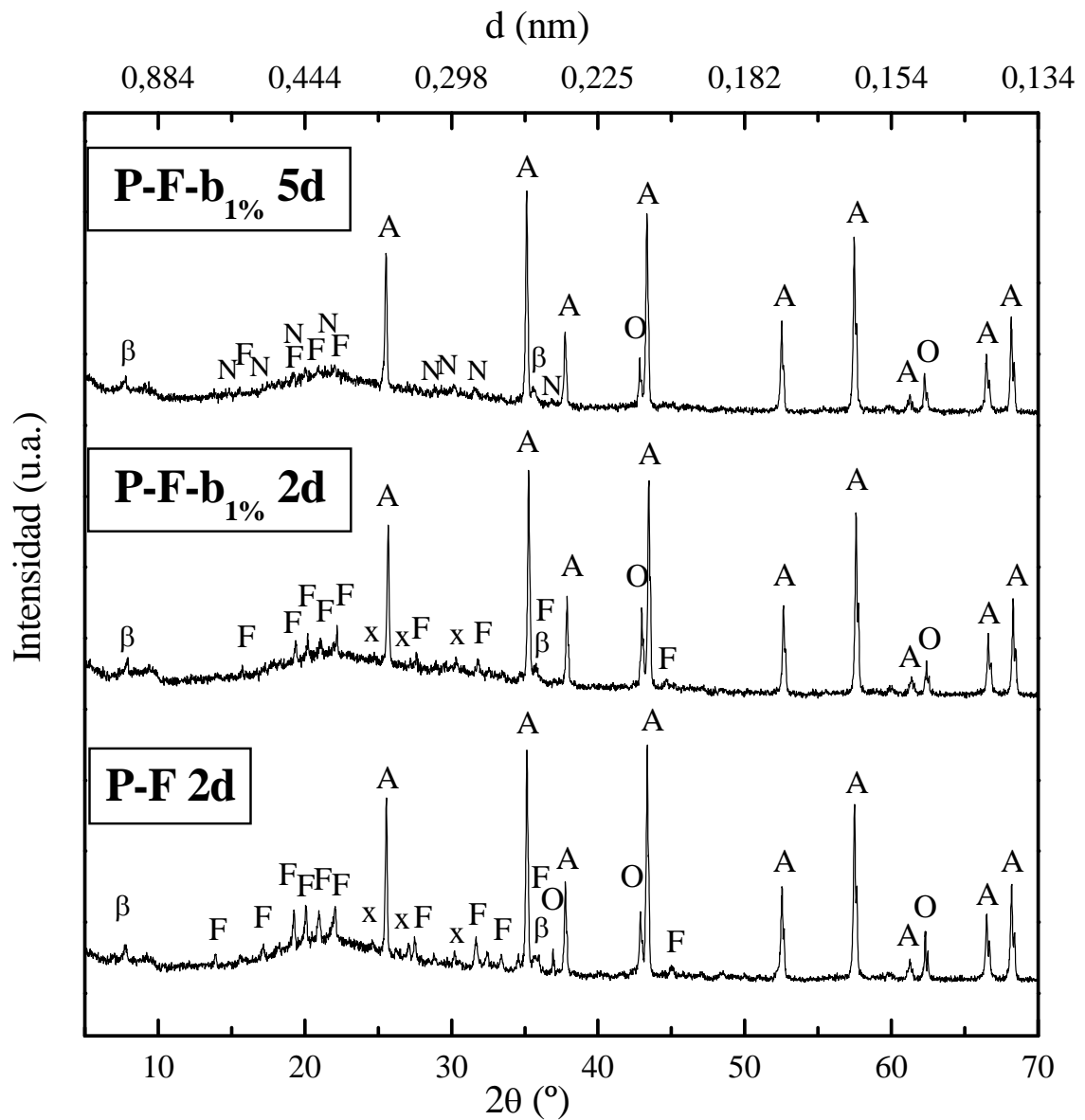


Figura 4.10: Difractogramas del precursor fosfático sin retardador y con 1% de ácido bórico a 2 y 5 días de preparado en verano. (F=fosforoslerita, A=alúmina, β = β -alúmina, O=magnesia, X=desconocido, N=newberyita,)

En la Figura 4.11 se presentan los espectros obtenidos para el precursor con 0,4% de ácido bórico adicionado (P-F-b_{0,4%}) y el precursor sin retardador (P-F), ambos calcinados a 1300 °C durante 2 horas.

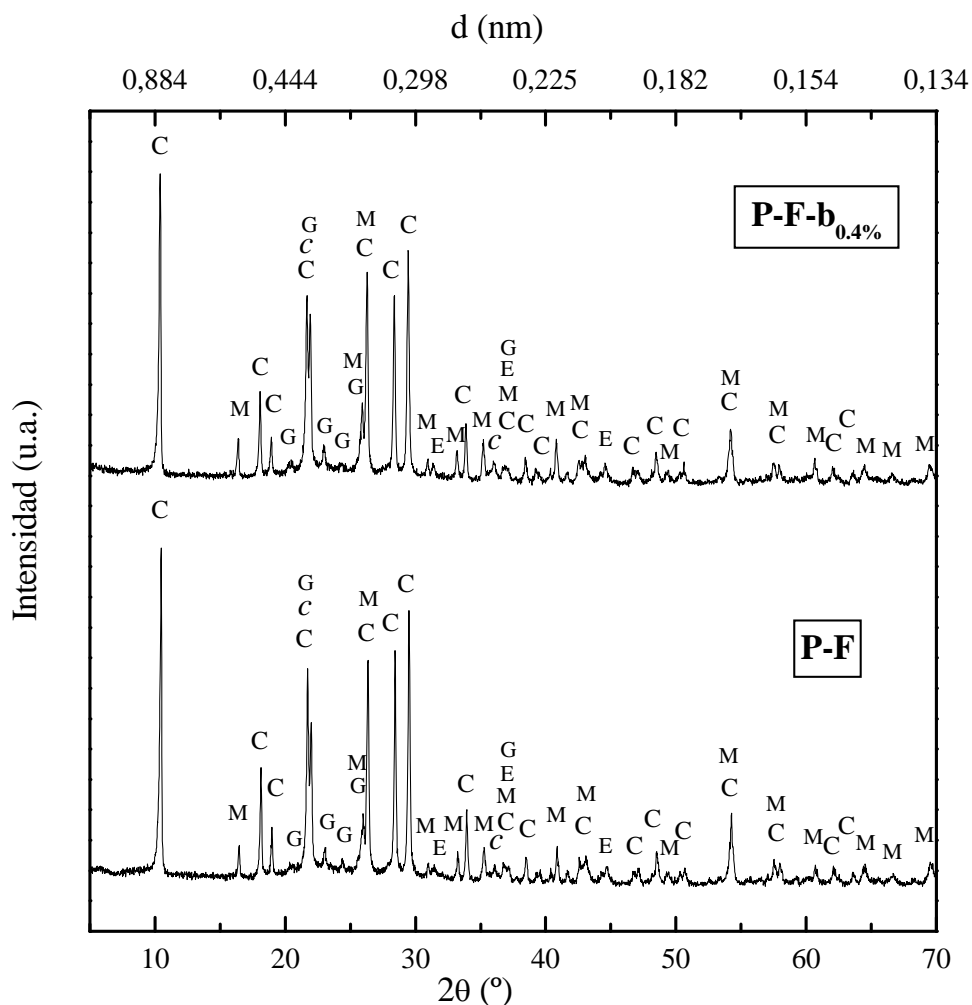


Figura 4.11: Difractogramas del precursor fosfático calcinado a 1300°C con 0% y 0,4% de ácido bórico adicionado.

(C=cordierita, M=mullita, G=farringtonita, E=espinela, c=cristobalita)

En los difractogramas de los precursores calcinados a 1300 °C no se apreciaron diferencias en las fases cristalinas ni en la proporción de amorfos. Entonces, adiciones de ácido bórico alrededor de 0,4 % serían adecuadas para el precursor P-F. Si fuera necesario extender aún más el tiempo de fraguado habría que recurrir a otras alternativas como por ejemplo, emplear una magnesia menos reactiva o enfriar el agua de mezclado. Las fases presentes en los precursores calcinados a altas temperaturas se describen detalladamente en la sección 4.10.

De acuerdo a la literatura sobre los MPC, es de esperar que la resistencia mecánica a edades tempranas (menos de un día) disminuya con el aumento del contenido del retardador a causa de la extensión en el tiempo de fraguado, pero después de varios días prácticamente no hay variación en la resistencia final y, en algunos casos, se ha encontrado que la mejora (Q.Yang y X.Wu, 1999; D.A.Hall *et al.*, 2001). La resistencia a la compresión de los precursores fosfáticos con distintos porcentajes de ácido bórico no fue medida en este estudio debido a que las variaciones en la resistencia mecánica, provocadas por las pequeñas cantidades de retardador empleado, posiblemente se encontrarían dentro del rango de dispersión del ensayo ($\approx 20\%$).

En este estudio también se prepararon precursores fosfáticos empleando ácido cítrico como retardador. El ácido cítrico es usado en cementos aluminosos con buenos resultados (mejora la fluidez y retarda el fraguado). Sin embargo las experiencias exploratorias llevadas a cabo con los precursores de magnesia-ácido fosfórico no fueron satisfactorias. La incorporación de 0,2%, 0,4% y 1% de ácido cítrico no produjo un retraso significativo en el tiempo de fraguado. Estos resultados desalentaron la continuidad del estudio del ácido cítrico como retardador para este tipo de precursores.

4.6 Evolución de calor

El proceso de fraguado de los cementos de magnesia-fosfato va acompañado de una importante liberación de calor por tratarse de una reacción ácido-base seguida de hidratación, siendo ambos procesos exotérmicos. Cuanto más rápido es el fraguado, más rápido es también el desarrollo de calor. El control de la reactividad de la magnesia es fundamental para evitar que la reacción sea excesivamente violenta. Las concentraciones de los iones magnesio y fosfato son muy importantes en la formación de este tipo de materiales de fragüe químico.

A fin de profundizar el estudio de la formación de esta liga se midieron los efectos térmicos de las reacciones producidas al poner en contacto los sólidos con el ácido fosfórico. Se utilizó la técnica de calorimetría diferencial comparativa (detallada en la sección 3.4.4), la cual permitió el seguimiento del desarrollo de calor desde instantes después de mezclados los reactivos hasta por lo menos 4 horas. La variación de calor se registró a través de la diferencia de temperatura de la pasta ensayada con respecto a la temperatura de una muestra de referencia (material inerte mezclado con agua en proporciones semejantes). Las pastas se prepararon a una temperatura de 25 ± 1 °C y los materiales se hallaban estabilizados a dicha temperatura. En la Figura 4.12 se representa la evolución de calor de la pasta P-F durante las primeras horas.

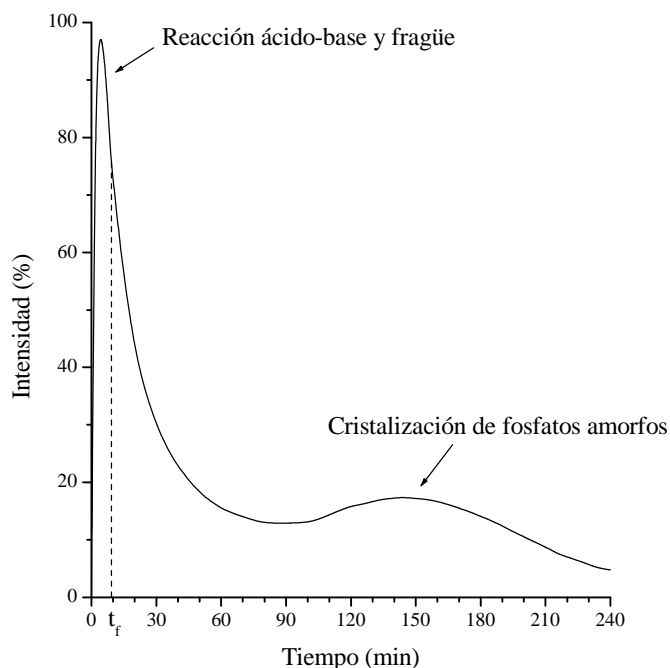


Figura 4.12: Intensidad de los efectos térmicos producidos por las reacciones entre el precursor y la solución de ácido fosfórico. (Temperatura de preparación: 25 °C).

Inmediatamente después de poner en contacto los reactivos se produjo un considerable efecto exotérmico provocado por la reacción ácido-base de disolución de la magnesia por la solución de ácido fosfórico (pH de la solución=1). Seguramente la intensidad del primer pico sea algo mayor a la registrada en el ensayo debido a que el calor desarrollado durante el proceso de mezclado y colocación de la muestra dentro del calorímetro no puede ser registrado. Para este precursor preparado en verano, a 25 °C, el tiempo de fraguado (t_f) determinado por la aguja de Vicat fue muy breve (aproximadamente 10 min), lo que no permitió diferenciar el efecto térmico asociado al fragüe con el producido por la reacción ácido-base. Por lo tanto, se considera que el primer pico, intenso y agudo, es el resultante de la superposición de los dos procesos. El fraguado que origina la liga fue asociado a un proceso de formación e hidratación de fosfatos de magnesio predominantemente amorfos. El segundo efecto térmico, también exotérmico pero de menor intensidad, probablemente se deba a la cristalización parcial de dichos fosfatos de magnesio amorfos. Este proceso se desarrolló lentamente y el máximo de este segundo pico ocurrió a tiempos variables entre 130 y 240 min. De acuerdo a los difractogramas obtenidos en verano para este precursor P-F (Figura 4.3), la fase cristalina formada sería la fosforoslerita. Después que un núcleo estable se ha formado, éste crece a una velocidad fijada por las condiciones de temperatura y el grado de supersaturación. La velocidad de crecimiento del cristal está determinada por la velocidad a la que los iones alcanzan la superficie del núcleo y la velocidad a la cual pueden incorporarse a la estructura del cristal (W.D.Kingery, 1960). Es probable que la variación de estos factores haya sido la responsable de la variación en el tiempo e intensidad del segundo efecto térmico.

A efectos de determinar el mecanismo que controla el proceso se llevaron a cabo ensayos similares a los anteriores pero agregando 1% de granos de material sólido con el fin de sembrar núcleos que favorezcan la cristalización de los productos de reacción. Dos tipos diferentes de granos fueron utilizados: un precursor P-F producido en los ensayos anteriores (fraguado y molido) y granos de cordierita (< 0,3 mm). En la Figura 4.13 se representa la evolución de calor con ambos tipos de núcleos. El primer efecto térmico, relacionado con la reacción ácido-base inicial y el fraguado, fue similar al del precursor P-F sin núcleos. El segundo efecto térmico, asociado al calor desprendido durante la cristalización de los productos de reacción amorfos, fue más intenso y más rápido cuando la pasta fue sembrada con núcleos. El máximo del segundo pico se produjo alrededor de los 55 min para las pastas con núcleos de precursor P-F y alrededor de los 105 min para las pastas con núcleos de cordierita. A partir de estas evidencias podría concluirse que: a) la adición de granos favorece la cristalización de los fosfatos de magnesio amorfos; b) que estos granos actúan como núcleos para el crecimiento de los cristales y c) que los granos de precursor P-F son más efectivos que los granos de cordierita en cuanto a la rapidez de cristalización y estabilización de las fases, probablemente debido a su similitud química y estructural.

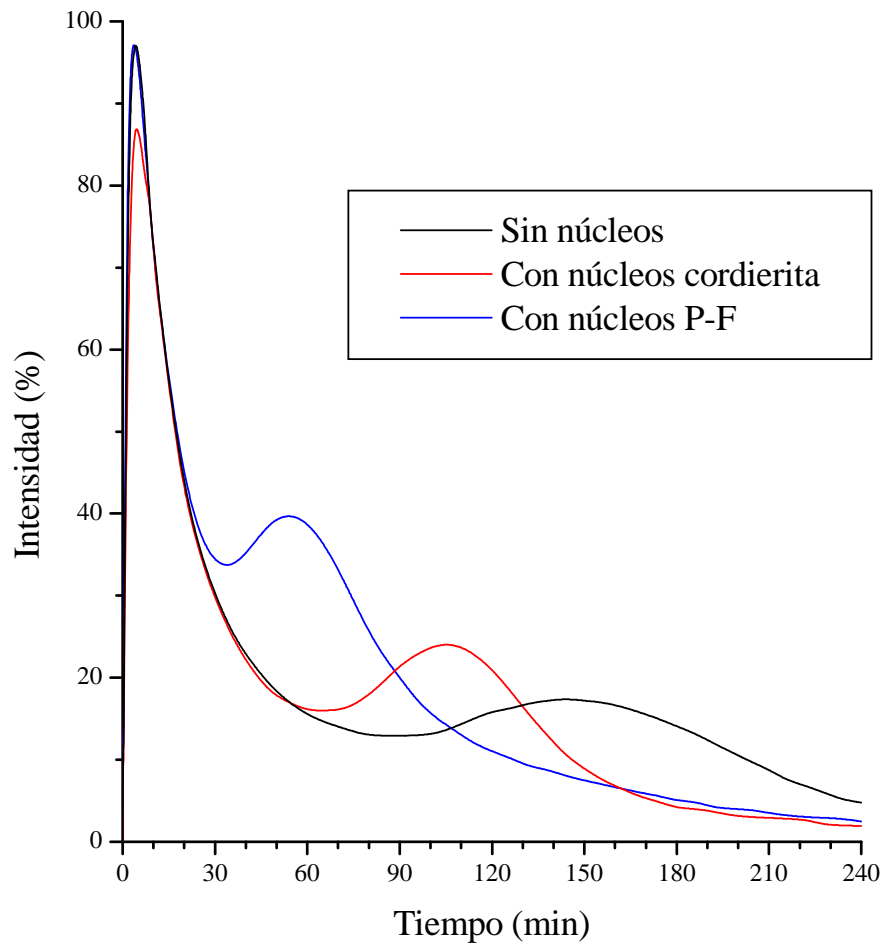


Figura 4.13: Evolución de calor de las pastas P-F sin núcleos y con 1% de núcleos adicionados.

Las experiencias anteriores se llevaron a cabo utilizando una relación en peso agua/precursor igual a 0,49 ($a/p=0,49$). Se realizaron corridas similares a las anteriores pero adicionando 13% y 25% más de agua (relaciones agua/precursor=0,55 y 0,61 respectivamente) para favorecer la movilidad iónica de la pasta. Los efectos térmicos registrados son mostrados en la Figura 4.14.

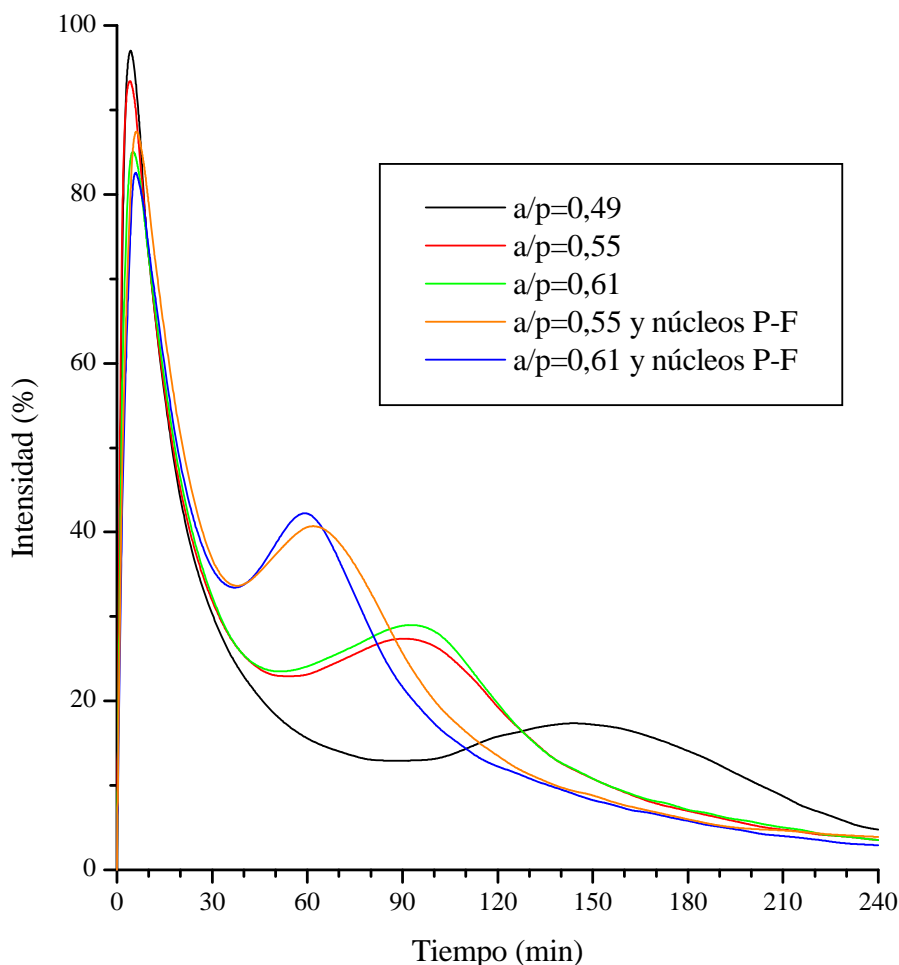


Figura 4.14: Comparación de la intensidad de los efectos térmicos producidos por las reacciones entre el precursor y la solución de ácido fosfórico con distintas relaciones agua/precursor y núcleos adicionados.

La adición de más cantidad de agua provocó la disminución de la intensidad del primer pico debido a la atenuación de la reacción ácido-base (menor velocidad de evolución de calor) por la ligera disminución de la acidez y la mayor disipación de calor. El agregado de agua también prolonga el tiempo de fraguado (ver sección 4.8). La mayor movilidad iónica, alcanzada por el agua adicional, favoreció la cristalización de los fosfatos de magnesio amorfos, la cual se produjo alrededor de los 92 min para ambos agregados de agua. Cuando se sembró con 1% de núcleos de precursor P-F a las pastas preparadas con relación $a/p=0,55$ y $a/p=0,61$, el segundo pico adelantó su aparición y aumentó su intensidad de manera similar para ambas relaciones a/p . Comparando estas dos curvas con la de la Figura 4.13, con los mismos núcleos pero sin exceso de agua ($a/p=0,49$), se puede ver que cuando hay núcleos presentes la relación agua/precursor es de escasa influencia. A partir de estos resultados podría inferirse que el proceso de cristalización de los productos de reacción amorfos obtenidos después del fraguado es controlado por un mecanismo de nucleación.

4.7 Resistencia a la compresión

La resistencia mecánica es una función de numerosos factores incluyendo principalmente la porosidad, el grado de hidratación, la densidad del sólido, la resistencia de la liga y el área de partículas ligadas ya que los hidratos se forman y gradualmente van llenando los espacios entre los granos de magnesia y demás rellenos sólidos de la mezcla. En la Tabla 4.4 se presentan los valores del ensayo de resistencia a la compresión obtenidos a 1 y 3 días de la preparación del precursor magnesia-ácido fosfórico (en invierno) y después de secado 1 día a 110 °C.

Tabla 4.4: Resistencia a la compresión del precursor P-F a 1 y 3 días de la preparación a temperatura ambiente y después de secado a 110 °C.

P-F	Resistencia a la compresión, σ_c (MPa)
1 día	3,5 (2,8-4,1)*
3 días	5,0 (4,0-5,9)
110 °C	3,2 (2,6-3,8)

* Entre paréntesis se indican los valores extremos: mínimo-máximo

El valor de resistencia a un día es suficiente para las tareas de desmolde y manipulación o traslado de las piezas en verde (crudas). Con el transcurso de los días la resistencia aumentó. Ensayos de probetas del precursor P-F preparadas en distintas épocas del año dieron valores de resistencia a la compresión comprendidos dentro del rango de dispersión mostrado en la Tabla 4.4. Debe tenerse en cuenta que estos valores de resistencia (3-5 MPa) corresponden al precursor fosfático sin ningún relleno, es decir, la mezcla de sólidos finos (magnesia, alúmina y microsílíce) ligada con una solución de ácido fosfórico. Los valores de resistencia reportados en la literatura (algunos cercanos a 70 MPa) corresponden a morteros en los que aproximadamente el 80% en peso de los componentes secos es relleno inerte (usualmente arena de sílice) y el resto, cemento de magnesia-fosfato y aditivos. Esto se realiza con el propósito de minimizar la proporción de cemento, con lo cual se reducen los costos y el calor desprendido por las reacciones durante el fraguado. En este capítulo se utilizó el precursor solo (sin agregado de inertes) a efectos de poder estudiar su comportamiento y evaluar sus principales características de la forma más magnificada y evidente posible.

El secado del material a 110 °C provocó una disminución de la resistencia debido a la pérdida de agua de hidratación de los fosfatos amorfos y algunos cristalinos, aumentando probablemente la porosidad.

Q.Yang y X.Wu (1999) demostraron que cuando se utiliza una magnesia de elevada superficie específica, el desarrollo de resistencia es más rápido y la finura de la magnesia prácticamente no influye en la resistencia final de los cementos MPC. La conveniencia de utilizar un polvo de magnesia relativamente grueso es desde el punto de vista del control del tiempo de fraguado y del costo del material. La velocidad de

desarrollo de resistencia depende principalmente del contenido de retardador, de la finura de la magnesia y de la temperatura ambiente, pero la resistencia final del material es determinada fundamentalmente por las relaciones magnesia/fosfato y agua/cemento.

Las reacciones de fraguado deben proceder a una velocidad compatible con la organización de los productos de reacción para poder formar una masa cohesiva. Si la reacción es demasiado violenta se formará una estructura porosa, fácilmente desmenuzable.

4.8 Influencia de la relación agua/precursor

La cantidad de líquido presente en la composición depende de la consistencia requerida que, a su vez depende del uso o forma de aplicación que se le dará a la pasta. En esta sección se presentan los resultados del estudio realizado para investigar el efecto de la adición de agua sobre el tiempo de fraguado, la resistencia mecánica y la composición de las fases.

Los precursores de magnesia-ácido fosfórico fueron preparados con cuatro cantidades distintas de agua con el propósito de determinar el contenido óptimo. Estas proporciones se expresaron como una relación en peso agua/precursor (a/p), es decir, gramos de agua por cada gramo de mezcla $MgO-Al_2O_3-SiO_2$. El contenido de ácido fosfórico fue siempre el mismo (relación molar $MgO/P_2O_5=4,5$) y no está incluido en la relación a/p. Experimentalmente se encontró que relaciones a/p entre 0,30 y 0,52 cubrían el rango desde el mínimo contenido de agua posible para formar la mezcla hasta una fluidez elevada de gran facilidad de mezclado y moldeado. Relaciones de a/p inferiores a 0,30 no alcanzaban a mojar totalmente el material y relaciones superiores a 0,52 provocaban segregación; por lo tanto el contenido de agua óptimo se encontrará entre estos extremos. La Figura 4.15 muestra la variación del tiempo de fraguado para relaciones a/p de 0,30; 0,44; 0,49 y 0,52 para una temperatura ambiente de 20 °C.

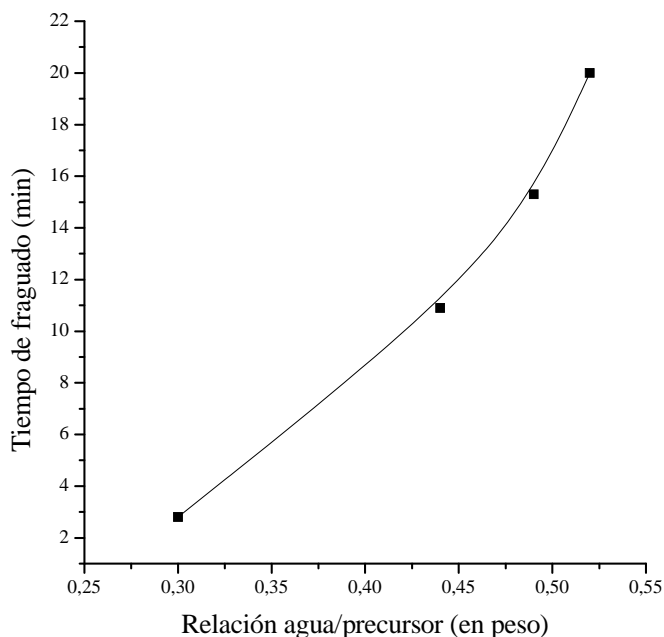


Figura 4.15: Representación del tiempo de fraguado del precursor P-F en función de la relación agua/precursor (a/p) a una temperatura ambiente de 20 °C.

El tiempo de fraguado se incrementó notablemente con el aumento de la cantidad de agua, principalmente para las relaciones más altas. Cuando había poca agua, los hidratos formados podían unir fácilmente las partículas e iniciar el fraguado. Con el aumento de la cantidad de agua quedaba suficiente agua libre (después del mojado y la evaporación) para separar las partículas y prevenir la cohesión. Además, el mayor contenido de agua disminuye la exotermia de las reacciones entre la magnesia y el ácido fosfórico lo cual produce una disminución de la velocidad de reacción que prolonga el tiempo de fraguado.

La relación $a/p=0,30$ difícilmente sea utilizada en la práctica porque el tiempo de fraguado fue demasiado breve, la evolución de calor muy rápida y la cantidad de agua tan escasa que el mezclado resultaba muy dificultoso (mezcla muy seca). Para asegurar buena trabajabilidad y tiempo de fraguado adecuado resultó necesario utilizar relaciones a/p superiores a 0,44.

La Figura 4.16 representa la resistencia a la compresión para las cuatro relaciones a/p utilizadas. Los valores corresponden al precursor preparado a una temperatura ambiente de 20 °C y ensayado 1 día después de su preparación.

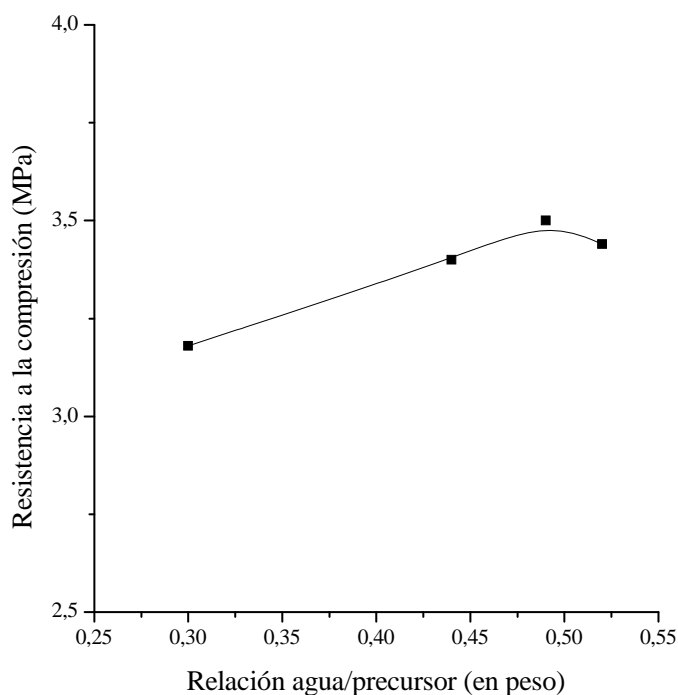


Figura 4.16: Curva resistencia a la compresión en función de la relación agua/precursor para el precursor P-F (preparado a 20 °C y ensayado un día más tarde).

Si bien la variación de la resistencia a la compresión para relaciones agua/precursor entre 0,30 y 0,52 fue muy pequeña, se pudo percibir la siguiente tendencia. Para relaciones a/p bajas, un pequeño incremento en la resistencia fue observado a medida que se aumentaba la relación de 0,30 hasta 0,49. El aumento en el contenido de agua genera una mayor proporción de productos de hidratación alrededor de las partículas de MgO sin reaccionar, facilitando la trabazón y la unión de los

espacios entre partículas, otorgando finalmente resistencia al material. Para altos contenidos de agua, la porosidad aumenta sin afectar el grado de hidratación. O sea, cuando la cantidad de agua es excesiva (relaciones $a/p \geq 0,52$), el agua libre ocupa grandes espacios entre partículas, las cuales sólo pueden ser débilmente unidas por los hidratos. Esa agua no ligada químicamente dentro del precursor endurecido, se evaporará gradualmente durante el secado dejando una estructura porosa finamente interconectada con pobres propiedades mecánicas (N.E.Hipendinger *et al.*, 2004c).

Sobre la base de estos resultados se determinó que la relación agua/precursor óptima era 0,49 ya que era el valor que mejor combinaba buena fluidez, tiempo de fraguado prolongado y resistencia mecánica más elevada. Esta relación $a/p=0,49$ fue la utilizada en todas las experiencias, salvo cuando se indica expresamente otra relación.

La variación de las fases cristalinas del precursor de liga magnesia-ácido fosfórico, P-F (observadas por DRX), en función de la relación agua/precursor es mostrada en la Figura 4.17. La proporción de cada una de las fases cristalinas fosfáticas fue determinada como la relación entre el área del pico principal y el área de la reflexión a $57,52^\circ 2\theta$ de la alúmina. Los valores corresponden a precursores preparados en época invernal y analizados 27 días después.

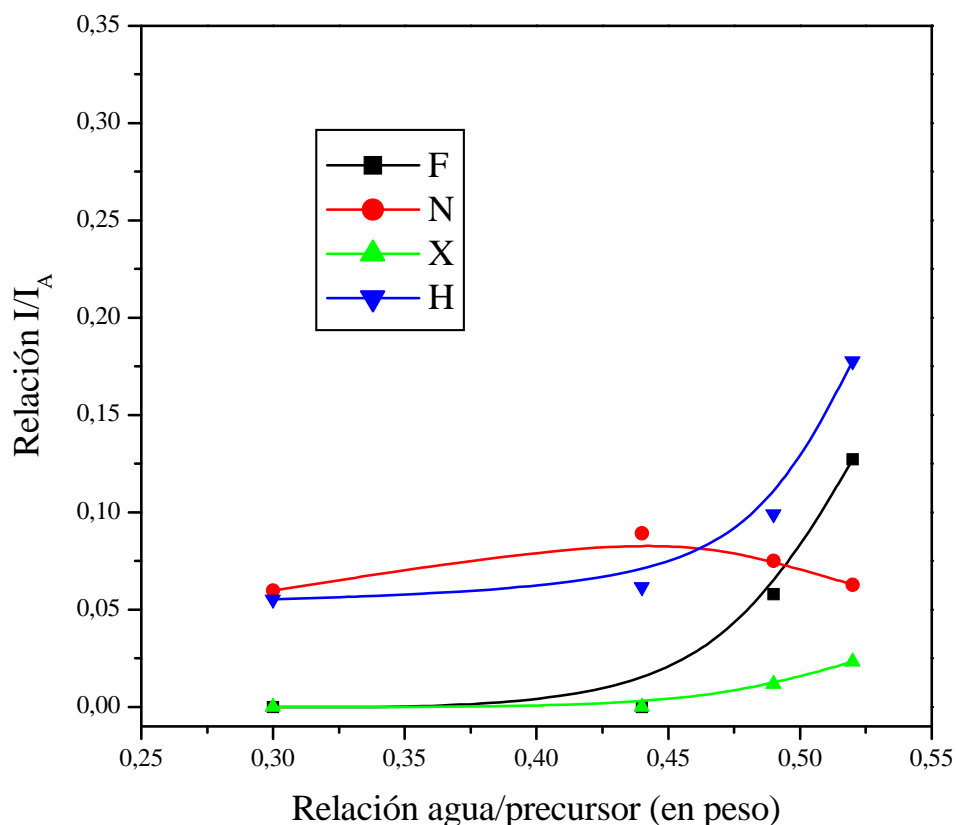


Figura 4.17: Variación de las fases cristalinas fosfáticas en función de la relación agua/precursor para los precursores P-F (preparados en invierno, 27 días) (F=fosforroslerita, N=newberyita, H= $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$, X=desconocido)

Como puede observarse, las relaciones superiores a 0,44 favorecieron notablemente la cristalización de los fosfatos con mucha agua de hidratación como el $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ y el $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, en detrimento de la formación de $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. El aumento de la proporción del compuesto desconocido para mayores contenidos de agua reafirma la suposición de que dicho compuesto es un hidrato con elevada cantidad de agua de hidratación ($n > 3$, ver sección 4.2). Cuando el grado de hidratación era bajo ($a/p \leq 0,44$) la fase amorfa predominaba. D.A.Hall *et al.* (1998) observaron un comportamiento similar en morteros basados en magnesia y fosfato diácido de amonio.

4.9 Influencia de la relación magnesia/fosfato

En esta sección se estudió como afectaba la variación de las proporciones de la magnesia, del ácido fosfórico y del agua en el desarrollo de las fases cristalinas, en el tiempo de fraguado y en la resistencia a la compresión de los precursores estudiados. Se prepararon materiales con cuatro relaciones distintas de magnesia/fosfato mostrándose en la Tabla 4.5 diversas formas de expresarlas a fin de facilitar la comparación con los trabajos publicados por otros investigadores.

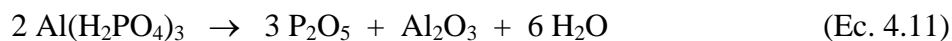
Tabla 4.5: Diversas formas de expresar las cuatro relaciones magnesia/fosfato empleadas en los precursores P-F de liga magnesia-ácido fosfórico.

Magnesia/fosfato	Relación			
MgO/P ₂ O ₅ (molar)	1,50	3,00	4,50	6,00
MgO/P ₂ O ₅ (en peso)	0,43	0,85	1,28	1,70
MgO/H ₃ PO ₄ (molar)	0,75	1,50	2,25	3,00
MgO/H ₃ PO ₄ (en peso)	0,31	0,62	0,93	1,23

El aumento de la relación magnesia/fosfato indica la disminución del contenido de fosfato.

En la bibliografía estas relaciones también suelen escribirse de la forma magnesia:fosfato, con lo cual las relaciones molares MgO/H₃PO₄ 0,75; 1,50; 2,25 y 3,00 serían indicadas como 3:4; 3:2; 4,5:2 y 3:1 respectivamente.

En este trabajo se empleará la relación molar MgO/P₂O₅ a fin de facilitar la comparación entre los precursores preparados con ácido fosfórico y aquellos preparados con fosfato diácido de aluminio y fosfato diácido de amonio (capítulos 5 y 6, respectivamente). Para el cálculo de la proporción de P₂O₅ de estos tres precursores se usaron las siguientes ecuaciones:



Para cada una de las relaciones MgO/P₂O₅ de la Tabla 4.5, con P₂O₅ proveniente del ácido fosfórico, se emplearon cuatro relaciones agua/precursor (en peso): 0,30; 0,44; 0,49 y 0,52 (a/p=0,30; 0,44; 0,49 y 0,52 respectivamente). A continuación se analizan las fases cristalinas para las cuatro relaciones MgO/P₂O₅ y las cuatro relaciones agua/precursor. Todos los materiales fueron preparados a una temperatura de 18 °C ± 2°C.

Para la relación molar MgO/P₂O₅=1,5 no se pudo determinar el tiempo de fraguado (con el ensayo de Vicat) ni la resistencia a la compresión ya que el material no fraguó en varios días. La excesiva cantidad de ácido fosfórico provocó una reacción tan violenta con la magnesia que resultó un producto sin aplicación para el fin aquí propuesto. A continuación se describe lo observado para dicha relación molar MgO/P₂O₅=1,5 con distintos contenidos de agua.

Para la menor relación agua/precursor=0,30 la pasta pudo mezclarse y vibrarse bien porque la cantidad de agua era escasa pero la de ácido fosfórico era abundante. Al finalizar la colocación en el molde, la pasta ya estaba caliente y a los 4-5 minutos quemaba al tacto desprendiendo abundante vapor, lo que ocasionó la separación y desplazamiento de la porción superior de la pasta hacia arriba. A simple vista se observó que el material era muy poroso y el DRX a un día de la preparación mostró claramente que la newberyita (MgHPO₄·3H₂O) era el único producto fosfático cristalino formado. A los 5 días el precursor aún era una pasta plástica, húmeda, que podía volverse a vibrar, era fácilmente penetrable con una espátula y contenía algunas “piedritas” de material fraguado. Con el transcurso de los días la pasta endureció, presentando un aspecto poroso y heterogéneo como consecuencia de un proceso de fraguado no uniforme. El difractograma del material con dicha relación agua/precursor (a/p=0,30) a los 30 días fue muy similar al realizado 1 día después de la preparación, sin variar prácticamente la proporción de newberyita.

A medida que se aumentó la relación agua/precursor desde 0,44 hasta 0,52, la mezcla se volvió más fluida y menos caliente ya que la mayor cantidad de agua favoreció la disipación de calor. También la estructura de las pastas endurecidas era cada vez menos porosa y más homogénea. En la Figura 4.18 se presentan los difractogramas del material a 1 día de preparado para relaciones agua/precursor entre 0,30 y 0,52.

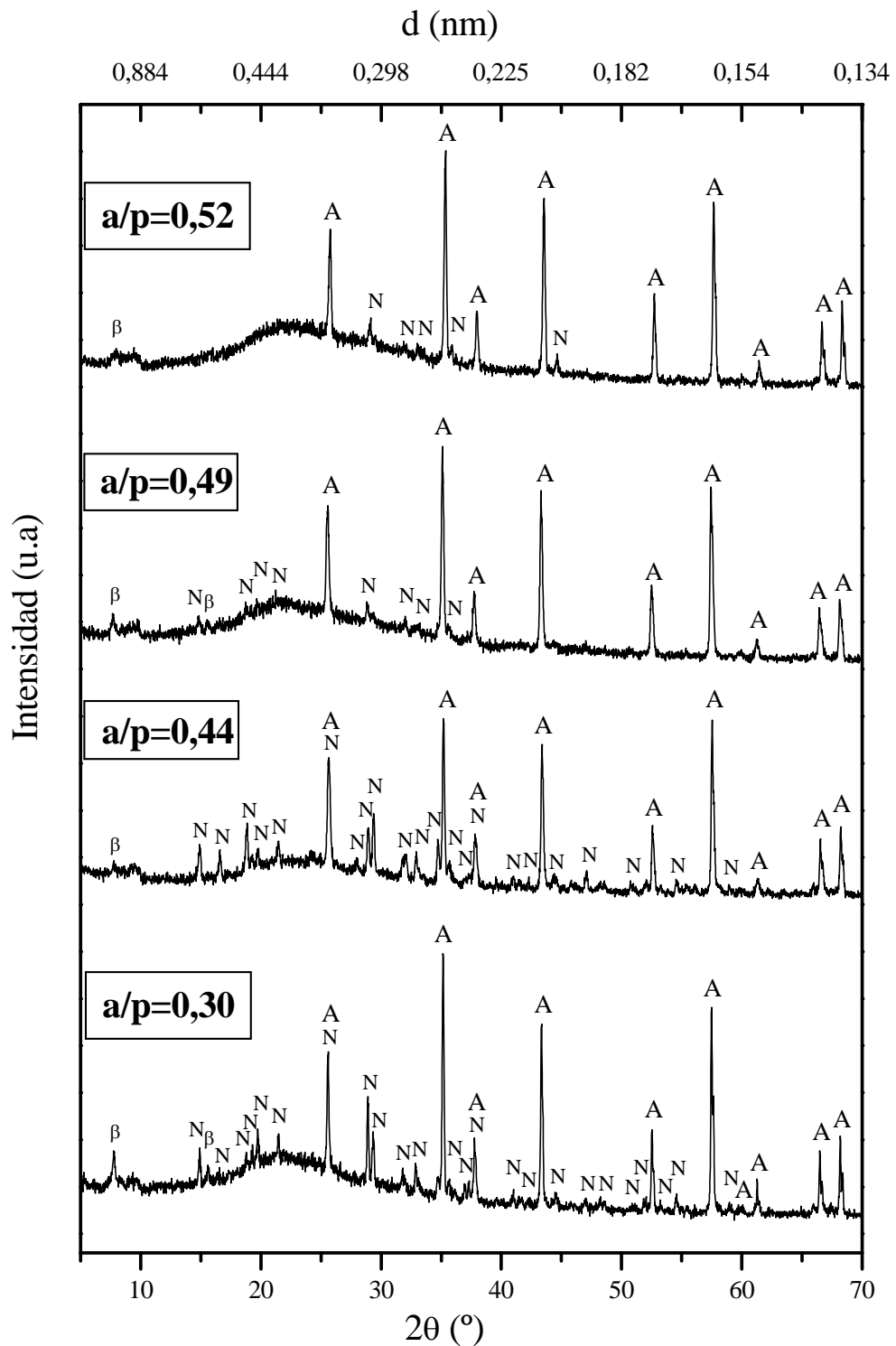


Figura 4.18: Difractogramas de los precursores P-F con relación molar MgO/P₂O₅=1,5 a 1 día de preparados y para distintas relaciones agua/precursor (en peso). (A=alúmina, β=β-alúmina, N=newberyita)

Se observa que a medida que la relación agua/precursor aumentó, la proporción de newberyita disminuyó favoreciéndose la formación de compuestos amorfos. Los precursores con menor contenido de agua (relaciones agua/precursor=0,30 y 0,44), los

cuales habían desarrollado newberyita tempranamente, no variaron prácticamente sus fases con el transcurso de los días. En cambio los precursores con mayor contenido de agua (relaciones agua/precursor=0,49 y 0,52), los cuales tenían los fosfatos en estado amorfo, aumentaron notablemente la proporción de newberyita con el tiempo. En la Figura 4.19 se muestran los difractogramas del material con una relación agua/precursor=0,49 a 1, 8 y 30 días de la preparación, observándose la transformación progresiva de los fosfatos amorfos en newberyita con el transcurso del tiempo.

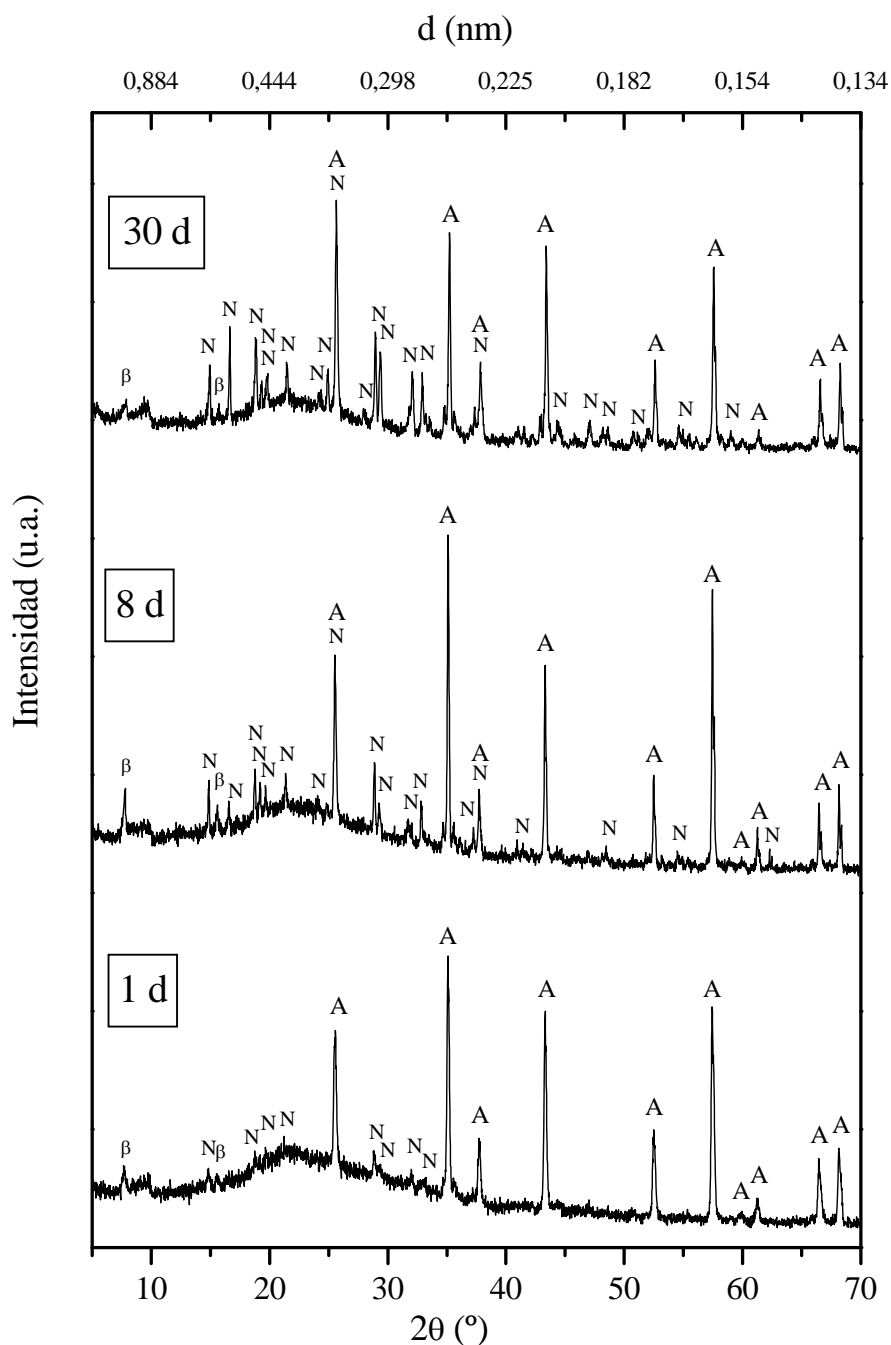
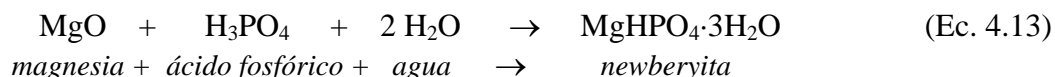


Figura 4.19: Difractogramas de los precursores P-F con relación molar $MgO/P_2O_5=1,5$ y agua/precursor=0,49 a 1, 8 y 30 días de la preparación. (A=alúmina, β = β -alúmina, N=newberyita)

En ninguno de los difractogramas realizados a estos precursores fosfáticos con relación $MgO/P_2O_5=1,5$ fue observada la presencia de fosforoslerita. El intenso calor desprendido probablemente haya evaporado parte del agua disponible, formándose entonces la newberyita (hidrato con menor cantidad de agua de hidratación).

En estos precursores tampoco se detectó, por DRX, la presencia de MgO lo cual indica que su disociación fue completa, encontrándose el magnesio en forma de newberyita y fosfatos amorfos. La estequiometría de la ecuación 4.13 indica que para formar un mol de newberyita se requiere un mol de MgO y mol de H_3PO_4 .



La relación molar $MgO/P_2O_5=1,5$ equivale a la relación molar $MgO/H_3PO_4=0,75$ es decir, hay un exceso de ácido fosfórico en el sistema. De este modo, la ausencia de granos de magnesia residual que actúen como núcleos de la fase cementicia pareciera ser la principal causa por la que el sistema no fraguó. Para verificar que el fraguado no se produjo por la escasa cantidad de magnesia presente se realizó la siguiente experiencia: del precursor con relación molar $MgO/P_2O_5=1,5$ y relación en peso agua/precursor=0,49 que después de 1 día de preparado seguía sin fraguar, se tomaron tres porciones iguales y se agregó un 5% en peso (con respecto al precursor seco) de magnesia a una de las partes, chamote mullítico a la otra y cordierita a la última, todos pasante malla 200. El precursor al que se le agregó más magnesia fraguó unos diez minutos después de realizada la adición, en cambio los otros precursores no fraguaron y endurecieron después de permanecer 4 días al aire. Para el primer caso, la adición de magnesia aumentó la relación molar a $MgO/P_2O_5=2,04$ ($MgO/H_3PO_4=1,02$). Esto demuestra que para el caso de los precursores con liga magnesia-ácido fosfórico preparados en este estudio, la relación molar MgO/H_3PO_4 deberá ser ≥ 1 para que el material fragüe.

W.D.Kingery (1950); T.Finch y J.H.Sharp (1989); J.H.Sharp y H.D.Winbow (1989) investigaron sistemas formados solamente por magnesia y ácido fosfórico en relación molar 1:1, informando que producían una reacción exotérmica violenta y formaban un producto duro pero soluble en agua. Ellos esperaban que ocurriera la ecuación 4.13 pero no encontraron indicios de newberyita. Por DRX observaron la presencia de una fase amorfa (elevación del fondo entre 15° y 35° de 2θ), MgO sin reaccionar, el fosfato soluble $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ y otro compuesto no identificado. De este modo, Finch y Sharp propusieron la ecuación 4.14:



Estos autores no especificaron la cantidad de agua que emplearon pero es muy probable que ésta no haya sido suficiente o se haya evaporado considerablemente a causa de la violencia de la reacción. La escasez de agua disponible condujo al sistema a la formación de $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (soluble) en vez de la newberyita, $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ (insoluble). Este hecho desalentó las investigaciones y la utilización de ácido fosfórico en los cementos de magnesia-fosfato. Otro factor que puede producir importantes diferencias entre los materiales preparados por distintos investigadores es el tipo de magnesia empleada.

En los precursores desarrollados en este estudio nunca se detectó la presencia de $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y la fase newberyita fue encontrada para relaciones molares tan bajas como $\text{MgO}/\text{P}_2\text{O}_5=1,5$ ($\text{MgO}/\text{H}_3\text{PO}_4=0,75$) cuando el fraguado no se había producido. Para que se produjera el fraguado la relación $\text{MgO}/\text{P}_2\text{O}_5$ debía ser ≥ 2 ($\text{MgO}/\text{H}_3\text{PO}_4 \geq 1$), es decir, era necesario un exceso de magnesia. A su vez, para que los productos de reacción fueran los deseados (newberyita y fosfatos amorfos) la cantidad de agua debía ser suficiente. Para nuestro sistema, la menor relación agua/precursor empleada ($a/p=0,30$) produjo los fosfatos insolubles deseados.

Entonces, en este tipo de materiales, es muy importante que la relación magnesia/fosfato sea lo suficientemente alta para que el sistema fragüe y que la relación agua/cemento también sea lo suficientemente elevada para que se formen los productos adecuados.

A continuación se describen las fases cristalinas encontradas para los precursores preparados con relaciones molares $\text{MgO}/\text{P}_2\text{O}_5=3$; 4,5 y 6 (es decir, relaciones molares $\text{MgO}/\text{H}_3\text{PO}_4=1,5$; 2,25 y 3 respectivamente). Para todas estas relaciones (con relaciones agua/precursor entre 0,30 y 0,52) el material fraguó dentro de los 21 min y en todas las muestras quedó MgO sin reaccionar.

En la Figura 4.20 se muestran los difractogramas del precursor P-F con una relación molar $\text{MgO}/\text{P}_2\text{O}_5=3$ a 1 día de preparado para cuatro proporciones distintas de agua.

Para la menor relación agua/precursor=0,30 las fases cristalinas presentes fueron newberyita, magnesia, α y β alúminas y muy pequeña proporción de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$. La elevación del fondo entre 15 y $35^\circ 2\theta$ correspondió a la microsilíce y a fosfatos de magnesio amorfos. Este contenido de agua fue demasiado bajo y el mezclado dificultoso (pasta muy seca) por lo que se sugiere emplear porcentajes mayores. Para la relación agua/precursor=0,44 las fases fosfáticas cristalinas fueron fosforroslerita ($\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), apenas de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ y un compuesto no identificado. Dicho compuesto es el mismo que se describió anteriormente en la sección 4.1, con reflexiones en $24,6$; $27,1$ y $30,2^\circ 2\theta$, encontrándose también en las otras relaciones $\text{MgO}/\text{P}_2\text{O}_5=4,5$ y 6. Probablemente se trate de un fosfato ácido de magnesio hidratado, del tipo $\text{MgHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ con $n>3$, ya que su presencia no se detectó para el bajo contenido de agua anterior ($a/p=0,30$). Para las relaciones agua/precursor=0,49 y 0,52 la fosforroslerita y el compuesto desconocido aumentaron ligeramente.

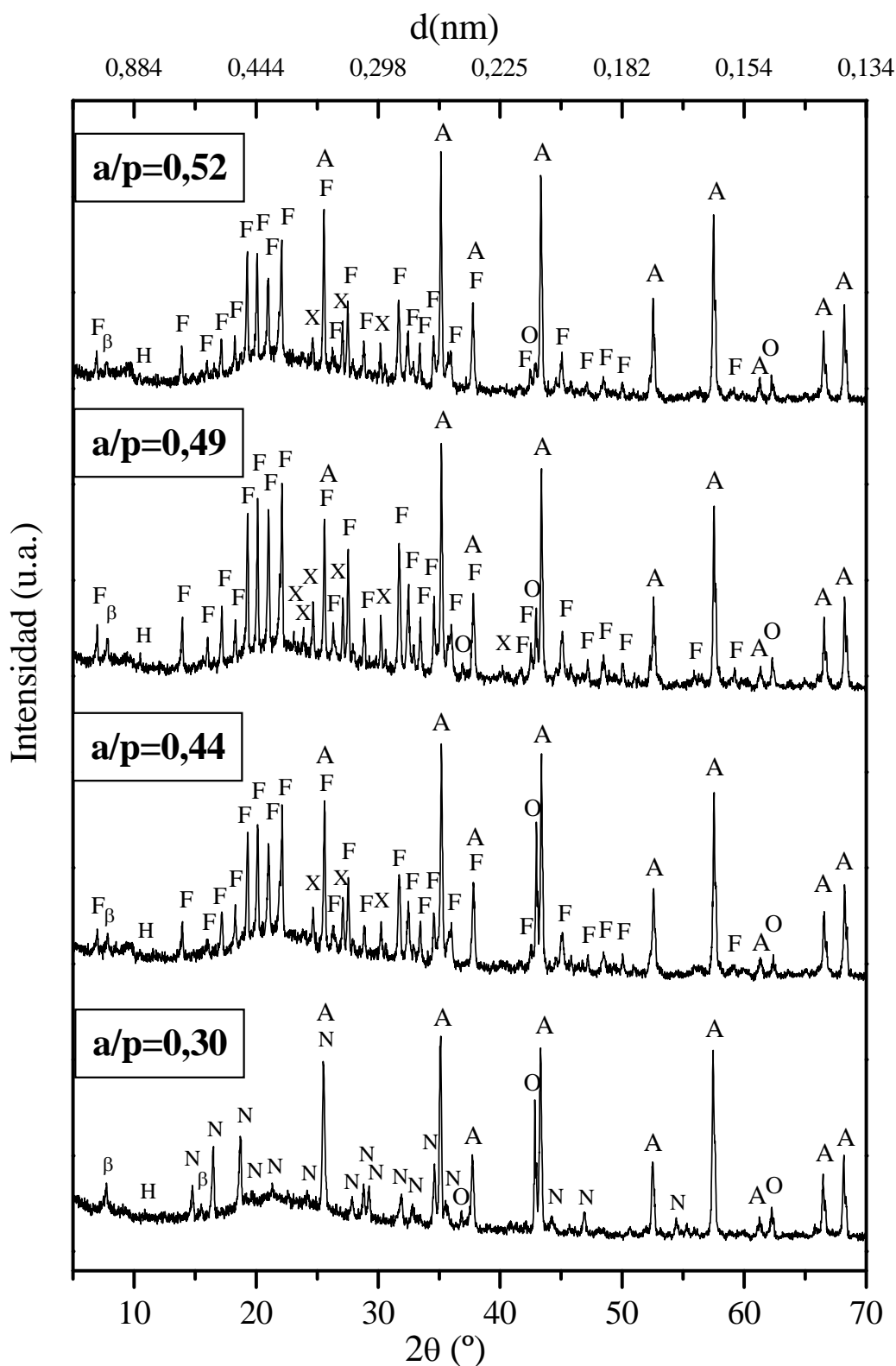


Figura 4.20: Espectros de DRX del precursor P-F con relación molar $\text{MgO}/\text{P}_2\text{O}_5=3$ y distintas relaciones en peso agua/precursor, 1 día después de la preparación. (A=alúmina, β = β -alúmina, O=magnesia, F=fosforroslerita, N=newberyita, H= $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, X=desconocido)

Para la relación molar $MgO/P_2O_5=4,5$ las fases cristalinas fosfáticas fueron fosforroslerita, $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ y el compuesto desconocido, las cuales aumentaron su cristalinidad a medida que la relación agua/precursor se incrementaba de 0,30 a 0,52, tal como se muestra en la Figura 4.21.

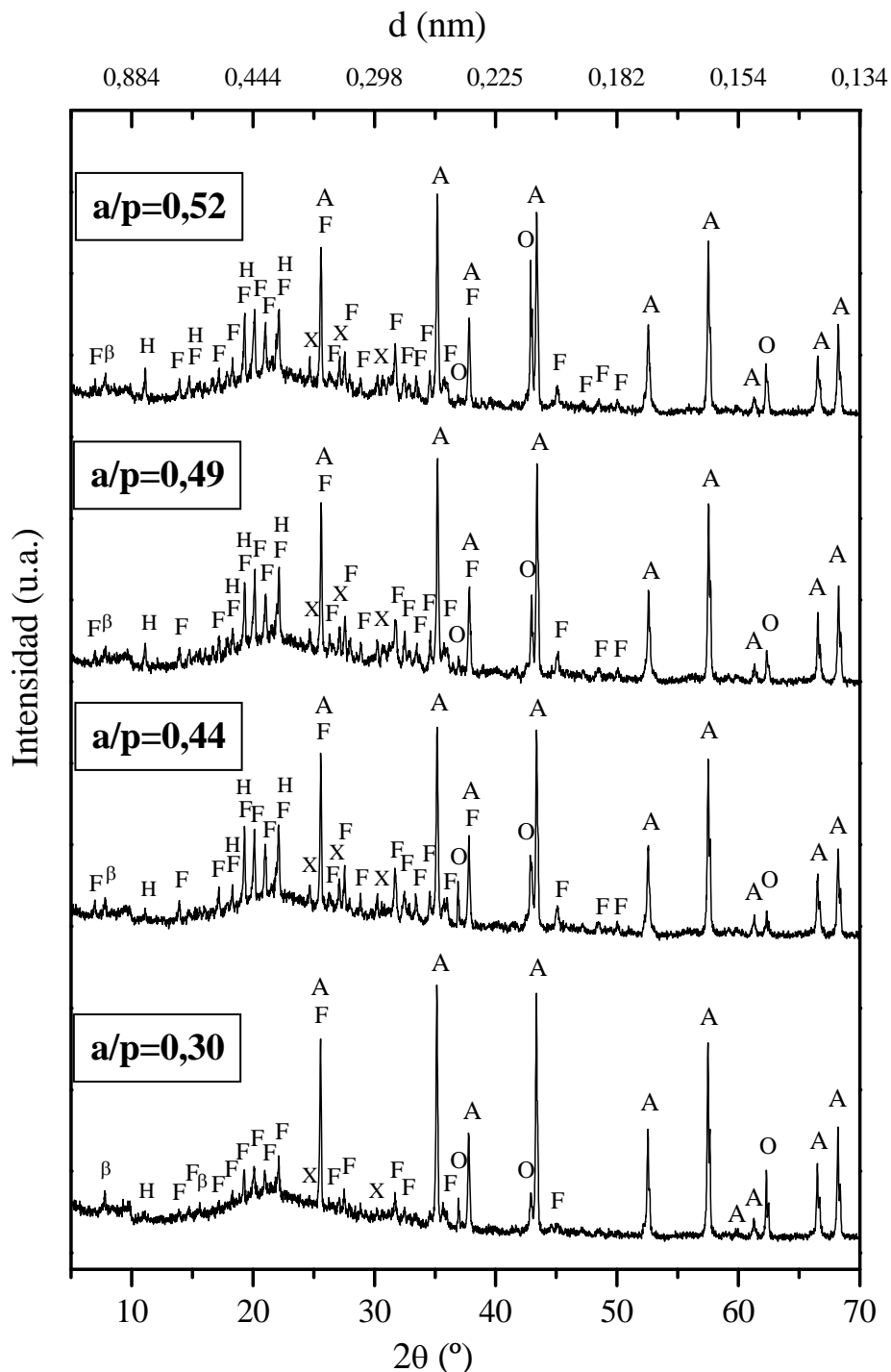


Figura 4.21: Difractogramas de los precursores P-F con relación molar $MgO/P_2O_5=4,5$ y diversas relaciones agua/precursor a 1 día de la preparación.

(A=alúmina, β=β-alúmina, O=magnesia, F=fosforroslerita, H= $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$, X=desconocido)

Fases muy similares a las anteriores, aunque algo menos cristalinas, fueron encontradas para la relación $MgO/P_2O_5=6$ y son expuestas en la Figura 4.22.

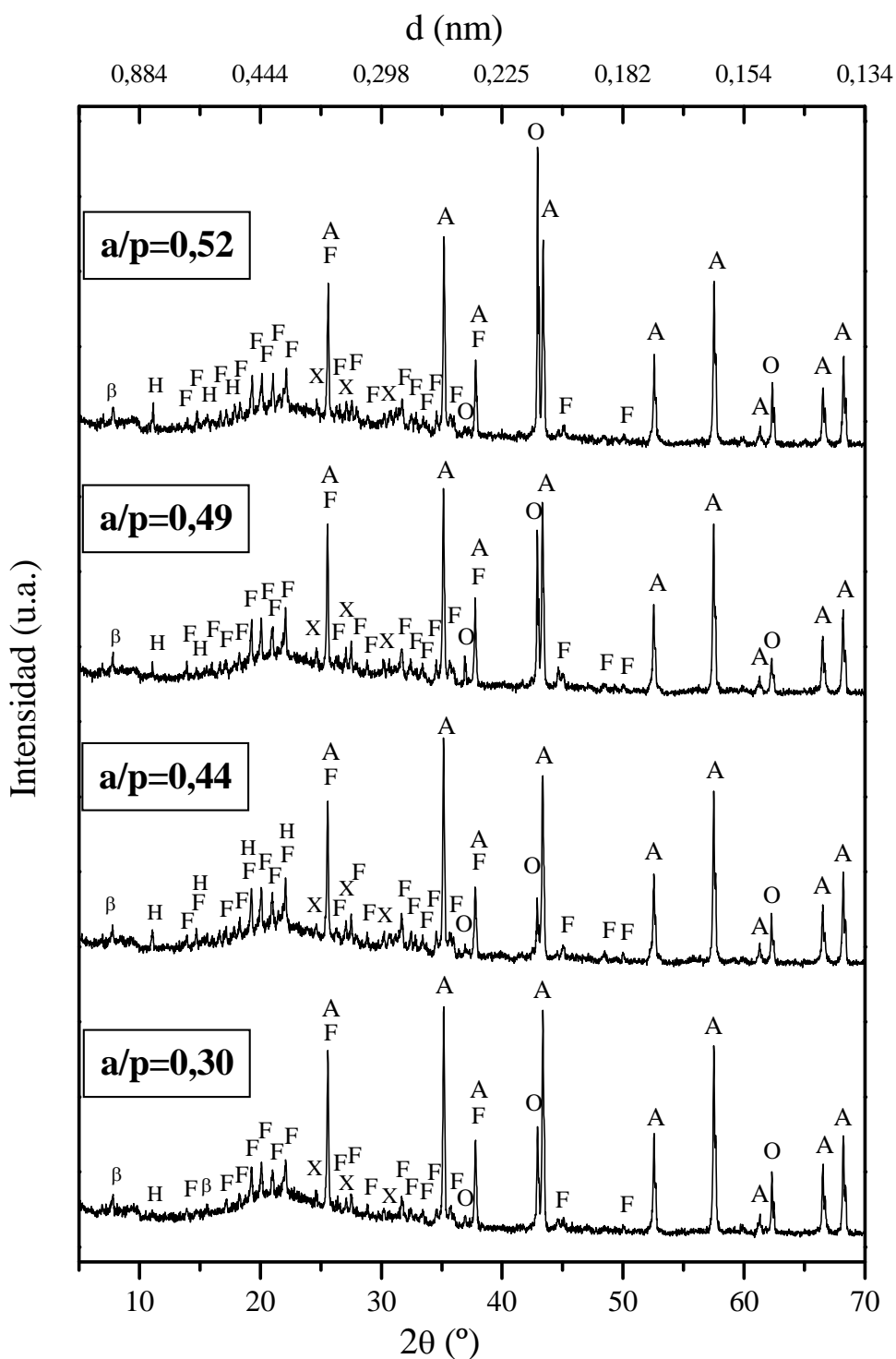


Figura 4.22: Difractogramas de los precursores P-F con relación molar $MgO/P_2O_5=6$ y diversas relaciones agua/precursor a 1 día de la preparación.

(A=alúmina, β = β -alúmina, O=magnesia, F=fosforroslerita, H= $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$, X=desconocido)

La estimación de la variación de las fases cristalinas fosfáticas con el transcurso de los días para los precursores con relación MgO/P_2O_5 entre 1,5 y 6 y relación agua/precursor=0,49 es presentada en la Figura 4.23 como una relación entre el área integrada debajo del pico principal de cada especie ($21,04^\circ 2\theta$ para la fosforoslerita, $29,35^\circ 2\theta$ para la newberyita, $11,00^\circ 2\theta$ para el $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ y $24,6^\circ 2\theta$ para el compuesto desconocido) y el área debajo del pico de $57,52^\circ 2\theta$ de la alúmina.

En la figura se observa que para la relación $MgO/P_2O_5=1,5$ la newberyita fue el único fosfato cristalino presente y su proporción se incrementó con el tiempo. A medida que aumentaba la relación MgO/P_2O_5 el contenido de newberyita disminuía hasta no detectarse para $MgO/P_2O_5=6$. Esto es porque a medida que aumenta la relación MgO/P_2O_5 , disminuye la proporción de ácido fosfórico por lo que las reacciones no son tan violentas y se reducen las pérdidas de agua por evaporación, favoreciendo la presencia de compuestos con mucha agua de hidratación. Para las relaciones $MgO/P_2O_5=3$; 4,5 y 6, se formaban fosforoslerita y un compuesto desconocido que luego disminuían su proporción con el transcurso de los días. En cambio el $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ aumentaba en los primeros días y luego tendía a estabilizarse. Sólo para la relación $MgO/P_2O_5=3$ y a los 20 días de preparado se detectó la fase $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, seguramente producida por la deshidratación del $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ cuya proporción disminuyó. Para la relación $MgO/P_2O_5=6$, después de los 10 días de preparado, los fosfatos eran predominantemente amorfos. La fase MgO se encontraba en exceso para las relaciones $MgO/P_2O_5 \geq 3$ pero la fluctuación de sus reflexiones provocada por su notable cristalinidad impidió su estimación.

Del análisis de las fases cristalinas por difracción de rayos X surgen las siguientes conclusiones:

- a) La newberyita se formó para relaciones MgO/P_2O_5 preferentemente bajas, a partir de 1,5 y disminuyó su proporción a medida que se incrementó la relación MgO/P_2O_5 . Para $MgO/P_2O_5=6$ no se detectó.
- b) La fosforoslerita, el compuesto desconocido y el $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ se formaron para las relaciones $MgO/P_2O_5 \geq 3$.
- c) Para todas las relaciones MgO/P_2O_5 estudiadas, el aumento de la relación agua/precursor provocó una disminución en la proporción de newberyita y un aumento en la proporción de fosforoslerita, $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ y compuesto desconocido.
- d) En general, con el transcurso de los días, las proporciones de newberyita tendían a aumentar, las de fosforoslerita y el compuesto desconocido a disminuir y las de $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ a permanecer constantes.
- e) Los precursores con relación $MgO/P_2O_5=1,5$ no fraguaron y en su composición se observó newberyita pero no magnesia.
- f) Los precursores con relaciones MgO/P_2O_5 entre 3 y 6 fraguaron siempre y en su composición había diversos fosfatos de magnesio hidratados ($MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ ó $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$, $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$, etc.) y un exceso de MgO sin reaccionar.

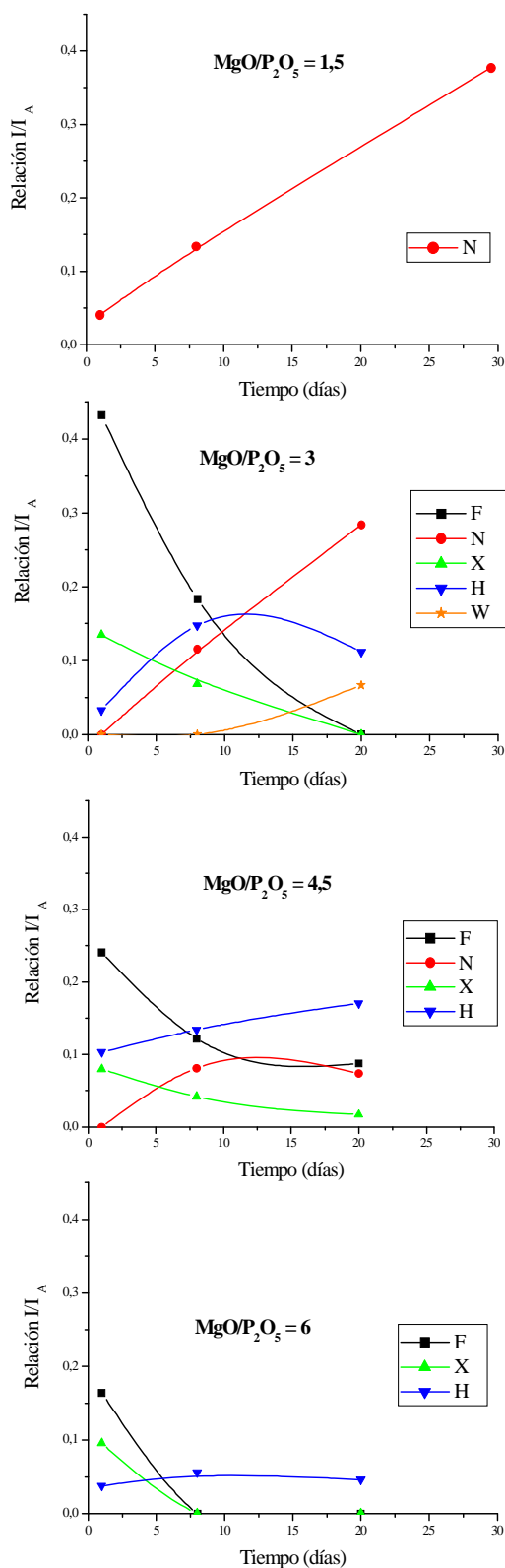


Figura 4.23: Relación de intensidades de los compuestos fosfáticos con respecto a la alúmina, en función del tiempo para las distintas relaciones MgO/P_2O_5 y relación agua/precursor=0,49. (F=fosforoslerita, N=newberyita, H= $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$, W= $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, X=desconocido)

La determinación del tiempo de fraguado de los precursores con distintas relaciones $\text{MgO}/\text{P}_2\text{O}_5$ y agua/precursor se realizó con el ensayo de Vicat a una temperatura próxima a los $20\text{ }^\circ\text{C}$. Los resultados fueron graficados en la Figura 4.24.

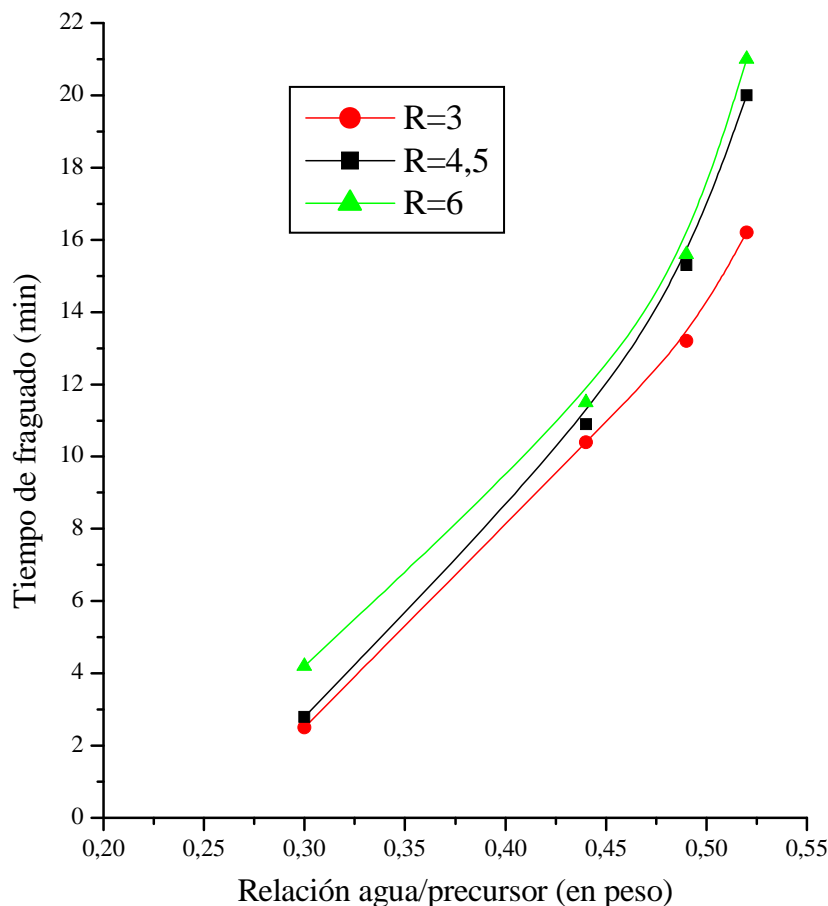


Figura 4.24: Tiempo de fraguado de los precursores P-F con varias relaciones $\text{MgO}/\text{P}_2\text{O}_5$ y agua/precursor (Temperatura $\approx 20\text{ }^\circ\text{C}$).

El tiempo de fraguado (inicial) de estos materiales con liga magnesia-fosfato aumentó considerablemente con el incremento de la relación agua/precursor pero aumentó muy poco con el incremento de la relación $\text{MgO}/\text{P}_2\text{O}_5$ utilizada. El pequeño aumento en el tiempo de fraguado para los precursores de mayor relación $\text{MgO}/\text{P}_2\text{O}_5$ se debe a la menor proporción de ácido fosfórico que disminuye la velocidad de las reacciones.

Para las relaciones agua/precursor=0,30 el tiempo de fraguado era muy breve y la pasta muy difícil de mezclar, por lo que se descartó su utilización. Para relaciones a/p $\geq 0,44$ se consiguió buena fluidez y el material fraguó después de los 10 minutos.

Entonces podría concluirse que la relación $\text{MgO}/\text{P}_2\text{O}_5$ es fundamental para determinar si el sistema fragua o no y que para el caso de los precursores estudiados este límite ronda la relación molar $\text{MgO}/\text{P}_2\text{O}_5=2$. Superado este valor el tiempo de fraguado es mucho más sensible al aumento de la proporción de agua que al aumento de la relación $\text{MgO}/\text{P}_2\text{O}_5$.

La Figura 4.25 muestra la resistencia a la compresión de los precursores con distintas relaciones $\text{MgO}/\text{P}_2\text{O}_5$, para la relación agua/precursor=0,49 después de 1 día a 20 °C y luego de secado a 110 °C.

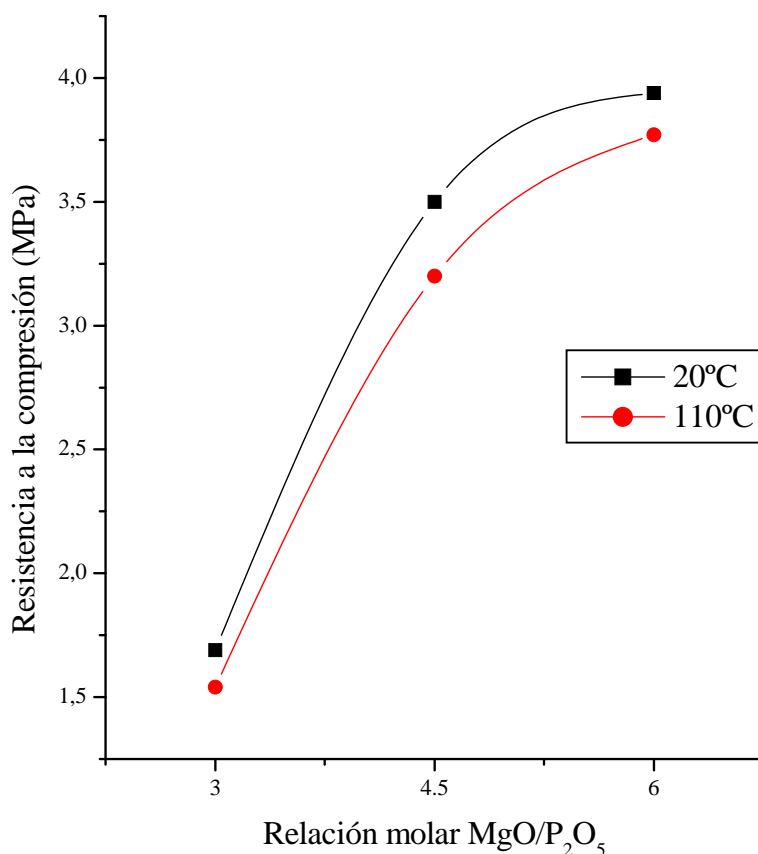


Figura 4.25: Resistencia a la compresión de los precursores P-F con distintas relaciones $\text{MgO}/\text{P}_2\text{O}_5$ a 20 °C (después de 1 día de preparado) y a 110 °C ($a/p=0,49$)

La resistencia aumentó con el incremento de la relación $\text{MgO}/\text{P}_2\text{O}_5$, lo que sugiere que la magnesia en exceso (sin reaccionar) actúa como un agregado fino (o relleno), resultando un producto en el cual las partículas de magnesia están embebidas en una matriz de hidratos. La resistencia depende de la proporción de esa fase ligante. Para analizar este hecho téngase en cuenta que las pastas de precursor estaban principalmente constituidas por microsíllice, granos de alúmina, granos de magnesia sin reaccionar y fosfatos de magnesio hidratados. Como la resistencia de los granos es mucho mayor que la de los hidratos, cuando el contenido de ácido fosfórico era relativamente alto (relación $\text{MgO}/\text{P}_2\text{O}_5=3$) se formaban muchos hidratos que disminuían la resistencia. Cuando el contenido de ácido fosfórico era más bajo ($\text{MgO}/\text{P}_2\text{O}_5=4,5$ y 6), la proporción de fosfatos hidratados era suficiente para rodear enteramente los granos y generar una liga fuerte. Para contenidos de ácido fosfórico extremadamente bajos ($\text{MgO}/\text{P}_2\text{O}_5>6$, no preparados para este trabajo) la escasa proporción de hidratos seguramente no alcanzará a ligar los granos, resultando un material de baja resistencia.

En el mismo gráfico se presenta también la resistencia a la compresión de los precursores después de permanecer el primer día al aire a 20 °C y el segundo día en estufa a 110 °C, donde los fosfatos de magnesio se encontraban en estado amorfo. La curva de resistencia a la compresión de los precursores a 110 °C para las distintas relaciones MgO/P₂O₅ mostró la misma tendencia que la de los precursores a temperatura ambiente, con valores ligeramente inferiores (entre 4 y 9%).

Por lo tanto, para los precursores preparados, las relaciones molares MgO/P₂O₅ más convenientes serían aquellas comprendidas entre los valores 4,5 y 6 ya que la cantidad de ácido fosfórico sería la necesaria para lograr una buena liga sin afectar demasiado la refractariedad. Además, para este rango de valores, las reacciones ocurren a una velocidad controlable produciendo una masa cohesiva de adecuada resistencia mecánica. Un exceso de magnesia siempre es necesario para producir el fraguado y asegurar que todo el ácido fosfórico disponible haya reaccionado. La magnesia (calcinada a muerte) que permanece sin reaccionar no presenta problemas de durabilidad a causa de su baja reactividad intrínseca. Además, con el calentamiento posterior, se transforma en la fase cordierita.

4.10 Tratamiento térmico

4.10.1 Evolución de las fases del precursor con la temperatura

Antes de describir los cambios de fase que tienen lugar al calcinar el precursor P-F (mezcla de sólidos con ácido fosfórico), se analizarán en esta sección los cambios de fase producidos por el aumento de la temperatura en el precursor P (mezcla de sólidos solos) y en el precursor P-H (mezcla de sólidos con agua).

De los tres materiales constituyentes del precursor (microsílice, alúmina y magnesia), sólo la microsílíce presenta cambios de fases entre los 20 °C y 1350 °C. La Figura 4.26 muestra los difractogramas de la microsílíce a temperatura ambiente (20 °C) y calcinada a 1000 °C, 1100 °C y 1350 °C durante 2 hs.

Hasta 1000 °C la microsílíce se presenta en forma amorfa, observándose un ancho pico cuyo máximo está muy próximo a la reflexión más intensa de la cristobalita 101 ($\cong 22^\circ$ de 2θ). También se detectó carburo de silicio (SiC) como impureza proveniente del método de producción. A 1100 °C la microsílíce cristalizó en forma de cristobalita (*c*-SiO₂) y tridimita (*t*-SiO₂) y a 1350 °C siguió aumentando la intensidad de los picos.

Cuando la microsílíce se mezcla con la alúmina y la magnesia en las proporciones de la cordierita se obtiene el precursor P, cuyos cambios de fase con la temperatura son presentados en la Figura 4.27.

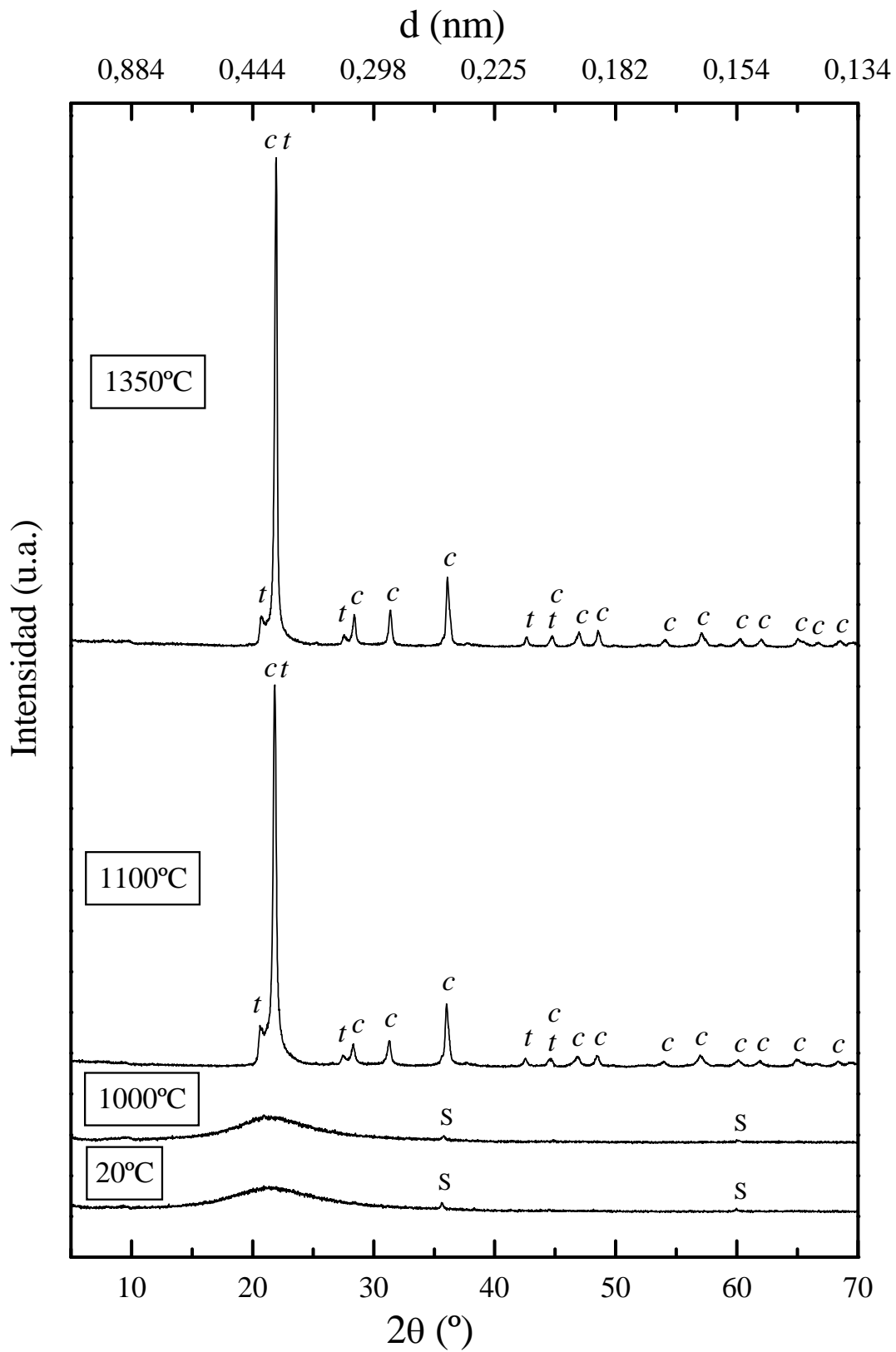


Figura 4.26: Evolución con la temperatura de las fases de la microsílíce (c =cristobalita, t =tridimita, S =carburo de silicio).

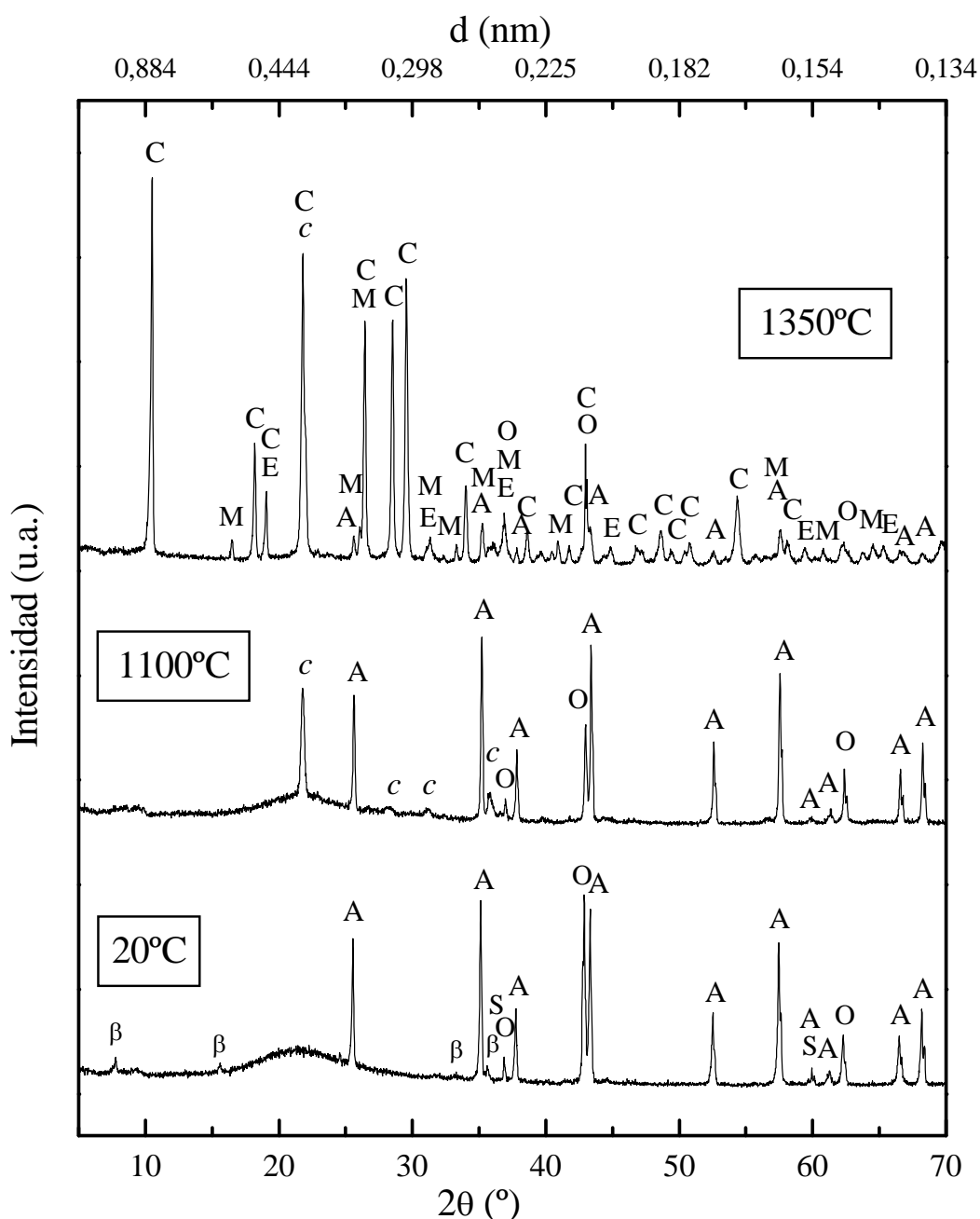
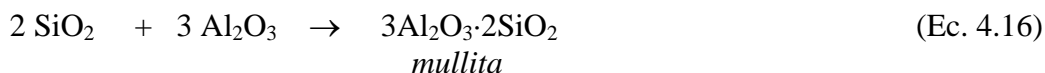
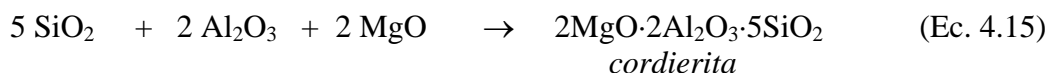


Figura 4.27: Difractogramas del precursor P a 20 °C, 1100 °C y 1350 °C
(A=alúmina, O=magnesia, S=carburo de silicio, β=β-alúmina, c=cristobalita, C=cordierita, M=mullita, E=espinela)

El precursor a 20 °C presentó alúmina y magnesia como fases cristalinas principales, carburo de silicio y β-alúmina como impurezas, y un fondo elevado entre 15 y 30 2θ , indicando la presencia de sílice amorfa. Después de 2 hs de calentamiento a 1100 °C la microsíllice comenzó a cristalizar en forma de cristobalita y prácticamente no se detectó la presencia de tridimita y β-alúmina. A 1350 °C, la principal fase formada fue la cordierita y en menor proporción se formó mullita y espinela. Las principales reacciones producidas hasta 1350 °C fueron las siguientes:



La transformación de la microsíllice, alúmina y magnesia no fue total, tal como lo demuestra la presencia de cristobalita, alúmina y magnesia en el difractograma a 1350 °C. Para que los reactivos se conviertan totalmente en cordierita-mullita sería necesario calcinar a temperaturas más elevadas durante tiempos muy prolongados ya que por esta vía es muy dificultoso completar la reacción de la magnesia. En cambio, por la vía de la disolución de la magnesia con soluciones fosfáticas se logra más fácilmente la conversión a cordierita, además de las ventajas de tener un material ligado a temperatura ambiente de moderada resistencia mecánica.

La Figura 4.28 muestra las curvas obtenidas del análisis térmico diferencial (ATD) y gravimétrico (TG) simultáneo del precursor P.

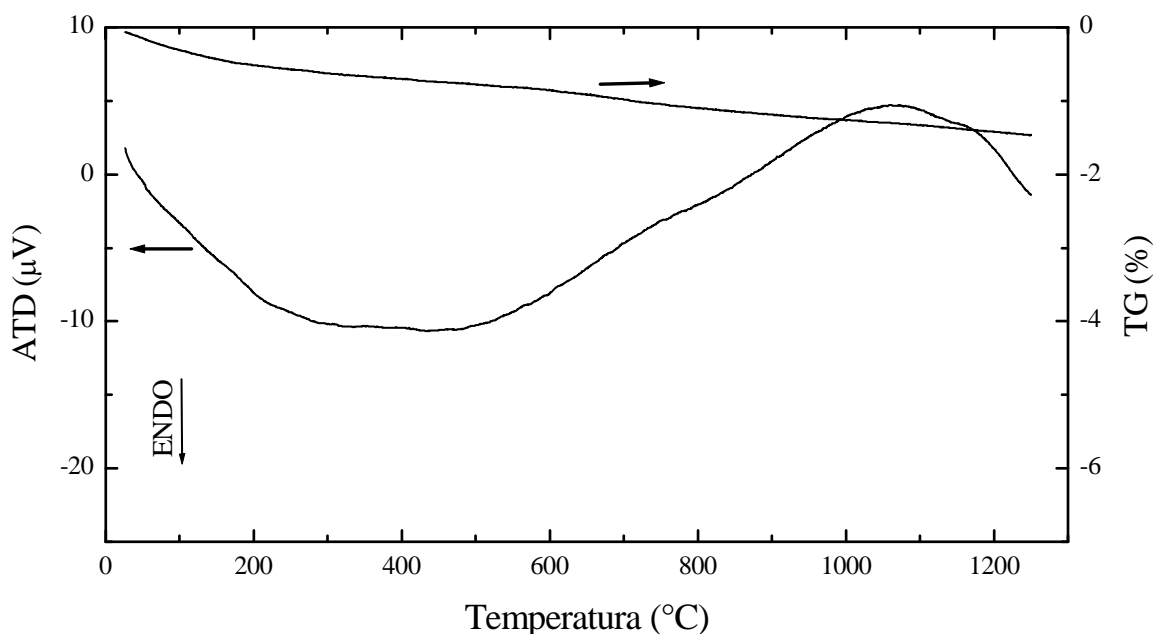


Figura 4.28: Análisis térmico diferencial (ATD) y gravimétrico (TG) del precursor P.

El TG indicó una pérdida de peso continua de 1,5% (total). El ATD no presentó picos definidos en el rango de temperatura estudiado indicando que los cambios entálpicos debidos a transformaciones químicas y/o polimórficas fueron tan pequeños que no pudieron ser detectados por el equipo.

El precursor P también fue mezclado con agua (65% en peso) formando una pasta trabajable que se dejó secar a temperatura ambiente y se llamó precursor P-H. Se sometió al mismo tratamiento térmico que el precursor P y se evaluó su comportamiento con la temperatura. Los difractogramas obtenidos resultaron ser prácticamente idénticos a los de la Figura 4.27 (por ello no se los presenta), lo que indicaría que no hubo disolución ni reacción de los reactivos con el agua.

4.10.2 Evolución de las fases del precursor fosfático con la temperatura

Si la identificación de las fases de los precursores fosfáticos obtenidos a temperatura ambiente resultaba dificultosa a causa de los numerosos hidratos presentes (cristalinos y amorfos), cuando se los somete a tratamiento térmico la complejidad aumenta considerablemente por dos razones: 1) dichos hidratos y demás componentes de la mezcla interactúan unos con otros formando nuevas fases y 2) la secuencia de reacciones es fuertemente dependiente de las condiciones experimentales. En bibliografía hay muy poca información publicada con respecto a la descomposición térmica de los cementos de magnesia-fosfato, pues ellos han sido principalmente empleados en la industria de la construcción. Para la aplicación refractaria, propuesta en este estudio, es fundamental conocer los cambios de fase que ocurren con el aumento de la temperatura, ya que por efecto del calentamiento, los precursores preparados se transforman en el material deseado (cordierita-mullita).

El precursor P-F, obtenido de la mezcla del precursor P con la solución de ácido fosfórico, fue analizado por DRX a temperatura ambiente y a 110 °C, 450 °C, 600 °C, 750 °C, 1100 °C, 1250 °C y 1350 °C. La Figura 4.29 presenta algunos de los difractogramas obtenidos mostrando la evolución de las fases cristalinas del precursor P-F desde temperatura ambiente hasta 1350 °C.

El difractograma a temperatura ambiente (20°C) muestra las fases presentes del precursor P-F después de permanecer 240 días a temperatura ambiente (preparado en otoño). Las fases cristalinas detectadas fueron α y β alúmina, magnesia y newberyita ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). La fase amorfa posiblemente esté constituida por microsílíce y fosfatos de magnesio hidratados y tal vez algún fosfato de aluminio en muy pequeña proporción.

Con el secado del precursor a 110 °C durante 1 día (DRX 110°C) se produjo la descomposición de los compuestos hidratados y todos los fosfatos quedaron en estado amorfo. A 450 °C y 600 °C (difractogramas no mostrados en la figura), los fosfatos permanecían en estado amorfo actuando como ligantes del precursor (no se detectaron metafosfatos).

El espectro de DRX obtenido después de 2 hs de calentamiento a 750 °C mostró la presencia de pirofosfato de magnesio ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$) y el comienzo de la cristalización de la sílice ($t\text{-SiO}_2$), del fosfato de aluminio en forma de tridimita ($t\text{-AlPO}_4$) y de la farringtonita ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$), cuya principal reflexión 210 a $25,86^\circ 2\theta$ ensancha la base del pico 012 de la alúmina a $25,58^\circ 2\theta$ (DRX 750°C).

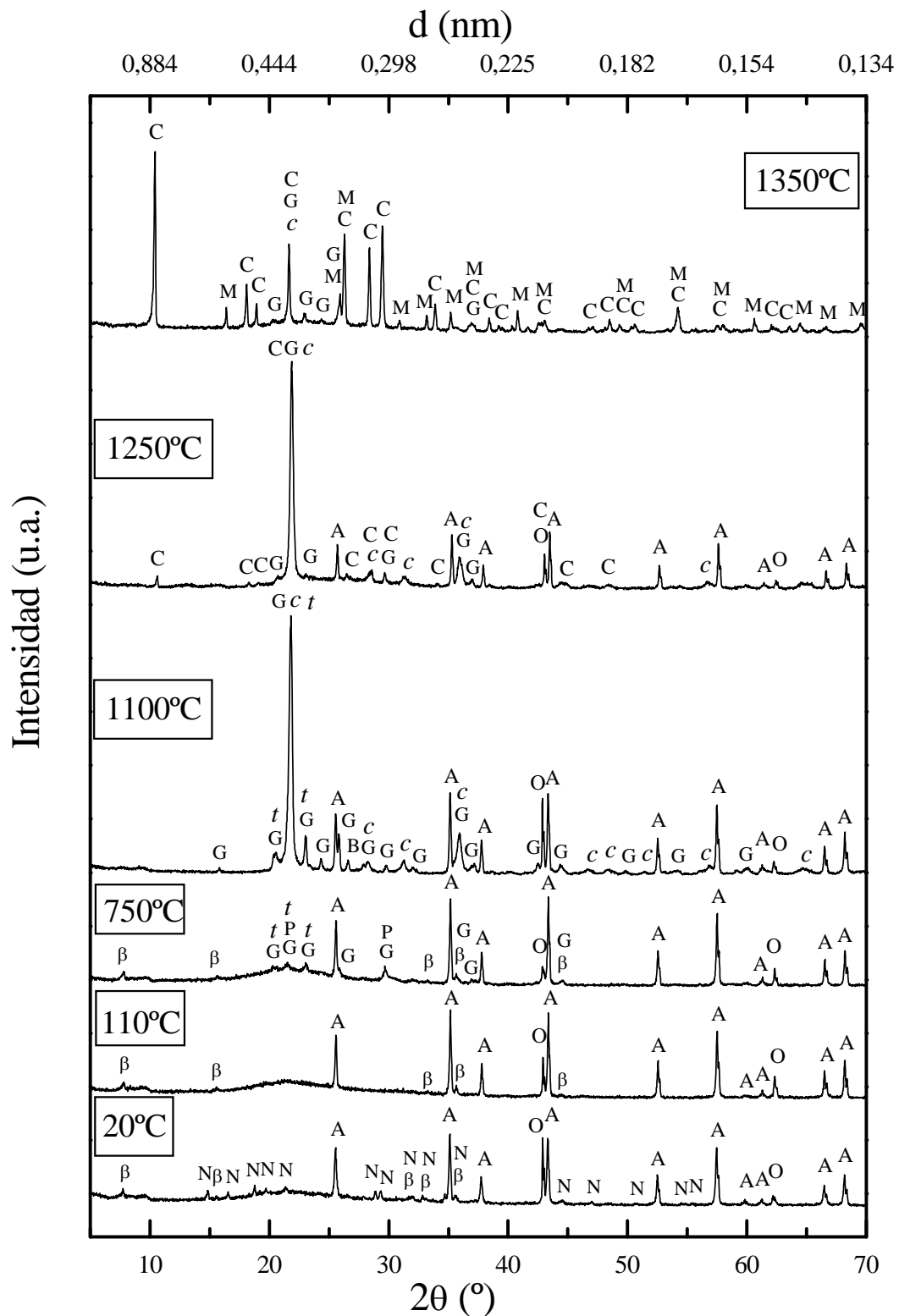
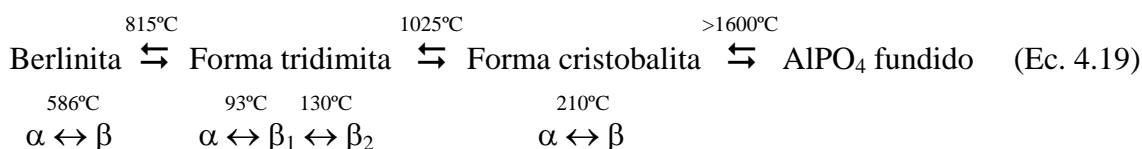


Figura 4.29: Evolución con la temperatura de las fases cristalinas del precursor P-F. (N=newberyita, G=farringtonita, P= $Mg_2P_2O_7$, c=cristobalita ($c-SiO_2$ y $c-AlPO_4$), t=tridimita ($t-SiO_2$ y $t-AlPO_4$), C=cordierita, M=mullita, A=alúmina, β = β -alúmina, O=magnesia, B=berlinita)

El calentamiento durante 2 hs a 1100 °C produjo la desaparición de la β -alúmina, y el aumento de la proporción de $Mg_3(PO_4)_2$, t -SiO₂ y t -AlPO₄. La reflexión muy intensa a 21,8 °2 θ correspondió principalmente a la cristalización de la microsílíce en forma de cristobalita (c -SiO₂). La reducción del fondo del difractograma entre 15 y 30 °2 θ confirma esta observación. La pequeña disminución en la intensidad de los picos de la alúmina sugiere la formación de ortofosfato de aluminio tipo cristobalita (c -AlPO₄), cuyas reflexiones se superponen a las de c -SiO₂. A 26,6 °2 θ se observó una reflexión que podría corresponder a la berlinita (forma del AlPO₄ correspondiente a la del cuarzo). El fosfato de aluminio tiene varias formas polimórficas las cuales son isoestructurales con las de la sílice (W.R.Beck, 1949; F.A.Hummel, 1949; Plibrico, 1984; Tatsuhiro Takahashi *et al.* 1989). La formación de estos polimórficos depende de las impurezas, del tratamiento térmico y de la naturaleza del precursor. La berlinita es la forma correspondiente al cuarzo; los otros polimorfismos tienen la forma de la tridimita y la cristobalita. Cada una de estas formas del AlPO₄ tiene una inversión alta-baja, tal como se representa en la ecuación 4.19:



El difractograma a 1250°C es obtenido a partir del residuo de la muestra de ATD por lo que se llegó a los 1250 °C pero no se mantuvo a esa temperatura. Se observa el comienzo de la formación de cordierita a expensas de la alúmina, magnesia y sílice. Por simplicidad, el término “cordierita” se aplica a la fase 2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂ sin considerar su estructura cristalina. La transformación de la forma hexagonal (indialita) inicialmente presente a la ortorrómbica ocurre por calentamiento prolongado.

Finalmente, por calentamiento durante 2 h a 1350 °C, el precursor P-F se convirtió en un material refractario constituido principalmente por cordierita y algo de mullita (3Al₂O₃·2SiO₂) y una muy pequeña proporción de fosfato de aluminio (en forma de cristobalita) y fosfato de magnesio (farringtonita). Prácticamente no se detectó alúmina ni magnesia sin reaccionar (N.E.Hipendinger *et al.*, 2000).

La Figura 4.30 muestra el análisis térmico diferencial (ATD) y gravimétrico (TG) realizado al precursor P-F a los 20 días de preparado (en otoño).

El TG mostró que la pérdida de peso total del material entre temperatura ambiente y 1250 °C fue de 9,5%. Recuérdese que la del precursor solo (P) fue de 1,5% (ver Figura 4.28). Entonces, la diferencia de pérdida de peso (8%) puede ser atribuida a la deshidratación de los fosfatos. Además, la forma de la curva indica que prácticamente toda la pérdida se produjo a baja temperatura (7,8% hasta 300 °C). En concordancia con este hecho, el ATD del precursor P-F presentó un gran pico endotérmico a 168 °C, atribuido principalmente a la pérdida de agua de cristalización de la newberyita. Este comportamiento fue observado también por otros investigadores (J.H.Sharp y H.D.Winbow, 1989; T.Finch y J.H.Sharp, 1989), variando ligeramente la temperatura del pico según la masa de la muestra y la velocidad de calentamiento. Estos investigadores también atribuyeron la amplia endotermia a temperaturas inferiores a los 100 °C, con pérdida de masa asociada, a la deshidratación de los fosfatos amorfos.

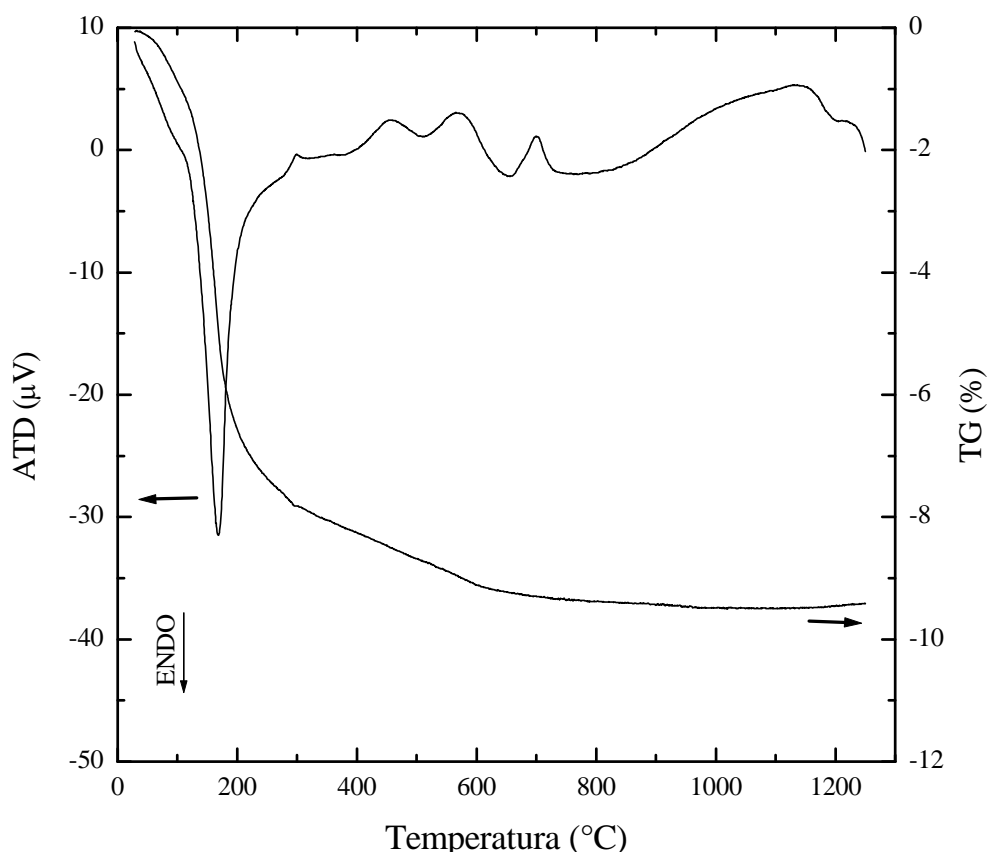


Figura 4.30: ATD y TG del precursor P-F.

Entre 300 y 750 °C la velocidad de pérdida de masa (1,5%) fue mucho más lenta y los efectos térmicos registrados en el ATD pueden relacionarse con diversas transformaciones de los fosfatos amorfos. El pico exotérmico a $\cong 700$ °C probablemente corresponda a la cristalización del $Mg_2P_2O_7$. No hay evidencia de la descomposición del material en P_2O_5 ya que prácticamente no hay pérdida de masa durante el calentamiento entre 800 y 1250 °C. Alrededor de los 1000 °C comienza a cristalizar la cristobalita y alrededor de los 1200 °C comienza a detectarse la formación de la cordierita. Esta última reacción es muy lenta y luego, al aumentar la temperatura, ocurre más rápidamente. El pequeño pico endotérmico observado a 1200 °C es atribuido a la formación de cordierita, en concordancia con lo reportado por C.A.Sorrell (1960) quien observó dos picos endotérmicos a 1238 °C y 1330 °C.

4.10.3 Secuencia de reacciones químicas

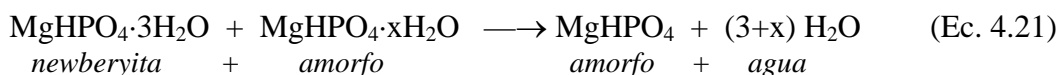
Del análisis conjunto de las técnicas de DRX, ATD y TG surge la posible secuencia de reacciones a lo largo del calentamiento, detallada a continuación.

Las fases fosfáticas estabilizadas a temperatura ambiente relativamente elevadas, después de varios meses de preparados los precursores, eran principalmente newberyita y fosfatos amorfos. Si asumimos que éstos últimos eran fosfatos ácidos de magnesio hidratados podemos escribir la ecuación 4.20, a partir de la sumatoria de las ecuaciones 4.2, 4.3 y 4.5:

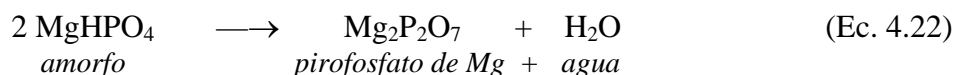


En invierno, a estas fases se le sumó una pequeña cantidad de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$.

Alrededor de los 100 °C se produjo la deshidratación de los fosfatos amorfos y de la newberyita, según la ecuación 4.21:

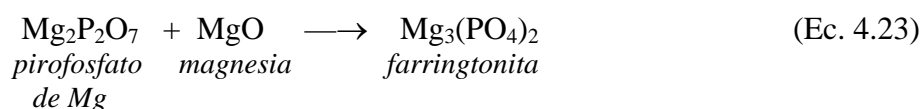


Con la continuidad del calentamiento, la fase amorfa constituida principalmente por fosfato ácido de magnesio sufrió varias transformaciones y continuó perdiendo masa pero en forma muy lenta. Alrededor de los 700 °C la fase amorfa cristalizó como pirofosfato de magnesio de acuerdo a la ecuación 4.22:

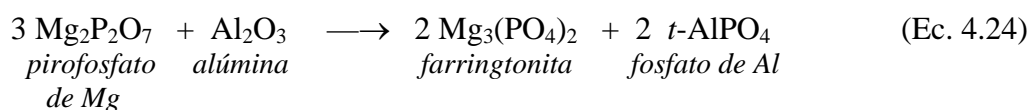


Esta transformación sería la responsable del pico exotérmico registrado en la curva de ATD a 700 °C.

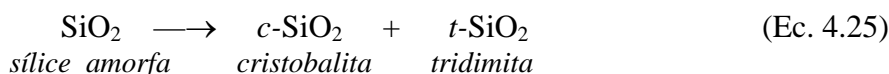
A 750 °C el pirofosfato de magnesio comenzó a reaccionar con la magnesia para formar ortofosfato de magnesio (farringtonita), según la ecuación 4.23:



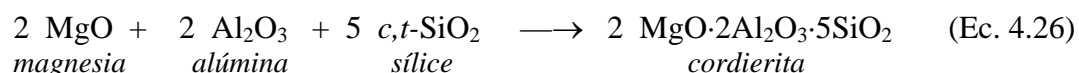
Según J.E.Cassidy (1977), alrededor de los 900 °C el pirofosfato de magnesio también reacciona con la alúmina para generar fosfato de aluminio en forma tridimita (*t*-AlPO₄) y farringtonita de acuerdo a la ecuación 4.24:



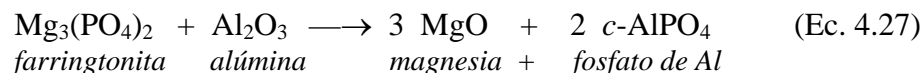
Esta reacción siguió desarrollándose con el aumento de la temperatura, encontrándose a 1100 °C la farringtonita y el fosfato de aluminio (tipo tridimita) en mayor proporción. A esta temperatura también cristalizó la microsílce en forma de cristobalita y algo de tridimita según la ecuación 4.25:



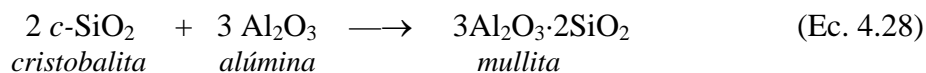
Alrededor de 1200 °C comienza la formación de cordierita a partir de la magnesia, la alúmina y la sílice (*c*-SiO₂ y *t*-SiO₂), según la ecuación 4.26:



A esta temperatura posiblemente comience a formarse una fase líquida, la cual actúa como promotora de la reacción de formación de cordierita facilitando la difusión de los óxidos reaccionantes. También es probable que parte de la farringtonita reaccione con la alúmina produciendo magnesia y fosfato de aluminio en forma de cristobalita según la ecuación 4.27:



A 1350 °C se produjo una importante cantidad de cordierita hasta consumir totalmente la magnesia disponible en el sistema. La cristobalita y alúmina remanentes formaron mullita, según la ecuación 4.28:



El producto final estaba formado principalmente por las fases cordierita-mullita y en pequeña proporción fosfatos de magnesio y de aluminio. Es muy probable que a esta alta temperatura parte de los fosfatos presentes en el sistema se hayan fundido e incorporado a la fase vítrea.

CAPITULO 5

CAPÍTULO 5

PRECURSORES DE LIGA MAGNESIA-FOSFATO DIÁCIDO DE ALUMINIO

Los fosfatos de aluminio son muy usados como agente ligante en cementos, morteros y hormigones refractarios, debido a su buena solubilidad en agua, resistencia de la liga y estabilidad. El fraguado de estos materiales se produce por calentamiento. Diversos aspectos de esta liga fosfato han sido investigados por: W.H.Gitzen *et al.* (1956), P.A.Gilham-Dayton (1963), J.E.Lyon *et al.* (1966)_{a,b}, K.Fisher (1969), A.H.Foessel y W.S.Treffner (1970), C.L.Venable y W.S.Treffner (1970), E.Eti y W.B.Hall (1971), G.R.Rigby (1971), M.J.O'Hara *et al.* (1972), R.E.Fisher (1977), F.J.Gonzalez y J.W.Halloran (1980_a, 1980_b, 1981 y 1983), Plibrico (1984), D.R.Glasson (1984 y 1985), S.J.Lukasiewicz y J.S.Reed (1987), R.A.Steinke *et al.* (1991), W.Ma y P.W.Brown (1992), E.F.Aglietti (1995), M.Suárez *et al.* (2003 y 2005).

Para lograr el fraguado en frío (a temperatura ambiente) es necesario agregar algún reactivo, como por ejemplo óxido de magnesio. La apropiada selección de la clase de magnesia utilizada permite adecuar el tiempo de fraguado al requerido por el usuario.

En este capítulo, los sólidos constituyentes del precursor (magnesia, microsílíce y alúmina) se ligaron con una solución de fosfato diácido de aluminio (también conocido como fosfato de monoaluminio o por su sigla MAP) de concentración tal que la relación molar MgO/P₂O₅ fue 4,5 (ó 1,28 en peso) y la relación agua/precursor fue 0,49. Se estudió la evolución de las fases del precursor con el tiempo y la temperatura, se analizó la morfología de su microestructura, se determinó la resistencia mecánica, el tiempo de fraguado y la evolución de calor, como así también las probables reacciones químicas involucradas.

El estudio realizado en este capítulo es similar al efectuado para los precursores de liga magnesia-ácido fosfórico del capítulo anterior a fin de posibilitar su comparación.

5.1 Evolución de las fases con el tiempo a temperatura ambiente

En esta sección se analiza la evolución de las fases de los precursores de liga magnesia-fosfato diácido de aluminio, P-Al, a temperatura ambiente entre 10 y 30 °C. La caracterización de los productos de reacción se realizó por difracción de rayos X.

Estos precursores P-Al fueron preparados mezclando los sólidos (magnesia, alúmina y microsílíce en las proporciones estequiométricas de la cordierita) con solución acuosa de Al(H₂PO₄)₃ al 45,6%. Una serie de complejas reacciones exotérmicas son producidas, conduciendo al fraguado del material (alrededor de los 20 minutos en otoño). Las fases formadas dependen fuertemente de la temperatura ambiente al igual que los precursores de liga magnesia-ácido fosfórico del capítulo anterior.

En la Figura 5.1 se presentan los espectros de rayos X de este precursor P-Al entre 1 y 240 días preparado en invierno, a temperaturas entre 10 y 16 °C. Como referencia se incluye el diagrama del precursor mezclado con agua P-H.

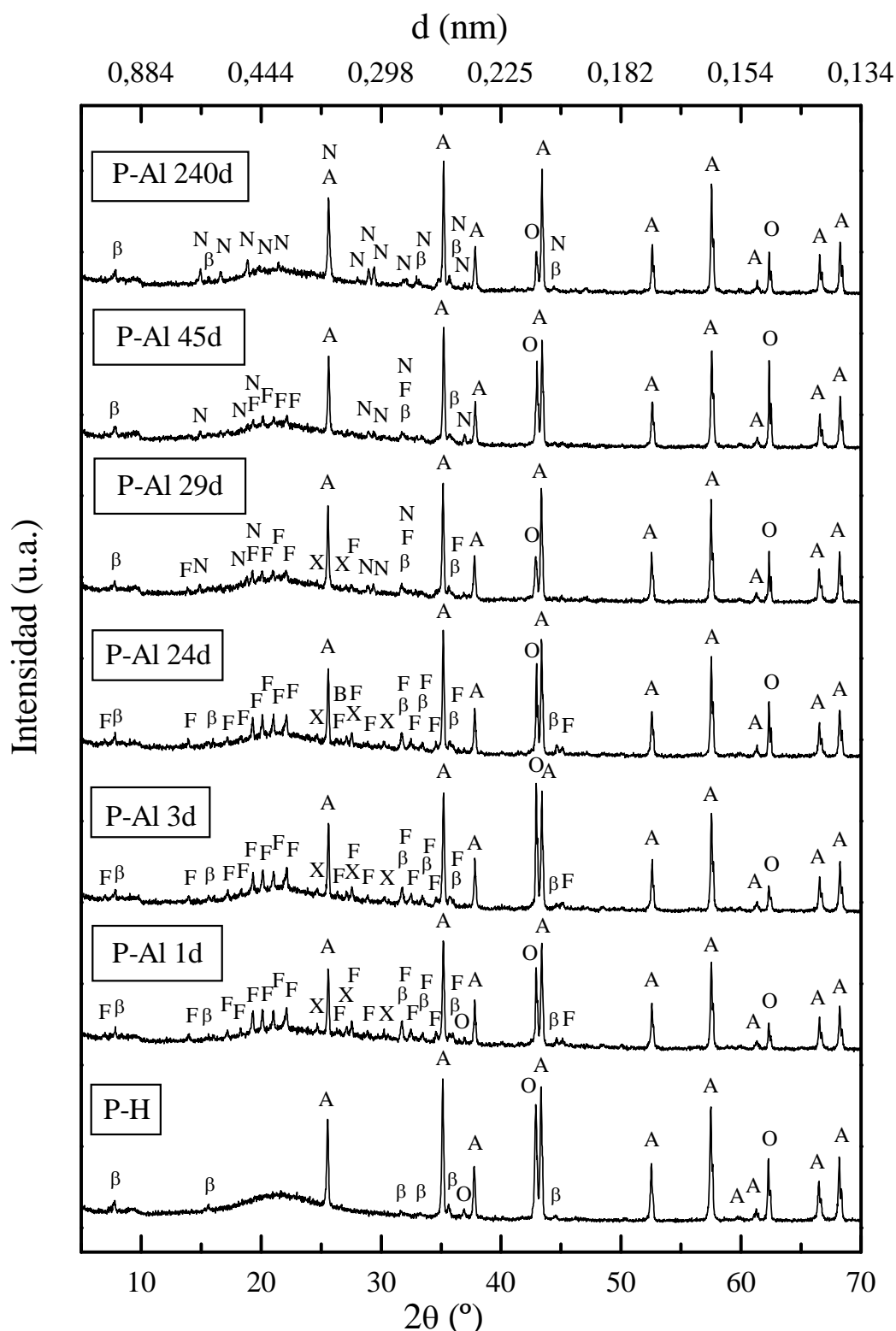


Figura 5.1: Evolución con el tiempo de las fases cristalinas de los precursores P-Al preparados a temperatura ambiente en invierno (F=fosforoslerita, N=newberyita, A=alúmina, β = β -alúmina, O=magnesia, X=desconocido, B=berlinita)

En todos los difractogramas de la figura se observaron los componentes del precursor que no reaccionaron como la alúmina (α y β) y la sílice amorfa (fondo elevado entre 15 y 30 $^{\circ}2\theta$) y la magnesia que quedó en exceso. Como producto de la reacción entre la magnesia y el fosfato diácido de aluminio se formaron fosfatos ácidos de magnesio hidratados (cristalinos) que fueron perdiendo agua de hidratación con el transcurso del tiempo y también se formaron fosfatos amorfos de magnesio. Se considera que la pequeña cantidad de aluminio incorporada con el fosfato diácido de aluminio se encuentra también en la fase amorfa.

Los principales compuestos fosfáticos presentes un día después de la preparación (difractograma P-Al 1d en la figura) fueron la fosforoslerita ($\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) y el mismo compuesto no identificado para los precursores P-F con reflexiones en 24,6°, 27,1° y 30,2° de 2θ . En los días siguientes no hubo variaciones significativas en las fases del precursor, tal como lo demuestran los espectros a 3 y 24 días de la preparación.

A los 29 días se observó que la fase newberyita se formó a expensas de la fosforoslerita y el compuesto desconocido.

A los 45 días la fosforoslerita continuó disminuyendo su intensidad y el compuesto no identificado permanecía en muy pequeña proporción.

A los 240 días el único compuesto fosfático cristalino era la newberyita, la cual se mantuvo estable en el tiempo.

La Figura 5.2 muestra las variaciones de las fases con el transcurso de los días del precursor P-Al preparado en otoño o primavera (temperatura ambiente entre 17 y 23 $^{\circ}\text{C}$).

Al igual que el precursor preparado en la época invernal, en los primeros días se observó la presencia de fosforoslerita y el compuesto desconocido, ocurriendo la transformación a newberyita antes de los 10 días y aumentando ligeramente su proporción con el transcurso del tiempo.

La Figura 5.3 muestra las fases presentes en el precursor P-Al, preparado durante el verano, entre 1 y 240 días.

El difractograma realizado a un día de la preparación mostró la newberyita como único compuesto fosfático cristalino. Es probable que inicialmente se hayan formado la fosforoslerita y el compuesto no identificado y que la transformación a newberyita haya ocurrido antes de un día, momento en el que se realizó el primer difractograma (P-Al 1 d). Con el transcurso de los días todas las fases permanecieron estables. Solamente aumentaron las intensidades de las reflexiones de la newberyita de forma muy leve y no se observó la aparición de otras fases fosfáticas cristalinas dentro de los 240 días posteriores a la preparación.

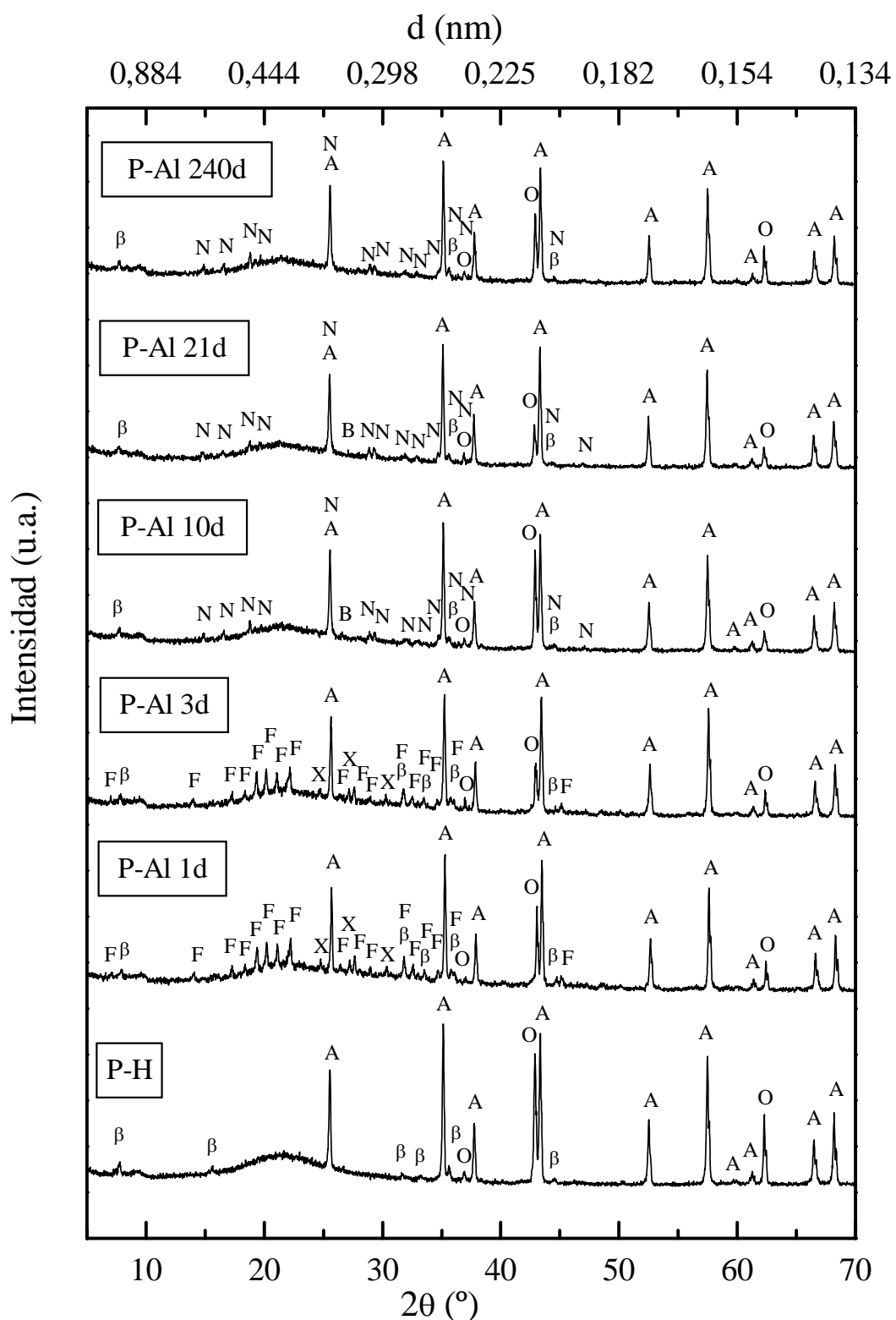


Figura 5.2: Evolución con el tiempo de las fases cristalinas de los precursores P-Al preparados a temperatura ambiente en otoño/primavera (F=fosforoslerita, N=newberyita, A=alúmina, β = β -alúmina, O=magnesia, X=desconocido, B=berlinita)

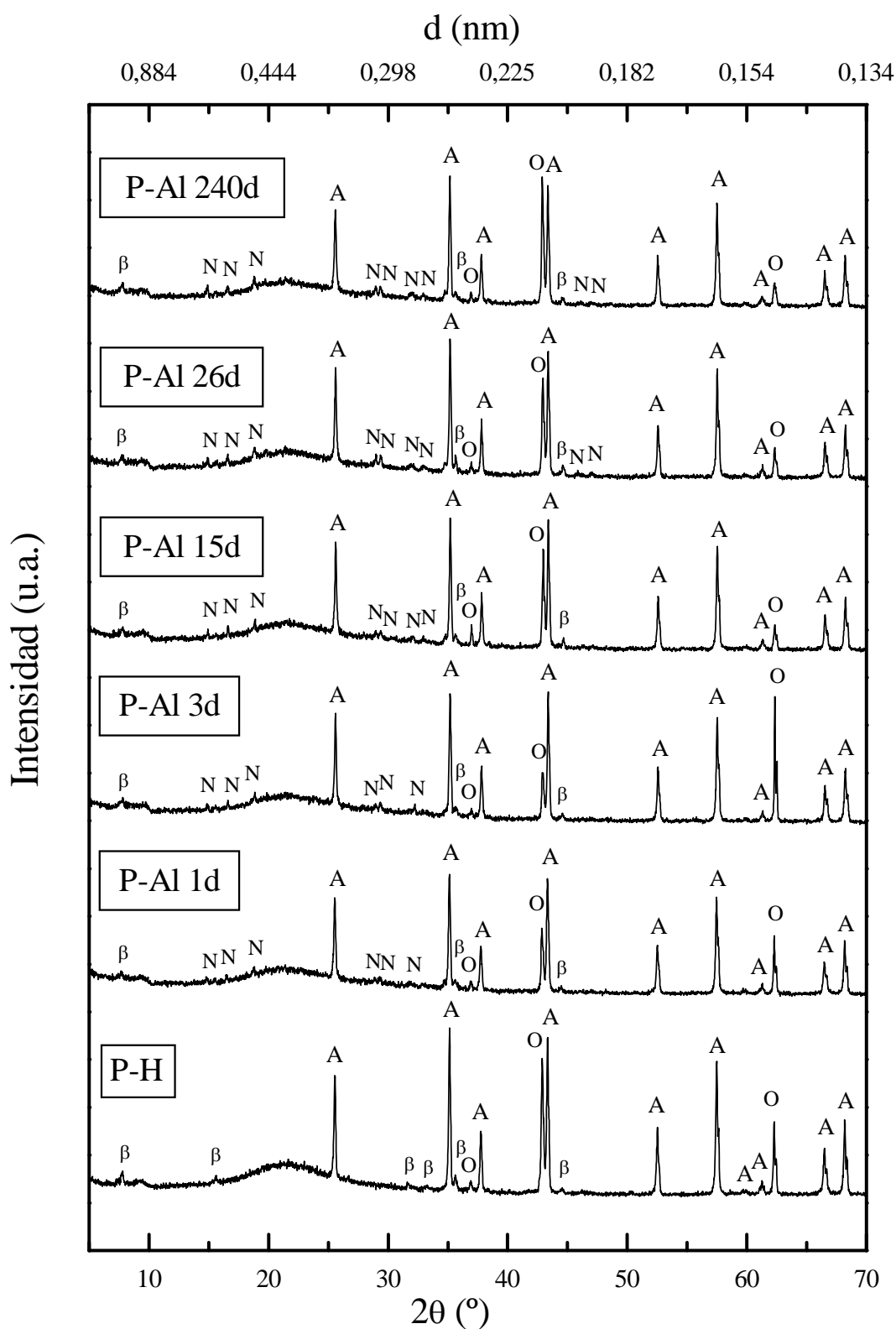


Figura 5.3: Evolución con el tiempo de las fases cristalinas de los precursores P-Al preparados a temperatura ambiente en verano (N=newberyita, A=alúmina, β = β -alúmina, O=magnesia)

En la Figura 5.4 se resume el análisis de las fases por DRX de las Figuras 5.1, 5.2 y 5.3 para los compuestos fosfáticos de los precursores P-Al preparados en distintas épocas del año (temperaturas ambiente entre 10 y 30 °C). La relación de intensidades representada en función del tiempo corresponde al área debajo del pico principal de las fases fosforoslerita (21,04 °2θ), newberyita (29,35 °2θ) y el compuesto desconocido (24,6 °2θ) con respecto al área del pico a 57,52 °2θ de la alúmina.

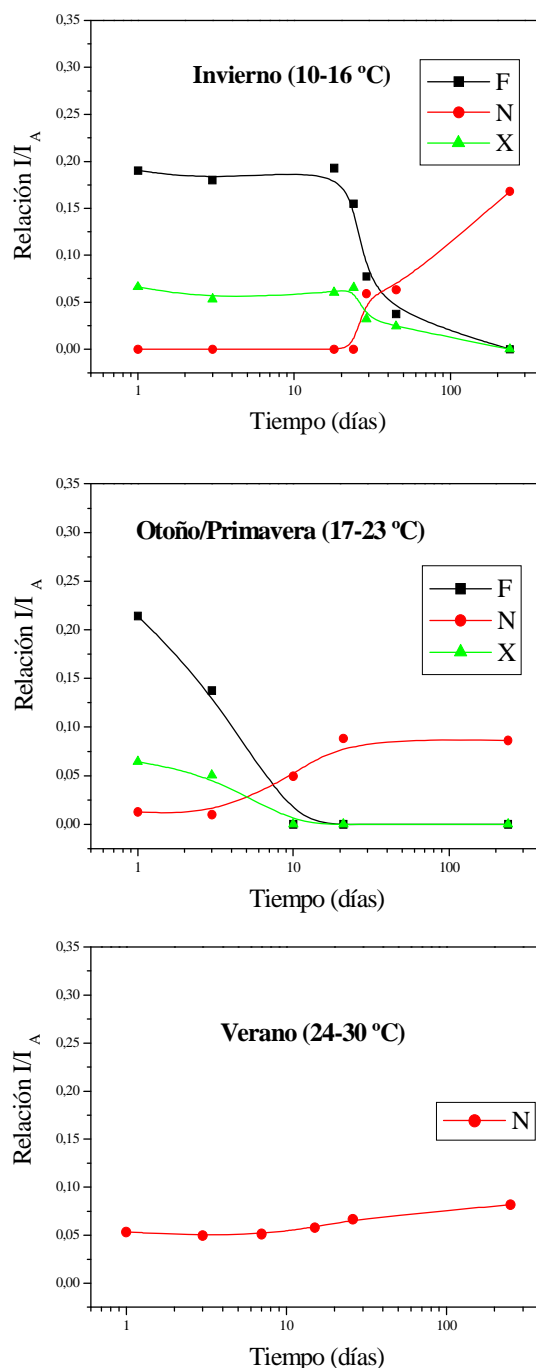


Figura 5.4: Representación de la relación de intensidades de las fases fosfáticas con respecto a la alúmina, en función del tiempo, del precursor P-Al preparado a distintas temperaturas ambiente entre 10 y 30 °C.

Como muestra la figura, para temperaturas ambiente moderadas y relativamente bajas (10-23 °C), la fase desconocida y la fosforoslerita presentes en los primeros días, se transformaron en newberyita a los 29 días en invierno y a los 10 días en otoño/primavera. El valor más elevado en la intensidad de la newberyita a 29 días en el precursor P-Al preparado en invierno es debido a la superposición de la reflexión principal de la newberyita a 29,35 °2θ con la de la fosforoslerita a 29,46 °2θ de intensidad 40%. En verano, la transformación fosforoslerita → newberyita probablemente ocurrió antes del primer día, favorecida por la elevada temperatura ambiente, o directamente se formó newberyita por reacción entre la magnesia y el fosfato diácido de aluminio.

A diferencia de los precursores ligados con ácido fosfórico, no se detectó la fase $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ y la newberyita fue la única fase cristalina estable en cualquier época del año.

Del análisis de los difractogramas anteriores se observa que ninguna de las fases fosfáticas cristalinas principales de estos precursores a temperatura ambiente contiene aluminio. Este hecho sugiere que la tan pequeña cantidad de aluminio introducido con el $Al(H_2PO_4)_3$ (<1%) está presente en fases cristalinas muy minoritarias y/o como fase amorfa. En algunos difractogramas se detectó una muy pequeña cantidad de $AlPO_4$ en forma de berlinita. Recuérdese que el ortofosfato de aluminio tiene una estructura similar a la sílice y la berlinita es la forma correspondiente al cuarzo. Sólo el pico principal a 26,43 °2θ y el pico a 36,33 °2θ (intensidad 12%) de la berlinita pudieron observarse. La fase detectada (berlinita) se muestra en la Figura 5.5 en forma comparativa con el precursor P-F (sin aluminio) preparados en dos épocas distintas del año.

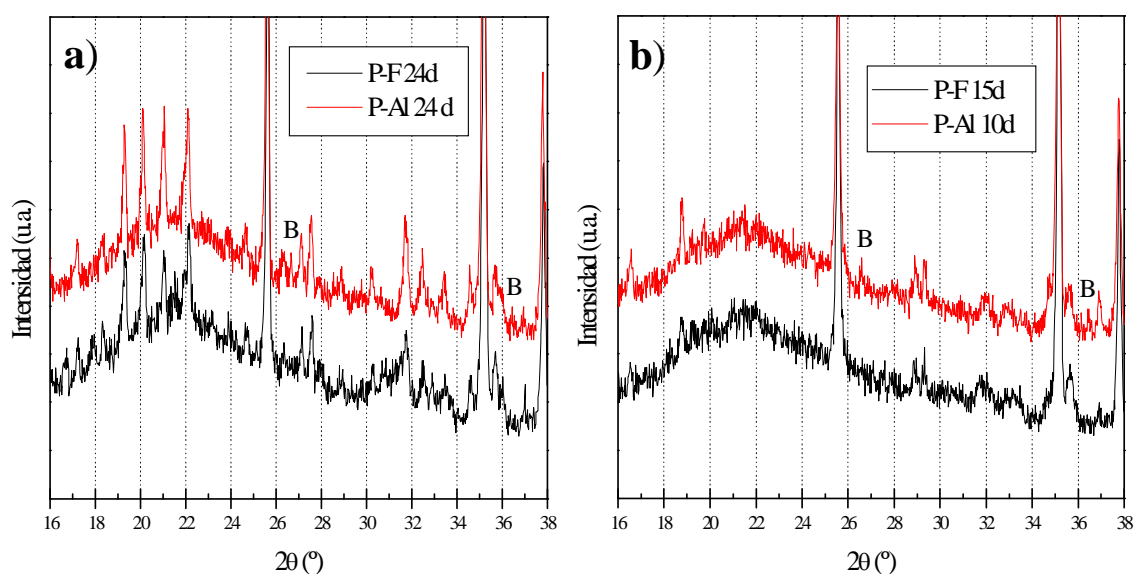
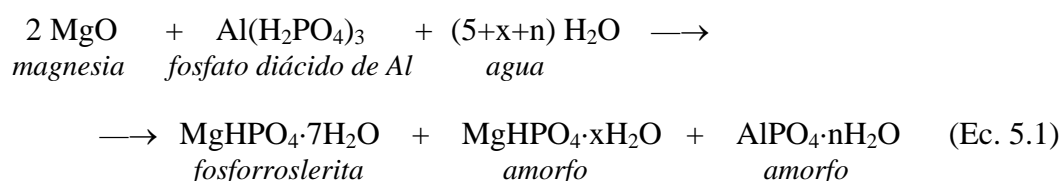


Figura 5.5: Comparación de fases entre precursores P-Al y P-F a) en invierno y b) en otoño/primavera (B=berlinita)

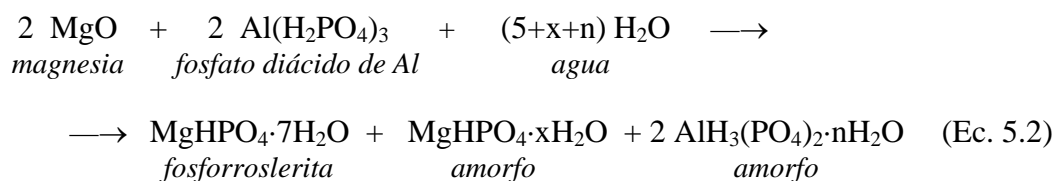
Cuando estaba presente la fosforoslerita (Figura 5.5 a), el pico a 26,35 °2θ (intensidad 14%) prácticamente se superponía al pico principal de la berlinita. Cuando la fase predominante era la newberyita (Figura 5.5 b), su apreciación fue más evidente.

5.2 Reacciones químicas probables

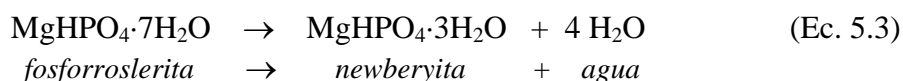
Para el caso del precursor preparado a temperatura ambiente relativamente baja (entre 10 y 23 °C, correspondientes a las estaciones de invierno y otoño/primavera), los componentes de la mezcla que reaccionaron fueron la magnesia y el fosfato diácido de aluminio produciendo fosforoslerita y una fase amorfa. Es probable que dicha fase amorfa esté constituida por un fosfato de magnesio (del tipo $\text{MgHPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) y una pequeña cantidad de un fosfato de aluminio, proveniente del fosfato diácido de aluminio (del tipo $\text{AlPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ó $\text{AlH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Si asumimos estas hipótesis podemos escribir las ecuaciones 5.1 y 5.2:



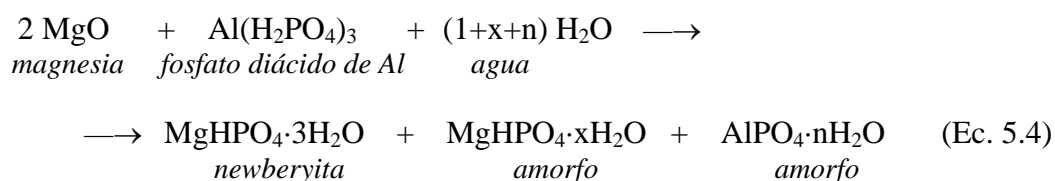
J.E.Casiddy (1977) mencionó que la fase amorfa podía ser $\text{AlH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ según se indica en la ecuación 5.2:



La temperatura ambiente relativamente baja permitió que las reacciones se desarrollen a menor velocidad reduciendo las pérdidas de agua por evaporación y favoreciendo, por consiguiente, la formación de fosforoslerita. Esta fase presente en los primeros días de preparado el precursor P-Al se transformó, al progresar el secado, en newberyita según la reacción:

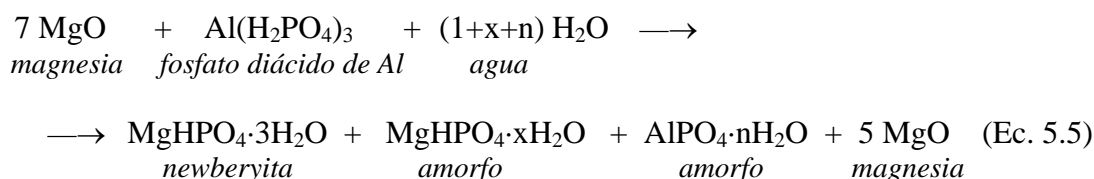


Para temperaturas de preparación del precursor más altas (entre 24 y 30 °C, en verano), la mayor velocidad de las reacciones provocaron que la evolución de calor sea más rápida. Por consiguiente, la mayor temperatura favoreció la transformación de la fosforoslerita en newberyita (ecuación 5.3) o la menor disponibilidad de agua llevó a los reactivos a la formación directa de newberyita (ecuación 5.4):

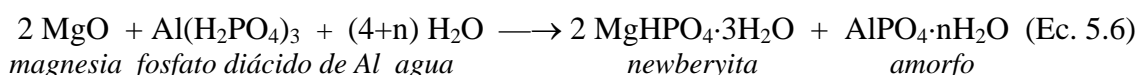


Entonces, los productos de la reacción entre el MgO y la solución de $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ fueron: fosforoslerita o newberyita cristalinos, una fase amorfa en el sistema Al_2O_3 - MgO - P_2O_5 - H_2O (tipo gel) y magnesia sin reaccionar.

En realidad, la ecuación 5.4 no muestra la verdadera relación $\text{MgO}/\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ empleada ya que una mezcla de relación 2 no conduce a un material cementíceo de buenas propiedades. El precursor desarrollado en este trabajo contiene un importante exceso de magnesia, con una relación alrededor de 7. Así, la ecuación 5.4 debería escribirse:



T.Finch y J.H.Sharp (1989) propusieron la ecuación 5.6 para un sistema MgO - $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ preparado a 22 ± 2 °C:



Estos autores demostraron que para relaciones molares $\text{MgO}/\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ inferiores a 2 no era posible obtener un producto fraguado y resistente mientras que para relaciones de 4 se obtenía la máxima cantidad de newberyita. Para relaciones superiores, el exceso de magnesia permanecía sin reaccionar. También establecieron que un exceso de alrededor de 2 moles de magnesia era necesario para completar la reacción.

Además, Finch y Sharp observaron que para una relación molar $\text{MgO}/\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ de 3 prácticamente no quedaba magnesia sin reaccionar y sugirieron que el magnesio “perdido” se encontraba como fosfato amorfo. De esta forma, la reacción planteada por estos autores (ec. 5.6) coincide con la propuesta en este estudio (ec. 5.4) si asumimos que los fosfatos amorfos eran del tipo $\text{AlPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ y $\text{MgHPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. La cantidad de magnesio que se distribuye en forma de newberyita, magnesia o fase amorfa depende de un número de factores tales como la relación molar $\text{MgO}/\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, el tamaño de partícula y la reactividad de los materiales iniciales y de la duración y efectividad del mezclado.

5.3 Morfología

En la Figura 5.6 se presenta la microfotografía SEM del precursor ligado con fosfato diácido de aluminio, P-Al a 240 días de la preparación a temperatura ambiente en invierno (10-16 °C). Se observó una estructura monolítica formada por los compuestos fosfáticos hidratados. En el centro de la microfotografía se muestra una placa de MgO.

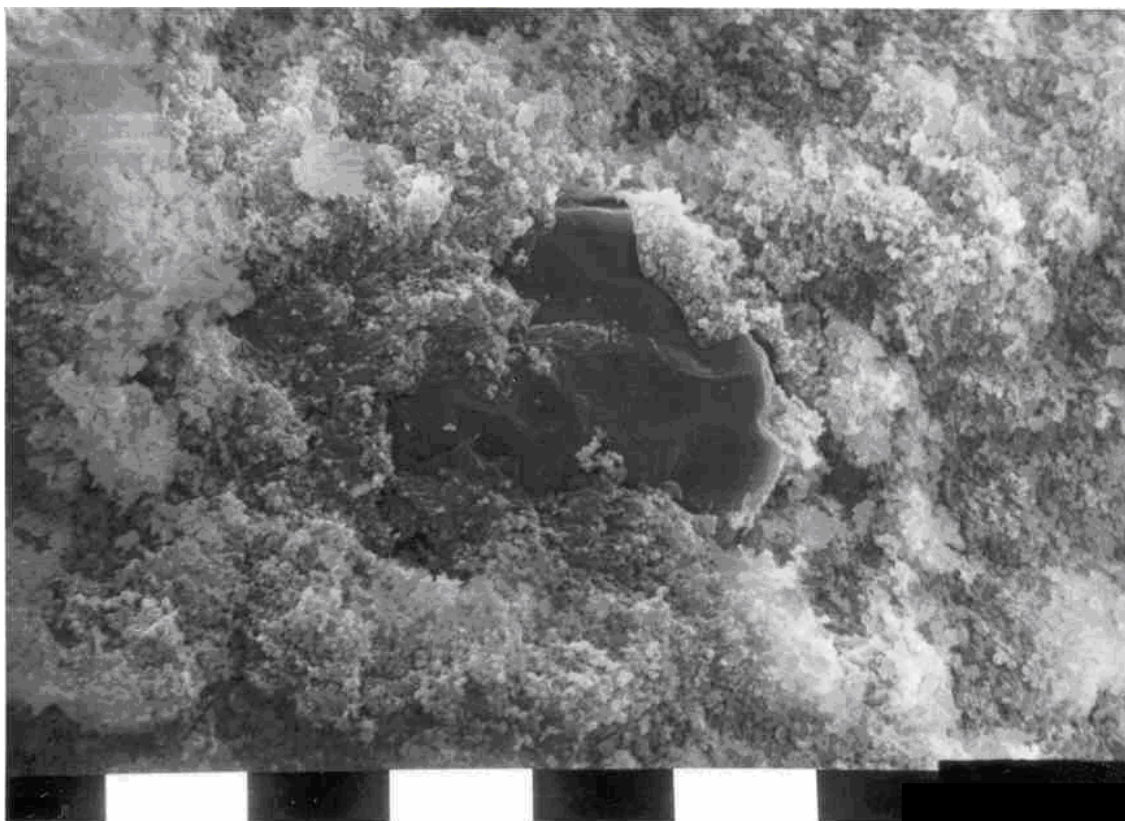


Figura 5.6: Microfotografía SEM del precursor P-Al, a 240 días de la preparación a temperatura ambiente en invierno (Barra: 10 μm)

T.Finch y J.H.Sharp (1989) pudieron observar los cristales de newberyita en cementos constituidos solamente por magnesia y fosfato diácido de aluminio, con una relación molar $\text{MgO}/\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3=4$.

5.4 Tiempo de fraguado

El tiempo de fraguado del precursor preparado con fosfato diácido de aluminio fue medido con la aguja de Vicat solamente a una temperatura ambiente de 22 °C. En la Figura 5.7 se presenta la curva de penetración versus tiempo de este material.

El tiempo de fraguado (inicial) de este precursor fue 19,6 min, correspondiente al 62,5 % de penetración. La presencia del catión aluminio y la menor acidez de la solución fosfática ligante retardó ligeramente el fraguado si se lo compara con la solución de ácido fosfórico. Obsérvese también que la pérdida de penetración es bastante rápida: comienza alrededor de los 15 min y termina alrededor de los 30 min cuando la aguja prácticamente ya no penetra más en el material. Teniendo en cuenta que los precursores P-Al se comportan en general en forma muy similar a los precursores P-F es de esperar que el tiempo de fraguado se prolongue con el aumento del contenido de agua, con la disminución de la temperatura y con el agregado de un retardador como el ácido bórico.

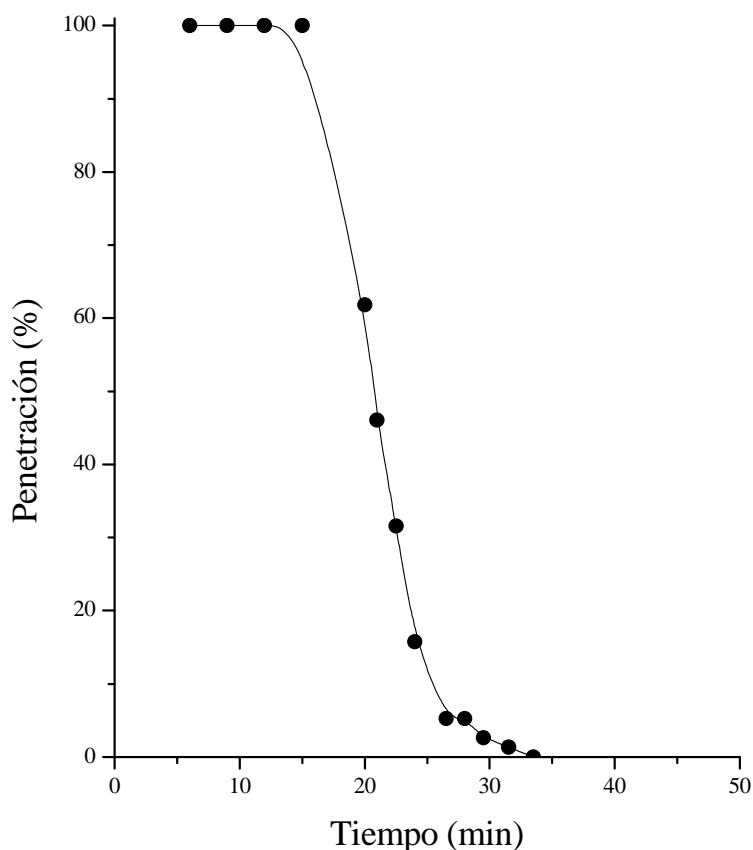


Figura 5.7: Curva penetración-tiempo del ensayo de Vicat para el precursor P-Al preparado en otoño (22 °C).

5.5 Evolución de calor

En forma similar a los ensayos llevados a cabo con ácido fosfórico, se utilizó un calorímetro diferencial para la medición comparativa de la intensidad de los efectos térmicos producidos por la reacción entre el precursor y la solución de fosfato diácido de aluminio. En la Figura 5.8 se representa la evolución de calor de la pasta P-Al para las relaciones en peso agua/precursor=0,49 y 0,55 para una temperatura de preparación de 22 °C aproximadamente.

La curva con relación agua/precursor=0,49 muestra tres efectos térmicos. El primero, cuya intensidad máxima fue alcanzada alrededor de los 4 min, fue atribuido a la reacción ácido-base. El notable decrecimiento en la intensidad del calor liberado, con respecto al precursor con solución de ácido fosfórico (Figura 4.12), se debió fundamentalmente a la menor acidez de los iones H_2PO_4^- del fosfato diácido de aluminio (pH de la solución=1,5) comparado con los iones PO_4^{3-} del ácido fosfórico (pH de la solución=1,0). La temperatura ambiente, ligeramente inferior, probablemente también influyó en la disminución de la intensidad de este pico. El segundo efecto ocurrió en forma superpuesta al primero y su máximo fue alcanzado alrededor de los 18 min. Ya que el tiempo de fraguado determinado por la aguja de Vicat para este precursor fue de 19,6 min, se atribuyó dicho efecto térmico al calor liberado por las

reacciones de formación e hidratación de los fosfatos de magnesio/aluminio amorfos que producen el fragüe del material. El tercer efecto se atribuyó a la cristalización parcial de los fosfatos amorfos.

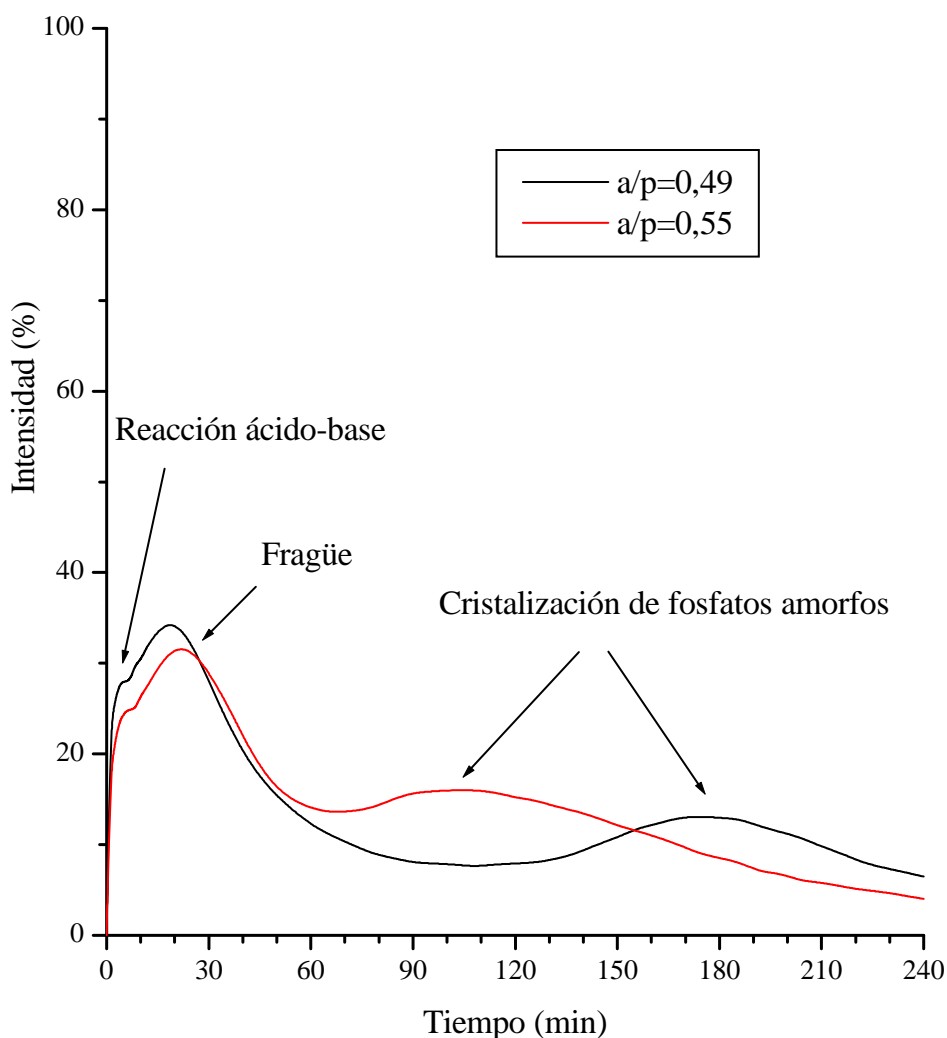


Figura 5.8: Efectos térmicos producidos por las reacciones entre el precursor y la solución de fosfato diácido de aluminio para las relaciones a/p=0,49 y 0,55.

El agregado de agua a la pasta P-Al (a/p=0,55) disminuyó la intensidad de la reacción ácido-base y prolongó ligeramente el tiempo de fraguado. Además, a causa de la mayor movilidad iónica, aceleró la cristalización de los productos de reacción amorfos. Este comportamiento fue similar al observado en las pastas P-F (Figura 4.14).

5.6 Resistencia a la compresión

En la Tabla 5.1 se presentan los valores obtenidos del ensayo de resistencia mecánica a la compresión del precursor basado en magnesia-fosfato diácido de aluminio a 1 y 3 días de la preparación (en invierno) y después de secado 2 h a 110 °C.

Tabla 5.1: Resistencia a la compresión del precursor P-Al a 1 y 3 días de la preparación a temperatura ambiente y después de secado a 110 °C.

P-Al	Resistencia a la compresión, σ_c (MPa)
1 día	3,1 (2,8-3,9)*
3 días	4,1 (3,0-4,7)
110 °C	3,4 (2,9-3,8)

* Entre paréntesis se indican los valores extremos: mínimo-máximo

El comportamiento de estos precursores fue similar al obtenido con los precursores P-F, es decir se produjo un ligero aumento de la resistencia con el transcurso del tiempo de 1 a 3 días que luego disminuyó al someter el material a 110 °C, cuando los fosfatos cristalinos se transformaron en amorfos. Estos valores de resistencia (en verde) son suficientes para las tareas de manipulación de las piezas.

5.7 Tratamiento térmico

5.7.1 Evolución de las fases con la temperatura

La evolución de las fases cristalinas del precursor P-Al desde temperatura ambiente hasta 1350 °C, donde se obtiene un material refractario de cordierita-mullita, es presentada en la Figura 5.9.

El difractograma del P-Al a 20°C corresponde al precursor preparado en otoño, después de permanecer 240 días a temperatura ambiente. Las fases cristalinas detectadas fueron α y β alúmina, magnesia y, en escasa proporción, newberyita ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). La fase amorfa estaba constituida por microsílíce y probablemente fosfatos de magnesio y aluminio hidratados.

El calentamiento del precursor a 110 °C durante 1 día produjo la descomposición de la newberyita (difractograma a 110°C). A 450 °C y 600 °C (DRX no mostrados en la figura), los fosfatos permanecieron aún en estado amorfo actuando como liga.

El calentamiento del precursor a 750 °C durante 2 hs provocó la cristalización de parte de la fase amorfa. Si bien las reflexiones del pirofosfato de magnesio ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$) fueron muy pequeñas, se cree que los fosfatos de magnesio amorfos cristalizaron como pirofosfato y luego, por reacción con la alúmina presente en el sistema, generaron fosfato de magnesio (farringtonita, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$) y fosfato de aluminio en forma de tridimita ($t\text{-AlPO}_4$).

El difractograma del P-Al a 1100°C, obtenido después de calentar el precursor 2 hs a 1100 °C, mostró un aumento considerable en la proporción de $t\text{-AlPO}_4$ y $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ y una notable cristalización de la microsílíce en forma de cristobalita ($c\text{-SiO}_2$). Es probable también que las reflexiones del ortofosfato de aluminio tipo cristobalita ($c\text{-AlPO}_4$) se superpongan a las de la cristobalita. Este ortofosfato de aluminio actuaría

como una liga tridimensional a esta temperatura. A 1100 °C, la β -alúmina ya se había descompuesto y no se detectó.

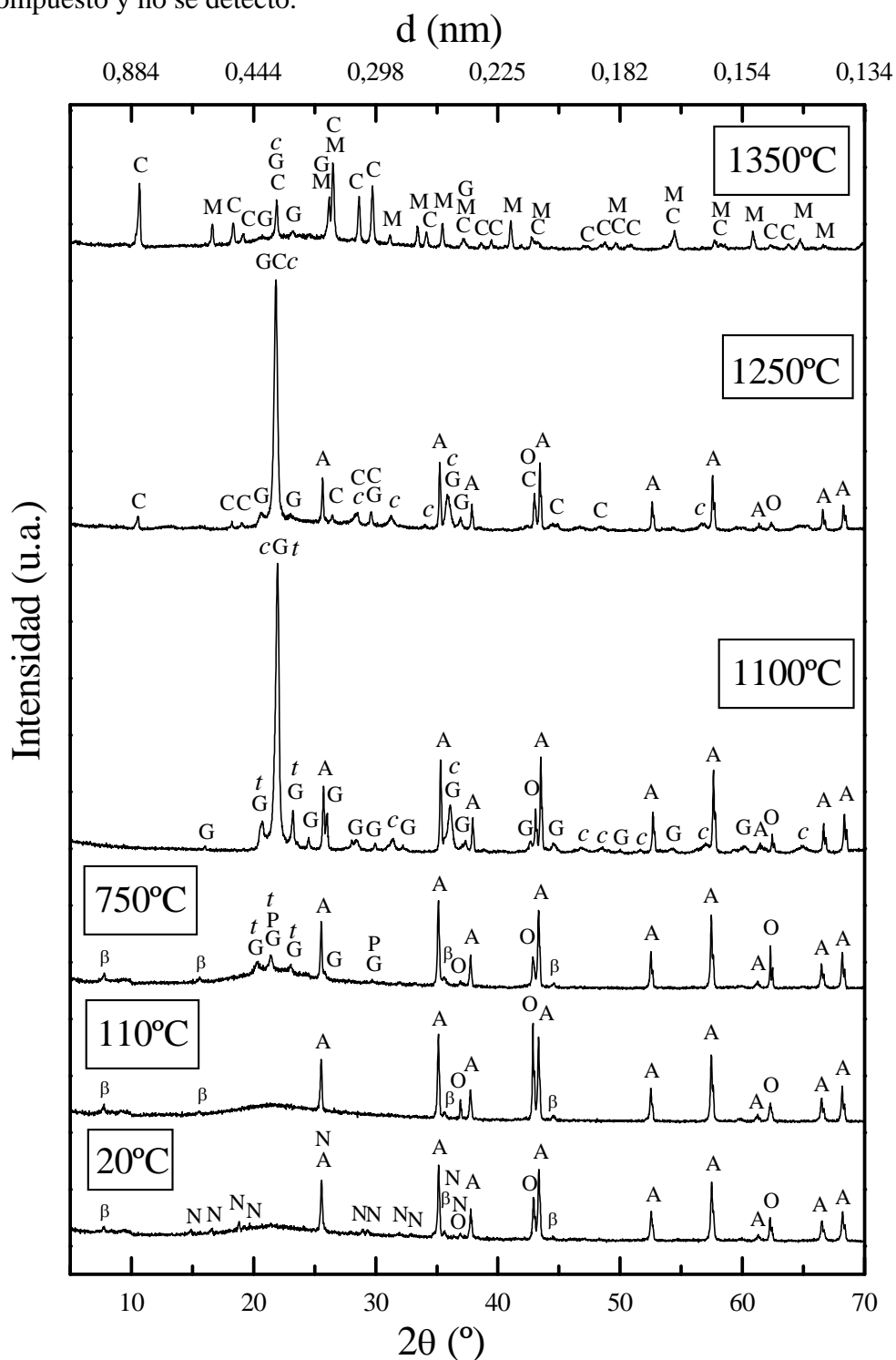


Figura 5.9: Evolución con la temperatura de las fases cristalinas del precursor P-Al. (N=newberyita, G=farringtonita, P=Mg₂P₂O₇, c=cristobalita (*c*-SiO₂ y *c*-AlPO₄), t=tridimita (*t*-SiO₂ y *t*-AlPO₄), C=cordierita, M=mullita, A=alúmina, β = β -alúmina, O=magnesia)

El difractograma del precursor P-Al calcinado a 1250 °C sin tiempo de mantenimiento a esa temperatura (residuo de la muestra de ATD), indicó el comienzo de la formación de cordierita con la consiguiente disminución de las intensidades de Al_2O_3 , MgO y *c,t*- SiO_2 .

Por último, el calentamiento a 1350 °C durante 2 hs del precursor P-Al produjo un material constituido principalmente por cordierita y, en menor proporción, por mullita, fosfato de aluminio tipo cristobalita y farringtonita. No se observó ni alúmina ni magnesita sin reaccionar.

La Figura 5.10 muestra el análisis térmico diferencial (ATD) y gravimétrico (TG) realizado al precursor P-Al a los 20 días de preparado (en otoño).

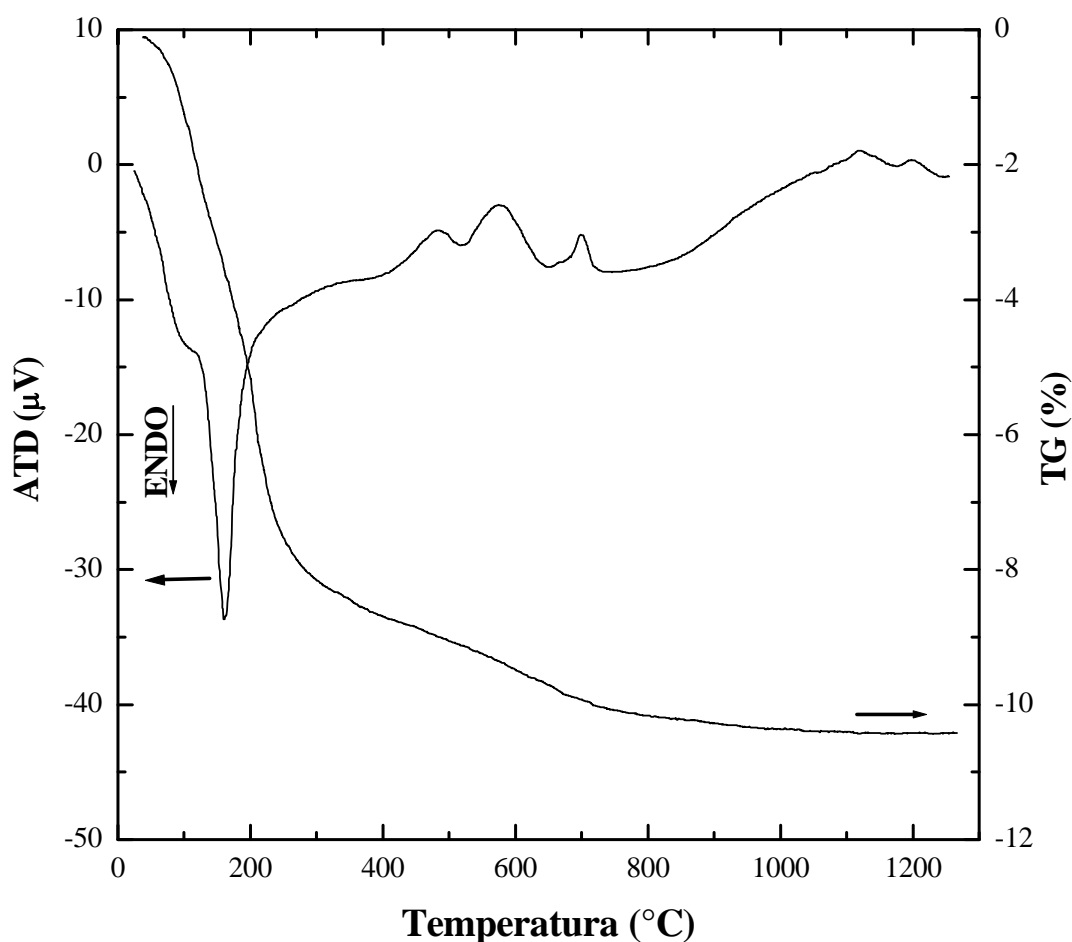


Figura 5.10: ATD y TG del precursor P-Al.

La curva de TG mostró que la pérdida de peso total del precursor P-Al entre temperatura ambiente y 1250°C fue de $10,3\%$, correspondiendo la mayor parte a la zona de baja temperatura ($8,2\%$ hasta 300°C), por causa de la deshidratación de los fosfatos de magnesio y de aluminio. El ATD presentó un gran pico endotérmico a 165°C , atribuido a la pérdida de agua de la newberyita (J.H.Sharp y H.D.Winbow, 1989; T.Finch y J.H.Sharp, 1989). Superpuesto a este efecto, se observó una amplia

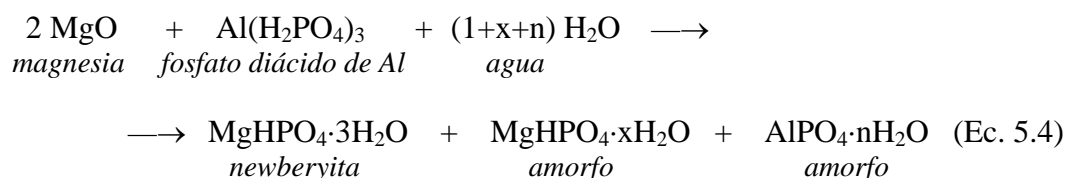
endotermia alrededor de los 100 °C, con pérdida de masa asociada, atribuida a la deshidratación de los fosfatos amorfos de magnesio y de aluminio. Este hecho sumado al mayor porcentaje de pérdida de peso antes de los 300 °C indicaría una proporción de fase amorfa ligeramente mayor para los precursores P-Al que para los P-F. Esta suposición también fue sostenida por T.Finch y J.H.Sharp (1989). Sin embargo, otros autores atribuyeron la endotermia alrededor de los 100 °C a la deshidratación de la newberyita en dos etapas (primero perdía una molécula de agua y luego las dos restantes). En nuestro estudio nunca se detectó la presencia de $\text{MgHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ que avale dicha descomposición escalonada.

Entre 300 y 750 °C la velocidad de pérdida de masa fue más lenta y los picos observados en el ATD pueden relacionarse con diversas transformaciones de los fosfatos amorfos de magnesio y aluminio. El pico exotérmico alrededor de los 700 °C fue atribuido por B.E.I.Abdelrazig *et al.* (1984 y 1988) a la cristalización del $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Alrededor de los 1100 °C cristalizó la microsílíce y a 1200 °C, comenzó a producirse cordierita en proporciones considerables.

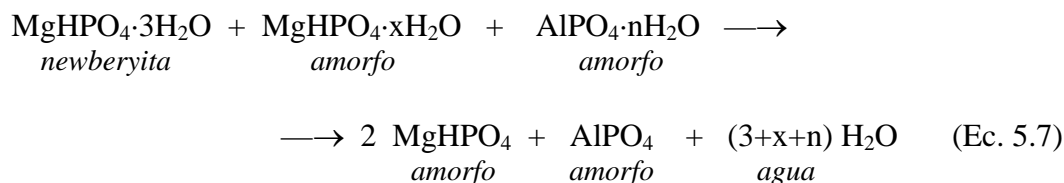
5.7.2 Secuencia de reacciones químicas

Del análisis conjunto de las técnicas de DRX, ATD y TG surge la posible secuencia de reacciones a lo largo del calentamiento, detallada a continuación.

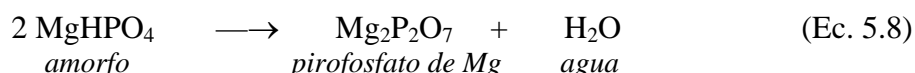
Las fases fosfáticas estabilizadas a temperatura ambiente, después de varios meses de preparados los precursores, eran principalmente newberyita y fosfatos amorfos. Si asumimos que dichos fosfatos amorfos eran del tipo $\text{MgHPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y $\text{AlPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ podemos volver a escribir la ecuación 5.4:



La deshidratación de los fosfatos comienza a alrededor de los 70 °C y la forma de la curva de ATD sugirió la superposición de dos procesos: primero la deshidratación del fosfato amorfo de aluminio y luego la de los fosfatos ácidos de magnesio, tanto cristalino (newberyita) como amorfo (ecuación 5.7):

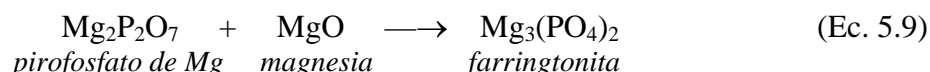


Con la continuidad del calentamiento, la fase amorfa constituida por fosfatos de magnesio y aluminio sufrió varias transformaciones y continuó perdiendo masa pero en forma muy lenta. Alrededor de los 700 °C los fosfatos amorfos de magnesio cristalizaron como pirofosfato de magnesio de acuerdo a la ecuación 5.8:

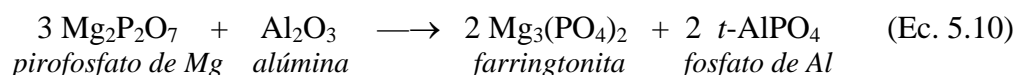


Esta transformación sería la responsable del pico exotérmico registrado en la curva de ATD a 700 °C.

A 750 °C el pirofosfato de magnesio comenzó a reaccionar con la magnesia para formar ortofosfato de magnesio (farringtonita), según la ecuación 5.9:

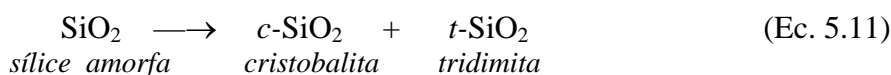


Posiblemente el pirofosfato de magnesio también comenzó a reaccionar con la alúmina para generar fosfato de aluminio en forma tridimita (*t*-AlPO₄) y farringtonita de acuerdo a la ecuación 5.10:

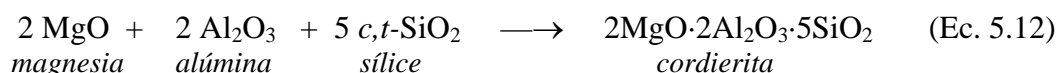


Es probable también que la pequeña cantidad de fosfato de aluminio amorfo haya cristalizado en forma de *t*-AlPO₄.

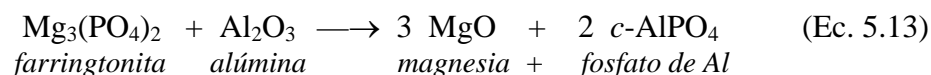
Esta reacción siguió desarrollándose con el aumento de la temperatura, encontrándose a 1100 °C la farringtonita y el fosfato de aluminio (tipo tridimita) en mayor proporción. En forma paralela, a esta temperatura también cristalizó la microsílíce como cristobalita y algo de tridimita según ecuación 5.11:



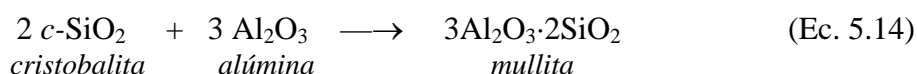
Alrededor de 1200 °C comienza la formación de cordierita a partir de la magnesia, la alúmina y la sílice (cristobalita y tridimita), según la ecuación 5.12:



También es probable que parte de la farringtonita reaccione con la alúmina de acuerdo a la ecuación 5.13:



A 1350 °C se produjo una importante cantidad de cordierita hasta consumir totalmente la magnesia disponible en el sistema. La cristobalita y alúmina remanentes formaron mullita, según la ecuación 5.14:



El producto final estaba formado principalmente por las fases cordierita-mullita y en pequeña proporción fosfatos de magnesio y aluminio. Es muy probable que a esta alta temperatura parte de estos fosfatos se hayan fundido e incorporado a la fase vítrea.

CAPITULO 6

CAPÍTULO 6**PRECURSORES DE LIGA MAGNESIA-FOSFATO DIÁCIDO DE AMONIO**

Dentro de los cementos de magnesia-fosfato, el sistema magnesia-fosfato diácido de amonio ha sido el más estudiado por los investigadores pero para aplicaciones a temperatura ambiente, principalmente como material de reparación de estructuras de hormigón dañadas.

En este capítulo, se preparó y caracterizó un material para uso refractario que emplea la liga $\text{MgO-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ y genera cordierita-mullita por calentamiento. Para ello, el precursor constituido por magnesia, alúmina y microsílíce (en las proporciones estequiométricas de la cordierita) fue mezclado con solución acuosa de fosfato diácido de amonio ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ al 24,9%) obteniendo una relación molar $\text{MgO/P}_2\text{O}_5=4,5$ y una relación agua/precursor=0,49.

El estudio realizado en este capítulo es similar al efectuado en los capítulos 4 y 5 para los precursores de liga magnesia-ácido fosfórico y magnesia-fosfato diácido de aluminio respectivamente. En el próximo capítulo se los compara y se obtienen las conclusiones.

6.1 Evolución de las fases con el tiempo a temperatura ambiente

En la Figura 6.1 se presentan algunos de los difractogramas obtenidos para el precursor P-Am entre 1 y 240 días de preparado a temperatura ambiente en otoño. A fines comparativos, también se incluyó en la figura el diagrama de rayos X del precursor mezclado con agua P-H (sin fosfato).

Del análisis por difracción de rayos X se observó que para todas las edades entre 1 y 240 días, el principal producto cristalino obtenido de la mezcla del precursor (P) con la solución de fosfato diácido de amonio (Am) era un fosfato doble de amonio y magnesio hexahidratado, $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, conocido con el nombre de struvita. Este compuesto es insoluble en agua, químicamente estable y produce un material denso de buenas propiedades cementicias. También se observó la presencia de un compuesto desconocido con reflexiones en $50,8^\circ$, $51,8^\circ$, $53,3^\circ$, $54,5^\circ$ y $55,4^\circ$ de 2θ ($d=1,80\text{Å}$; $1,76\text{Å}$; $1,72\text{Å}$; $1,68\text{Å}$; $1,66\text{Å}$, respectivamente). A pesar de la intensa búsqueda no se encontró en las bases de datos disponibles ningún fosfato de magnesio, de amonio, de aluminio o combinación de ellos con tales reflexiones. Dichos picos coinciden aproximadamente con los de la newberyita pero su presencia es dudosa ya que sus principales reflexiones se encuentran superpuestas a las de la struvita, la alúmina, la magnesia o en la zona de elevación del fondo (centrada en $\cong 22^\circ 2\theta$) producida por la fase amorfa. T.Sugama y L.E.Kukacka (1983), basados en un difractograma de rango muy estrecho ($20-45^\circ 2\theta$), publicaron haber detectado newberyita, lo cual fue refutado por B.E.I.Abdelrazig y J.H.Sharp (1985) quienes nunca observaron newberyita en sus sistemas a temperatura ambiente.

En el difractograma P-Am 1d se observó un pico muy pequeño en $10,1^\circ 2\theta$ que podría corresponder a la principal reflexión del fosfato de amonio y magnesio monohidratado, $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, conocido como dittmarita. Según S.Popovics y N.Rajendran (1987), cuando la velocidad de hidratación es alta, esto es cuando la finura de la magnesia y la temperatura de curado son elevadas, el monohidrato (dittmarita) es el principal producto cristalino. En el sistema estudiado aquí, la presencia de dittmarita no puede asegurarse y, de confirmarse, su proporción sería irrelevante.

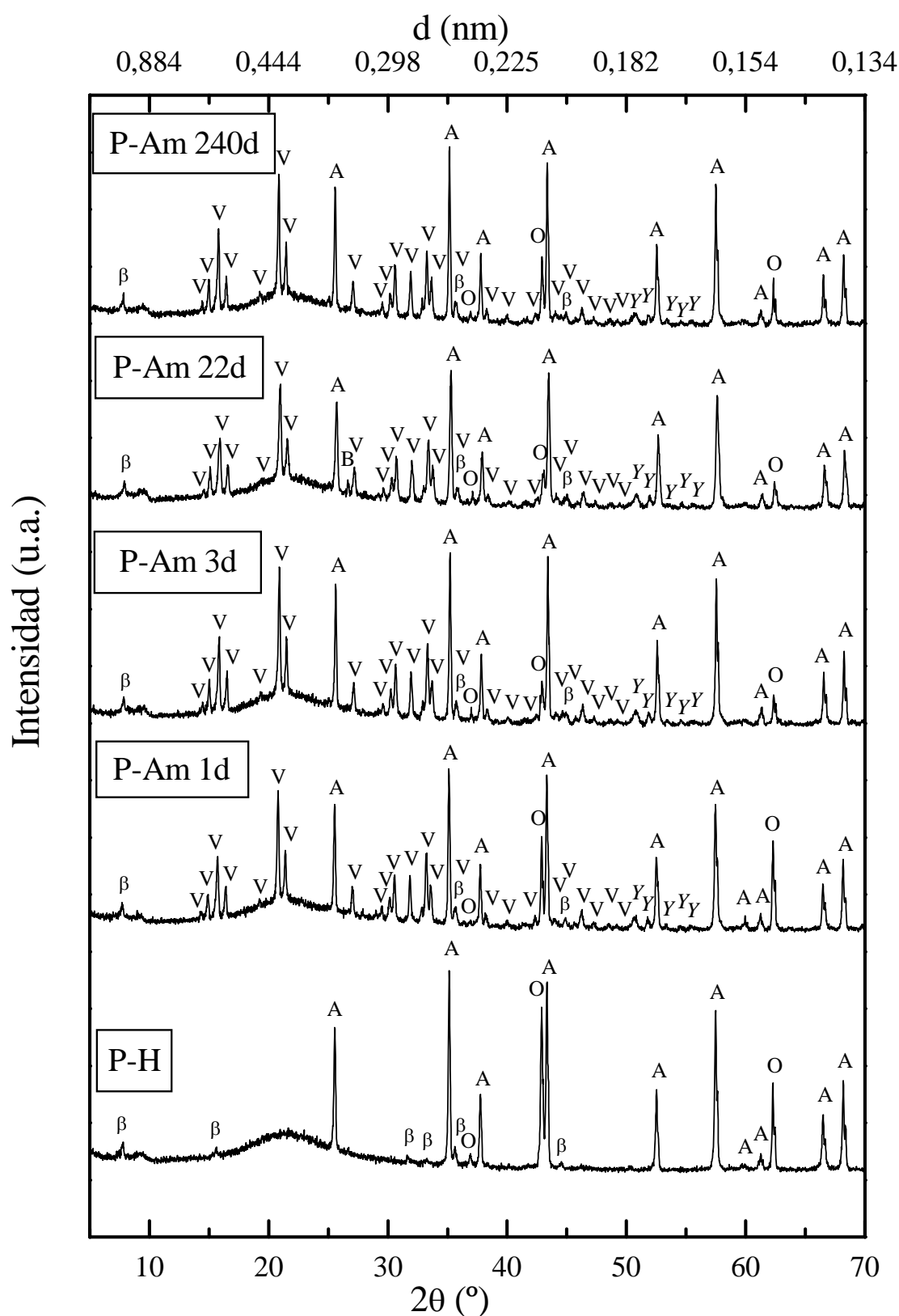


Figura 6.1: Evolución con el tiempo de las fases cristalinas de los precursores P-Am preparados a temperatura ambiente (V=struvita, A=alúmina, β = β -alúmina, O=magnesia, B=berlinita, Y=desconocido)

En ninguno de los difractogramas realizados en este estudio se detectó el tetrahidrato conocido como schertelita, $Mg(NH_4)_2H_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, el cual fue encontrado por otros investigadores en tiempos cortos de hidratación y con bajos contenidos de agua (B.E.I.Abdelrazig *et al.*, 1984; B.E.I.Abdelrazig *et al.*, 1988).

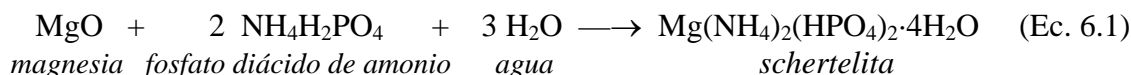
En el difractograma obtenido a los 22 días de preparado, P-Am 22d, se observó la aparición de un pico a $26,6^\circ 2\theta$ que podría atribuirse a la berlinita, $AlPO_4$ tipo cuarzo. Una reflexión similar fue encontrada en algunos difractogramas del precursor tratado con fosfato diácido de aluminio, P-Al (Figura 5.5).

Tanto la struvita como el compuesto desconocido prácticamente no variaron su intensidad a lo largo del tiempo y tampoco hubo diferencias en las fases encontradas en otras épocas del año (verano e invierno). En los DRX de la Figura 6.1 también fue evidente la presencia de una fase amorfa la cual se manifestó por la elevación del fondo entre 15 y $35^\circ 2\theta$. Se cree que las buenas propiedades de esta liga se deben a la formación de una estructura no ordenada, amorfa o tipo gel. La struvita es la fase preferida a cristalizar, las otras fases fosfáticas halladas por otros investigadores son el resultado de reacciones colaterales no deseadas (A.K.Sarkar, 1990).

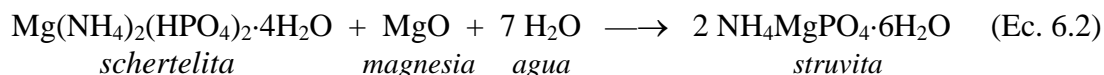
6.2 Reacciones químicas probables

Al poner en contacto el fosfato diácido de amonio sólido ($NH_4H_2PO_4$) con el agua se formó una solución ácida que luego, al ser agregada a los componentes secos de la mezcla, reaccionó con la magnesia en la superficie de las partículas de magnesia formando hidratos.

Debido a que el $NH_4H_2PO_4$ es muy soluble y el MgO es poco soluble en agua resulta una solución rica en iones amonio y fosfato pero de escasa concentración de iones magnesio. Según H.D.Winbow (1988), muy rápidamente se alcanza la supersaturación y se forma schertelita ($Mg(NH_4)_2(HPO_4)_2 \cdot 4H_2O$) en los primeros minutos de hidratación (ecuación 6.1):



Luego, con la disminución de la concentración de los iones fosfato y amonio, se produce la conversión de la schertelita en struvita, siempre que haya suficiente cantidad de agua (ecuación 6.2). Obsérvese que la relación Mg/PO_4 ó Mg/NH_4^+ en la schertelita es de 0,5, mientras que en la struvita la relación es 1.



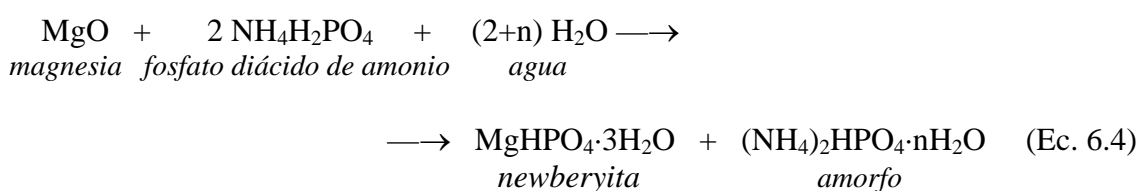
En este estudio, el primer difractograma que se realizó fue después de un día de preparado por lo que directamente se identificó a la struvita como principal fase cristalina. El camino de reacción podría haber sido el de las ecuaciones 6.1 y 6.2 o por reacción directa entre los reactivos. En el sistema estudiado, la reacción estuvo controlada por la cantidad de fosfato diácido de amonio ya que la magnesia y el agua se encontraban en considerable exceso con respecto a la cantidad estequiométrica. Desde el punto de vista de la durabilidad, es importante que en el cemento endurecido no

quede fosfato diácido de amonio ni schertelita sin reaccionar ya que ambas fases son inestables en agua. Ninguna de estas fases fue detectada en los precursores preparados.

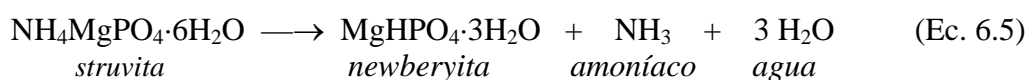
Es probable también que una muy pequeña cantidad de dittmarita (monohidrato) se haya formado por pérdida de agua de cristalización de la struvita (hexahidrato) debido a la elevada exotermia de la reacción, según la ecuación 6.3:



Si asumimos que el compuesto desconocido detectado por DRX es newberyita, ésta podría haberse formado por reacción directa entre los reactivos, según la ecuación 6.4:



En las condiciones de este estudio se considera poco probable la posibilidad que la newberyita se forme por descomposición de la struvita (ecuación 6.5) ya que no se detectó olor a amoníaco durante la preparación a temperatura ambiente.



Después de formarse suficiente cantidad de hidratos, el material fraguó y endureció como una matriz continua y la resistencia aumentó. Los MPC desarrollan resistencia en pocas horas debido a que la microestructura madura muy rápidamente. El desarrollo estructural depende de las reacciones químicas. La hidratación de los MPC es una reacción ácido-base con elevada velocidad de reacción. A su vez, una gran cantidad de calor es liberada en un tiempo de hidratación muy corto. Esto provoca un rápido aumento de la temperatura del sistema, la cual acelera aún más la velocidad de hidratación (Z.Ding y Z.Li, 2005).

6.3 Morfología

La morfología de los precursores P-Am a 240 días de su preparación (en invierno) fue observada por microscopía electrónica de barrido (SEM) y se presenta en la Figura 6.2.

Nuevamente se observó a la fase amorfa recubriendo los compuestos cristalinos, ya sean productos de las reacciones o constituyentes sin reaccionar del precursor. Un mapeo del elemento fósforo, por microanálisis con sonda de electrones (EPMA), demostró que se encontraba distribuido uniformemente en toda la superficie de la muestra.

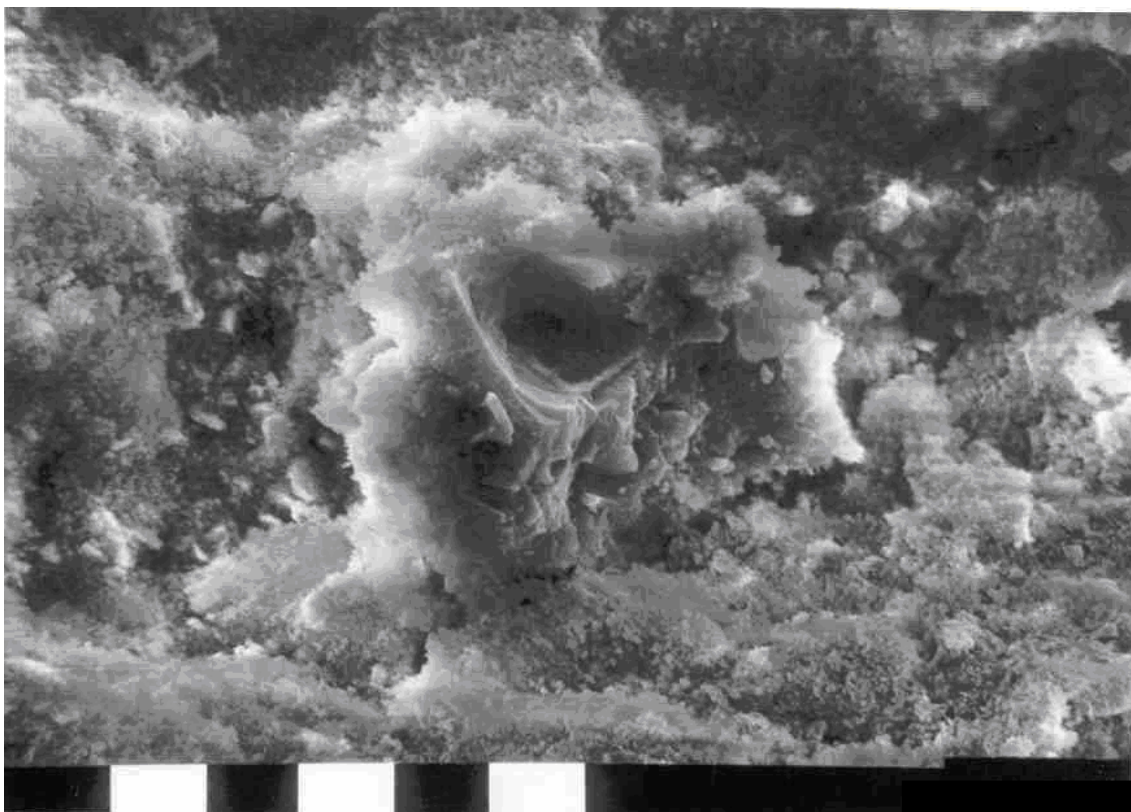


Figura 6.2: Microfotografías SEM del precursor fosfático P-Am a 240 días de la preparación a temperatura ambiente en invierno (Barra: 10 μ m)

6.4 Tiempo de fraguado

En alguna etapa del proceso de hidratación, cuando la cantidad de productos formados es suficiente y el agua libre reducida, ocurrirá el fraguado. Este fenómeno se produce debido al aumento de volumen de los hidratos que produce una disminución de la distancia entre partículas, hasta que el flujo plástico es restringido por las fuerzas cohesivas. Esto es iniciado probablemente por una mezcla de schertelita, struvita y fosfatos amorfos. La cantidad de cada fase presente en el fraguado depende de numerosos factores entre los cuales se destacan la composición de la mezcla, la finura de los sólidos, el pH de la solución, la cantidad de agua, la presencia de retardadores y las condiciones ambientales.

En este estudio el tiempo de fraguado del precursor fosfático preparado con fosfato diácido de amonio se midió a través del ensayo de Vicat a una temperatura ambiente de 22 °C. En la Figura 6.3 se presenta la curva de penetración versus tiempo de este material.

El tiempo de fraguado inicial, correspondiente al 62,5% de penetración, fue muy prolongado para este precursor: 98 min. La menor acidez de la solución de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (pH=3,5) probablemente sea la causante de la menor intensidad de las reacciones ácido-base de este precursor con respecto a los preparados con ácido fosfórico o fosfato diácido de aluminio. La pérdida de penetración también fue muy abrupta para el precursor P-Am ya que en 2 min la penetración de la aguja pasó del 100% al 5%.

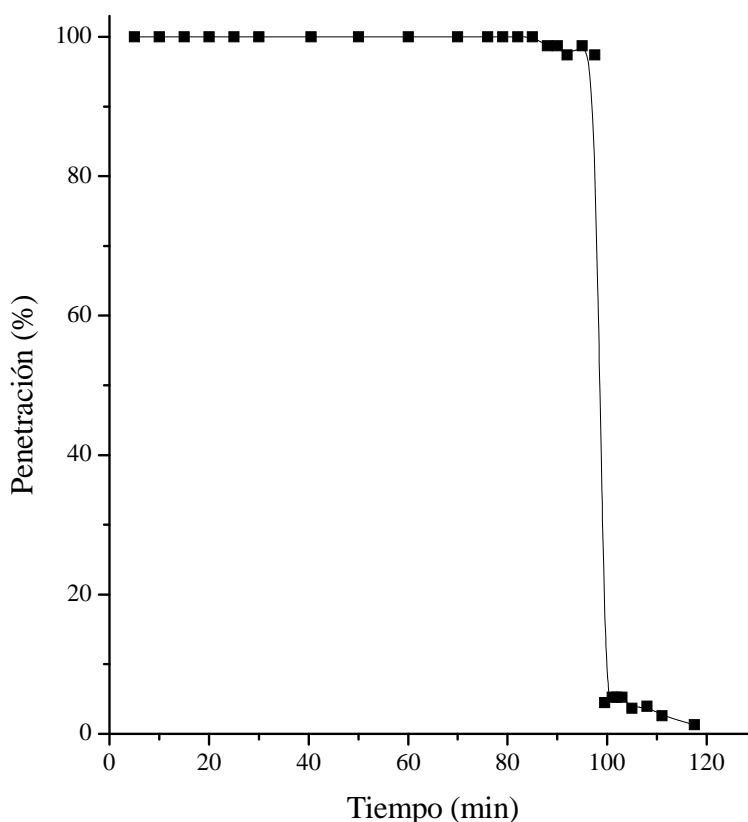
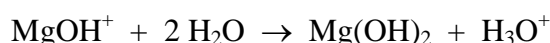
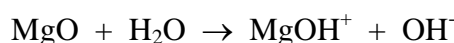


Figura 6.3: Curva penetración-tiempo del ensayo de Vicat para el precursor P-Am preparado en otoño (22 °C)

E.Soudée y J.Péra (2000) estudiaron el mecanismo de fraguado de una mezcla formada por MgO:NH₄H₂PO₄:arena en las proporciones en peso 1:1:2 y relación líquido:sólido igual a 1:4. También propusieron un esquema de la disolución de la magnesia y del desarrollo de la red de struvita, mostrado en la Figura 6.4.

Según estos autores, cuando se agrega agua a la mezcla de sólidos, el NH₄H₂PO₄ se disuelve rápidamente hasta alcanzar la saturación. Esto produce una caída brusca del pH en los primeros minutos. La magnesia es ligeramente soluble en agua y su disociación ocurre según las siguientes reacciones:



La magnesia debe adsorber en su superficie primero una molécula de agua y luego dos para permitir que el Mg(OH)₂ deje la estructura (Fig. 6.4 a y b) e inmediatamente se descompone en iones Mg²⁺ y OH⁻. Estos iones OH⁻ provocan un aumento progresivo del pH.

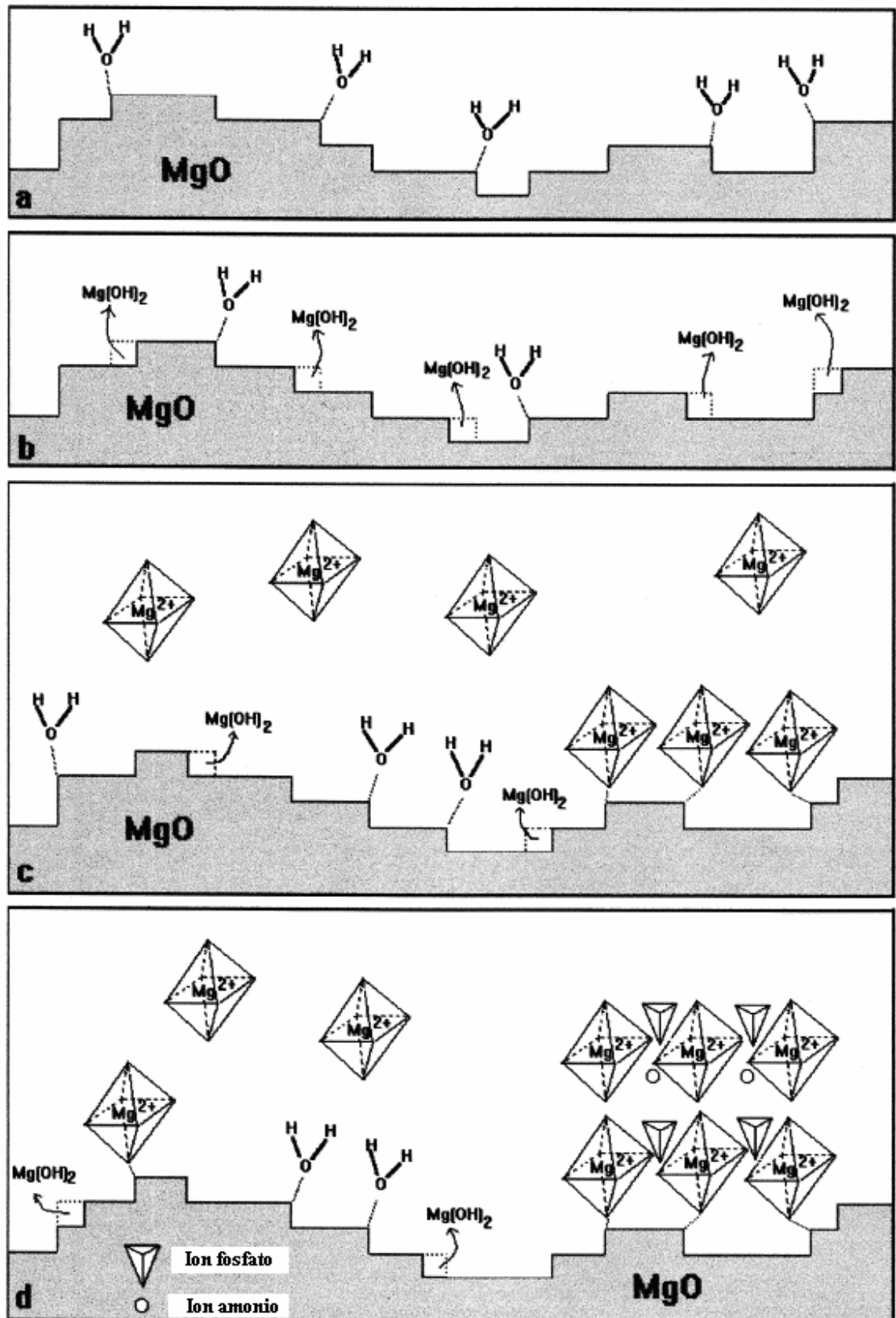


Figura 6.4: Disolución de MgO y desarrollo de cristales de fosfato, según E.Soudée y J.Péra (2000).

La disociación requiere de un mojado previo. La cinética de mojado depende de la superficie de la magnesia la cual es influenciada por la temperatura de calcinación durante su preparación. En dicha investigación se emplearon dos tipos de magnesias comerciales: una calcinada a 1100 °C y la otra a 1500 °C. La primera de ellas, debido a su menor temperatura de calcinación, presentaba una estructura más desordenada, con muchos defectos superficiales. El grado de desorden de la superficie de la magnesia fue determinado a través de la relación entre la superficie específica BET y la superficie específica teórica calculada a partir de la distribución de tamaño de partícula, asumiendo que cada grano era esférico. Esta relación representa el grado de deformación de un grano comparado con una esfera perfecta. A mayor relación mayor desorden de la superficie. A temperaturas mayores a 1100 °C ocurre una reorganización de la superficie de la magnesia, debido a la migración superficial de moléculas de MgO, que limita la cantidad de defectos. A 1500 °C, las partículas más finas de la magnesia se aglomeran y sinterizan, formando partículas más gruesas y de estructura bien cristalina. La adsorción de agua sobre la superficie del MgO depende principalmente del tipo de defectos superficiales presentes. Dicha adsorción es más difícil sobre una superficie limpia y lisa, lo cual explica el mayor mojado de la magnesia calcinada a 1100 °C. Esta magnesia también se disolvió más (mayor cantidad de iones Mg^{2+} medidos por cromatografía iónica) lo que condujo a tiempos de fraguado menores. Es decir, el proceso de calcinación de la magnesia limita su reactividad, influyendo notablemente en la velocidad de fraguado. También observaron que la disolución de la magnesia dependía, además del mojado, de la cantidad de fosfato diácido de amonio presente en la solución. A mayor concentración de $NH_4H_2PO_4$ mayor disociación de la magnesia. Por lo tanto, la disolución de la magnesia es una reacción ácido-base entre la superficie básica del MgO y la solución ácida de $NH_4H_2PO_4$.

Ya que el tiempo de fraguado de este sistema depende de la cinética de disociación del MgO, la cual está directamente relacionada con el estado de la superficie, entonces, el control de la magnesia (tamaño de grano, estado superficial, reactividad, etc.) es esencial para alcanzar tiempos de fraguado adecuados para la aplicación específica. La alta exotermia de del proceso acelera la cinética y el tiempo de fraguado inicial coincide prácticamente con el de fraguado final.

Estos mismos autores en una posterior investigación (E.Soudée y J.Péra, 2002) completaron el estudio de la influencia de las características superficiales de la magnesia en el tiempo de fraguado de estos cementos, utilizando diversas clases de magnesia (con temperaturas de calcinación, tamaño de partícula y tipos de molienda distintos).

Una vez en solución, los iones Mg^{2+} forman un complejo $Mg(H_2O)_n^{2+}$ donde generalmente $n=6$. Estos compuestos pueden sustituir a moléculas de agua durante la adsorción sobre la superficie de la magnesia, principalmente cuando su concentración aumenta. Estos complejos permanecen unidos a la superficie y su tamaño impide que nuevas moléculas de agua se acerquen a la superficie para alcanzar la disociación del MgO. Varios complejos adsorbidos pueden presentar sitios para la cristalización (Figura 6.4 c). La superficie de la magnesia, parcialmente recubierta por complejos $Mg(H_2O)_6^{2+}$, y los iones PO_4^{3-} y NH_4^+ presentes en la solución pueden acercarse y, debido a enlaces de puente hidrógeno, desarrollar una red de struvita (Figura 6.4 d). La estructura de la struvita presentada en la Figura 6.5 consiste de tetraedros PO_4^{3-} , octaedros $Mg(H_2O)_6^{2+}$ y grupos NH_4^+ unidos por enlaces de puente hidrógeno.

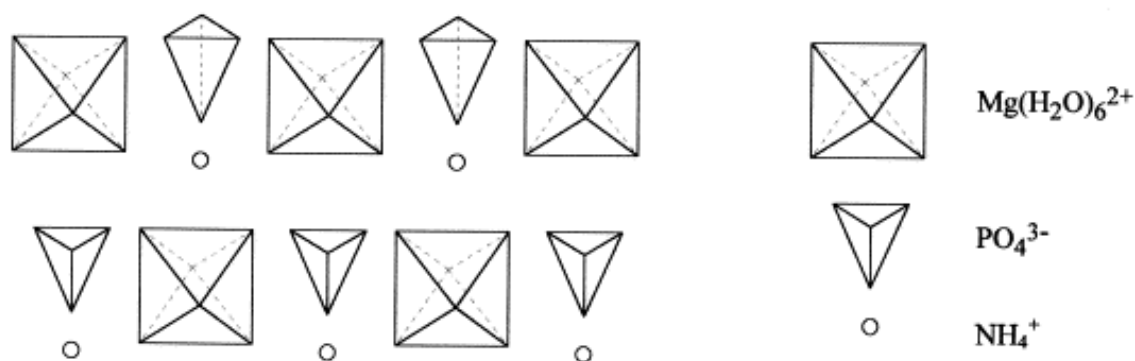


Figura 6.5: Estructura de la struvita, según E.Soudée y J.Péra (2000).

Los cristales crecen alrededor de los granos de magnesita y se conectan, cubriendo los granos de relleno y desarrollando una matriz cementicia. La reacción se detiene cuando los granos de magnesita son enteramente cubiertos por hidratos y no pueden disolverse más. La reacción también puede detenerse si uno de los dos reactantes ($NH_4H_2PO_4$ o H_2O) es consumido. También demostraron que el desarrollo de hidratos ocurre sin nucleación y que la reacción involucra la superficie de la magnesita.

En esta tesis se utilizó un solo tipo de magnesita: de tamaño de grano relativamente grueso, sin carbonatos superficiales y de estructura muy cristalina como consecuencia de su elevada temperatura de calcinación ($1500\text{ }^\circ\text{C}$). Estas características particulares de la magnesita empleada justifican el mayor tiempo de fraguado de los precursores preparados (98 min) con respecto a aquellos medidos por Soudée y Péra (10-20 min).

6.5 Evolución de calor

Los ensayos de calorimetría diferencial se realizaron siguiendo el mismo procedimiento utilizado para las pastas P-F y P-Al. En la Figura 6.6 se representa la intensidad de los efectos térmicos producidos por la reacción entre el precursor y la solución de fosfato diácido de amonio en las primeras 4 horas.

La ausencia de un pico agudo en los primeros minutos de colocados los reactivos en contacto indicó que la reacción ácido-base es de escasa intensidad debido a la relativamente baja acidez de la solución de fosfato diácido de amonio ($\text{pH}=3,5$). La considerable extensión del segundo pico exotérmico sugirió la superposición de dos efectos: a) el calor desprendido debido a la formación e hidratación de fosfatos amorfos de magnesio/amonio durante el proceso de fraguado y b) el calor liberado por la cristalización de dichos fosfatos amorfos. La presencia de fosfatos amorfos en la primera hora de fraguado y la posterior cristalización parcial como fosfatos de magnesio y amonio, principalmente struvita, detectados por numerosos investigadores alrededor de la segunda hora avalan esta interpretación. Es probable que el mecanismo de fraguado comprenda la formación de partículas coloidales hidratadas sobre la superficie de las partículas de magnesita, iniciándose luego el fenómeno del fraguado a través de una interacción tipo gel.

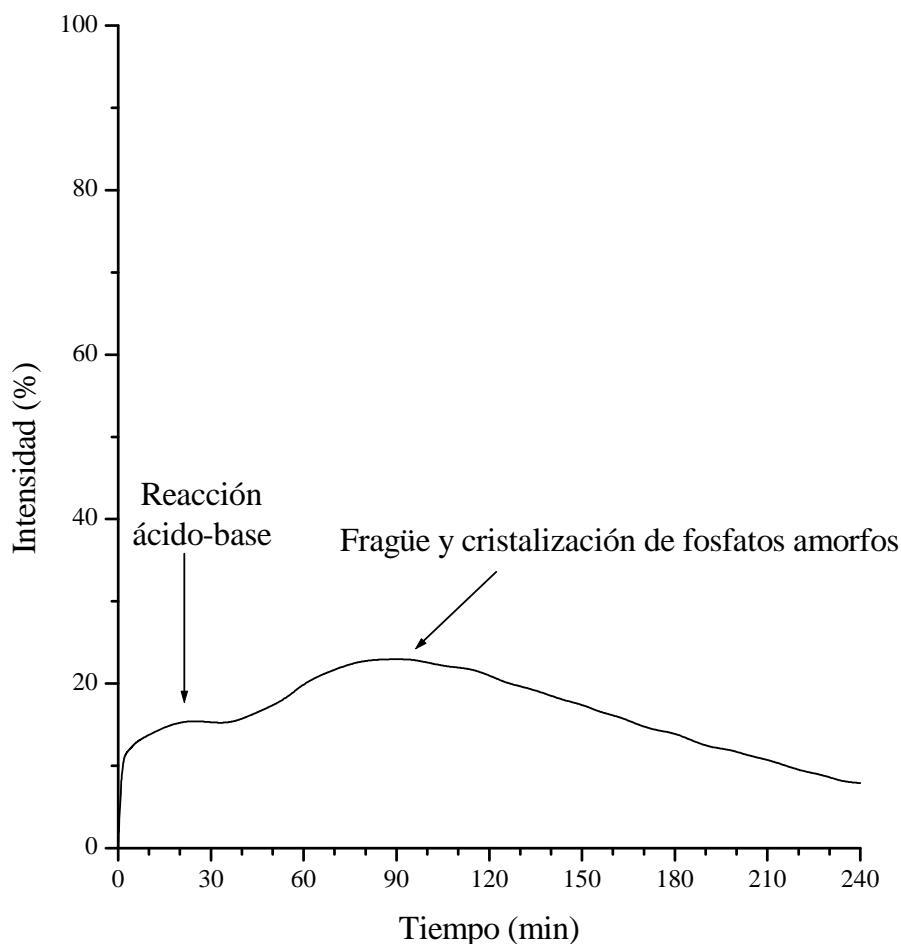


Figura 6.6: Evolución de calor de la pasta P-Am (Temperatura de preparación: 22 °C)

6.6 Resistencia a la compresión

La Tabla 6.1 presenta los valores obtenidos del ensayo de resistencia mecánica a la compresión del precursor tratado con fosfato diácido de aluminio a 1 y 3 días de la preparación y luego de permanecer 1 día a 110 °C.

Tabla 6.1: Resistencia a la compresión del precursor P-Am a 1 y 3 días de la preparación a temperatura ambiente y después de secado a 110 °C.

P-Am	Resistencia a la compresión, σ_c (MPa)
1 día	1,3 (1,0-1,6)*
3 días	0,9 (0,7-1,1)
110 °C	0,9 (0,7-1,1)

* Entre paréntesis se indican los valores extremos: mínimo-máximo

Los valores de resistencia del precursor P-Am fueron considerablemente inferiores a los obtenidos con los precursores ligados con ácido fosfórico o fosfato diácido de aluminio. La caída de la resistencia promedio a los tres días de preparado el precursor P-Am podría atribuirse a las variaciones típicas del ensayo. La menor resistencia del precursor P-Am a 110 °C, con respecto al de 1 día a temperatura ambiente, fue atribuida a la deshidratación de las fases fosfáticas.

6.7 Tratamiento térmico

6.7.1 Evolución de las fases con la temperatura

En la Figura 6.7 se muestran los difractogramas del precursor P-Am sometido a distintas temperaturas entre 20 °C y 1350 °C.

El DRX a 20°C corresponde al precursor fosfático después de permanecer 240 días a temperatura ambiente en otoño. Se observó una fase amorfa compuesta probablemente de microsílíce y fosfatos hidratados y los siguientes compuestos cristalinos: α y β alúmina, magnesia, struvita (hexahidrato) y el compuesto desconocido con picos en 50,8°, 51,8°, 53,3°, 54,5° y 55,4° de 2θ , el cual podría tratarse de newberyita.

El difractograma del precursor a 60 °C resultó prácticamente idéntico al de 20 °C lo que indicó la estabilidad de las fases hasta al menos los 60 °C. No hubo evidencia de la transformación de la struvita (hexahidrato) en dittmarita (monohidrato).

A 110 °C, todos los fosfatos se encontraban en forma amorfa y las únicas fases cristalinas presentes eran magnesia y α -alúmina, acompañada por una muy pequeña cantidad de β -alúmina. A esta temperatura se produjo desprendimiento de amoníaco, reconocido por su característico olor. Los DRX realizados a 200, 250, 450 y 600 °C no fueron incluidos en la figura por ser muy similares al de 110 °C, con todas las fases fosfáticas en estado amorfo.

El espectro de DRX obtenido después de 2 hs de calentamiento a 750 °C mostró la presencia de pirofosfato de magnesio ($Mg_2P_2O_7$), ortofosfato de magnesio o farringtonita ($Mg_3(PO_4)_2$) y fosfato de aluminio tipo tridimita.

El difractograma a 1100°C, obtenido después de calentar el precursor 2 hs a 1100 °C, mostró la notable cristalización de la microsílíce en forma de cristobalita ($c\text{-SiO}_2$) acompañada por algo de tridimita ($t\text{-SiO}_2$). Las reflexiones de ésta última se superpusieron a las de la farringtonita provocando un aumento en la intensidad de algunos de sus picos. El fosfato de aluminio en forma de tridimita y cristobalita ($t\text{-AlPO}_4$ y $c\text{-AlPO}_4$) también superpuso sus reflexiones a las de la sílice ($t\text{-SiO}_2$ y $c\text{-SiO}_2$). A partir de los 1100 °C, la β -alúmina ya no se detectó. El pico a 26,6° de 2θ sugirió la presencia de una pequeña cantidad de berlinita ($AlPO_4$ tipo cuarzo).

El difractograma del precursor P-Am calcinado hasta 1250 °C sin tiempo de mantenimiento a esa temperatura (residuo de la muestra de ATD), indicó el comienzo de la formación de cordierita con la correspondiente disminución de las intensidades de la alúmina, magnesia y sílice (cristobalita y tridimita).

El calentamiento a 1350 °C durante 2 hs del precursor P-Am produjo finalmente un material constituido por cordierita, acompañada por mullita, y una pequeña proporción de ortofosfato de magnesio (farringtonita) y de aluminio (tipo cristobalita). La alúmina y la magnesia fueron consumidas totalmente.

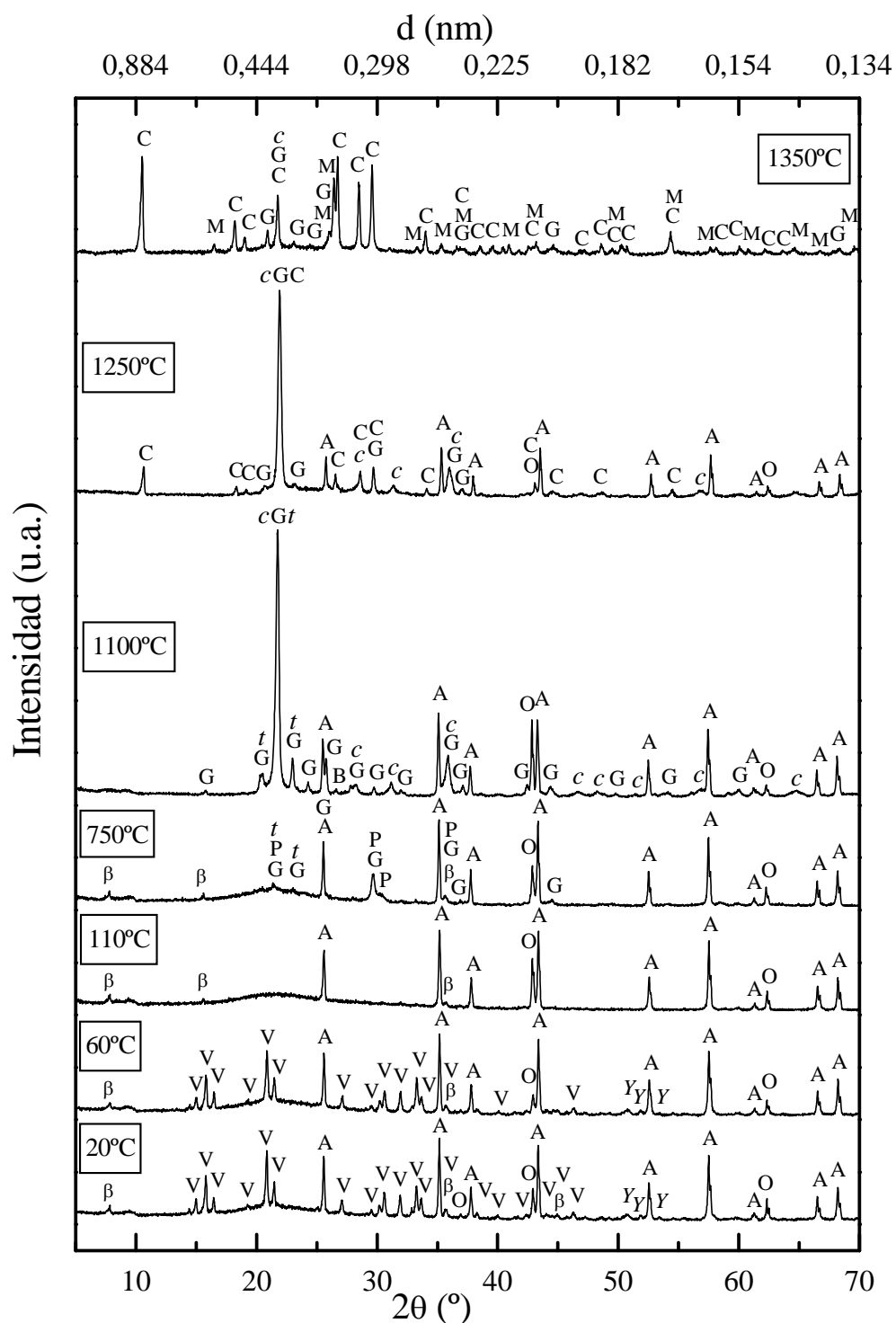


Figura 6.7: Evolución con la temperatura de las fases cristalinas de los precursores P-Am (V=struvita, Y=desconocido, G=farringtonita, P= $Mg_2P_2O_7$, B=berlinita, c=cristobalita ($c-SiO_2$ y $c-AlPO_4$), t=tridimita ($t-SiO_2$ y $t-AlPO_4$), O=magnesia, C=cordierita, M=mullita, A=alúmina, β = β -alúmina)

La Figura 6.8 muestra el análisis térmico diferencial y gravimétrico (ATD-TG) entre temperatura ambiente y 1250 °C del precursor P-Am, realizado a los 20 días de preparado (en otoño).

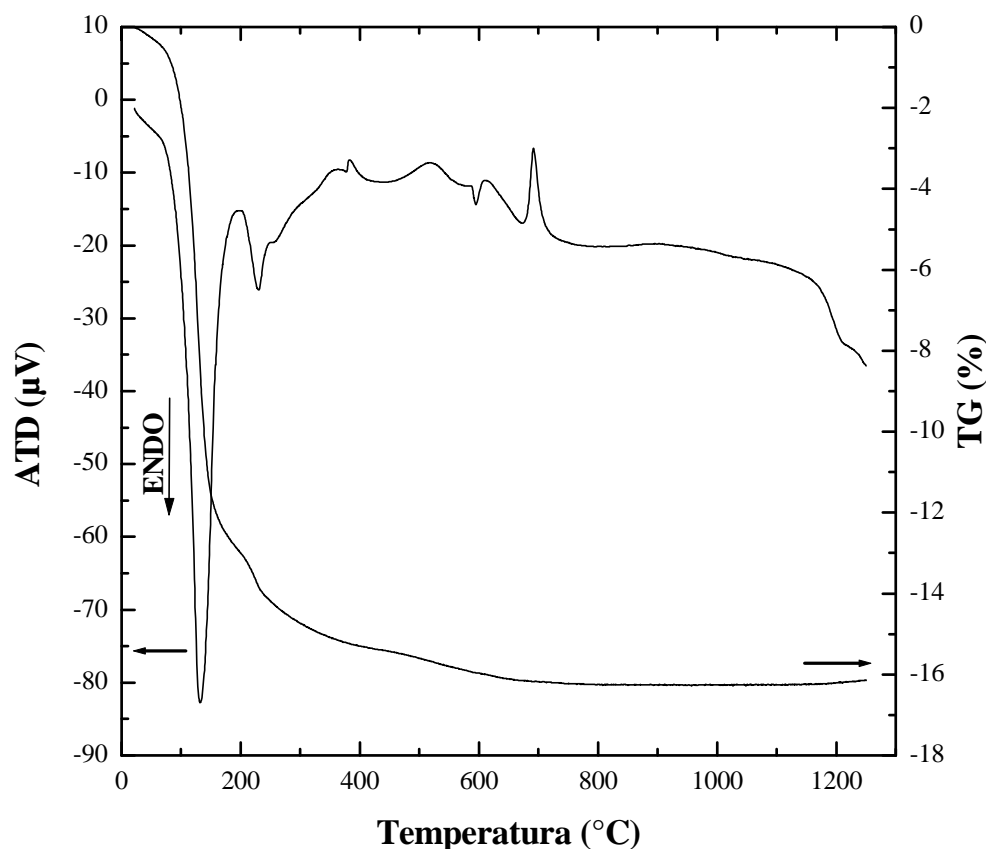


Figura 6.8: ATD y TG del precursor P-Am.

La curva de TG mostró que la pérdida de peso total del precursor P-Am fue de 16,2% entre temperatura ambiente y 1250 °C, correspondiendo la mayor parte a la zona de baja temperatura (14,7% hasta 300 °C, es decir el 91% de la pérdida total) debido a la deshidratación de los fosfatos y pérdida de amoníaco. Entre 300 °C y 750 °C, el 1,5% restante se perdió en forma muy lenta y por encima de los 750 °C no se registró variación de peso (N.E.Hipedinger *et al.*, 2005).

El ATD registrado en este estudio es muy similar al ATD mostrado por H.D.Winbow (1988) para una muestra de struvita preparada en el laboratorio, sin embargo no se concuerda con la asignación de los picos. Este autor atribuye el gran pico endotérmico de 120 °C a la pérdida de cinco moléculas de agua para formar la dittmarita ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). El otro pico endotérmico a 250 °C lo atribuye a la pérdida de la última moléculas de agua (formando NH_4MgPO_4 amorfo). El desprendimiento de amoníaco se produce gradualmente alrededor de los 300 °C atribuyéndole un pequeño pico endotérmico seguido de un pequeño exotérmico a 354 °C el cual fue atribuido a la formación de MgHPO_4 .

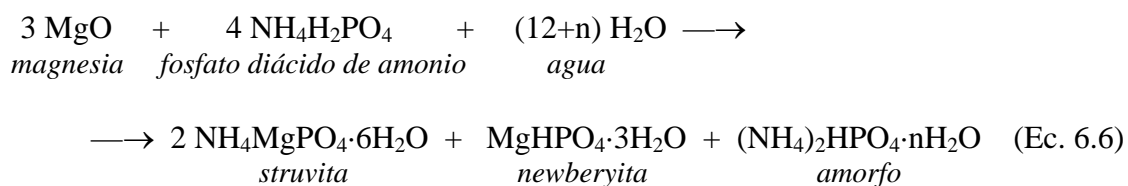
En el presente estudio se tuvo evidencia que el desprendimiento de amoníaco ocurría alrededor de los 110 °C y se cree que dicho proceso finalizó alrededor de los 300 °C. El gran pico endotérmico a 132 °C fue atribuido a la deshidratación de la struvita (formando NH_4MgPO_4), a la deshidratación del compuesto desconocido y a la descomposición de la fase amorfa con desprendimiento de amoníaco (formando MgHPO_4). Teniendo en cuenta que los difractogramas entre 110 °C y 600 °C no presentan compuestos fosfáticos cristalinos, el pico endotérmico a 230 °C fue atribuido a la descomposición de los fosfatos amorfos que contenían amonio, esto es, amorfos del tipo MgNH_4PO_4 que se transforman en amorfos del tipo MgHPO_4 con desprendimiento de amoníaco.

Los picos entre 300 y 750 °C pueden relacionarse con diversas transformaciones de los fosfatos amorfos. En particular se destaca el pico exotérmico a 692 °C, atribuido a la cristalización de los fosfatos amorfos en forma de $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (B.E.I.Abdelrazig *et al.*, 1984 y 1988; B.E.I.Abdelrazig y J.H.Sharp, 1988). Este proceso involucra la pérdida de agua de constitución y, una vez finalizado (alrededor de los 750 °C), no se producen más variaciones de peso a lo largo del calentamiento (constancia de la curva TG). Alrededor de los 1100 °C cristalizó la microsílce, principalmente en forma de cristobalita y después de los 1200 °C comenzó lentamente la formación de cordierita.

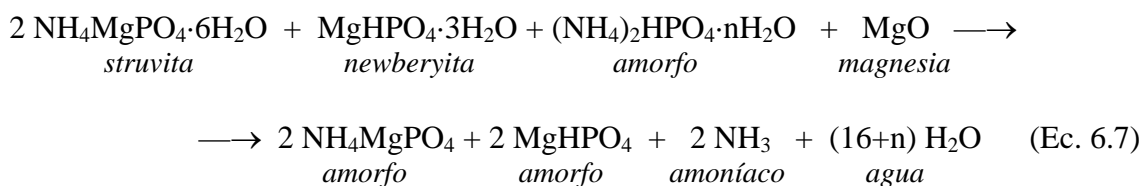
6.7.2 Secuencia de reacciones químicas

A partir de los DRX obtenidos a distintas temperaturas y el ATD-TG del precursor P-Am se propone la siguiente secuencia de reacciones químicas.

A temperatura ambiente reacciona la magnesia con el fosfato diácido de amonio para formar struvita, newberyita (si asumimos que los picos no identificados pertenecen a este compuesto) y una fase amorfa hidratada de tipo fosfato ácido de amonio, según la ecuación 6.6 (obtenida por suma de las ecuaciones 6.1, 6.2 y 6.4):

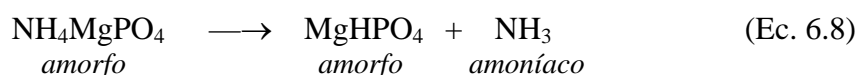


La proporción de cada una de estas fases depende fuertemente de las condiciones experimentales. A medida que progresó el calentamiento comenzó la descomposición de los productos de la reacción anterior intensificándose notablemente a partir de los 80 °C (ver curvas ATD-TG). Es probable, por la magnitud de la pérdida de masa (curva TG) que la struvita y la newberyita hayan perdido toda su agua de cristalización y convertido en amorfos. La ausencia de fases fosfáticas cristalinas a 110 °C (sobretudo dittmarita) avalan esta hipótesis. Además, por la evidencia del olor a amoníaco durante el secado del precursor a 110 °C, es posible que la fase amorfa de la ecuación anterior se haya deshidratado y desprendido amoníaco, reaccionando con más magnesia para generar más fosfato ácido de magnesio amorfo (ecuación 6.7):



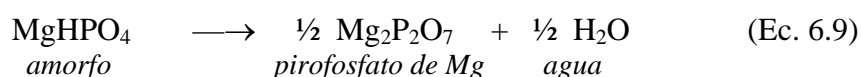
Así, el notable efecto endotérmico a 132 °C de la curva de ATD, acompañado por una gran pérdida de masa, es atribuido en este estudio a la pérdida de agua de cristalización de la struvita (6 moléculas de H₂O) y de la newberyita (3 moléculas de H₂O) y a la descomposición de la fase amorfa (n moléculas de H₂O y 2 moléculas de amoníaco).

Alrededor de los 200 °C, el fosfato amorfo de amonio y magnesio se descompone eliminando amoníaco según la ecuación 6.8:



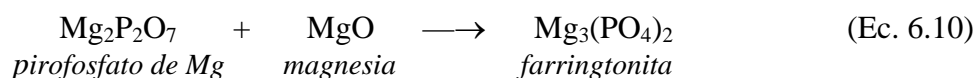
Esta reacción sería la responsable del efecto endotérmico a 230 °C de la curva de ATD. Autores como H.D.Winbow (1988) y B.E.I.Abdelrazig-J.H.Sharp (1988) atribuyeron el gran efecto endotérmico a la descomposición de la struvita en dittmarita (perdiendo 5 moléculas de agua) y la amplia endotermia alrededor de los 230 °C a la deshidratación de la dittmarita. Un pequeño pico endotérmico seguido de un pequeño exotérmico alrededor de los 300 °C (no observados en este estudio) fueron atribuidos a la pérdida de amoníaco y a la formación del amorfo MgHPO₄. Winbow también observó en uno de sus sistemas con mucha agua adicionada que la struvita descomponía directamente a una fase anhidra sin formación intermedia de dittmarita. Dicho sistema se corresponde con el examinado en esta tesis.

Con la continuidad del calentamiento, la fase amorfa constituida principalmente por fosfato ácido de magnesio sufre varias transformaciones y alrededor de los 700 °C, por pérdida de agua de constitución, cristaliza como pirofosfato de magnesio según la ecuación 6.9:



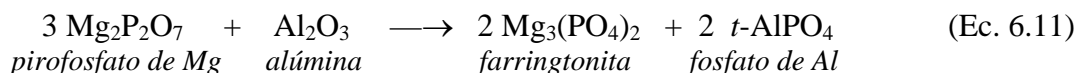
Esta transformación sería la responsable del pico exotérmico registrado en la curva de ATD a 692 °C.

A 750 °C el pirofosfato de magnesio comenzó a reaccionar con la magnesia en exceso para formar ortofosfato de magnesio (farringtonita), según la ecuación 6.10:

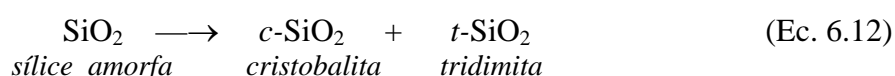


Los cambios de fases observados hasta aquí concuerdan bastante bien con las secuencias descritas por J.Paulik-F.Paulik (1974) y R.Neiman-A.C.Sarma (1980) para cementos dentales (ver capítulo 2). La principal diferencia es que ellos observaron dittmarita (NH₄MgPO₄·H₂O) en las muestras calentadas a 160 °C, mientras que en este estudio entre ≅ 110 y 700 °C todos los fosfatos se encontraban en estado amorfo.

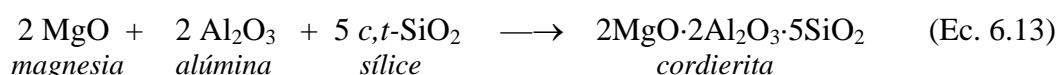
Alrededor de los 900 °C es probable que también el pirofosfato de magnesio haya reaccionado con la alúmina para generar fosfato de aluminio en forma tridimita (*t*-AlPO₄) y farringtonita de acuerdo a la ecuación 6.11:



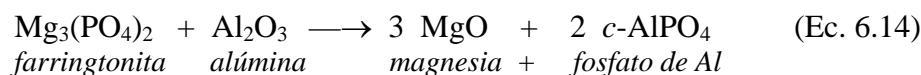
Esta reacción siguió desarrollándose con el aumento de la temperatura, encontrándose a 1100 °C la farringtonita y el fosfato de aluminio (tipo tridimita) en mayor proporción. A esta temperatura también cristalizó la sílice amorfa en forma de cristobalita y algo de tridimita según ecuación 6.12:



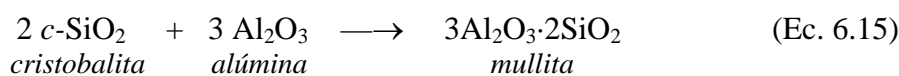
Alrededor de 1200 °C comienza la formación de cordierita a partir de la magnesia, la alúmina y la sílice (cristobalita y tridimita), según la ecuación 6.13:



A esta temperatura posiblemente algunos fosfatos forman una fase líquida, la cual actúa como promotora de la reacción de formación de cordierita facilitando la difusión de los óxidos reaccionantes. Probablemente también la farringtonita reaccionó con la alúmina según la ecuación 6.14:



A 1350 °C se produjo una importante cantidad de cordierita hasta consumir totalmente la magnesia disponible en el sistema. La cristobalita y alúmina remanentes formaron mullita, según la ecuación 6.15:



El producto final estaba formado principalmente por cordierita-mullita y en pequeña proporción fosfatos de magnesio y aluminio. Posiblemente a esta temperatura parte de los compuestos fosfáticos se fundieron e incorporaron a la fase vítrea.

Cabe aclarar que el fosfato diácido de amonio es un buen agente de liga para materiales a ser usados tanto a temperatura ambiente como a altas temperaturas. Sin embargo, en este último caso, no es aconsejable el uso de fosfato diácido de amonio a escala industrial ya que al realizar el tratamiento térmico se liberaría una considerable cantidad de amoníaco, generando riesgos para la salud y contaminación del medio ambiente.

CAPITULO 7

CAPÍTULO 7

COMPARACIÓN Y CONCLUSIONES DE LOS PRECURSORES FOSFÁTICOS

7.1 Comparación de los precursores

A continuación se comparan las principales propiedades de los precursores de cordierita de liga magnesia-fosfato estudiados en los capítulos 4, 5 y 6, a fin de facilitar la obtención de las conclusiones.

En la Tabla 7.1 se resumen las fases fosfáticas encontradas por DRX para los tres precursores P-F, P-Al y P-Am preparados a temperatura ambiente en las diversas estaciones del año (para la relación molar $MgO/P_2O_5=4,5$ y la relación en peso agua/precursor=0,49).

Las fases α - y β -alúmina estaban presentes en todos estos difractogramas pero no se incluyeron en la tabla por permanecer constantes a lo largo del tiempo, y la fase magnesia por la imposibilidad de cuantificar con exactitud su variación.

Las fases cristalinas fosfáticas de los precursores P-F y P-Al variaron con la temperatura ambiente y con el transcurso de los días. En cambio, para el precursor P-Am, las fases presentes fueron las mismas para cualquier época del año y además fueron estables en el tiempo.

Para el precursor P-F los productos de las reacciones a un día de la preparación fueron siempre el $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$ y un compuesto no identificado (probablemente otro fosfato hidratado). En los días siguientes, estos dos compuestos perdieron agua de hidratación y se transformaron en el $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$. La temperatura ambiente controló la velocidad de este proceso: en invierno esta transformación tuvo lugar alrededor de los 29 días, en otoño/primavera alrededor de los 15 días y en verano alrededor de los 3 días. Solamente en invierno, debido a la menor temperatura ambiente y velocidad de las reacciones, fue posible la formación y estabilización del $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$.

Para el precursor P-Al las fases presentes a un día de la preparación a temperatura ambiente relativamente baja fueron el $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$ y el mismo compuesto no identificado de P-F. La transformación a $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ se produjo en invierno alrededor de los 29 días y en otoño/primavera alrededor de los 10 días. En verano, el $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ ya se había formado a un día de la preparación y luego permaneció estable en el tiempo.

Para el precursor P-Am, las fases presentes fueron $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$ y otro compuesto no identificado (distinto al de P-F y P-Al). Estas fases fueron independientes de la temperatura ambiente (al menos entre 10 °C y 30 °C) y permanecieron estables en el tiempo.

Tabla 7.1: Variación de las principales fases cristalinas fosfáticas de los precursores P-F, P-Al y P-Am con el transcurso del tiempo, a temperatura ambiente, preparados en distintas épocas del año.

Precursor	Tiempo	Época del año de preparación		
		Invierno	Otoño/Primavera	Verano
P-F	1 día	MgHPO ₄ ·7H ₂ O Desconocido X Mg ₃ (PO ₄) ₂ ·22H ₂ O	MgHPO ₄ ·7H ₂ O Desconocido X	MgHPO ₄ ·7H ₂ O Desconocido X
	3 días	MgHPO ₄ ·7H ₂ O Desconocido X Mg ₃ (PO ₄) ₂ ·22H ₂ O	MgHPO ₄ ·7H ₂ O Desconocido X	MgHPO ₄ ·3H ₂ O
	≅ 20 días	MgHPO ₄ ·7H ₂ O Desconocido X Mg ₃ (PO ₄) ₂ ·22H ₂ O	MgHPO ₄ ·3H ₂ O	MgHPO ₄ ·3H ₂ O
	≅ 240 días	MgHPO ₄ ·3H ₂ O Mg ₃ (PO ₄) ₂ ·22H ₂ O	MgHPO ₄ ·3H ₂ O	MgHPO ₄ ·3H ₂ O
P-Al	1 día	MgHPO ₄ ·7H ₂ O Desconocido X	MgHPO ₄ ·7H ₂ O Desconocido X	MgHPO ₄ ·3H ₂ O
	3 días	MgHPO ₄ ·7H ₂ O Desconocido X	MgHPO ₄ ·7H ₂ O Desconocido X	MgHPO ₄ ·3H ₂ O
	≅ 20 días	MgHPO ₄ ·7H ₂ O Desconocido X	MgHPO ₄ ·3H ₂ O	MgHPO ₄ ·3H ₂ O
	≅ 240 días	MgHPO ₄ ·3H ₂ O	MgHPO ₄ ·3H ₂ O	MgHPO ₄ ·3H ₂ O
P-Am	1 día	NH ₄ MgPO ₄ ·6H ₂ O Desconocido Y	NH ₄ MgPO ₄ ·6H ₂ O Desconocido Y	NH ₄ MgPO ₄ ·6H ₂ O Desconocido Y
	3 días	NH ₄ MgPO ₄ ·6H ₂ O Desconocido Y	NH ₄ MgPO ₄ ·6H ₂ O Desconocido Y	NH ₄ MgPO ₄ ·6H ₂ O Desconocido Y
	≅ 20 días	NH ₄ MgPO ₄ ·6H ₂ O Desconocido Y	NH ₄ MgPO ₄ ·6H ₂ O Desconocido Y	NH ₄ MgPO ₄ ·6H ₂ O Desconocido Y
	≅ 240 días	NH ₄ MgPO ₄ ·6H ₂ O Desconocido Y	NH ₄ MgPO ₄ ·6H ₂ O Desconocido Y	NH ₄ MgPO ₄ ·6H ₂ O Desconocido Y

En la Tabla 7.2 se resumen las principales fases observadas por DRX para los precursores fosfáticos sometidos a tratamiento térmico hasta 1350 °C.

Tabla 7.2: Principales fases cristalinas presentes en los precursores P-F, P-Al y P-Am a diversas temperaturas.

Temperatura	P-F	P-Al	P-Am
20 °C (240 días)	Al ₂ O ₃ MgO MgHPO ₄ ·3H ₂ O	Al ₂ O ₃ MgO MgHPO ₄ ·3H ₂ O	Al ₂ O ₃ MgO NH ₄ MgPO ₄ ·6H ₂ O Desconocido Y
110 °C	Al ₂ O ₃ MgO	Al ₂ O ₃ MgO	Al ₂ O ₃ MgO
750 °C	Al ₂ O ₃ MgO Mg ₂ P ₂ O ₇ Mg ₃ (PO ₄) ₂ <i>t</i> -SiO ₂ / <i>t</i> -AlPO ₄	Al ₂ O ₃ MgO Mg ₂ P ₂ O ₇ Mg ₃ (PO ₄) ₂ <i>t</i> -SiO ₂ / <i>t</i> -AlPO ₄	Al ₂ O ₃ MgO Mg ₂ P ₂ O ₇ Mg ₃ (PO ₄) ₂ <i>t</i> -SiO ₂ / <i>t</i> -AlPO ₄
1100 °C	Al ₂ O ₃ MgO Mg ₃ (PO ₄) ₂ <i>t</i> -SiO ₂ / <i>t</i> -AlPO ₄ <i>c</i> -SiO ₂ / <i>c</i> -AlPO ₄	Al ₂ O ₃ MgO Mg ₃ (PO ₄) ₂ <i>t</i> -SiO ₂ / <i>t</i> -AlPO ₄ <i>c</i> -SiO ₂ / <i>c</i> -AlPO ₄	Al ₂ O ₃ MgO Mg ₃ (PO ₄) ₂ <i>t</i> -SiO ₂ / <i>t</i> -AlPO ₄ <i>c</i> -SiO ₂ / <i>c</i> -AlPO ₄
1350 °C	2MgO·2Al ₂ O ₃ ·5SiO ₂ 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ Mg ₃ (PO ₄) ₂ <i>c</i> -AlPO ₄	2MgO·2Al ₂ O ₃ ·5SiO ₂ 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ Mg ₃ (PO ₄) ₂ <i>c</i> -AlPO ₄	2MgO·2Al ₂ O ₃ ·5SiO ₂ 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ Mg ₃ (PO ₄) ₂ <i>c</i> -AlPO ₄

A pesar que las fases presentes a temperatura ambiente no eran las mismas para los tres precursores fosfáticos, la evolución con la temperatura hasta 1350 °C fue muy similar. Entre 70 °C y 700 °C los fosfatos se deshidrataron y permanecieron en estado amorfo. Alrededor de los 750 °C cristalizó el pirofosfato de magnesio y luego reaccionó para dar fosfatos de magnesio y de aluminio. A los 1100 °C cristalizó la microsíllice en forma de tridimita y cristobalita. Luego reaccionaron la sílice, la magnesia y la alúmina, encontrándose finalmente a 1350 °C las fases deseadas: cordierita y mullita, acompañadas de una fase vítrea.

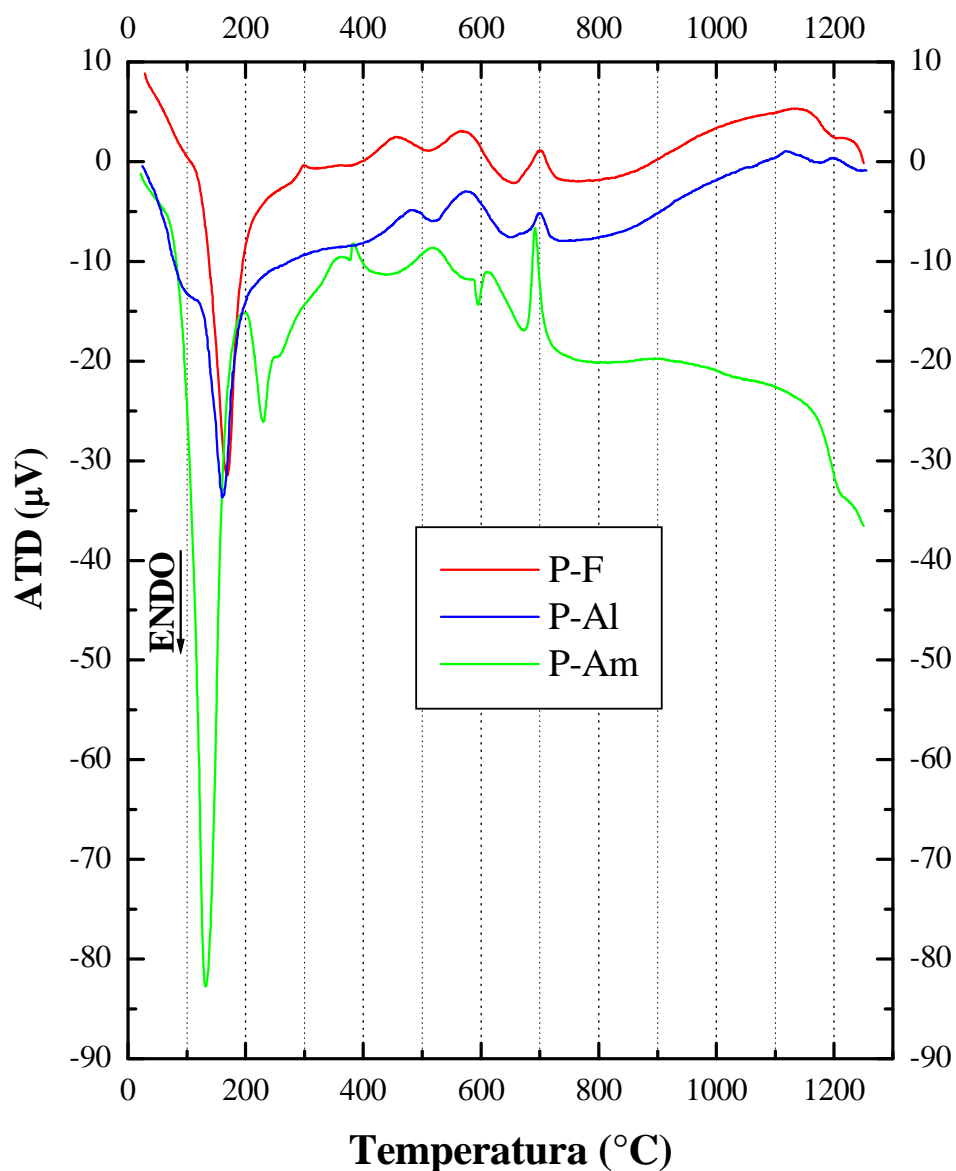


Figura 7.1: Análisis térmico diferencial de los precursores fosfáticos P-F, P-Al y P-Am.

La Figura 7.1 permite comparar las curvas de ATD en función de la temperatura para los tres precursores fosfáticos. Las curvas para P-F y P-Al fueron muy similares: un importante pico endotérmico alrededor de 165 °C, correspondiente a la descomposición del $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, y una secuencia de efectos térmicos atribuidos a los fosfatos de la fase amorfa que culmina con la cristalización del $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (pico exotérmico $\cong 700$ °C). Para el precursor P-Al fue más notable la presencia del pico endotérmico alrededor de los 100 °C, atribuido en este estudio a la deshidratación de los fosfatos amorfos, ya que la proporción de esta fase habría sido incrementada por la contribución de fosfato de aluminio amorfo (adicionado con la solución de fosfato diácido de aluminio). Para el precursor P-Am, el gran pico endotérmico a 130 °C fue atribuido principalmente a la descomposición del $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Este pico es

notablemente mayor al de los precursores P-F y P-Al a causa de la mayor pérdida de agua de cristalización. El pico endotérmico a 230 °C fue asignado a la descomposición de la fase amorfa que contenía amoníaco y lógicamente no se detectó en los precursores P-F y P-Al. Las fases amorfas de los tres precursores cristalizan como $Mg_2P_2O_7$ alrededor de los 700 °C. Las variaciones en la magnitud y en la temperatura de este pico registrado en numerosos sistemas de la bibliografía han sido atribuidas a diferentes caminos de formación del $Mg_2P_2O_7$ o debido a parámetros tales como tamaño de partícula, grado de cristalinidad o densidad del empaquetamiento. La cordierita comenzó a formarse muy lentamente a partir de los 1000 °C. El efecto endotérmico alrededor de los 1200 °C podría atribuirse a la formación de cordierita.

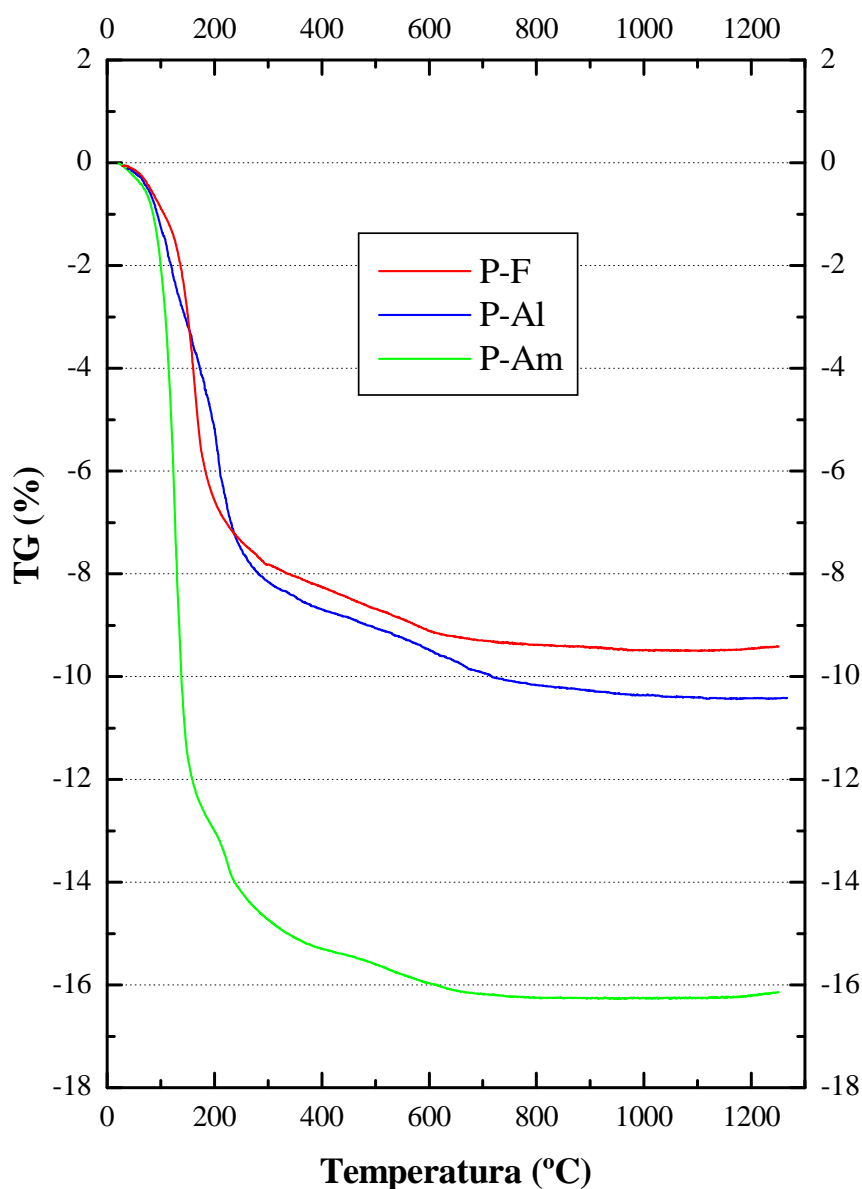


Figura 7.2: Análisis térmico gravimétrico de los precursores fosfáticos P-F, P-Al y P-Am.

La Figura 7.2 compara las curvas de TG en función de la temperatura para los tres precursores fosfáticos estudiados. Las pérdidas de peso de P-F y P-Al fueron similares y alrededor de 10% debido a la deshidratación de los fosfatos. La pérdida de peso de P-Am fue alrededor de 16% a causa de la deshidratación de los fosfatos y el desprendimiento de amoníaco. Después de la cristalización del $Mg_2P_2O_7$ alrededor de los 700 °C (acompañada por pérdida de agua de constitución) no se produjeron más variaciones de masa en los tres precursores.

La Figura 7.3 muestra comparativamente las curvas de penetración-tiempo obtenidas en el ensayo de Vicat para los precursores tratados con ácido fosfórico (P-F), fosfato diácido de aluminio (P-Al) y fosfato diácido de amonio (P-Am), preparados en otoño/primavera a una temperatura ambiente de 22 °C.

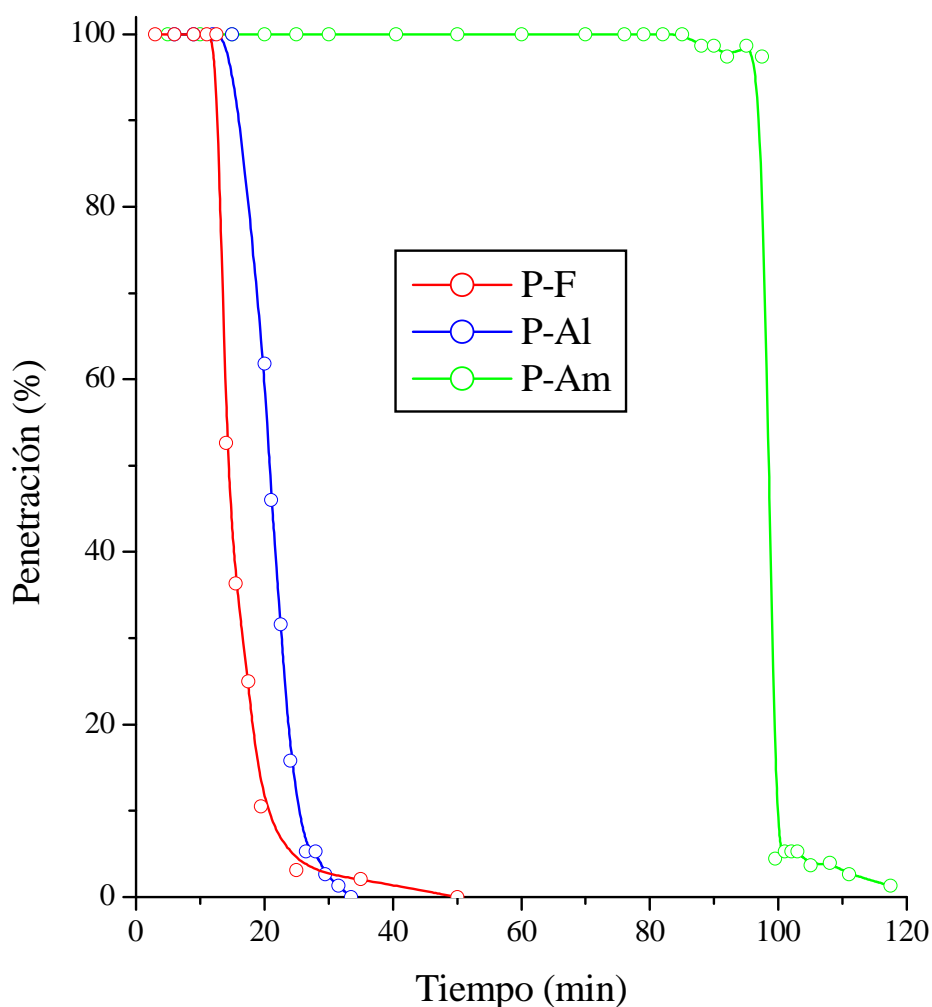


Figura 7.3: Curvas penetración-tiempo para los precursores P-F, P-Al y P-Am (Temperatura ambiente = 22 °C)

El tiempo de fraguado más breve para los precursores P-F y P-Al fue una consecuencia de la mayor intensidad de las reacciones ácido-base de dichos precursores.

Para aplicaciones que requieran tiempos de fraguado más prolongados podría emplearse el precursor P-Am o adicionar un retardador, como por ejemplo ácido bórico. Las determinaciones realizadas para el precursor P-F mostraron que el tiempo de fraguado aumentaba con el porcentaje de agua y de retardador (ácido bórico) y disminuía con el aumento de la temperatura ambiente. La Figura 7.3 también mostró que, una vez iniciado el fraguado, los tres precursores prácticamente perdieron la totalidad de la trabajabilidad en unos pocos minutos. La proximidad entre el tiempo de fraguado inicial y final es una característica propia de los cementos de magnesia-fosfato.

En la Tabla 7.3 se presentan los valores de pH de las distintas soluciones fosfáticas empleadas y de las pastas de precursor preparadas, como así también los tiempos de fraguado medidos en otoño/primavera a una temperatura ambiente de 22 °C.

Tabla 7.3: Valores de pH y tiempo de fraguado de los precursores P-F, P-Al y P-Am preparados a 22 °C.

Propiedad	P-F	P-Al	P-Am
pH solución	1,0	1,5	3,5
pH pasta	2,0	2,3	3,8
Tiempo de fraguado (min)	13,8	19,6	98,0

Estos valores indican que cuanto mayor es la acidez de la solución (< pH), mayor es la acidez de la pasta de precursor, mayor es la velocidad a la que ocurren las reacciones y menor es el tiempo de fraguado. Este comportamiento era el esperado por tratarse de reacciones de tipo ácido-base.

En la Figura 7.4 se representan los efectos térmicos registrados en las primeras horas del proceso, por calorimetría diferencial comparativa, para los distintos precursores preparados. Se consideró probable la existencia de tres etapas: en los primeros minutos los efectos térmicos eran producidos por la reacción ácido-base (R), luego por el proceso de fraguado (F) y finalmente por la cristalización parcial de los fosfatos formados (C).

Debido a la elevada acidez de la solución de ácido fosfórico, el precursor P-F produjo un gran desprendimiento de calor en los minutos siguientes al mezclado de los reactivos. La intensidad de este efecto disminuyó notablemente para el precursor con fosfato diácido de aluminio y para el precursor con fosfato diácido de amonio la evolución de calor en los primeros minutos fue muy escasa. Es decir, a medida que disminuyó la acidez de la solución, la reacción ácido-base fue menos intensa. Cuando se utiliza ácido fosfórico se hace imprescindible controlar la velocidad de dicha reacción, ya que en el caso de ser demasiado violenta, resultará un material de propiedades inadecuadas.

El fragüe de los precursores produjo un efecto exotérmico adicional, debido a la formación e hidratación de fosfatos no cristalinos. En el caso del precursor con solución de ácido fosfórico, este efecto se sumó al de la reacción ácido-base. Para el fosfato diácido de aluminio el efecto térmico del fraguado se superpuso con el primer efecto pero alcanza a distinguirse. Para el precursor con fosfato diácido de amonio, el efecto térmico del fraguado se superpuso con el de la cristalización de los productos de reacción. Para los precursores con ácido fosfórico y fosfato diácido de aluminio, la cristalización de los fosfatos amorfos ocurrió a tiempos mayores. Estos tiempos podían ser reducidos por el uso de una mayor proporción de agua o por la siembra de núcleos que favorecían el proceso de cristalización.

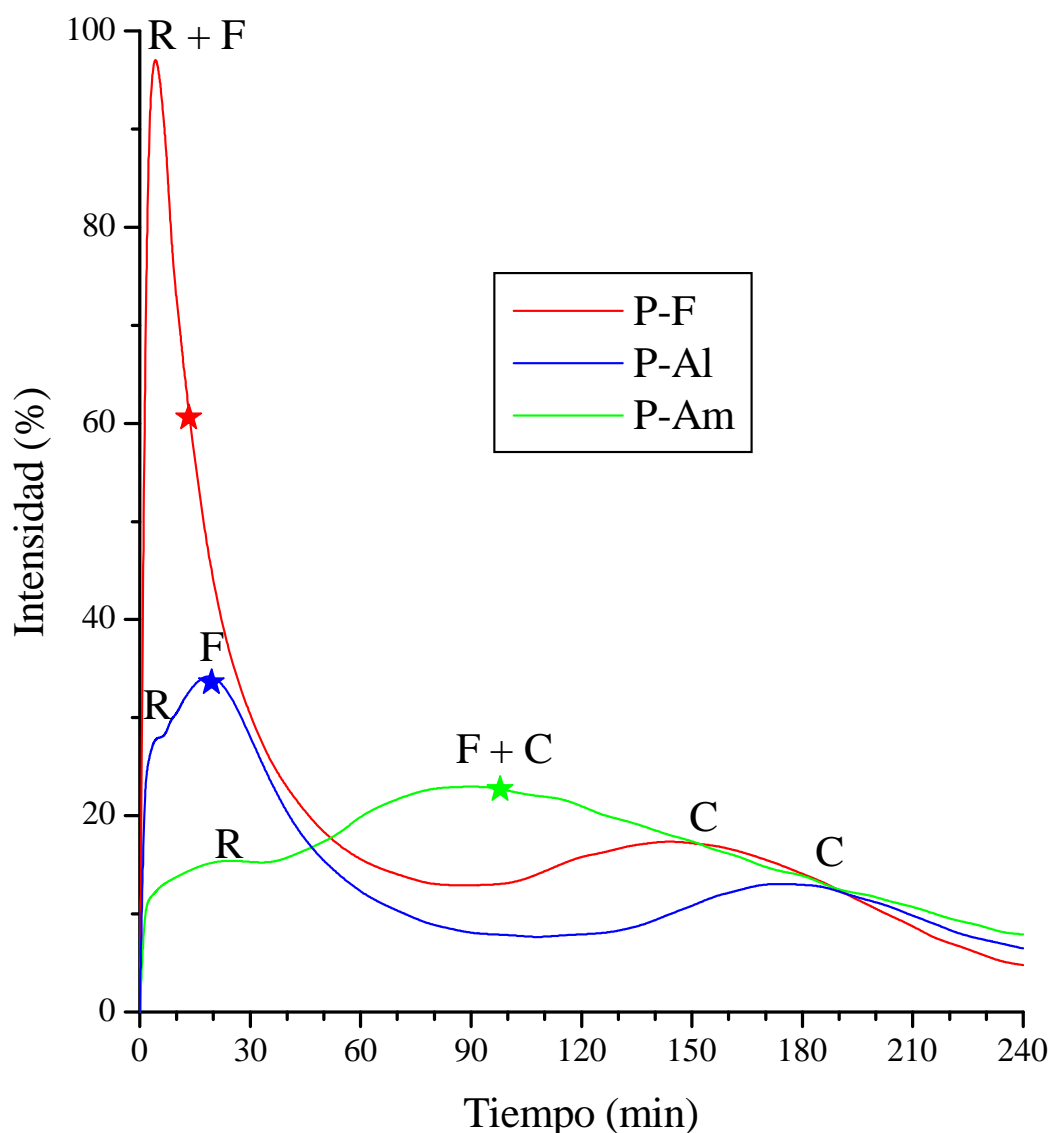


Figura 7.4: Evolución de calor de los precursores P-F, P-Al y P-Am en las cuatro horas posteriores a su preparación. (R=reacción ácido-base, F=fragüe, C=cristalización, ★=tiempo de fraguado)

La comparación de la resistencia a la compresión de los distintos precursores se presentó en la Figura 7.5. En dicha figura también se incluyeron las barras de error obtenidas a partir de los valores extremos de los resultados individuales del ensayo.

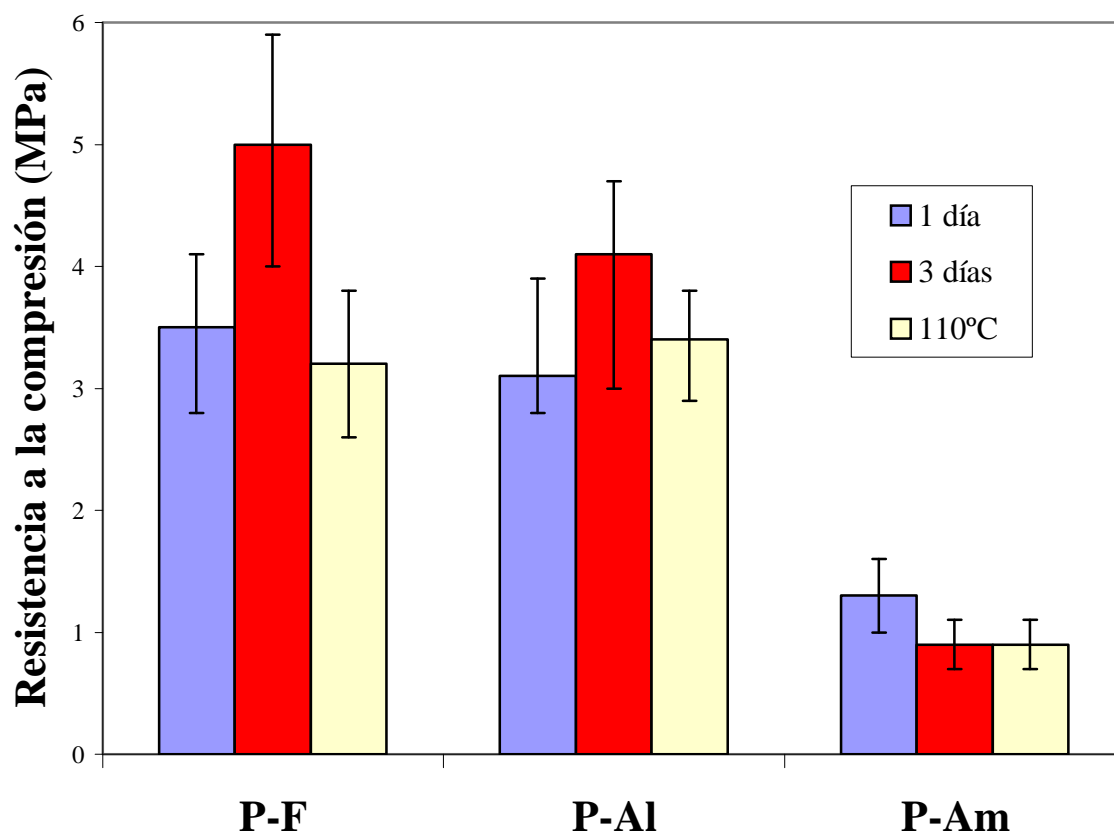


Figura 7.5: Resistencia a la compresión de los precursores P-F, P-Al y P-Am a 1 y 3 días de preparados y a 110 °C.

Los valores más altos de resistencia fueron proporcionados por el precursor P-F, seguido por el precursor P-Al con valores ligeramente inferiores, aunque las diferencias eran poco significativas si se las compara con la propia dispersión del ensayo. La resistencia alcanzada por el precursor P-Am fue alrededor de un tercio de los valores obtenidos con P-F y P-Al. Si bien las probetas P-Am se desgranaban más, su manipulación no fue dificultosa. Además, la menor adhesión a las paredes del molde hizo muy sencilla la operación de desmolde. Estos hechos inducen a pensar que la resistencia de la liga y del precursor aumentan con la acidez de la solución empleada.

7.2 Conclusiones de los precursores

A partir del estudio realizado en los capítulos 4, 5 y 6 y del análisis comparativo anterior surgen las siguientes conclusiones sobre los precursores de cordierita de liga magnesia-fosfato, preparados con los materiales y las proporciones indicadas en este estudio:

- El proceso de fraguado y endurecimiento de los precursores ocurre en tres etapas: reacciones ácido-base, reacciones de hidratación que producen el fraguado y cristalización de la fase amorfa. Cada una de estas etapas (que pueden superponerse) es acompañada por desprendimiento de calor.
- Fosfatos ácidos de magnesio hidratados, principalmente fosforoslerita (heptahidrato) están presentes en los precursores P-F y P-Al a 1 día de preparado. Estos compuestos se deshidratan con el transcurso de los días formando newberyita (trihidrato), la cual permanece estable en el tiempo. Temperaturas del ambiente elevadas (verano) favorecen esta transformación.
- La fase ligante del precursor P-Am está constituida principalmente por struvita (fosfato doble de magnesio y amonio hexahidratado), la cual permanece estable a partir del primer día y para temperaturas ambiente entre 10 y 30 °C.
- Magnesia en exceso y suficiente cantidad de agua son necesarios para que estos precursores fragüen. Para el caso del precursor de liga magnesia-ácido fosfórico: relación molar $MgO/H_3PO_4 > 1$ y relación en peso agua/precursor $> 0,30$.
- Para los tres precursores, los fosfatos hidratados formados a temperatura ambiente se deshidratan con el calentamiento (entre 50 y 300 °C) y se transforman en amorfos. Con el progreso del tratamiento térmico se produce la cristalización de la sílice y de los fosfatos de magnesio y de aluminio. Finalmente, alrededor de los 1300 °C, se genera la cordierita.
- La liga magnesia-fosfato diácido de amonio no es conveniente para uso refractario a causa del desprendimiento de amoníaco producido durante el tratamiento térmico.
- El tiempo de fraguado del precursor P-F depende fuertemente de la temperatura ambiente y de la cantidad de agua empleada y varía muy poco con la relación magnesia/fosfato (dentro del rango estudiado).
- El tiempo de fraguado del precursor P-F es bastante breve (≈ 9 min en verano) pero puede ser prolongado por el agregado de un retardador. Adiciones de alrededor de 0,4% de ácido bórico duplican el tiempo de fraguado sin afectar demasiado la refractariedad del precursor.

- El tiempo de fraguado del precursor P-Am es mucho mayor que el de los precursores P-F y P-Al. Cuanto menor es la acidez de la solución fosfática ($> \text{pH}$) menos intensa es la reacción ácido-base, menor es el calor desprendido y mayor es el tiempo de fraguado.
- La resistencia a la compresión de los precursores P-F y P-Al a temperatura ambiente y a 110 °C es mayor que la del precursor P-Am. Para el precursor P-F, la resistencia a la compresión aumenta considerablemente con el incremento de la relación magnesia/fosfato.

A futuro, esta investigación sobre los precursores fosfáticos podría completarse con el estudio de la influencia de los retardadores (ácido bórico y otros) y de las relaciones magnesia/fosfato y agua/precursor en los precursores ligados con fosfato diácido de aluminio y de amonio. También sería interesante investigar el reemplazo de la microsílíce de la mezcla precursora por chamote mullítico fino (de menor costo), ajustando las proporciones estequiométricas con alúmina, a fin de observar su comportamiento.

CAPITULO 8

CAPÍTULO 8

HORMIGONES DE LIGA MAGNESIA-FOSFATO

En la industria cerámica se usan generalmente refractarios monolíticos los cuales desarrollan resistencia después de ser aplicados. La resistencia depende, en gran parte, del agente ligante empleado que puede ser tanto orgánico como inorgánico. Según el tipo de agente ligante usado, el fraguado puede ser: a) Hidráulico: fragua por hidratación (cementos aluminosos); b) Aéreo: se fijan cuando se secan, se usa un agente ligante y el agua sobrante se evapora para permitir la solidificación; c) En caliente (fraguado térmico), incluye los que usan arcilla refractaria (fireclay) y los que agregan un ligante (fosfatos, silicatos), son sometidos a temperaturas relativamente bajas (alrededor de 250 °C) para solidificar por medio de una reacción química y d) Químico: desarrollan consistencia por fragüe químico, varían la velocidad de endurecimiento según sea la temperatura ambiente. En esta última categoría están incluidos los hormigones con cemento de magnesia-fosfato desarrollados en esta tesis.

En los capítulos 4, 5 y 6 se estudió detalladamente la liga magnesia-ácido fosfórico, magnesia-fosfato diácido de aluminio y magnesia-fosfato diácido de amonio que originaron los correspondientes precursores (P-F, P-Al y P-Am respectivamente). Agregando áridos refractarios (finos, medios y gruesos) a estos precursores se obtienen hormigones refractarios aptos para el conformado de piezas, para la fabricación de moldes refractarios para colado de metales o aleaciones fundidas o para realizar reparaciones in situ. En este capítulo se presentan las propiedades de interés de dichos hormigones refractarios para tales fines. Las secciones 8.1 y 8.2, tratan de la caracterización estructural y textural y las secciones 8.3, 8.4 y 8.5 se refieren al comportamiento termomecánico y choque térmico de los hormigones preparados con áridos de cordierita-mullita y distintos tipos de fosfatos (hormigones C-P-F, C-P-Al y C-P-Am). La sección 8.6 trata de los hormigones preparados con ácido fosfórico y ácido bórico como retardador de fraguado (hormigones C-P-F-R_b). La sección 8.7 trata de los hormigones preparados con ácido fosfórico y áridos de chamote mullítico y alúmina tabular (M-P-F y T-P-F). En la sección 8.8 se analiza la estabilidad de las mezclas precursoras de los hormigones fosfáticos. En la sección 8.9 se enumeran las principales conclusiones.

Dado lo novedoso de estos materiales, no se ha encontrado información en la bibliografía de materiales similares con los cuales compararlos. Por ello, se preparó un material cordierítico representativo de los comerciales (colable C-Pc-H) por el método tradicional, empleando la composición típica y las materias primas más usadas en la industria. Este colable tiene características similares a los hormigones fosfáticos en cuanto a granulometría y empleo de agua. Así, las propiedades de los hormigones de liga magnesia-fosfato medidas en cada una de las secciones de este capítulo fueron comparadas con las de este colable de referencia. Cabe recordar que un hormigón es un material heterogéneo formado por la combinación de una pasta cementicia endurecida con partículas de árido. El material C-Pc-H no es un hormigón en realidad por carecer de una fase cementicia que fragüe ligando los áridos y por lo tanto se lo denominó "colable", en alusión a su método de obtención. Para la conformación de las piezas, dicho colable debe ser sometido a calentamiento a alta temperatura, a través del cual se

produce la consolidación por un proceso de reacción-sinterización con formación de una pequeña cantidad de fase vítrea.

8.1 Caracterización estructural

8.1.1 Fases cristalinas a temperatura ambiente

8.1.1.1 Hormigones de liga magnesia-ácido fosfórico

Estos materiales fueron preparados mezclando el árido C de cordierita-mullita (con los cortes granulométricos indicados en la Tabla 3.4) y el precursor P (magnesia, alúmina y microsílíce) en las proporciones de 60% y 40% en peso, respectivamente. A estos sólidos se les agregó ácido fosfórico y agua formando una pasta que fraguó en minutos y luego por calentamiento se transformó en un material de cordierita-mullita. Estos hormigones fueron denominados C-P-F. Los detalles de la técnica de preparación se indicaron en la sección 3.3.2.

La Figura 8.1 muestra los espectros de rayos X del árido C, del precursor con ácido fosfórico P-F (a 240 días de la preparación en verano) y del hormigón con ácido fosfórico C-P-F (a 90 días de la preparación en verano).

Las fases del árido C fueron descritas en la sección 3.1.4 y las del precursor P-F en la sección 4.1. Tal como puede observarse en la figura, las fases cristalinas presentes a temperatura ambiente en el hormigón C-P-F resultaron ser la combinación de las fases del árido C y del precursor con ácido fosfórico P-F. Es decir, las fases cristalinas cordierita, mullita, espinela y cuarzo presentes en el hormigón C-P-F provinieron del árido incorporado; las fases newberyita, magnesia y β -alúmina provinieron del precursor P-F y la fase alúmina provino de ambos (principalmente del precursor). En el difractograma del hormigón también puede observarse la elevación del fondo entre 15 y 30 $^{\circ}2\theta$, correspondiente a la fase amorfa del precursor constituida por microsílíce y fosfatos hidratados.

8.1.1.2 Hormigones de liga magnesia-fosfato diácido de aluminio

Los hormigones C-P-Al fueron preparados con las mismas proporciones y procedimiento que los C-P-F, salvo que el ácido fosfórico fue reemplazado por el fosfato diácido de aluminio. La relación molar MgO/P_2O_5 fue igual a 4,5 para ambos hormigones.

Las fases cristalinas por DRX de los hormigones C-P-Al fueron las mismas que las de los hormigones C-P-F (Figura 8.1) ya que el árido utilizado fue el mismo y las fases a tiempos prolongados del precursor P-Al preparado en cualquier época del año fueron similares a las del precursor P-F en verano. Por lo tanto, la descripción de las fases a temperatura ambiente para el hormigón C-P-Al es idéntica a la expuesta en la sección anterior para el hormigón C-P-F.

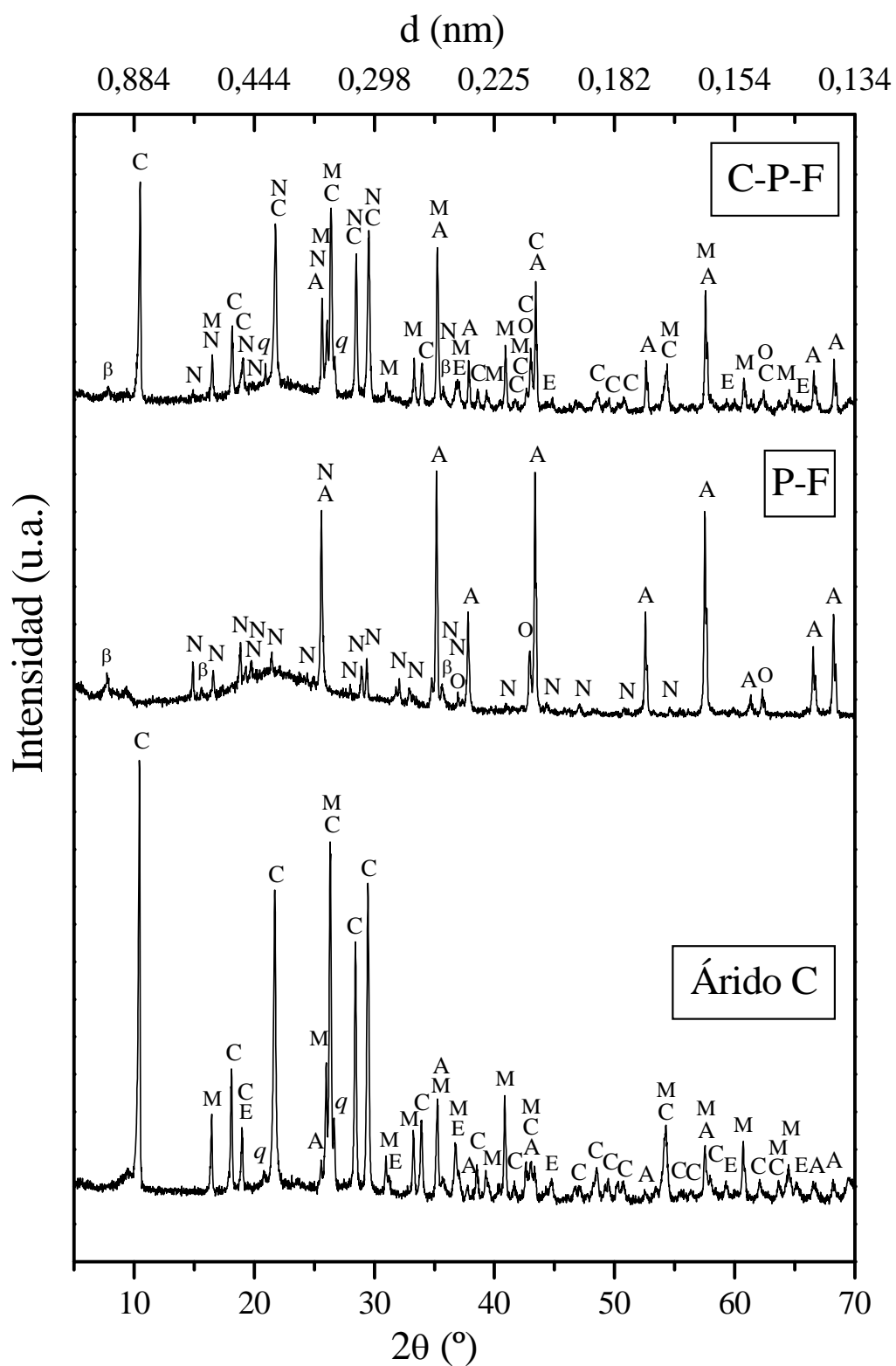


Figura 8.1: Difractogramas del árido C, del precursor con ácido fosfórico P-F y del hormigón con ácido fosfórico C-P-F a temperatura ambiente (C=cordierita, M=mullita, A=alúmina, E=espinela, q=cuarzo, β = β -alúmina, O=magnesia, N=newberyita)

8.1.1.3 Hormigones de liga magnesia-fosfato diácido de amonio

La preparación de estos hormigones fue la misma que la de los hormigones C-P-F y C-P-Al, salvo el empleo de fosfato diácido de amonio como agente ligante (siempre manteniendo la relación molar $MgO/P_2O_5=4,5$). Las fases cristalinas presentes en dicho hormigón C-P-Am son mostradas en la Figura 8.2.

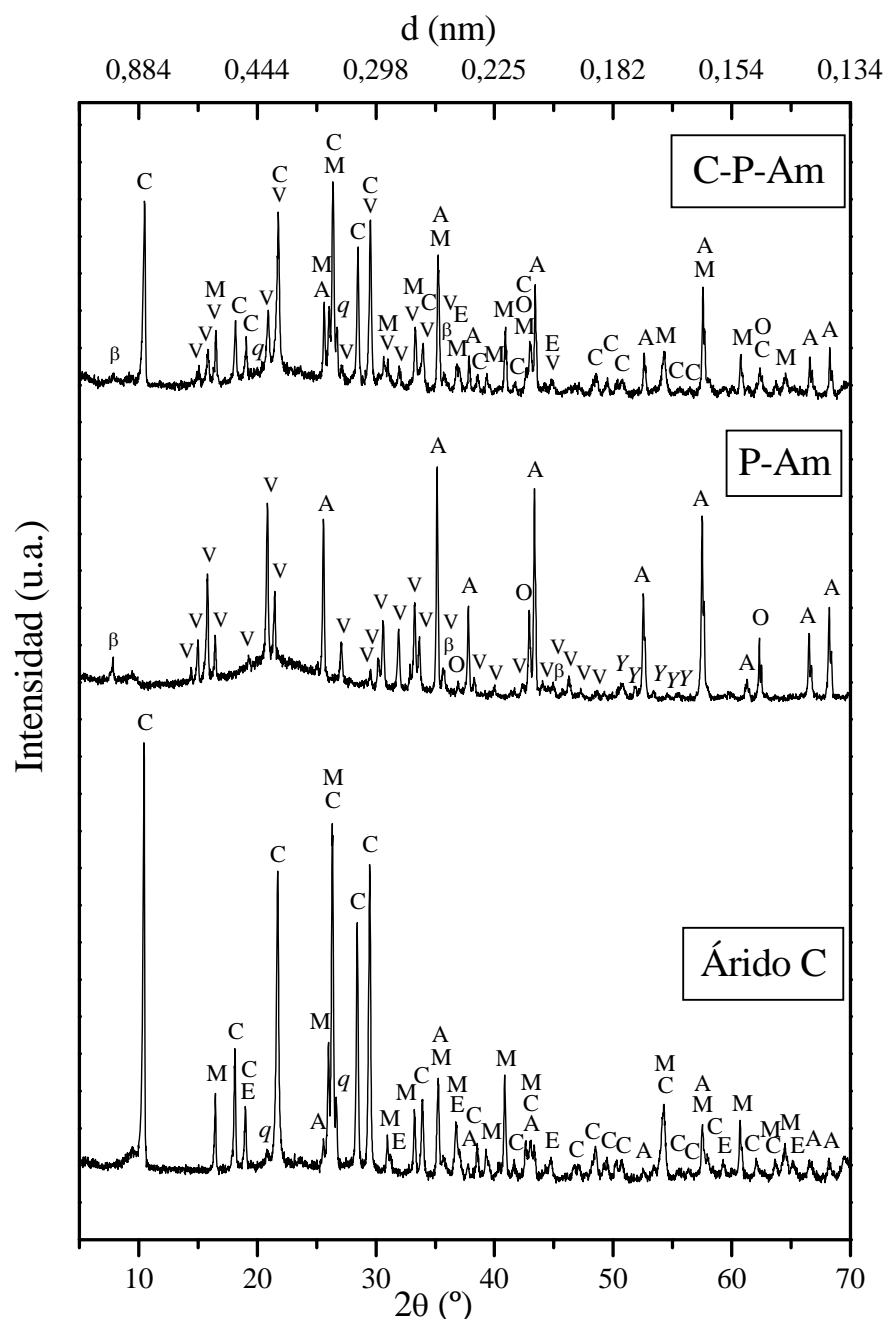


Figura 8.2: Diagramas de rayos X del árido C, del precursor con fosfato diácido de amonio P-Am y del hormigón con fosfato diácido de amonio C-P-Am a temperatura ambiente (C=cordierita, M=mullita, A=alúmina, E=espinela, q=cuarzo, β = β -alúmina, O=magnesia, V=struvita, Y=desconocido)

Nuevamente se observó que las fases cristalinas del hormigón C-P-Am provinieron del árido C (cordierita, mullita, alúmina, espinela y cuarzo) y del precursor P-Am (alúmina, struvita, magnesita y β -alúmina). La fase desconocida del precursor P-Am prácticamente no se detectó en el hormigón.

8.1.1.4 Colables de liga cerámica (sin fosfato)

Este material fue preparado mezclando el árido C con el precursor Pc (alúmina, arcilla y talco) según el procedimiento descrito en 3.3.2. Al agregar agua a estos sólidos se obtuvo una pasta que fue vertida en moldes de yeso que absorbieron el agua excedente y posibilitaron la conformación de las piezas. La resistencia en verde de estas piezas fue muy baja ya que en este caso no hubo liga química a temperatura ambiente. Este colable, denominado C-Pc-H, al ser sometido a alta temperatura sinterizó y ligó por formación de fase vítrea, produciendo finalmente las fases cordierita-mullita. Esta es la forma tradicional de obtener los materiales de base cordierita. Los colables C-Pc-H fueron preparados con el fin de comparar sus propiedades y comportamiento con los hormigones de liga magnesita-fosfato desarrollados en esta tesis.

La Figura 8.3 muestra los diagramas de rayos X del árido C, del precursor Pc y del colable C-Pc-H preparado a temperatura ambiente (después del desmolde).

El difractograma del precursor Pc presentó las reflexiones de los materiales constituyentes de la mezcla, es decir, del talco ($3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$) y su principal impureza: la magnesita (MgCO_3), de la arcilla tipo caolinita ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) acompañada por cuarzo (SiO_2) y de la alúmina (Al_2O_3) con una pequeña cantidad de β -alúmina ($\beta\text{-NaAl}_{11}\text{O}_{17}$).

El espectro de DRX del colable C-Pc-H mostró que sus fases cristalinas estaban compuestas por las del árido C (cordierita, mullita, alúmina, espinela y cuarzo) más las del precursor Pc (talco, caolinita, alúmina, cuarzo, β -alúmina y magnesita).

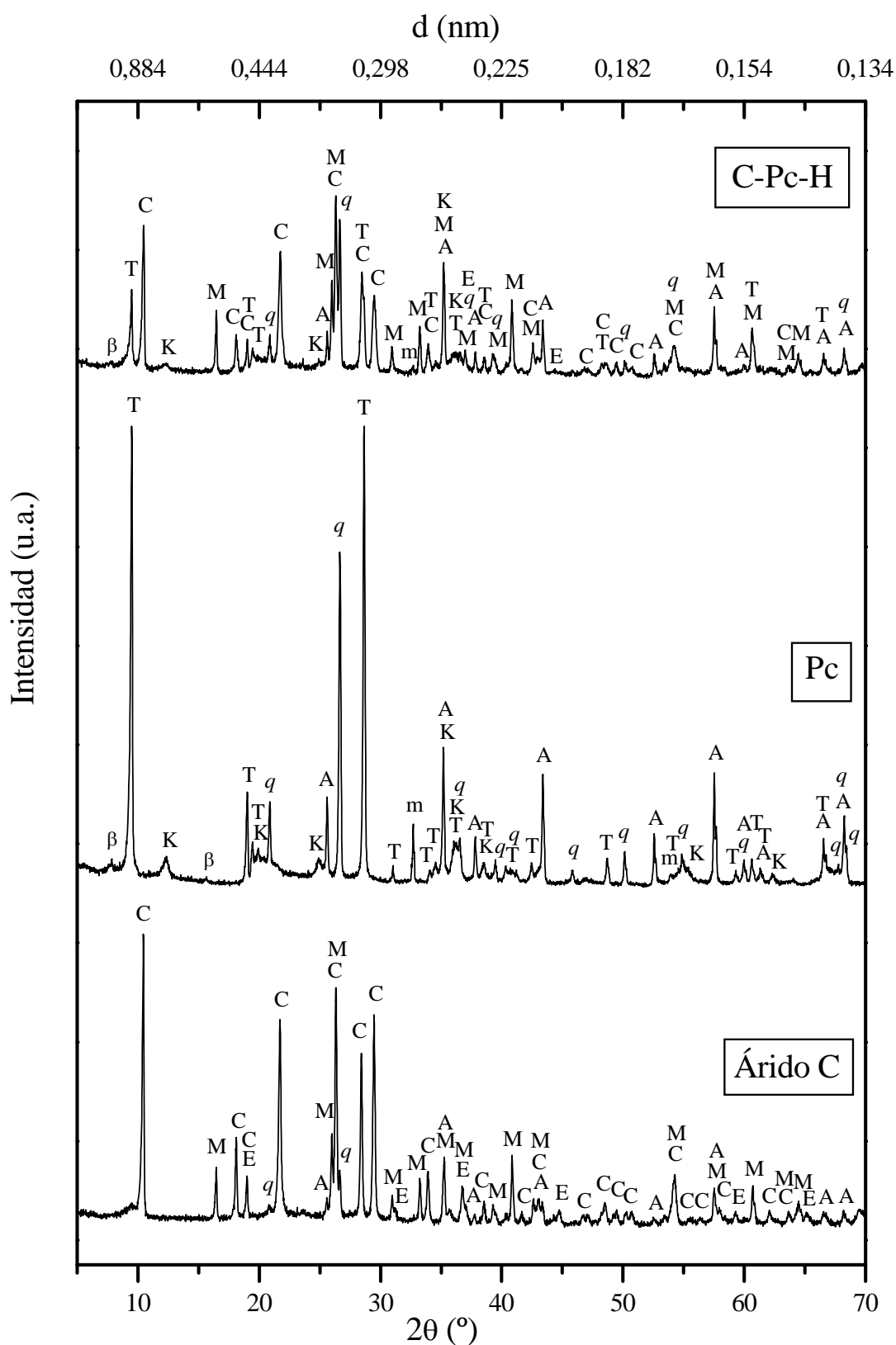


Figura 8.3: Difractogramas del árido C, del precursor Pc y del colable C-Pc-H a temperatura ambiente (C=cordierita, M=mullita, A=alúmina, E=espinela, q=cuarzo, β=β-alúmina, T=talco, K=caolinita, m=magnesita)

8.1.2 Evolución de las fases con la temperatura

Teniendo en cuenta la aplicación refractaria de estos materiales es esencial conocer los cambios de fase que ocurren a lo largo del tratamiento térmico. La evolución de las fases con la temperatura de los precursores fosfáticos P-F, P-Al y P-Am (sin áridos) fue analizada en las secciones 4.10, 5.7 y 6.7, respectivamente. En esta sección se detallan los cambios observados por difracción de rayos X en los hormigones de liga magnesia-fosfato C-P-F, C-P-Al y C-P-Am luego de ser sometidos a calentamiento a diversas temperaturas. También se analiza la evolución de las fases con la temperatura del precursor Pc y del colable C-Pc-H, obtenido por el método tradicional, a fin de compararlo con los hormigones fosfáticos desarrollados.

8.1.2.1 Hormigones de liga magnesia-ácido fosfórico

En la Figura 8.4 se presentan los espectros de rayos X de los hormigones con liga magnesia-ácido fosfórico, C-P-F, preparados a temperatura ambiente (20 °C), después de secados a 110 °C durante 24 hs y luego de ser sometidos a 750 °C, 1100 °C y 1350 °C durante 2 hs.

Las fases cristalinas del hormigón C-P-F a 20 °C ya fueron detalladas en la sección 8.1.1.1.

A 110 °C no se detectó newberyita ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) indicando que el secado del material produjo la deshidratación de dicho fosfato y su transformación en amorfo.

Los difractogramas del hormigón sometido a 450 °C y 600 °C (no mostrados en la figura) fueron idénticos al de 110 °C, con la única diferencia que en el de 600 °C se observaron pequeñas reflexiones correspondientes al pirofosfato de magnesio ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$).

A 750 °C cristalizó la farringtonita ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$), posiblemente por reacción entre el pirofosfato y la magnesia (ecuación 4.23). También es probable que alrededor de los 900 °C el pirofosfato haya reaccionado con la alúmina (ecuación 4.24), generando más farringtonita y comenzando el desarrollo de la liga fosfato en caliente.

En el espectro del material calcinado a 1100 °C se destacó un gran pico en la zona de $21,8^\circ 2\theta$. El mismo correspondió a la superposición de las reflexiones *102* de la cordierita del árido, *101* de la farringtonita, *101* de la cristobalita (*c*- SiO_2) por transformación de la microsílíce del precursor y el cuarzo del árido, y *111* del ortofosfato de aluminio tipo cristobalita (*c*- AlPO_4). A esta temperatura no se detectó β -alúmina y las reflexiones de la alúmina disminuyeron su intensidad lo que confirma su transformación. El pico a $26,6^\circ 2\theta$ podría corresponder a la berlinita (forma cuarzo del AlPO_4), tal como fue observado en el difractograma del precursor P-F (Fig. 4.29 a 1100 °C).

A 1350 °C, la cristobalita, la alúmina y la magnesia reaccionaron para formar cordierita y algo de mullita produciendo un aumento en la intensidad de las reflexiones provenientes de la cordierita y mullita de los áridos. Como fases minoritarias se encontraron farringtonita, espinela (proveniente del árido) y cristobalita. Esta fase cristobalita se cree que está formada fundamentalmente por el fosfato de aluminio (*c*- AlPO_4) ya que la sílice (*c*- SiO_2) probablemente reaccionó en su totalidad para generar cordierita y mullita. No se observó alúmina ni magnesia remanente, al menos en proporciones detectables por difracción de rayos X, lo que indicó que su transformación

fue completa. La disminución de las reflexiones de la farringtonita probablemente se debió a su reacción con la alúmina (ecuación 4.27) (N.E.Hipedinger *et al.*, 2002).

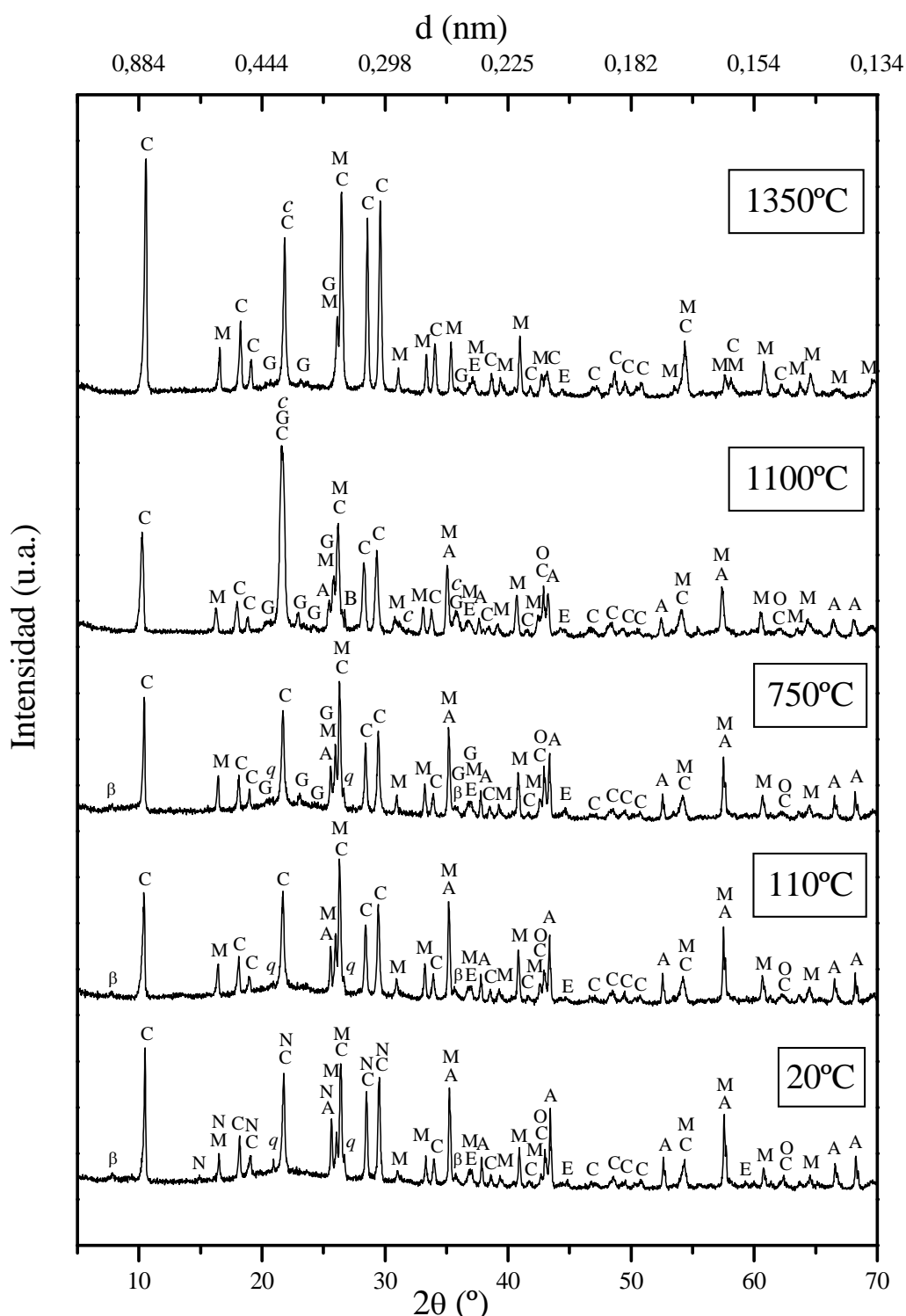


Figura 8.4: Evolución de las fases cristalinas con la temperatura del hormigón con ácido fosfórico C-P-F (C=cordierita, M=mullita, A=alúmina, E=espinela, β = β -alúmina, q=cuarzo, O=magnesia, N=newberyita, c=cristobalita (c -SiO₂ y c -AlPO₄), G=farringtonita, B=berlinita)

8.1.2.2 Hormigones de liga magnesia-fosfato diácido de aluminio

Los hormigones C-P-Al fueron sometidos al mismo tratamiento térmico que los hormigones C-P-F. La Figura 8.5 presenta las fases cristalinas observadas por difracción de rayos X del hormigón C-P-Al a temperatura ambiente, secado 24 hs a 110 °C y calcinado 2 hs a 750 °C, 1100 °C y 1350 °C.

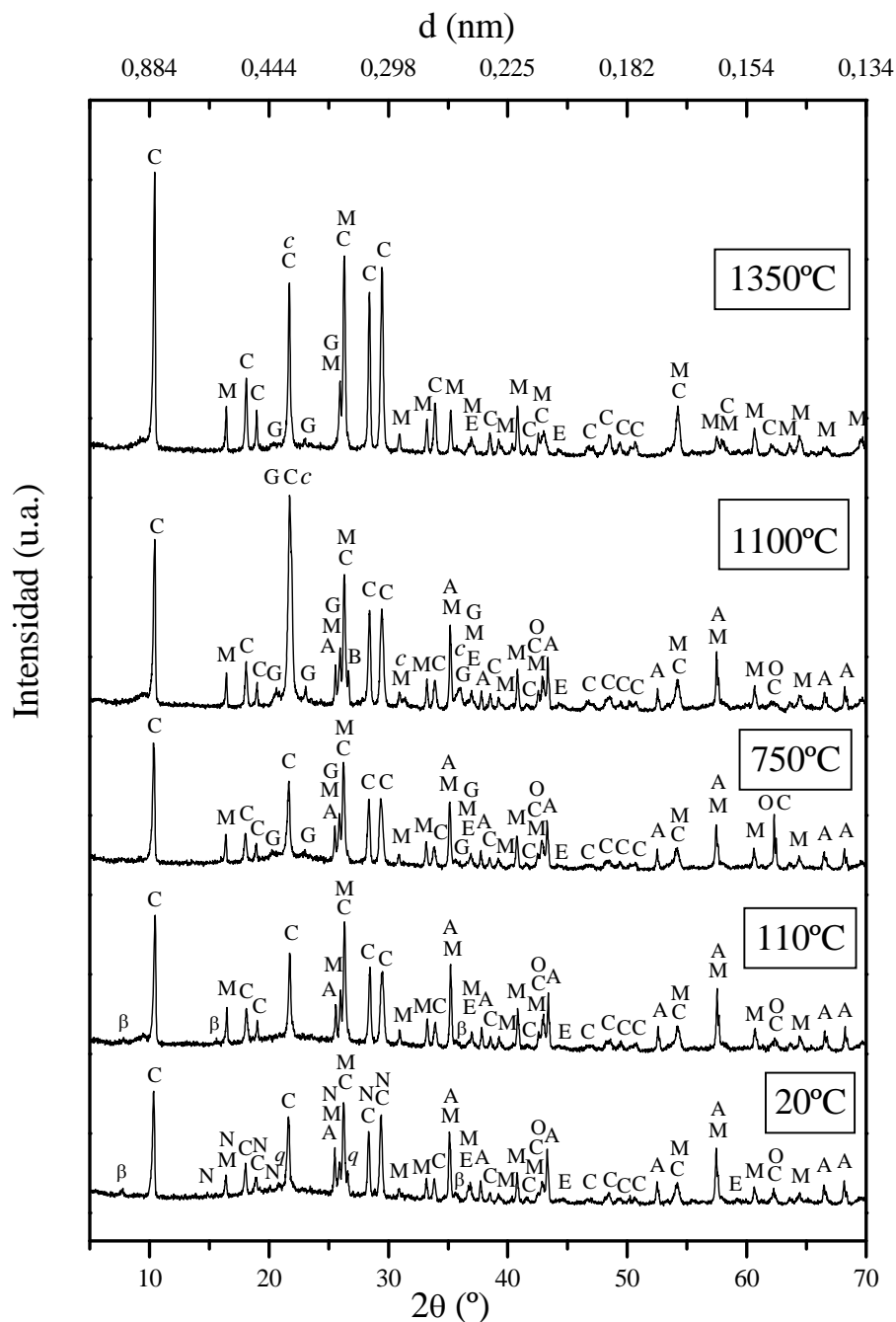


Figura 8.5: Evolución de las fases cristalinas con la temperatura del hormigón con fosfato diácido de aluminio C-P-Al (C=cordierita, M=mullita, A=alúmina, E=espinela, q=cuarzo, β = β -alúmina, O=magnesia, N=newberyita, c=cristobalita (c -SiO₂ y c -AlPO₄), G=farringtonita, B=berlinita)

Comparando esta figura con la Figura 8.4 surge que la evolución de las fases con la temperatura fue prácticamente la misma para los hormigones C-P-Al que para los C-P-F. La pequeña cantidad de Al^{3+} incorporada con el fosfato diácido de aluminio no provocó variaciones apreciables en las fases cristalinas. Por lo tanto, el análisis efectuado en la sección anterior sería también aplicable a los hormigones C-P-Al.

8.1.2.3 Hormigones de liga magnesia-fosfato diácido de amonio

La preparación y tratamiento térmico de estos hormigones fue la misma que la de los hormigones C-P-F y C-P-Al, salvo en el empleo de fosfato diácido de amonio como ligante. En la Figura 8.6 se muestran los diagramas de rayos X que representan la evolución de las fases desde temperatura ambiente hasta 1350 °C del hormigón C-P-Am.

El hormigón que se preparó y permaneció a temperatura ambiente ($\cong 20$ °C) estuvo constituido, tal como fue detallado en la sección 8.1.1.3, por las fases cristalinas cordierita, mullita, alúmina, espinela y cuarzo (provenientes del árido) más las fases struvita, alúmina, β -alúmina y magnesia (provenientes del precursor).

A 110 °C no se detectaron las reflexiones de la struvita y la liberación de amoníaco indicó su descomposición. La presencia de dittmarita (monohidrato) no pudo ser verificada por su escasa proporción y por la proximidad de su pico principal con el de la cordierita. El resto de las fases permaneció sin variaciones, aún para las temperaturas de 450 °C y 600 °C (difractogramas no mostrados en la figura).

A 750 °C comenzó la cristalización de la farringtonita, posiblemente por reacción del pirofosfato de magnesio con la magnesia y luego con la alúmina.

A 1100 °C, la microsílíce del precursor y el cuarzo del árido se transformaron en cristobalita (c -SiO₂), aumentó la proporción de farringtonita y se generó fosfato de aluminio (c -AlPO₄), contribuyendo todos a aumentar la reflexión (102) de la cordierita del árido, alrededor de $21,8$ ° 2θ . El pequeño pico a $26,6$ ° 2θ podría atribuirse a la berlinita (forma cuarzo del AlPO₄). A esta temperatura comenzó a formarse lentamente la cordierita (indialita más precisamente).

A 1350 °C aumentó considerablemente la proporción de cordierita y ligeramente la de mullita. La alúmina y la magnesia prácticamente se consumieron en su totalidad. También se detectaron pequeñas cantidades de cristobalita (principalmente c -AlPO₄), de espinela (proveniente del árido) y de farringtonita (N.E.Hipedinger *et al.*, 2004a).

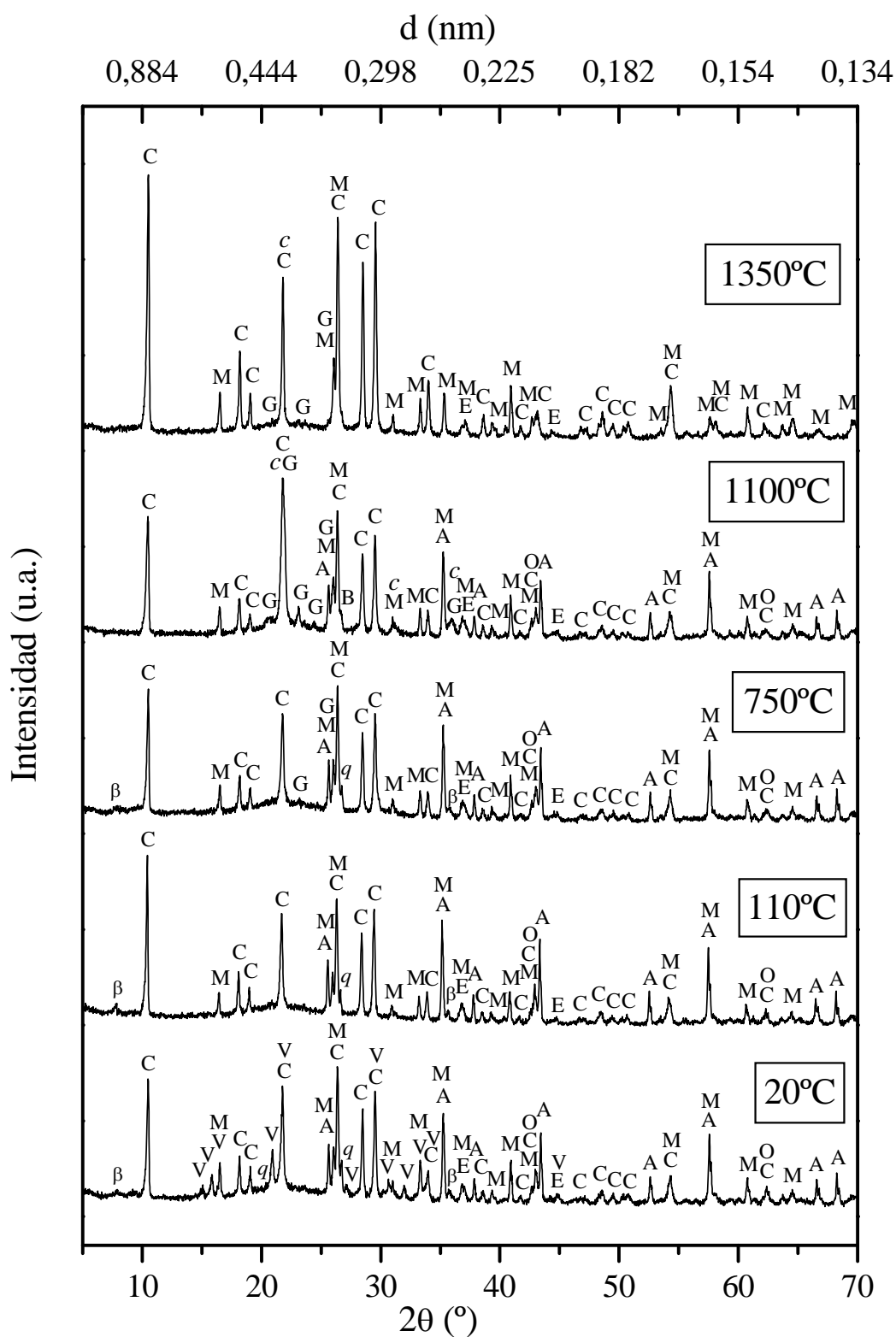


Figura 8.6: Evolución de las fases cristalinas con la temperatura del hormigón con fosfato diácido de amonio C-P-Am (C=cordierita, M=mullita, A=alúmina, E=espinela, q=cuarzo, β = β -alúmina, O=magnesia, V=struvita, c=cristobalita ($c\text{-SiO}_2$ y $c\text{-AlPO}_4$), G=farringtonita, B=berlinita)

8.1.2.4 Colables de liga cerámica (sin fosfato)

A fin de observar con más claridad la evolución de las fases con el tratamiento térmico del colable C-Pc-H se presentará primero el análisis de la variación de las fases con la temperatura del precursor Pc (sin la presencia del árido C que constituye el 60% del colable). En la Figura 8.7 se presentan los difractogramas de rayos X del precursor Pc a temperatura ambiente y sometido 2 hs a 815 °C, 1100 °C y 1350 °C.

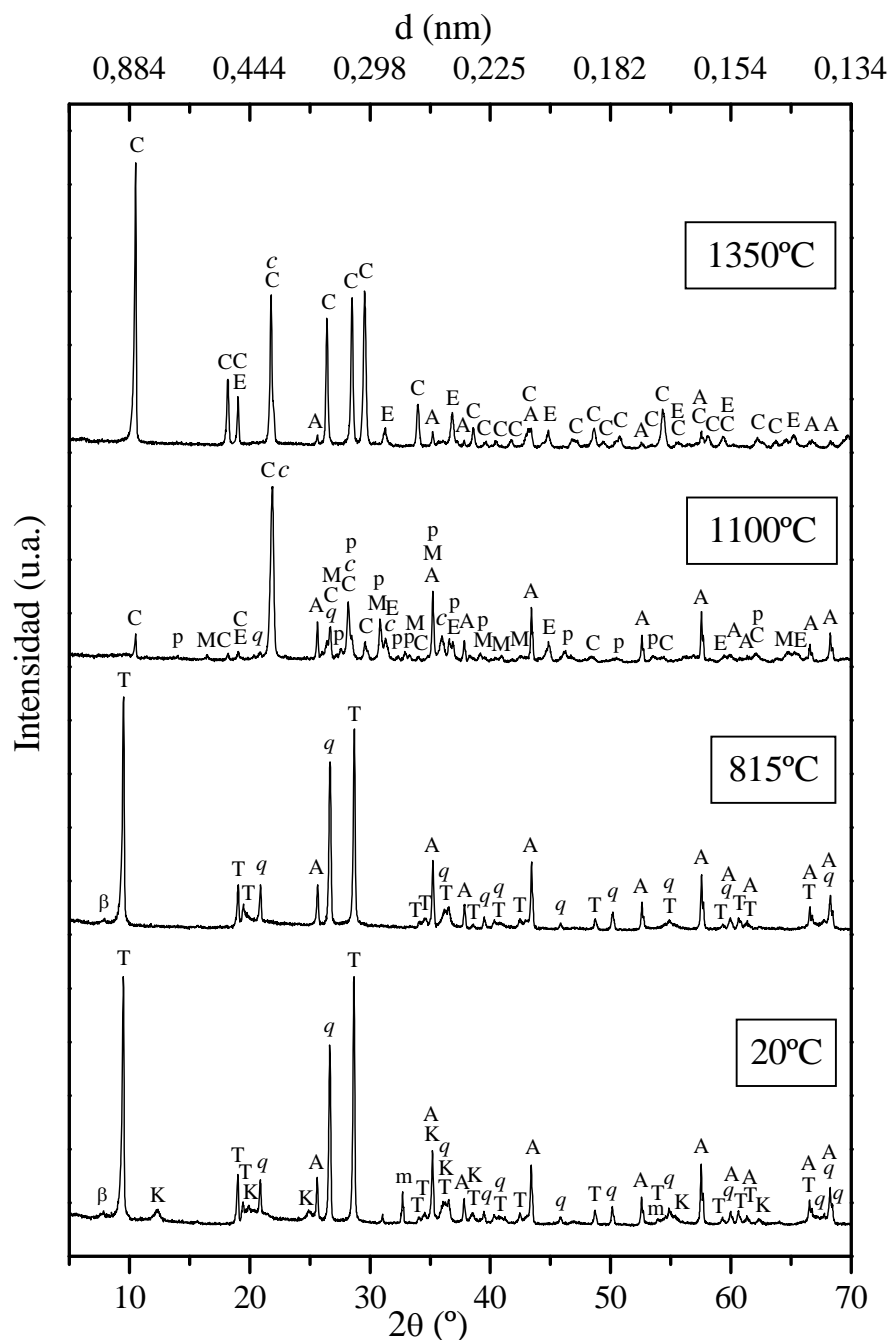


Figura 8.7: Evolución de las fases cristalinas con la temperatura del precursor Pc. (T=talco, K=caolinita, q=cuarzo, m=magnesita A=alúmina, β = β -alúmina, p=protoenstatita, c=cristobalita, C=cordierita, M=mullita, E=espinela)

Las fases cristalinas del precursor Pc a 20 °C, anteriormente detalladas en la sección 8.1.1.4, fueron talco, magnesita, arcilla (caolinita), cuarzo, alúmina y β -alúmina. A 100-120 °C el material perdió humedad (agua absorbida, no unida químicamente) sin modificar sus fases. Como consecuencia del calentamiento a 815 °C durante 2 hs se produjo la descomposición de la caolinita en metacaolinita, por pérdida de agua de cristalización. A esta temperatura ya se había producido, también, la descomposición de la magnesita (MgCO_3). La mullita detectada a 1100 °C fue el resultado de la secuencia de reacciones de descomposición de la arcilla que finalmente produce mullita y cristobalita en una matriz vítrea. A 1100 °C también se había completado la transformación del talco en protoenstatita (MgSiO_3) y sílice (W.D.Kingery, 1960). La cristobalita presente se formó a partir de la transformación del cuarzo y de la sílice desprendida en la descomposición del talco y de la arcilla. También se observó a esta temperatura la formación de espinela y la aparición de la cordierita. A 1350 °C la principal fase cristalina fue la cordierita, formada por reacción entre la protoenstatita, la mullita, la alúmina y la cristobalita. Como fases secundarias se observaron espinela y una pequeña cantidad de alúmina y cristobalita remanentes.

La Figura 8.8 muestra las transformaciones de fases del colable C-Pc-H (árido C + precursor Pc + agua) por DRX, producidas por el calentamiento hasta 1350 °C.

A 110 °C las fases del colable C-Pc-H provenían de la combinación de las fases del árido C (cordierita, mullita, alúmina, espinela y cuarzo) más las del precursor Pc (talco, caolinita, alúmina, cuarzo, β -alúmina y magnesita). Los difractogramas realizados a 20 °C y 450 °C (no mostrados en la Figura) no difirieron con el de 110 °C.

A 750 °C la caolinita y la magnesita no estaban presentes lo cual confirmó su descomposición, y el talco disminuyó sus reflexiones.

A 1100 °C se observó un ligero aumento en la proporción de cordierita y mullita, con respecto a 750 °C, indicando el comienzo de la reacción. El cuarzo comenzó a transformarse en cristobalita y el talco prácticamente se había descompuesto en su totalidad. La presencia de protoenstatita se manifestó por el ensanchamiento de la base de la reflexión 202 de la cordierita a $28,4^\circ 2\theta$.

A 1350 °C el cuarzo no se detectó habiendo completado su transformación en cristobalita. La protoenstatita, la alúmina y la cristobalita reaccionaron para formar cordierita y espinela.

Comparando los difractogramas a 1350 °C de los hormigones fosfáticos (Figuras 8.4, 8.5 y 8.6) con el del colable (Figura 8.8) se observó que las fases cristalinas eran las mismas, con una proporción ligeramente mayor de espinela en el colable C-Pc-H. A su vez, estos diagramas eran muy similares al del árido C, obtenido por molienda de piezas de cordierita en desuso, excepto por la presencia en este último de cuarzo y una pequeña cantidad de alúmina (Figura 8.1). Por lo tanto, el método tradicional y el método con liga magnesia-fosfato desarrollado en esta tesis producen materiales compuestos de cordierita-mullita con fases cristalinas muy similares. La principal ventaja de los hormigones fosfáticos está basada en la liga química que se produce a temperatura ambiente. La rapidez del proceso de fraguado y endurecimiento (horas en vez de días) conduce a tiempos de preparación, colocación y puesta en servicio mucho más breves que los empleados habitualmente y a un uso más eficiente de los moldes (en caso de utilizarlos) (patente N.E.Hipedinger *et al.*, 2006).

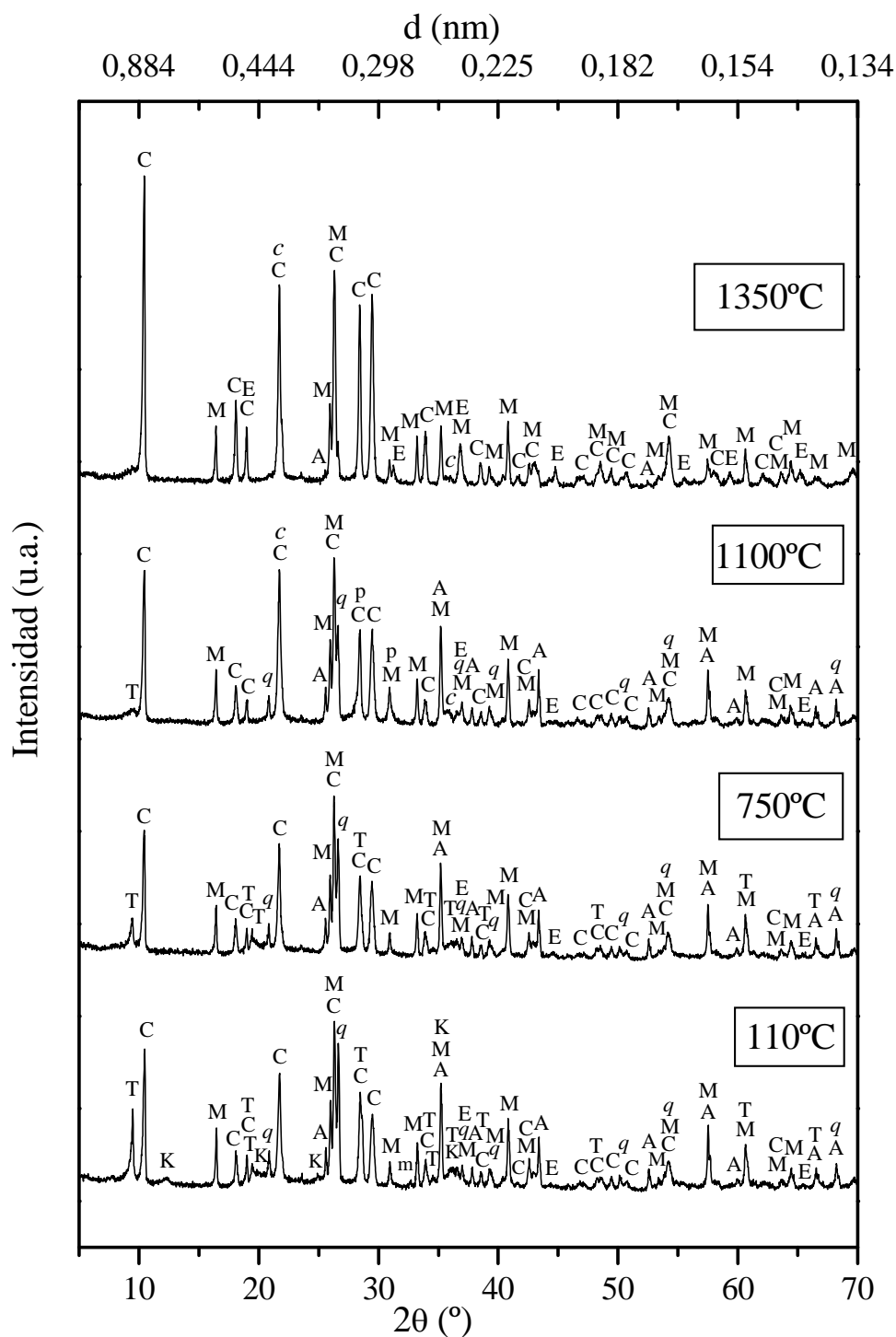


Figura 8.8: Evolución de las fases cristalinas con la temperatura del colable C-Pc-H. (C=cordierita, M=mullita, E=espinela, T=talco, K=caolinita, q=cuarzo, A=alúmina, β = β -alúmina, m=magnesita, p=protoenstatita, c=cristobalita).

8.1.2.5 Análisis comparativo

En la Tabla 8.1 se resume la evolución de las fases cristalinas con la temperatura de los hormigones de liga magnesia-fosfato y del colable de liga cerámica.

Tabla 8.1: Principales fases cristalinas de los hormigones fosfáticos y del colable de referencia a diversas temperaturas.

Tempe- ratura	C-P-F	C-P-Al	C-P-Am	C-Pc-H
20 °C (240 días)	2MgO·2Al ₂ O ₃ ·5SiO ₂ 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ MgAl ₂ O ₄ <i>q</i> -SiO ₂ Al ₂ O ₃ MgO MgHPO ₄ ·3H ₂ O	2MgO·2Al ₂ O ₃ ·5SiO ₂ 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ MgAl ₂ O ₄ <i>q</i> -SiO ₂ Al ₂ O ₃ MgO MgHPO ₄ ·3H ₂ O	2MgO·2Al ₂ O ₃ ·5SiO ₂ 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ MgAl ₂ O ₄ <i>q</i> -SiO ₂ Al ₂ O ₃ MgO NH ₄ MgPO ₄ ·6H ₂ O	2MgO·2Al ₂ O ₃ ·5SiO ₂ 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ MgAl ₂ O ₄ <i>q</i> -SiO ₂ Al ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O 3MgO·4SiO ₂ ·H ₂ O
110 °C	2MgO·2Al ₂ O ₃ ·5SiO ₂ 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ MgAl ₂ O ₄ <i>q</i> -SiO ₂ Al ₂ O ₃ MgO	2MgO·2Al ₂ O ₃ ·5SiO ₂ 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ MgAl ₂ O ₄ <i>q</i> -SiO ₂ Al ₂ O ₃ MgO	2MgO·2Al ₂ O ₃ ·5SiO ₂ 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ MgAl ₂ O ₄ <i>q</i> -SiO ₂ Al ₂ O ₃ MgO	2MgO·2Al ₂ O ₃ ·5SiO ₂ 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ MgAl ₂ O ₄ <i>q</i> -SiO ₂ Al ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O 3MgO·4SiO ₂ ·H ₂ O
750 °C	2MgO·2Al ₂ O ₃ ·5SiO ₂ 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ MgAl ₂ O ₄ <i>q</i> -SiO ₂ Al ₂ O ₃ MgO Mg ₃ (PO ₄) ₂	2MgO·2Al ₂ O ₃ ·5SiO ₂ 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ MgAl ₂ O ₄ <i>q</i> -SiO ₂ Al ₂ O ₃ MgO Mg ₃ (PO ₄) ₂	2MgO·2Al ₂ O ₃ ·5SiO ₂ 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ MgAl ₂ O ₄ <i>q</i> -SiO ₂ Al ₂ O ₃ MgO Mg ₃ (PO ₄) ₂	2MgO·2Al ₂ O ₃ ·5SiO ₂ 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ MgAl ₂ O ₄ <i>q</i> -SiO ₂ Al ₂ O ₃ 3MgO·4SiO ₂ ·H ₂ O
1100 °C	2MgO·2Al ₂ O ₃ ·5SiO ₂ 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ MgAl ₂ O ₄ Al ₂ O ₃ MgO Mg ₃ (PO ₄) ₂ <i>c</i> -SiO ₂ / <i>c</i> -AlPO ₄	2MgO·2Al ₂ O ₃ ·5SiO ₂ 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ MgAl ₂ O ₄ Al ₂ O ₃ MgO Mg ₃ (PO ₄) ₂ <i>c</i> -SiO ₂ / <i>c</i> -AlPO ₄	2MgO·2Al ₂ O ₃ ·5SiO ₂ 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ MgAl ₂ O ₄ Al ₂ O ₃ MgO Mg ₃ (PO ₄) ₂ <i>c</i> -SiO ₂ / <i>c</i> -AlPO ₄	2MgO·2Al ₂ O ₃ ·5SiO ₂ 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ MgAl ₂ O ₄ Al ₂ O ₃ <i>q</i> -SiO ₂ / <i>c</i> -SiO ₂ MgSiO ₃
1350 °C	2MgO·2Al ₂ O ₃ ·5SiO ₂ 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ MgAl ₂ O ₄ Mg ₃ (PO ₄) ₂ <i>c</i> -AlPO ₄	2MgO·2Al ₂ O ₃ ·5SiO ₂ 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ MgAl ₂ O ₄ Mg ₃ (PO ₄) ₂ <i>c</i> -AlPO ₄	2MgO·2Al ₂ O ₃ ·5SiO ₂ 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ MgAl ₂ O ₄ Mg ₃ (PO ₄) ₂ <i>c</i> -AlPO ₄	2MgO·2Al ₂ O ₃ ·5SiO ₂ 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ MgAl ₂ O ₄ <i>c</i> -SiO ₂

Las fases cristalinas de los hormigones fosfáticos a 20 °C provenían del árido empleado (cordierita, mullita, espinela, cuarzo y alúmina), del precursor (magnesia y alúmina) y del producto de reacción entre la magnesia y la solución fosfática (newberyita o struvita). Para el colable C-Pc-H las fases provenían de la mezcla del árido (cordierita, mullita, espinela, cuarzo y alúmina) y del precursor (talco, caolinita y alúmina).

Para los hormigones fosfáticos a 110 °C, la única diferencia en las fases con respecto a 20 °C fue la ausencia de fosfatos cristalinos causada por la deshidratación. En el colable C-Pc-H no hubo cambios apreciables entre 20 °C y 110 °C.

En los hormigones C-P-F, C-P-Al y C-P-Am alrededor de 750 °C se identificó a la farringtonita como la principal fase producida por la cristalización de los fosfatos amorfos. Para el colable C-Pc-H se había completado la descomposición de la caolinita y había comenzado la del talco.

En los hormigones fosfáticos a 1100 °C cristalizó la microsílíce del precursor como cristobalita y gran parte de los fosfatos amorfos como ortofosfato de aluminio (también en forma de cristobalita). En el C-Pc-H, el cuarzo comenzó a transformarse en cristobalita y el talco prácticamente se había descompuesto en su totalidad en protoenstatita y sílice.

Finalmente la cristobalita, la alúmina y la magnesia presente en los hormigones fosfáticos reaccionaron para formar más cordierita y mullita, siendo éstas las principales fases a 1350 °C. Para el caso del colable C-Pc-H, la protoenstatita, la alúmina y la cristobalita reaccionaron para formar cordierita y algo de mullita y espinela. A 1350 °C la cordierita y la mullita también eran las principales fases.

8.2 Caracterización textural

Considerando que la estructura de poros del hormigón afecta su comportamiento en términos de resistencia, durabilidad y permeabilidad, en esta sección se estudió la porosidad y la distribución de tamaños de poro, las cuales influirán en el comportamiento de estos hormigones. También se observó la morfología de las superficies de fractura de las probetas sometidas a ensayos mecánicos.

8.2.1 Porosidad y densidad

En la Tabla 8.2 se presentan los valores de porosidad aparente y peso específico aparente (por el método de inmersión en agua) y volumen acumulado de poros (por porosimetría de intrusión de mercurio) de los materiales estudiados, luego de ser sometidos 2 hs a 1350 °C.

Tabla 8.2: Porosidad aparente, peso específico aparente y volumen acumulado de poros de los hormigones C-P-F, C-P-Al y C-P-Am (con liga magnesia-fosfato) y del colable C-Pc-H (con liga cerámica) calcinados a 1350 °C.

	C-P-F	C-P-Al	C-P-Am	C-Pc-H
Porosidad aparente (%)	29,4	29,4	29,7	32,4
Peso específico aparente (g cm ⁻³)	1,74	1,77	1,69	1,81
Volumen acumulado de poros entre 1800 y 50000 nm (mm ³ g ⁻¹)	42,2	82,1	132,3	167,0
Volumen acumulado de poros entre 3,6 y 6500 nm (mm ³ g ⁻¹)	52,2	81,9	97,8	189,1

Las porosidades aparentes de los hormigones estudiados fueron similares a las de varios materiales cordieríticos comerciales preparados por métodos convencionales (E.F.Aglietti *et al.*, 1998). El menor valor de la porosidad de los hormigones fosfáticos ($\approx 29\%$) con respecto al colable C-Pc-H ($\approx 32\%$) fue causado por la fase vítrea que cierra parcialmente los poros. El peso específico aparente de estos materiales fue alrededor de 1,7 g/cm³, lo que les otorga características de livianos. Las densidades calculadas directamente a partir de la masa y dimensiones de las probetas calcinadas a 1350 °C también dieron valores muy cercanos a 1,7 g cm⁻³. Los volúmenes acumulados de poros de la tabla muestran menores valores para el hormigón C-P-F, luego siguen el C-P-Al y el C-P-Am y por último, el colable C-Pc-H. Esta tendencia no fue reflejada en los valores de porosidad aparente.

El método de porosimetría por intrusión de mercurio ha sido exitosamente utilizado en el estudio de la porosidad y estructura de poros de materiales cementíceos, tales como pastas de cemento hidratadas y morteros. Este ensayo también puede ser aplicado a hormigones pero debe tenerse en cuenta que los resultados son afectados por el método de muestreo, el acondicionamiento de la muestra, la masa y dimensiones de la muestra usada, la velocidad de aplicación de la presión, la forma de los poros asumida, los valores de ángulo de contacto y tensión superficial del mercurio asumidos, etc. Al analizar los resultados del estudio de porosimetría por intrusión de mercurio de los hormigones también es necesario considerar la variabilidad que se produce entre una muestra y otra a causa de su heterogeneidad intrínseca. La forma de la muestra también es importante (polvo, espécimen moldeado, un solo trozo, varios trozos de mortero extraídos del hormigón madre o varios trozos incluyendo los áridos). Puesto que el tamaño de la muestra es restringido por las dimensiones de la celda de carga del equipo, numerosas muestras deben ser ensayadas para lograr confiabilidad (Md.A.I.Laskar *et al.*, 1997). En este estudio se emplearon dos porosímetros de intrusión de mercurio para cubrir el rango de radios de poro entre 3,6 nm y 50000 nm (meso y macroporos). La IUPAC clasifica los poros según su tamaño en: a) microporos a los menores de 2 nm,

b) mesoporos entre 2 y 50 nm y c) macroporos a los mayores de 50 nm. Para cada porosímetro, un solo ensayo (empleando un trozo de hormigón de alrededor de 0,5 g) fue realizado para cada tipo de material estudiado. De este modo, sólo pueden mencionarse tendencias orientativas y relaciones cualitativas en la distribución de poros y su volumen, es decir, comparar las formas de las curvas de distribución sin demasiada consideración del volumen ocupado.

Las Figuras 8.9 a) y b) muestran la distribución de tamaño de poros abiertos entre 1800-50000 nm y entre 3,6-6500 nm, respectivamente, para los materiales estudiados, previamente calcinados a 1350 °C. Las figuras tienen una zona de solapamiento entre 1800 nm y 6500 nm, la cual fue registrada por los dos equipos.

Para el hormigón C-P-F, a pesar de no haberse registrado el inicio de la curva para presiones muy bajas, se pudo observar la presencia de poros grandes, de radio superior a 20000 nm (Figura a). La constancia de la curva entre 1800 nm y 20000 nm reveló prácticamente la ausencia de poros comprendidos entre estos tamaños. La cantidad de poros de radio inferior a 1800 nm aumentó moderadamente hasta alcanzar la presión externa máxima de penetración del mercurio permitida por el equipo, correspondiente a un radio de poro de 3,6 nm (Figura b). Este hormigón es el material que presentó menor volumen acumulado de poros (Tabla 8.2) probablemente debido a la mayor proporción de fase vítrea que cerró parcialmente los poros.

El hormigón C-P-Al tenía muchos macroporos de radios comprendidos entre 20000 nm y 40000 nm y algunos pocos entre 1800 nm y 20000 nm (Figura a). El hormigón C-P-Al tenía prácticamente la misma cantidad de poros con radios entre 25 nm y 1000 nm que el hormigón C-P-F, pero el C-P-Al tenía una cantidad considerablemente mayor de mesoporos con radios comprendidos entre 3,6 nm y 25 nm (Figura b).

El hormigón C-P-Am presentó mayor proporción de macroporos que C-P-Al y C-P-F, con radios de poros mayores a 20000 nm. La distribución de poros indicó la presencia de una considerable cantidad de poros de todos los tamaños entre 3,6 nm y 20000 nm de radio.

Los poros del colable C-Pc-H fueron de radio inferior a 30000 nm. La cantidad de poros grandes entre 10000 nm y 30000 nm fue pequeña y considerablemente menor que la de los hormigones fosfáticos. Se observó también una gran cantidad de poros entre 1000 nm y 10000 nm (Figura a) y ausencia de los mismos entre 25 nm y 1000 nm de radio (Figura b). El notable aumento en el volumen de mercurio introducido en radios de poro inferiores a 25 nm indicó una importante cantidad de mesoporos.

Entonces podría concluirse que los hormigones con liga magnesia-fosfato tenían prácticamente la misma estructura de poros, es decir, macroporos mayores a 20000 nm (muchos de ellos cerrados por la fase vítrea) y una distribución similar entre 3,6 y 2000 nm. Las diferencias aparentes en el volumen de mercurio introducido pueden haberse producido durante el moldeo o por pequeñas fisuras de la muestra ensayada. En cambio, el colable C-Pc-H tenía una estructura de poros más abierta, comprendida principalmente por macroporos entre 1000 y 10000 nm y gran proporción de poros pequeños e interconectados entre 3,6 y 25 nm. Las fotografías de la siguiente sección ponen en evidencia estas características.

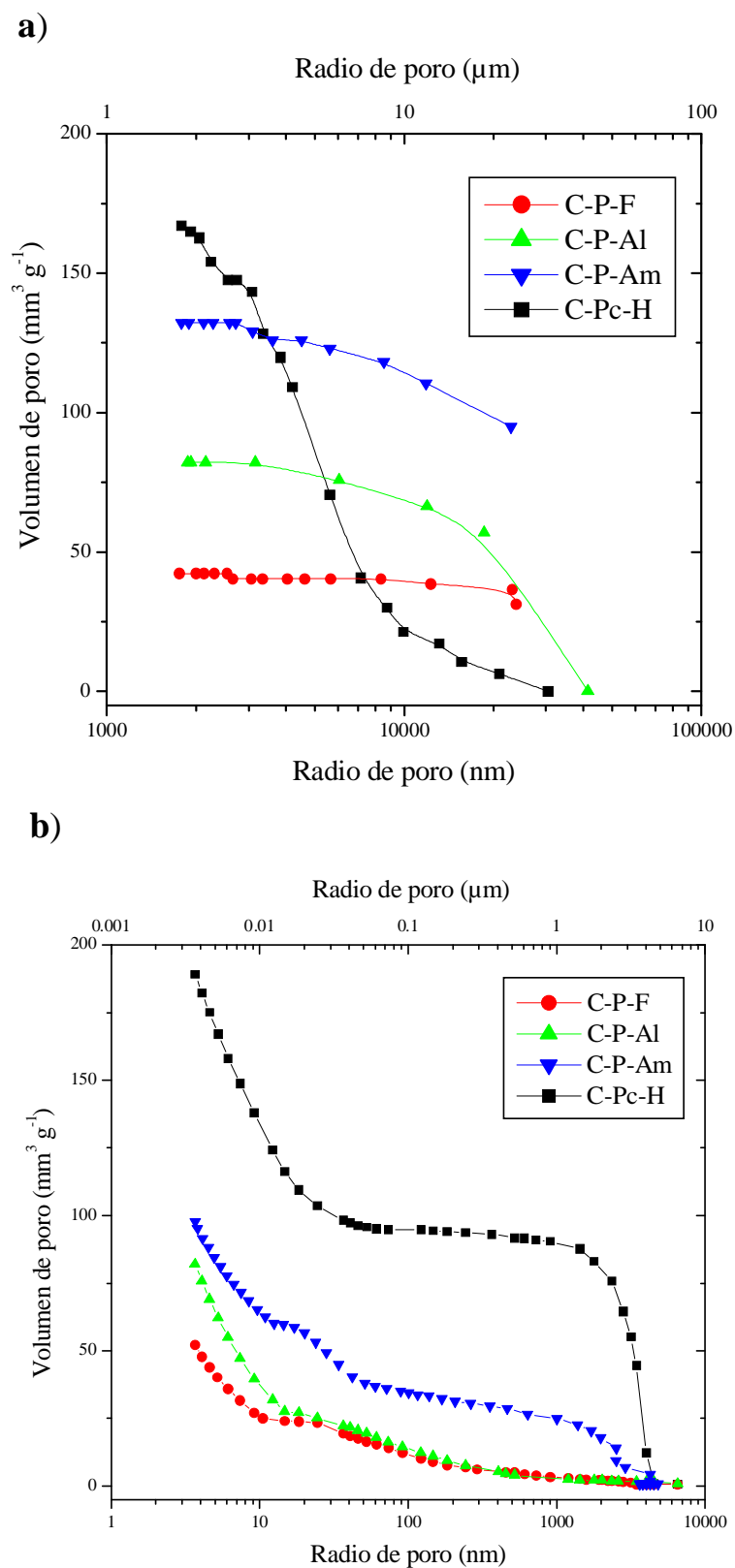


Fig.8.9: Curvas volumen de poro versus radio de poro para los hormigones C-P-F, C-P-Al y C-P-Am y el colable C-Pc-H: a) entre 1800 y 50000 nm y b) entre 3,6 y 6500 nm.

8.2.2 Morfología

La morfología de los materiales estudiados fue observada sobre la superficie de fractura de las probetas sometidas al ensayo de flexión estable (previamente calcinadas a 1350 °C y entalladas). La Figura 8.10 compara el aspecto general de dichos materiales.

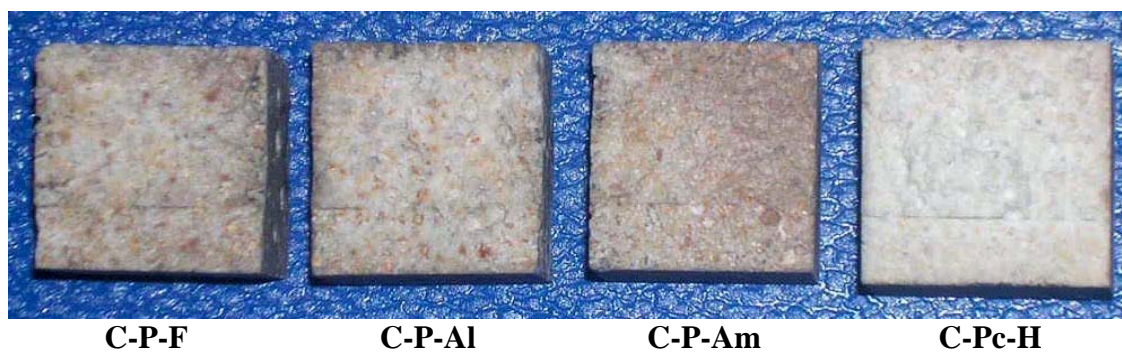


Figura 8.10: Vista de las superficies de fractura de los hormigones de liga magnesia-fosfato y del colable convencional.

Para este nivel de observación la principal diferencia fue la coloración. Los hormigones de liga magnesia-fosfato C-P-F, C-P-Al y C-P-Am presentaron tonos ocres mientras el colable C-Pc-H mostró tonalidades blanquecinas. Ya que el árido empleado era el mismo, la diferencia de color se debió al tipo de precursor empleado. Recuérdese que el precursor P de los hormigones de liga magnesia-fosfato estaba constituido por alúmina, magnesia y microsílíce mientras que el precursor Pc del castable de referencia estaba constituido por alúmina, arcilla y talco. Además, en las muestras con fosfato, éste reacciona con el poco hierro de los áridos (1,52% Fe_2O_3 , ver Tabla 3.2) durante el fraguado y posterior calcinación, extendiendo el color rojizo a toda la masa cuando dichos compuestos descomponen.

Las fotografías de la Figura 8.11 muestran con más detalle la superficie de fractura de cada uno de los materiales estudiados.

a)



C-P-F

b)



C-P-AI

c)



C-P-Am

d)



C-Pc-H

Figura 8.11: Superficies de fractura de: a) Hormigón C-P-F, b) Hormigón C-P-Al, c) Hormigón C-P-Am y d) Colable C-Pc-H.

En la parte inferior de las probetas se observa la entalla realizada. Como puede apreciarse, los áridos de cordierita-mullita (de color amarillo-anaranjado en las fotografías) se encuentran embebidos en una matriz que presenta un aspecto más vitrificado para los hormigones de liga magnesia-fosfato. Numerosas fisuras y poros de gran tamaño son observados para los diferentes materiales.

Las microfotografías de las Figuras 8.12, 8.13, 8.14 y 8.15, obtenidas en un microscopio óptico con 40 aumentos, muestran la microestructura de los hormigones de liga magnesia-fosfato y del colable convencional.

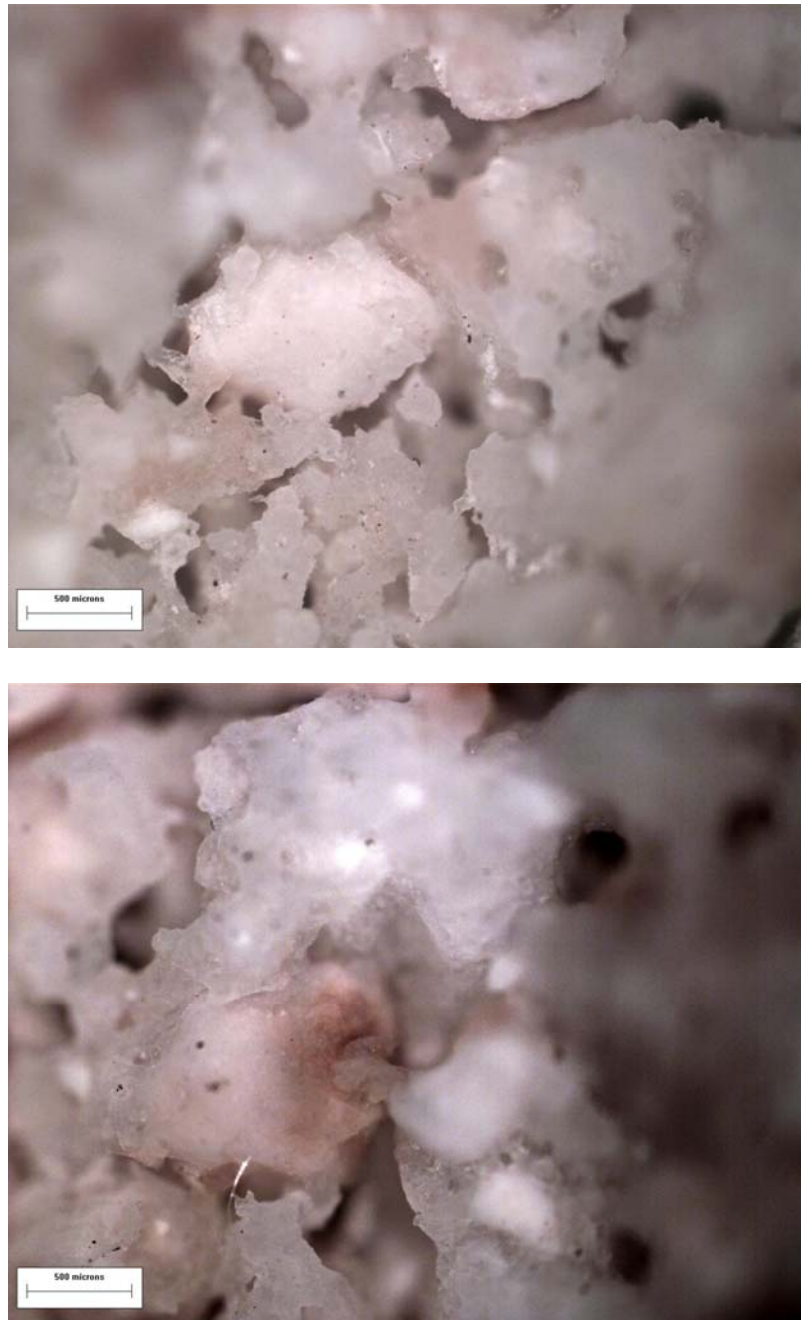


Figura 8.12: Microfotografías del hormigón C-P-F (Barra: 500 μm).



Figura 8.13: Microfotografías del hormigón C-P-Al (Barra: 500 μm).

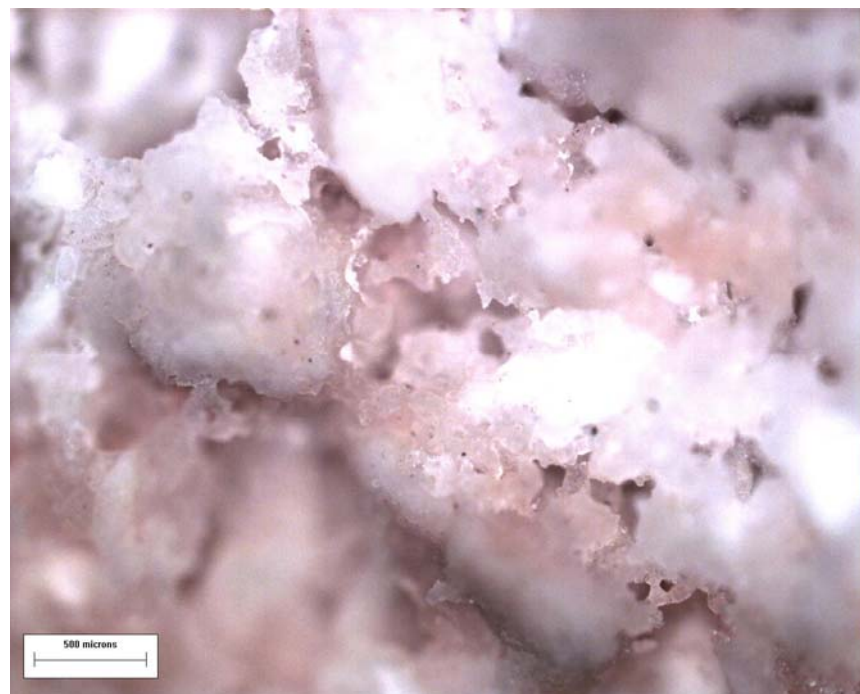
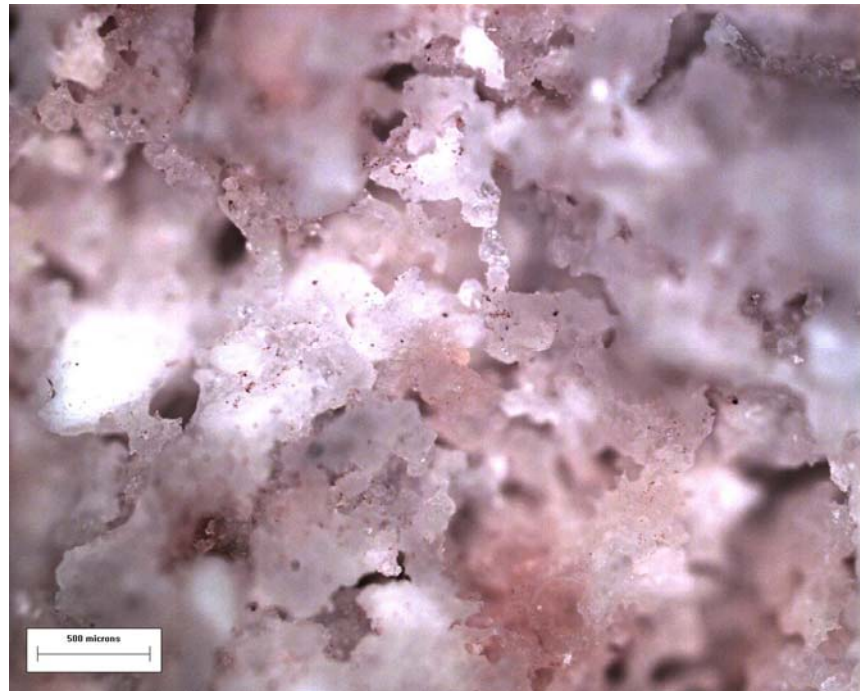


Figura 8.14: Microfotografías del hormigón C-P-Am (Barra: 500 μm).

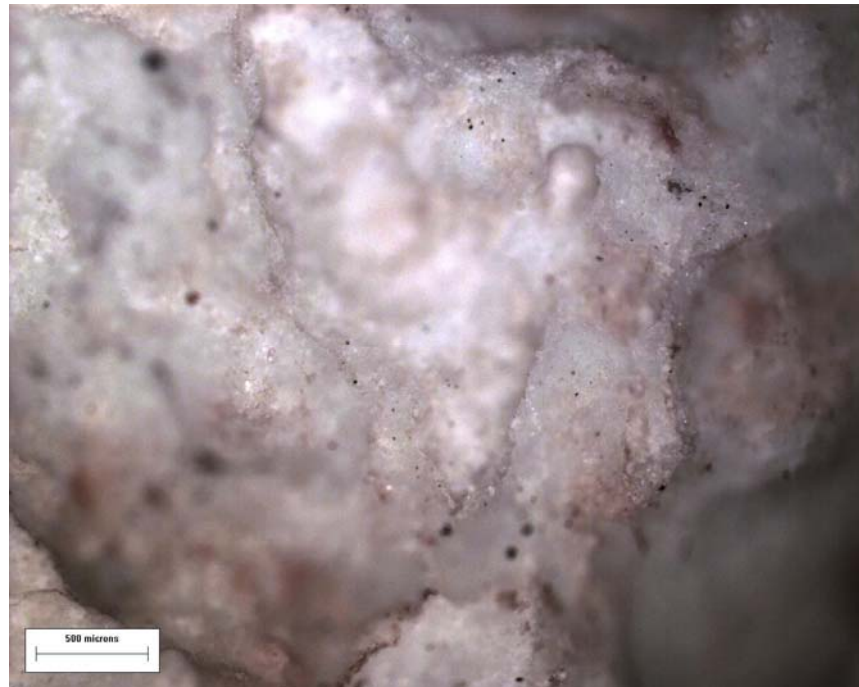


Figura 8.15: Microfotografías del hormigón C-Pc-H (Barra: 500 μm).

Las microfotografías de los hormigones C-P-F, C-P-Al y C-P-Am (Figuras 8.12, 8.13 y 8.14) muestran una microestructura muy porosa, con una matriz altamente vitrificada. La intensidad de la reacción ácido-base entre la magnesia y los fosfatos en solución produce un desarrollo de calor muy rápido, con formación de vapores que al desprenderse originan una estructura porosa abierta. Luego, con la calcinación, los fosfatos forman una fase líquida que cierra parte de los poros. En cambio, la microtextura más cerrada del colable C-Pc-H (Figura 8.15) probablemente es debida a la lenta eliminación del agua a través de la pasta, originando una gran cantidad de poros de pequeño tamaño e interconectados entre sí. Además, la proporción de fase vítrea generada durante la calcinación seguramente es inferior a la de los hormigones fosfáticos.

8.3 Comportamiento térmico

En esta sección se analiza el comportamiento de los hormigones de base cordierita y liga magnesia-fosfato cuando son sometidos a calentamiento (sin aplicación de cargas externas). Los resultados son comparados con el colable preparado por la vía convencional (sin fosfato).

8.3.1 Variación de masa y variación lineal permanente

En la Tabla 8.3 se presenta la variación de masa (Δm) y la variación lineal permanente (Δl) de los hormigón con liga magnesia-fosfato (C-P-F, C-P-Al y C-P-Am) y del colable C-Pc-H antes y después del tratamiento térmico. Los valores fueron medidos al momento del desmolde (1 día después de la preparación), luego del secado durante un día a 110 °C y después de la calcinación a 1350 °C durante 2 horas. Δm total y Δl total representan, respectivamente, la variación promedio de peso y de longitud de las probetas entre el desmolde y 1350 °C.

Tabla 8.3: Valores promedio de variación de masa y variación lineal permanente de los hormigones fosfáticos C-P-F, C-P-Al y C-P-Am y del colable C-Pc-H sometidos a tratamiento térmico

	C-P-F	C-P-Al	C-P-Am	C-Pc-H
Δm Desmolde - 110°C (%) ⁽¹⁾	-12,76	-11,20	-14,17	-11,92
Δm 110°C – 1350°C (%)	-2,49	-2,18	-1,88	-2,41
Δm Total (%)	-14,93	-13,13	-15,78	-14,05
Δl Desmolde - 110°C (%) ⁽²⁾	-0,20	-0,27	-0,14	-0,08
Δl 110°C – 1350°C (%)	-0,90	-1,22	-0,54	0,83
Δl Total (%)	-1,10	-1,49	-0,68	0,77

⁽¹⁾ El signo menos representa pérdida de peso y el signo más ganancia de peso

⁽²⁾ El signo menos representa contracción y el signo más expansión

El material que presentó menor variación porcentual entre la masa registrada al momento del desmolde y la masa después de la calcinación a 1350 °C fue el hormigón con fosfato diácido de aluminio, C-P-Al (13,13%) y el hormigón C-P-Am es el que presentó la mayor pérdida de masa total (15,78%). Este último resultado era previsible ya que este hormigón no sólo perdió agua durante el calentamiento sino también amoníaco. Obsérvese, además, que para los otros tres materiales la pérdida entre el desmolde y 110 °C representó el 85% de la pérdida total, mientras que para el hormigón C-P-Am fue del 90%. Este hecho fue verificado experimentalmente por el olor a amoníaco desprendido durante el secado a 110 °C.

La variación lineal permanente (cambio de la longitud de la probeta) entre el desmolde y 110 °C fue de contracción para todos los materiales aunque la del colable C-Pc-H fue muy pequeña (0,08%). Sin embargo, la variación lineal permanente entre 110 °C y 1350 °C resultó ser de expansión para el colable convencional y de contracción para los hormigones fosfáticos debido a la formación, en estos últimos, de una mayor proporción de fase vítrea. Entre los materiales fosfáticos, la mayor contracción entre el desmolde y 1350 °C (Δl % total) correspondió al hormigón C-P-Al (1,49%) y la menor al C-P-Am (0,68%).

8.3.2 Dilatometría y coeficiente de expansión térmica

La Figura 8.16 muestra las curvas obtenidas en el ensayo de dilatometría para los materiales crudos (secados a 110 °C).

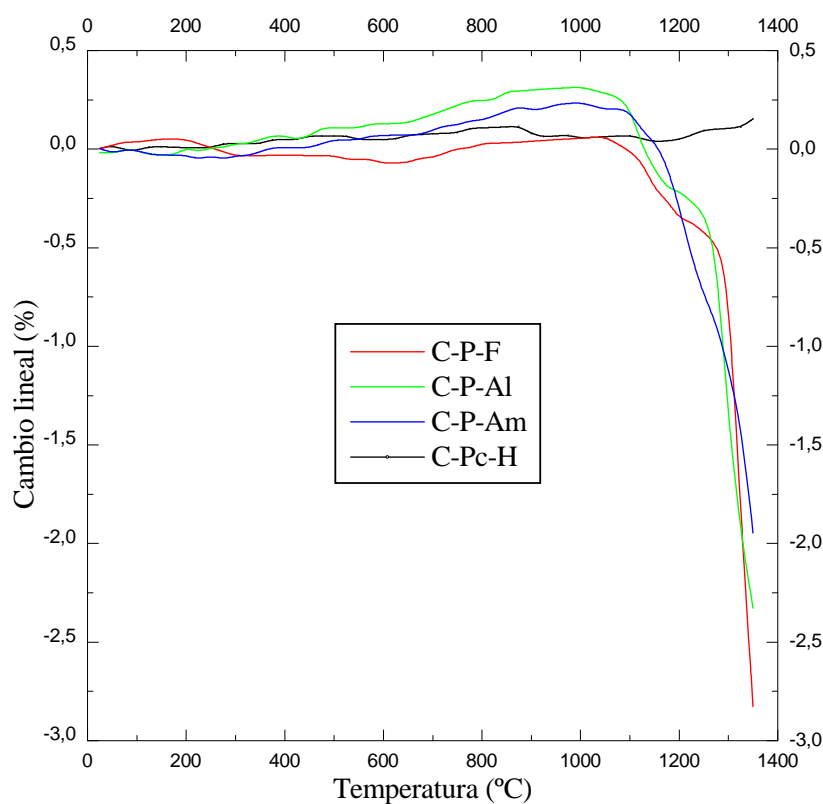


Figura 8.16: Curvas dilatométricas de los hormigones fosfáticos C-P-F, C-P-Al y C-P-Am y del colable de referencia C-Pc-H crudos, previamente secados a 110 °C.

En la figura se observa que los hormigones cordieríticos con liga magnesia-fosfato contrajeron a alta temperatura mientras que el colable C-Pc-H expandió. Dicho colable expandió en forma continua a lo largo del calentamiento, alcanzando una expansión de 0,15% a 1350 °C. En cambio, los hormigones fosfáticos expandieron hasta alrededor de los 1100 °C, comenzando luego a contraer. Para el hormigón C-P-Am dicha contracción fue continua y para los hormigones C-P-F y C-P-Al pareciera ocurrir en dos etapas. Hasta 1200 °C, los hormigones C-P-F, C-P-Al y C-P-Am presentaron contracciones inferiores a 0,4% mientras que a 1350 °C las contracciones fueron 2,8%, 2,3% y 1,9%, respectivamente. Estas considerables contracciones indican una importante formación de vidrio (líquido) en los hormigones fosfáticos, causada por una temperatura de calcinación muy elevada para este tipo de materiales. La consecuencia de este hecho en las propiedades mecánicas de los hormigones es analizada en la sección siguiente. La presencia de fosfatos en la composición del material contribuye a la formación de mayor cantidad de líquido y a temperaturas más bajas. La disminución de la refractariedad se debe a la formación de fases líquidas del sistema $MgO-P_2O_5$ y $SiO_2-P_2O_5$ cuando la temperatura supera los 1100 °C (Plibrico, 1984). Las curvas dilatométricas presentadas sugirieron que la cantidad de líquido generada por los fosfatos del hormigón C-P-F fue ligeramente superior a la de C-P-Al y la de éste a la de C-P-Am.

En la Figura 8.17 se presentan las curvas dilatométricas obtenidas con los hormigones fosfáticos y el colable de referencia, todos calcinados 2 hs a 1350 °C. Durante la cocción los constituyentes de los precursores se transformaron en cordierita quedando, entonces, la cordierita y la mullita como fases principales.

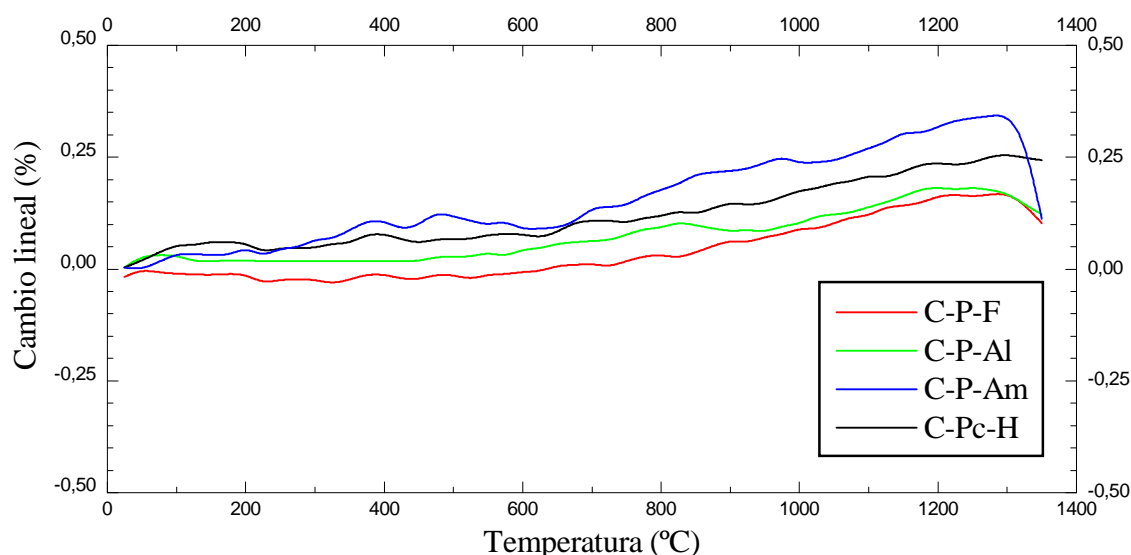


Figura 8.17: Curvas de dilatación de los hormigones fosfáticos C-P-F, C-P-Al y C-P-Am y del colable de referencia C-Pc-H previamente calcinados a 1350 °C.

Todos los materiales ensayados (previamente calcinados a 1350 °C) expandieron hasta 1300 °C y a partir de esta temperatura los hormigones fosfáticos comenzaron a contraer. Este hecho fue más notable para el hormigón C-P-Am. La dilatación final a 1350 °C fue de 0,25% para el colable C-Pc-H y aproximadamente 0,11% para los demás hormigones fosfáticos. Los coeficientes de expansión térmica tabulados en la Tabla 8.4 fueron calculados a partir de las pendientes de las curvas dilatométricas de los materiales entre 25 °C y 1000 °C, correspondiendo el menor valor al C-P-F y el mayor al C-P-Am.

Tabla 8.4: Coeficientes de expansión térmica de los hormigones fosfáticos C-P-F, C-P-Al y C-P-Am y del colable de referencia C-Pc-H

Material	Coeficiente de expansión térmica entre 25 y 1000 °C (°C ⁻¹), α
C-P-F	0,9 10 ⁻⁶
C-P-Al	1,0 10 ⁻⁶
C-P-Am	2,3 10 ⁻⁶
C-Pc-H	1,3 10 ⁻⁶

Todos los coeficientes de expansión térmica de la tabla, incluso el del hormigón C-P-Am, representan valores muy bajos de α , aún menores a los de varios materiales cordieríticos comerciales preparados por métodos convencionales (E.F.Aglietti *et al.*, 1998). Estos bajos coeficientes de expansión térmica contribuyen al buen comportamiento de los cerámicos de cordierita frente a situaciones de choque térmico.

8.4 Comportamiento mecánico

En esta sección se analiza el comportamiento de los hormigones cordieríticos de liga magnesia-fosfato cuando fueron sometidos a esfuerzos mecánicos y los resultados se compararon con el colable preparado por la vía convencional (sin fosfato).

La resistencia mecánica de estos materiales depende de la microestructura y textura, las cuales están directamente relacionadas con el procesamiento. Los factores microestructurales y texturales que incluyen son tipo, tamaño, cantidad y distribución de los granos, grietas y poros. En los materiales casi-frágiles, como lo son los cerámicos estudiados, el proceso de rotura involucra un complejo mecanismo de formación y propagación de fisuras que se encuentra controlado por la resistencia a la tracción del material. Esto ocurre con independencia del estado de sollicitación al que se encuentre sometido el material (flexión, torsión, compresión, corte o estados combinados). De aquí surge la importancia de caracterizar correctamente el comportamiento en tracción de estos materiales. Aunque conceptualmente el ensayo de tracción directa sería el más

apropiado para evaluar las propiedades asociadas con el comportamiento en tracción, su aplicabilidad en materiales casi-frágiles ha sido seriamente cuestionada en los últimos años. Uno de los inconvenientes es la imposibilidad de garantizar el estado uniforme de las deformaciones en la sección de rotura a lo largo de todo el ensayo. Características intrínsecas del material como la heterogeneidad, el tipo de sujeción de los extremos de la probeta, las condiciones de contorno o la geometría de las probetas dificultan, en la práctica, el cumplimiento de la hipótesis de deformación uniforme. Debido a los inconvenientes asociados con la realización del ensayo de tracción directa se han extendido en la práctica otros métodos de ensayo alternativos, denominados de tracción indirecta, a través de los cuales es posible obtener el conjunto de las propiedades medibles en un ensayo de tracción directa. Los ensayos de tracción indirecta más empleados son el de flexión y el ensayo de compresión diametral conocido también como ensayo brasileño (Brazilian splitting test). El empleo combinado de los ensayos de flexión y de compresión diametral, esquematizado en la Figura 8.18, es una de las alternativas más utilizadas para medir las propiedades en tracción y permite salvar las dificultades del ensayo de tracción directa.

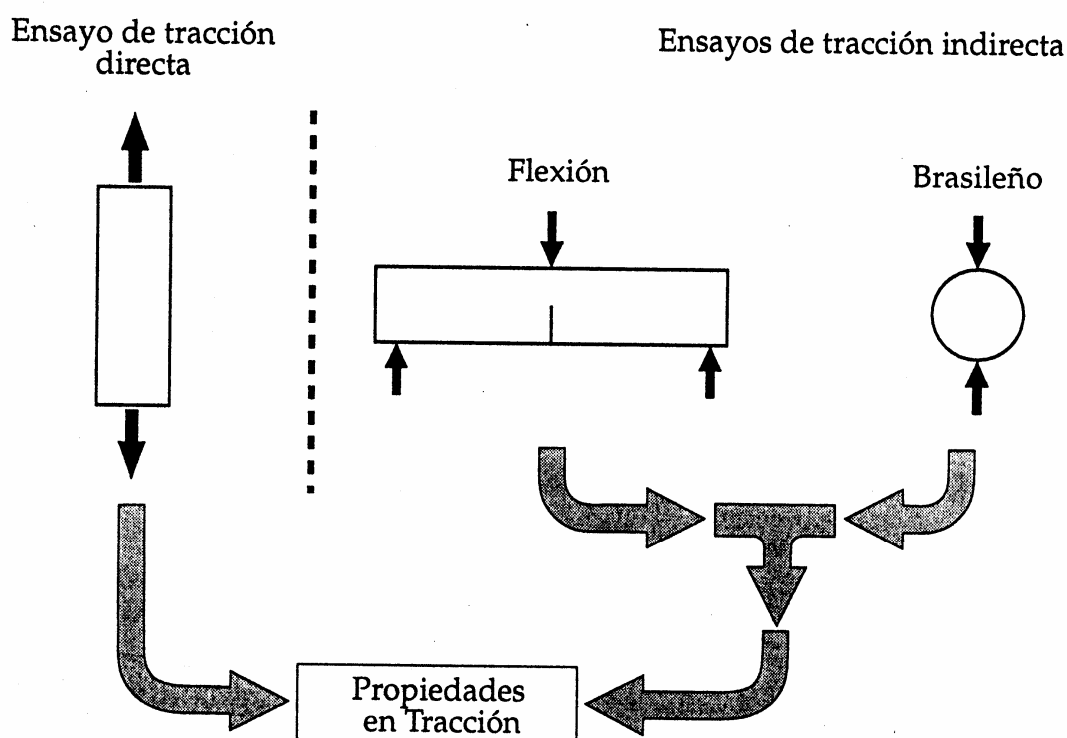


Figura 8.18: Diferentes métodos experimentales utilizados para evaluar las propiedades en tracción de rocas, hormigones y cerámicos (C.G.Rocco, 1998).

El ensayo de flexión en tres o cuatro puntos puede realizarse sobre probetas con o sin entalla, según sean las propiedades a medir. La resistencia a la flexión de probetas sin entalla o módulo de rotura (MOR) es comúnmente usada en materiales refractarios como una medida de la resistencia a la tracción. Sin embargo, se ha demostrado experimentalmente que el módulo de rotura sobrevalora la resistencia a la tracción del

material y depende del tamaño de la probeta. Debido a estos problemas, el ensayo de compresión diametral está siendo muy empleado en la actualidad (ver detalles en sección 3.4.14). A partir de su normalización en el campo de los hormigones convencionales, este ensayo se ha difundido muy rápidamente y su uso se ha extendido a otros materiales como las rocas y los cerámicos. La razón de ello es su característica de lograr una rotura por tracción mediante la aplicación de cargas de compresión, lo cual deriva en las siguientes ventajas: sencillez, rapidez, no se requieren dispositivos de ensayo especiales, la alineación de la probeta en la máquina es relativamente fácil, no se tienen problemas de excentricidad y se emplean las mismas geometrías de probetas que las utilizadas para los ensayos normalizados de compresión (incluso de pequeñas dimensiones). Para los tamaños comúnmente empleados en el ensayo y los anchos de apoyo especificados por las normas, la tensión medida en un ensayo de compresión diametral sobrevalora en 10-15% la resistencia a la tracción (C.G.Rocco, 1998; C.G.Rocco *et al.*, 2001).

Para la medición de la energía específica de fractura y otros parámetros fractomecánicos de importancia, el ensayo generalmente empleado es el de flexión estable sobre probetas entalladas. Numerosas investigaciones han sido realizadas para dilucidar los mecanismos y parámetros de fractura del hormigón y otros materiales casi-frágiles: L.Simpson (1974); J.Planas y M.Elices (1991); M.Elices y J.Planas (1996); G.Giaccio y R.Zerbino (1998); G.Gogotsi (2003); F.Gómez y M.Elices (2006); G.Guinea *et al.* (1994); G.Guinea *et al.* (2002); S.Igarashi y M.Kawamura (1995); J.Kim *et al.* (2004); C.Rosselló y M.Elices (2004); C.Rosselló *et al.* (2006); V.Saouma y D.Natekar (2002), etc.

En los materiales cerámicos los resultados de cualquier ensayo mecánico están sumamente influidos por la presencia de tensiones internas (o residuales o permanentes) creadas por los tratamientos térmicos durante la fabricación. El efecto de las tensiones internas puede tanto mejorar la resistencia mecánica como reducirla (E.A.Mari, 1998).

Para materiales cerámicos, el comportamiento mecánico en servicio suele evaluarse también a través de un ensayo de flexión realizado a alta temperatura (ver sección 3.4.13), en el cual se determina el módulo de rotura en caliente (HMOR).

En esta tesis la resistencia mecánica de los hormigones fosfáticos y del colable convencional fueron evaluadas a través del ensayo brasileño de compresión diametral sobre probetas cúbicas y del ensayo de flexión sobre probetas prismáticas sin entalla, midiendo el módulo de rotura en frío (a temperatura ambiente) y en caliente (a 1200 °C). El comportamiento en fractura de estos materiales fue evaluado a través del ensayo de flexión estable sobre probetas prismáticas entalladas. El daño por choque térmico se evaluó a través de la pérdida de resistencia mecánica de las probetas después de ser sometidas a 3 ciclos de calentamiento-enfriamiento brusco (quenching en agua). Estos ensayos fueron descritos detalladamente en la sección 3.4.

8.4.1 Propiedades mecánicas en frío

En esta sección se presentan las propiedades mecánicas de los materiales preparados, medidas a temperatura ambiente. La resistencia mecánica de los hormigones fosfáticos y del colable fue medida a través del ensayo de flexión en tres puntos (MOR) y comparada con los valores obtenidos del ensayo de tracción indirecta por compresión diametral (σ_{ti}). Los módulos de elasticidad dinámico (E_D) y estático (E_S) también fueron medidos.

En la Tabla 8.5 se muestra la variación, con la temperatura de calcinación, del módulo de rotura (MOR) de los hormigones fosfáticos y del colable de referencia. Los ensayos fueron realizados con probetas crudas (a ≈ 20 °C) a 2 días de la preparación, con probetas secadas a 110 °C durante 1 día y con probetas calcinadas a 600 °C, 1100 °C y 1350 °C durante 2 horas. En la tabla se presentan los valores promedio de MOR y el rango de variación de los resultados obtenidos a partir de los valores extremos medidos en cada ensayo.

Tabla 8.5: Módulo de rotura en frío, en MPa, de los hormigones C-P-F, C-P-Al y C-P-Am y del colable C-Pc-H sometidos a diversas temperaturas

	C-P-F	C-P-Al	C-P-Am	C-Pc-H
20 °C	2,5 (2,1-2,8)*	2,7 (2,4-3,0)	1,3 (1,2-1,3%)	< 0,2
110 °C	1,2 (1,2-1,3)	1,0 (0,9-1,1)	1,3 (1,2-1,3)	0,6 (0,5-0,6)
600 °C	1,3 (1,1-1,5)	1,0 (0,9-1,1)	1,1 (1,0-1,2)	---
1100 °C	3,2 (3,0-3,3)	2,9 (2,8-3,0)	2,6 (2,5-2,7)	3,8 (3,4-4,2)
1350 °C	10,4 (9,8-10,9)	9,9 (9,2-10,5)	11,5 (9,6-13,6)	8,1 (7,8-8,4)

* Entre paréntesis se indican los valores extremos: mínimo-máximo

A partir de estos resultados, en la Figura 8.19 se muestra gráficamente la variación del MOR con la temperatura de calcinación de los materiales estudiados.

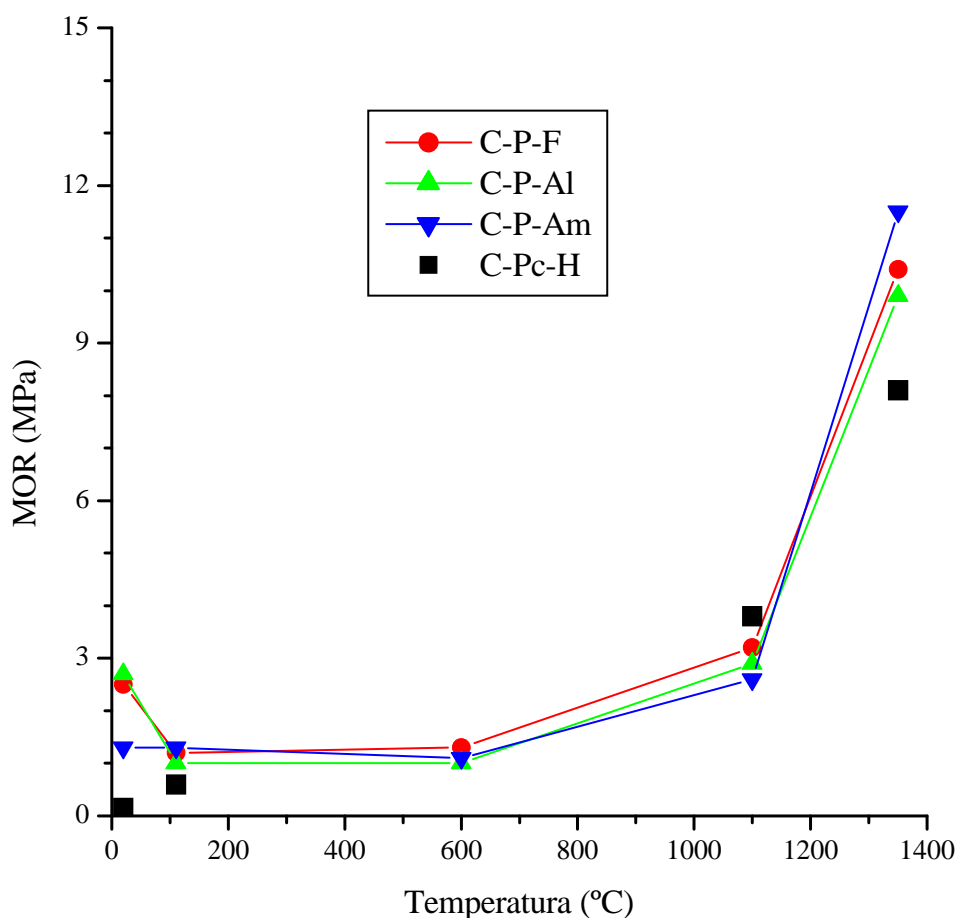


Figura 8.19: Evolución del módulo de rotura con la temperatura de calcinación de los hormigones C-P-F, C-P-Al y C-P-Am y del colable C-Pc-H.

Para el colable C-Pc-H a temperatura ambiente, el módulo de rotura no pudo ser determinado con precisión a causa de su valor excesivamente bajo. En cambio para los hormigones fosfáticos a temperatura ambiente, aunque el MOR no era demasiado alto, la resistencia era suficiente como para poder remover, manipular y transportar las piezas sin dificultad. Este hecho constituye una importante ventaja frente a los colables tradicionales. A 110 °C, el módulo de rotura de los hormigones C-P-F, C-P-Al y C-P-Am duplicó el del colable C-Pc-H debido a la presencia de la liga química magnesia-fosfato. Para los tres hormigones fosfáticos (C-P-F, C-P-Al y C-P-Am), la variación del módulo de rotura con la temperatura fue muy similar, salvo para temperatura ambiente. Los módulos de rotura de los hormigones C-P-F y C-P-Al a 20 °C fueron el doble de los del hormigón C-P-Am. Un comportamiento similar fue observado cuando los precursores (sin áridos) fueron sometidos a compresión (Figura 7.5), probablemente debido a la menor resistencia de la liga $\text{MgO-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ causada por la menor acidez de la solución. Con el calentamiento, el MOR del hormigón C-P-Am fue similar al de los hormigones C-P-F y C-P-Al. Entre 110 °C y 700 °C los fosfatos permanecieron en forma amorfa sin provocar cambios en la resistencia mecánica. A 1100 °C, la formación de la liga fosfato en caliente, evidenciada por la cristalización de los fosfatos de magnesio y aluminio (farringtonita y ortofosfato de

aluminio tipo cristobalita), produjo el aumento del módulo de rotura. A diferencia de lo que ocurre en los hormigones basados en cementos de aluminato cálcico que disminuyen su resistencia mecánica alrededor de los 800 °C (porque han perdido el agua de hidratación y aún no se ha consolidado la liga cerámica), los materiales aquí preparados poseen la importante característica de no presentar zonas críticas de resistencia mecánica en el rango medio de temperaturas. A 1350 °C, la transformación del precursor en cordierita-mullita, la cual se sumó a la fase cordierita-mullita del árido, elevó considerablemente el módulo de rotura de los hormigones fosfáticos. Cabe mencionar que las fases vítreas presentes pueden elevar la resistencia mecánica en frío del material pero también afectan la resistencia al choque térmico. El colable C-Pc-H (calcinado a 1350 °C) presentó un módulo de rotura $\cong 20\%$ menor que los hormigones fosfáticos, posiblemente debido a su mayor porosidad: $\cong 32\%$ contra $\cong 29\%$ de los hormigones fosfáticos (ver Tabla 8.2) (E.F.Aglietti *et al.*, 2001).

Los valores de MOR de la Tabla 8.5 para los hormigones fosfáticos calcinados a 1350 °C son superiores a los de hormigones de liga magnesia-fosfato para reparaciones rápidas de autopistas presentados en la bibliografía. B.El-Jazairi (1987) reportó una resistencia a la flexión de 8.0 MPa a los 28 días para un hormigón preparado con el mortero comercial FEB SET-45. La liga de este hormigón es de tipo $MgO-NH_4H_2PO_4$, similar a la del hormigón C-P-Am preparado en este estudio.

En la Tabla 8.6 se presentan los valores promedio de resistencia mecánica, medidos con el ensayo de flexión (MOR) y el de tracción indirecta por compresión diametral (σ_{ti}) y los módulos de elasticidad dinámico (E_D) y estático (E_S), para los materiales calcinados a 1350 °C.

Tabla 8.6: Módulo de rotura, resistencia a la tracción indirecta y módulos de elasticidad dinámico y estático de los hormigones fosfáticos y del colable de referencia calcinados a 1350 °C.

Propiedad mecánica	C-P-F	C-P-Al	C-P-Am	C-Pc-H
MOR (MPa)	10,4 (9,8-10,9)*	9,9 (9,2-10,5)	11,5 (9,6-13,6)	8,1 (7,8-8,4)
σ_{ti} (MPa)	6,4 (5,9-7,3)	6,4 (6,1-6,6)	5,7 (5,0-5,9)	4,5 (4,0-5,1)
σ_{ti} / MOR	0,62	0,65	0,50	0,56
E_D (GPa)	31,3 (30,7-31,5)	30,3 (28,9-31,7)	26,4 (25,6-27,1)	22,8 (22,0-23,4)
E_S (GPa)	32,6 (31,7-33,5)	30,6 (29,6-32,1)	25,3 (23,8-25,8)	23,2 (22,3-23,7)

* Entre paréntesis se indican los valores extremos: mínimo-máximo

Diversos autores han realizado numerosos ensayos con el fin de comparar los diferentes métodos de ensayo empleados habitualmente para evaluar la resistencia a la tracción de hormigones para la construcción. Y.Narrow y E.Ullberg (1963) realizaron 2985 ensayos con hormigones convencionales elaborados en obra y en laboratorio, con diferentes tipos de árido, distintas relaciones agua/cemento y ensayados a diferentes edades para establecer la relación entre el ensayo de flexión y el de tracción indirecta. Experimentalmente se ha determinado que para un mismo material los valores de resistencia medidos en el test brasileño (σ_{ti}) son entre 25% y 45% menores a los obtenidos en el ensayo de flexión en tres puntos (MOR), es decir una relación σ_{ti}/MOR entre 0,55 y 0,75. Los materiales refractarios preparados en esta tesis cumplen con esta tendencia, salvo el hormigón C-P-Am. Considerando la mejor correlación de σ_{ti} con la porosidad aparente y la menor dispersión en los resultados de σ_{ti} para el hormigón C-P-Am, es probable que debido a algún error en la preparación o en la medición, el MOR real sea inferior al determinado experimentalmente (11,5 MPa). Además, por la relación observada entre las resistencias a la compresión de los precursores fosfáticos sin áridos (Figura 7.5) y el mayor volumen de macroporos del hormigón C-P-Am (Figura 8.9 a)) no sería de esperar un MOR más elevado que el de los C-P-F y C-P-Al. Si el MOR del hormigón C-P-Am fuera en realidad más bajo que el indicado, a causa de la dispersión experimental, la relación σ_{ti}/MOR aumentaría cayendo dentro del rango 0,55-0,75 y también mejoraría la correlación entre los módulos de rotura y las porosidades. Téngase en cuenta que la dispersión de los resultados es una característica habitual en los hormigones ya que las propiedades mecánicas son gobernadas por imperfecciones en la estructura de los agregados, en la matriz o a lo largo de la interfase y la interacción de las fisuras lleva al proceso de coalescencia que finalmente produce la rotura. La incapacidad de los materiales frágiles de relajar tensiones por flujo plástico conduce a que un ensayo mecánico, en vez de medir una propiedad promedio del material como un todo, mida la severidad de su mayor defecto. Por lo tanto, a partir de los valores mostrados en la Tabla 8.6, puede concluirse que los hormigones de liga magnesia-fosfato poseen una resistencia mecánica (medida tanto con el ensayo de tracción indirecta por compresión diametral como con el módulo de rotura) similar entre sí y superior en aproximadamente 25% al del colable convencional de liga cerámica (más poroso). La elevada proporción de áridos empleada sumada a la típica dispersión de los ensayos mecánicos de probetas de hormigón no permitió distinguir con claridad las diferencias entre los hormigones ligados con distintas soluciones fosfáticas.

En la Tabla 8.6 también se incluyeron los valores promedio del módulo de elasticidad dinámico (E_D) y estático (E_S). Los valores del primero se determinaron por el método de frecuencia de resonancia y los valores del segundo a partir de la pendiente inicial de la curva carga-CMOD de los ensayos de fractura (B.Christaras *et al.*, 1994; J.Ferrandis y G.Leveque, 2003; C.Aksel y F.Riley, 2003a). Los hormigones de liga magnesia-fosfato presentaron valores de módulo de elasticidad dinámico y estático mayores a los del colable convencional de liga cerámica debido a la mayor porosidad de este último. En particular, los valores de E_D y E_S de los hormigones C-P-F y C-P-Al se encontraban entre 32% y 40% por encima del colable C-Pc-H. Para cada material los valores medidos de E_D resultaron similares a los de E_S . En la Figura 8.20 se muestra la correlación entre ambos módulos de elasticidad en donde se puede observar una muy

buena correspondencia. En la figura se han incluido las barras de error obtenidas a partir de los valores extremos de los resultados individuales de cada ensayo.

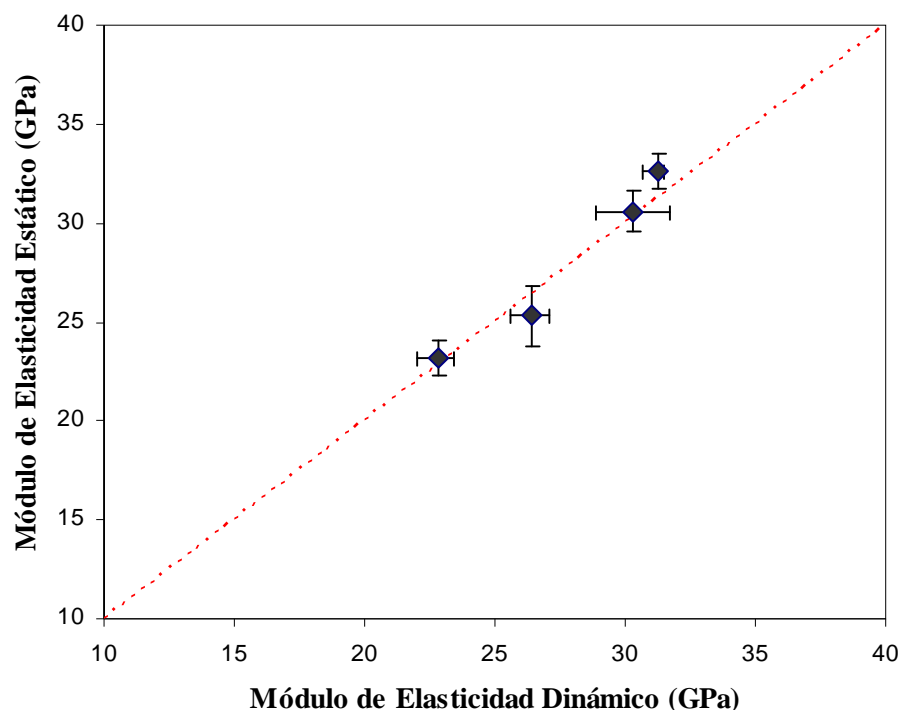


Figura 8.20: Correlación entre el módulo de elasticidad dinámico y estático.

8.4.2 Comportamiento en fractura

La manera más sencilla de estudiar el comportamiento de un cuerpo sometido a la acción de cargas es mediante la mecánica de los medios continuos considerando el caso ideal de comportamiento isótropo, homogéneo y elástico lineal (análisis clásico). El tratamiento matemático de las situaciones es relativamente sencillo pero no representa la realidad exacta del comportamiento de materiales como el hormigón y los refractarios, principalmente para cargas cercanas a la de rotura. La mecánica de fractura proporciona una herramienta más acorde para el análisis del comportamiento de estos materiales bajo condiciones de ensayo, ya que la rotura siempre va precedida por la formación y desarrollo de fisuras. Esta característica se encuentra particularmente asociada a la propia naturaleza de su microestructura: son materiales compuestos constituidos por fases de distintas propiedades, lo que facilita la nucleación de defectos, en especial en las regiones límites entre las fases. La diferencia de rigidez entre la matriz y los áridos favorece el desarrollo de fisuras, incluso para tensiones muy por debajo de las de rotura. El proceso de fractura se inicia con la nucleación y el crecimiento de microfisuras que se van uniendo hasta formar una macrofisura cuyo desarrollo finalmente desencadena la rotura.

Las primeras aproximaciones se realizaron en el contexto de la mecánica de fractura elástica lineal (LEFM). Una de las hipótesis más importantes es la condición de

que todos los procesos de fractura ocurren en la punta de la fisura (donde se produce una concentración de tensiones) y que el resto del cuerpo se comporta de manera elástica lineal. Esto permite aplicar el principio de superposición mediante el cual se puede descomponer el análisis de un caso complejo en casos más simples. Sus conceptos son de utilidad aunque no describen adecuadamente el comportamiento de los hormigones y refractarios y sólo pueden emplearse en algunos pocos casos como por ejemplo en elementos de gran tamaño. Los hormigones y los refractarios no son materiales perfectamente frágiles con comportamiento elástico lineal sino que son considerados casi-frágiles con un comportamiento no lineal. La consecuencia más significativa de esta no-linealidad es el fenómeno conocido como “efecto tamaño”, donde el comportamiento de un espécimen cambia de dúctil a frágil a medida que aumenta su tamaño. Este hecho no puede ser explicado por el criterio clásico de fractura y requiere de un análisis más detallado.

En los últimos años se han desarrollado varios modelos de fractura no lineales más acordes al verdadero comportamiento de estos materiales, los cuales permiten predecir la tensión nominal de rotura de una probeta, pero no existe aún un modelo universal. Una ventaja de estos modelos es que analizan globalmente al material, desde su estado inicial sin fisurar hasta la rotura completa, haciendo posible la transición del medio no fisurado al fisurado. Esto permite extender la aplicabilidad de los modelos al estudio de piezas sin fisuras.

En función de cómo se representa el efecto de la no linealidad inducida por la zona en proceso de fractura, los modelos no lineales se pueden clasificar en dos grandes grupos: 1) modelos de fisura equivalente, los cuales están basados en una adaptación de la mecánica de fractura elástica lineal. En estos modelos se conserva la idea de una fisura que se propaga en un medio elástico sin transmitir tensiones entre sus caras y donde el efecto de la no linealidad es modelizado a través de una extensión de la fisura inicial que se determina a partir de un criterio de inestabilidad. La carga máxima se produce cuando dicha extensión alcanza un valor crítico; y 2) modelos con ablandamiento, basados en el criterio de localización del daño, dentro de los cuales se encuentran los modelos de: a) fisura cohesiva, b) fisuración en banda y c) no-locales. Estos dos últimos modelos han sido muy poco utilizados debido a que aún no se ha demostrado experimentalmente la existencia de la banda de fisuración en un caso y al alto grado de complejidad de cálculo en el otro. El modelo de la fisura cohesiva o ficticia es el más difundido en los últimos años y ha demostrado gran utilidad pues ha logrado explicar exitosamente muchos resultados experimentales en hormigones, cerámicos, rocas y otros materiales cementíceos (M.Elices *et al.*, 2002; X.Guo *et al.*, 1999; Z.Jin y C.Sun, 2006; J.Planas *et al.*, 2003).

El modelo de fisura cohesiva con una curva de ablandamiento bilineal fue empleado en esta tesis para caracterizar el comportamiento macroscópico de la fractura de los materiales estudiados. A partir de ensayos de flexión estable en tres puntos (sobre probetas entalladas) y de tracción indirecta por compresión diametral (brasileño) fue posible determinar la energía de fractura y otros parámetros de fractura relevantes. Se entiende por ensayos estables a aquellos realizados con control de deformación, es decir, en condiciones tales que las fisuras crecen a una velocidad controlada, lo que permite seguir su evolución durante el ensayo. En el Anexo II se describen los principales fundamentos del modelo de fisura cohesiva.

En la Tabla 8.7 se indican los valores de diversos parámetros que permiten caracterizar la curva de ablandamiento bilineal y el comportamiento en fractura de los tres hormigones de liga química magnesia-fosfato y del colable de liga cerámica. Los valores presentados de resistencia a la tracción indirecta (σ_{ti}), coordenadas del punto de quiebre (σ_k y w_k), apertura crítica de fisura (w_c) y energía específica de fractura (G_f) son valores promedio, obtenidos del ensayo de cuatro probetas por cada tipo de material. En la tabla también se indica el rango de variación de los resultados, a partir de los valores extremos medidos en cada ensayo. La longitud característica (l_{ch}) se calculó empleando los valores promedio de E_s , G_f y σ_{ti} .

Tabla 8.7: Parámetros de la curva de ablandamiento bilineal y propiedades de fractura de los hormigones C-P-F, C-P-Al y C-P-Am y del colable C-Pc-H calcinados a 1350 °C.

Parámetros y propiedades de fractura	C-P-F	C-P-Al	C-P-Am	C-Pc-H
Resistencia a la tracción indirecta, σ_{ti} (MPa)	6,4 (5,9-7,3)*	6,4 (6,1-6,6)	5,7 (5,0-5,9)	4,5 (4,0-5,1)
Tensión en el punto de quiebre, σ_k (MPa)	1,24 (1,15-1,29)	1,17 (0,99-1,33)	1,12 (1,04-1,22)	0,73 (0,58-0,88)
Apertura de fisura en el punto de quiebre, w_k (μm)	6,4 (5,7-7,8)	6,0 (5,0-7,2)	2,6 (2,3-3,1)	9,6 (8,5-10,4)
Apertura crítica de fisura, w_c (μm)	81 (72-90)	84 (72-101)	97 (81-112)	110 (96-125)
Energía específica de fractura, G_f (N m^{-1})	70,0 (65,0-73,7)	67,2 (62,0-74,2)	61,3 (52,5-67,1)	58,0 (54,5-61,5)
Longitud característica, l_{ch} (mm)	56	50	48	67

* Entre paréntesis se indican los valores extremos: mínimo-máximo

La energía específica de fractura, G_f , resultó similar para todos los materiales aunque ligeramente mayor para los hormigones C-P-F y C-P-Al. Los valores calculados de longitud característica, l_{ch} , fueron similares para los hormigones de liga magnesia-fosfato pero inferiores a los del colable de liga cerámica. Obsérvese la notable influencia del valor de la resistencia a la tracción indirecta (considerada como la resistencia a la tracción, σ_t) en el cálculo de l_{ch} : el colable C-Pc-H resultó tener la mayor longitud característica a pesar de tener el menor módulo de elasticidad y la menor energía específica de fractura.

Los hormigones de liga magnesia-fosfato presentaron valores de resistencia a la tracción indirecta (σ_{ti}) ligeramente mayores que el colable C-Pc-H y valores de longitud característica (l_{ch}) ligeramente menores, lo cual indica que los hormigones fosfáticos son algo más resistentes pero más frágiles. La presencia de fosfatos, que favorece la formación de fases vítreas a altas temperaturas cerrando parcialmente los poros, sería la responsable de este comportamiento. Obsérvese también que la altura de la probeta (25 mm) es aproximadamente la mitad de la longitud característica ($D/l_{ch} \approx 0,5$), lo que hace inaplicable la mecánica de fractura elástica lineal clásica (LEFM). El modelo de fisura

cohesiva, al considerar la zona en proceso de fractura, resulta apropiado para el estudio de la mecánica de fractura de estos materiales refractarios. Los parámetros fractomecánicos de los materiales preparados en este estudio son comparables a los de un mortero de cemento Pórtland.

A partir de los valores de los parámetros de la curva de ablandamiento bilineal, indicados en la tabla anterior, se graficaron en la Figura 8.21 las curvas de ablandamiento bilineal que representan el comportamiento medio de las cuatro probetas ensayadas por cada material.

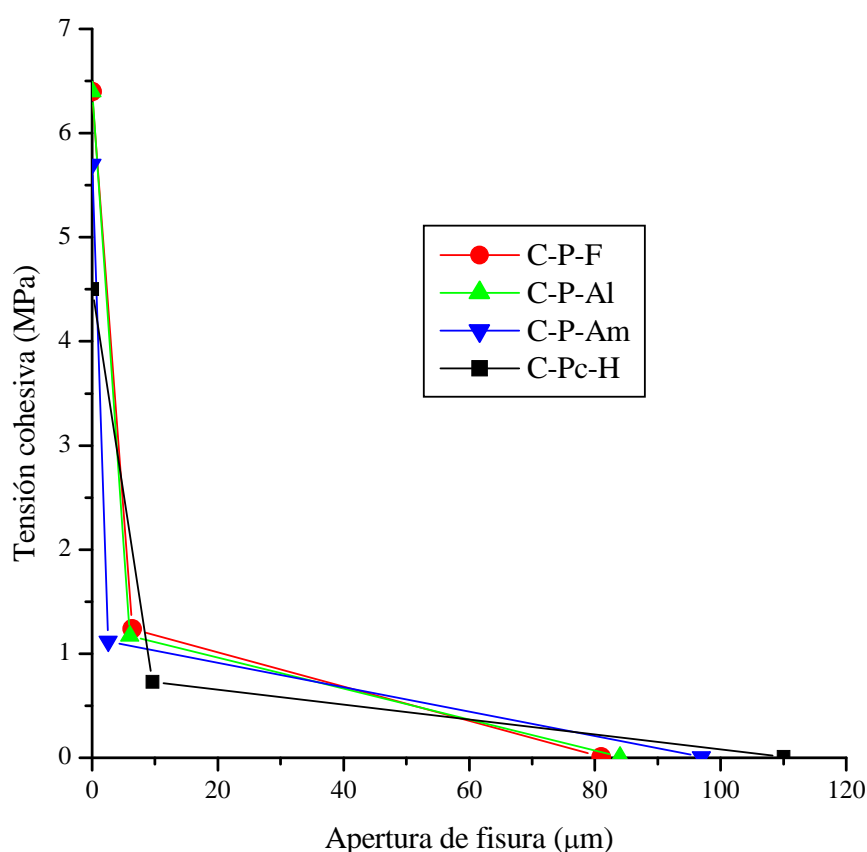


Figura 8.21: Curva de ablandamiento de los hormigones C-P-F, C-P-Al y C-P-Am y del colable C-Pc-H calcinados a 1350 °C.

Estas curvas de ablandamiento, determinadas experimentalmente, son una propiedad del material y caracterizan el comportamiento en fractura de los hormigones fosfáticos y del colable convencional frente a procesos de propagación de fisuras. Como se puede observar en la figura, los cuatro materiales presentaron un comportamiento en fractura similar, con valores de apertura crítica de fisura, w_c , que se incrementaban a medida que disminuía la resistencia a la tracción indirecta, σ_{ti} . Este comportamiento, característico en otros materiales casi-frágiles como el hormigón y las rocas, se puede observar en la Figura 8.22 donde se representan los valores de la apertura crítica de fisura en función de la resistencia a la tracción indirecta. Entre ambas propiedades existe una correspondencia lineal.

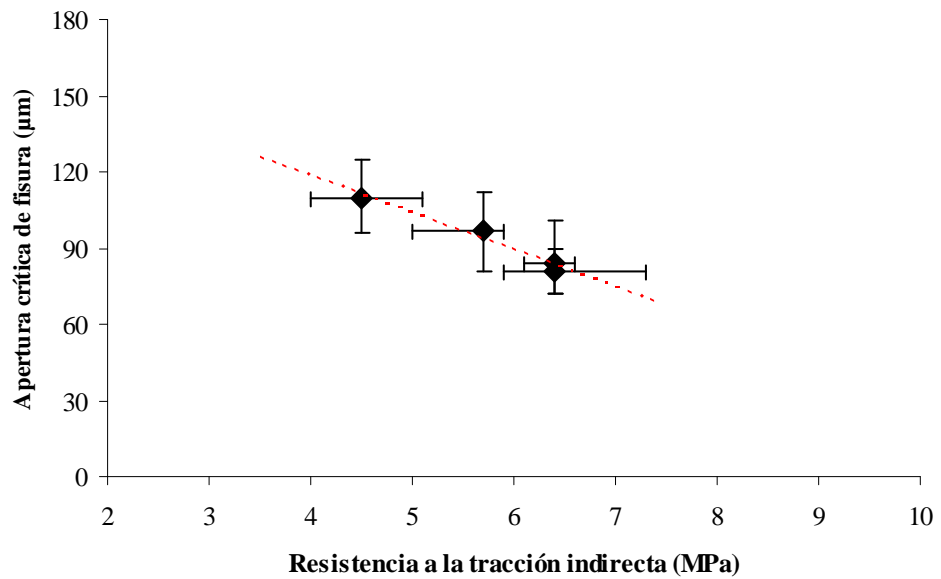


Figura 8.22: Variación de la apertura crítica de fisura en función de la resistencia a la tracción indirecta.

En la Figura 8.23 se muestran las mismas curvas de ablandamiento de la Figura 8.21, adimensionalizadas a partir de la resistencia a la tracción indirecta y la energía específica de fractura según las expresiones de la ecuación 8.1 y 8.2:

$$\sigma^* = \sigma / \sigma_{ti} \quad (\text{Ec.8.1})$$

$$w^* = w \sigma_{ti} / G_f \quad (\text{Ec. 8.2})$$

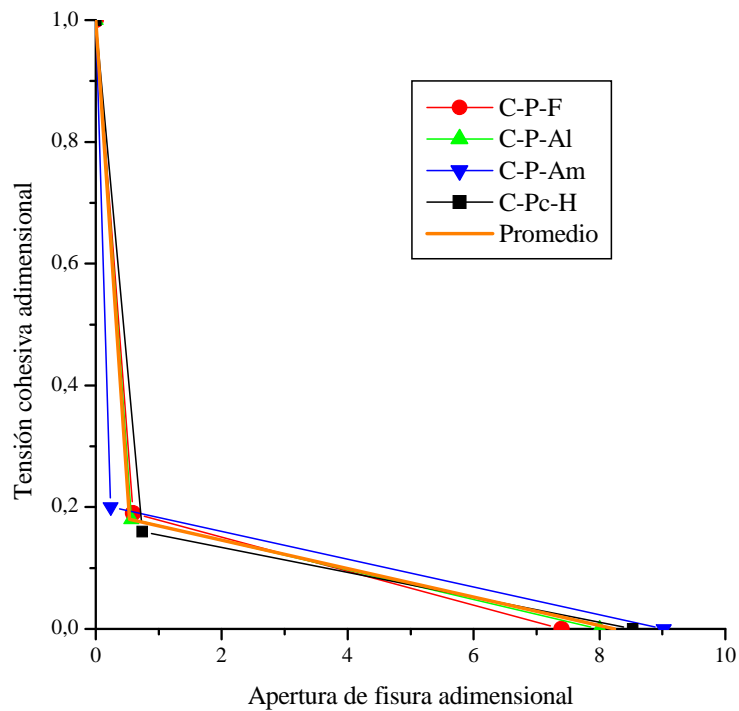


Figura 8.23: Curva de ablandamiento adimensionalizada de los hormigones C-P-F, C-P-Al y C-P-Am y del colable C-Pc-H calcinados a 1350 °C.

Como puede observarse, las curvas de ablandamiento adimensional de los cuatro materiales resultan similares y pueden ser unificadas en una sola curva que represente el comportamiento medio de todos los materiales estudiados (indicada en la figura con una línea de trazo grueso). Entonces, el mecanismo de fractura es similar para todos los materiales estudiados, independientemente del tipo de liga empleada (C.G.Rocco *et al.*, 2007).

8.4.3 Propiedades mecánicas en caliente

El módulo de rotura en caliente, HMOR, es un método ampliamente aceptado para evaluar la resistencia en servicio de los materiales cerámicos. En este estudio, el HMOR fue medido a 1200 °C sobre probetas prismáticas, previamente calcinadas a 1350 °C. En la Tabla 8.8 se presentan los valores de HMOR para los hormigones fosfáticos y el colable convencional.

Tabla 8.8: Módulo de rotura a 1200 °C de los hormigones C-P-F, C-P-Al y C-P-Am y del colable C-Pc-H.

Material	HMOR (MPa)
C-P-F	12,7
C-P-Al	10,9
C-P-Am	14,0
C-Pc-H	8,1

Los HMOR de los hormigones de liga magnesia-fosfato fueron mayores que los del colable C-Pc-H y también fueron ligeramente superiores a los MOR obtenidos a temperatura ambiente (Tabla 8.6). La permanencia de las probetas a 1200 °C durante 15 minutos antes de medir el HMOR (para homogeneizar la temperatura, tal como lo establece la normativa del ensayo) probablemente produjo, en los hormigones fosfáticos, la relajación de tensiones internas o el acomodamiento de la microestructura (los fosfatos disminuyen la viscosidad de la fase vítrea), contribuyendo así al incremento de la resistencia del material. Para el colable C-Pc-H, el módulo de rotura fue el mismo a 20 y a 1200 °C (MOR y HMOR=8,1 MPa).

La Figura 8.24 muestra las curvas de carga-deformación obtenidas a temperatura constante (1200 °C) y a velocidad de carga constante para los hormigones fosfáticos y el colable de referencia (todos previamente calcinados a 1350 °C).

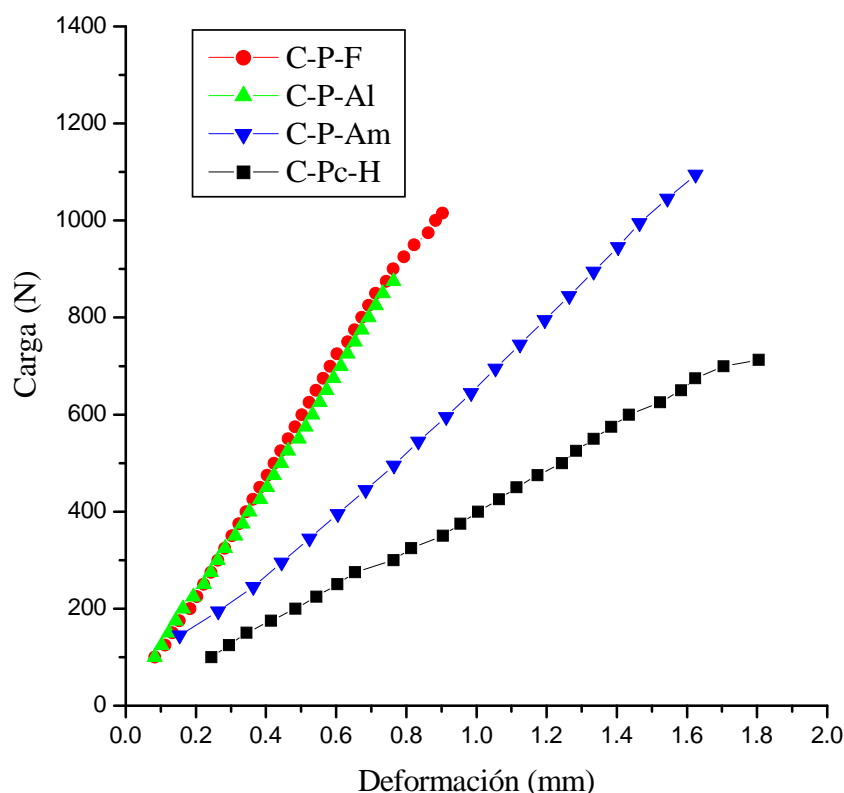


Figura 8.24: Curvas carga-deformación hasta la fractura, a 1200 °C, de los hormigones C-P-F, C-P-Al y C-P-Am y del colable C-Pc-H.

Como se observa en la figura, los hormigones de liga magnesia-fosfato soportaron cargas mayores que el colable convencional, sufriendo menores deformaciones hasta la rotura. En las probetas no hubo evidencia de deformación plástica. El buen desempeño bajo carga a 1200 °C de las probetas de hormigón con liga magnesia-fosfato permite inferir para estos materiales un comportamiento satisfactorio hasta dicha temperatura (N.E.Hipedinger *et al.*, 2003; N.E.Hipedinger *et al.*, 2004_b).

8.5 Comportamiento frente al choque térmico

Generalmente cuando un material refractario es sometido a ambientes de severas condiciones térmicas, no sólo de alta temperatura sino también cambios rápidos y/o gradientes de temperatura, se producen dilataciones diferenciales en las piezas y consecuentemente tensiones. Estas tensiones térmicas provocan variaciones tanto en las propiedades características del material (aspecto, permeabilidad, pérdida de peso por descascaramiento) como en su comportamiento (elástico, mecánico) y, si las tensiones creadas superan la resistencia a la tracción del material, se produce la rotura. Junto con la corrosión y la abrasión, la fisuración debido a las sollicitaciones termomecánicas es uno de los mecanismos fundamentales de degradación de las piezas refractarias en servicio.

Se dice que un cuerpo está sometido a choque térmico cuando la temperatura de su alrededor cambia bruscamente. El choque térmico puede producir la fractura total o parcial del material como consecuencia de las tensiones originadas por un cambio abrupto de temperatura (de algunos centenares de grados centígrados y lejos de la temperatura de ablandamiento del material). El choque térmico, aún sin producir rotura, suele ser perjudicial porque puede generar grietas o provocar, por concentración de tensiones, el crecimiento de fisuras sub-críticas. El inicio de las fisuras generalmente se produce en algún defecto o discontinuidad del material (impureza, interfase, etc.). La fisuración es inevitable en condiciones de severidad pero se puede minimizar la degradación de la resistencia del material controlando la cantidad y longitud de las fisuras. La resistencia al choque térmico de los refractarios es un problema ingenieril de considerable interés práctico, que surge de la fragilidad inherente de los cerámicos, y su evaluación requiere de la consideración de diversas propiedades. Las tensiones térmicas a las que se ve sometida una pieza no dependen únicamente de las propiedades del material por el cual está constituido sino, también, de las condiciones de calentamiento y enfriamiento (magnitud de la diferencia de temperatura, velocidad de cambio de la temperatura, medio de enfriamiento, número de ciclos) y de factores geométricos (forma y tamaño de la pieza, orientación frente al gradiente térmico). Por ello no es posible desarrollar un experimento único que describa y evalúe la resistencia a las variaciones de temperatura de un material en cualquier situación.

El proceso de deterioro de los materiales cerámicos por choque térmico, por lo general, incluye varias etapas: la nucleación de la fisura, la formación y extensión de microfisuras y la fractura. Un material con buena resistencia al choque térmico debe resistir primero la formación de las fisuras y luego la propagación de las mismas. En refractarios, generalmente el material ya está prefisurado, siendo más importante la resistencia a la extensión de las fisuras.

El comportamiento de los materiales frágiles sometidos a cambios bruscos de temperatura suele ser descrito por modelos teóricos que simplifican el estado térmico y la geometría de la pieza, obteniéndose parámetros que ponderan el efecto relativo de propiedades intrínsecas de los materiales frente a las variaciones de temperatura. La mayoría de estas aproximaciones utilizan propiedades globales de los materiales elásticos, homogéneos e isótropos, tales como módulo de elasticidad, resistencia a la tracción o energía de fractura. Algunos modelos incorporan el efecto de fenómenos plásticos o características microestructurales como porosidad o microgrietas. La cantidad y distribución de microporos es también un factor a tener en cuenta ya que éstos actúan como freno a la propagación de las fisuras. En los materiales refractarios es de esperar que la microestructura sea determinante de su comportamiento frente al choque térmico ya que son materiales muy heterogéneos y, por lo tanto, proclives a sufrir tensiones localizadas.

En el Anexo III se definen los parámetros de resistencia al choque térmico. Los parámetros R , R' y R'' expresan las condiciones de rotura por iniciación de fisuras y los parámetros R''' y R'''' por propagación de las mismas. Estos parámetros de choque térmico son orientativos de la resistencia de un material frente al choque térmico y su utilidad se restringe a la comparación entre materiales.

Ante la ausencia de un ensayo que permita evaluar el comportamiento de un refractario frente al choque térmico, en la actualidad se emplean diversas alternativas. Uno de los métodos empleados para evaluar la degradación de las propiedades por

choque térmico es a través de la medición del módulo de elasticidad dinámico. El desarrollo de microfisuras internas a medida que se incrementa el cambio de temperatura ΔT produce la disminución de dicho módulo. Su principal ventaja es ser una técnica no destructiva. Una objeción a este método de caracterización se relaciona con que, al determinar el módulo de elasticidad de un material a partir de la frecuencia propia de vibración de la probeta, se determina una propiedad masiva y las fisuras formadas por choque térmico suelen estar muy localizadas.

La técnica de porosimetría por intrusión de mercurio también podría utilizarse como una herramienta para evidenciar el daño producido por el choque térmico. La aparición y el crecimiento de las grietas producidas por el choque térmico se manifiesta a través del aumento de volumen de mercurio introducido en el material. Sin embargo, numerosos ensayos son requeridos para lograr confiabilidad en los resultados a causa del pequeño tamaño de muestra empleado en los porosímetros convencionales.

Uno de los métodos más empleados en el laboratorio para evaluar el choque térmico de los materiales refractarios es a través de la disminución de su resistencia mecánica después de ser sometidos a uno o varios ciclos de calentamiento y enfriamiento brusco. El método de “quenching” en agua fue el usado en este estudio y consistió en someter las probetas (previamente calcinadas a 1350 °C) a 3 ciclos de calentamiento y enfriamiento brusco por inmersión en agua, es decir, un $\Delta T \cong 1000^\circ\text{C}$ en pocos segundos (ver detalles en sección 3.4.15).

Tanto el módulo de rotura (MOR) como la resistencia a la compresión diametral (σ_{ti}) pueden ser empleados como una medida de la resistencia de los materiales y por lo tanto pueden ser utilizados para cuantificar la degradación sufrida por choque térmico.

La resistencia relativa residual a la flexión ($MOR_{res} = MOR_{ch}/MOR \cdot 100$) es una medida del daño causado por el choque térmico, el cual debe ser suficiente para dañar al material pero no excesivo como para que colapse (o sea, menor que 100% y mayor que 0%). Análogamente podemos definir la resistencia relativa residual a la tracción indirecta ($\sigma_{ti\ res} = \sigma_{ti\ ch}/\sigma_{ti} \cdot 100$)

En la Tabla 8.9 se presentan los valores de módulo de rotura y resistencia a la tracción indirecta antes y después del choque térmico, la resistencia residual calculada para ambos ensayos y los parámetros R, R''' y R'''' para los hormigones C-P-F, C-P-Al y C-P-Am y el colable C-Pc-H. Los valores obtenidos del ensayo de tracción indirecta por compresión diametral (σ_{ti}) fueron considerados como la resistencia a la tracción (σ_t) para el cálculo de R, R''' y R'''''. El valor de E empleado fue el correspondiente al módulo de elasticidad estático (Es), por considerarlo el más significativo para este fin (C.Aksel y F.Riley, 2003a). La relación de Poisson (ν) para este tipo de materiales refractarios es alrededor de 0,25 y, por lo tanto, éste valor fue asumido para el cálculo de los parámetros.

Tabla 8.9: Módulo de rotura y resistencia a la tracción indirecta de los hormigones antes y después del choque térmico, resistencia mecánica residual y parámetros de resistencia a la iniciación de la factura y al daño por tensiones térmicas.

	C-P-F	C-P-AI	C-P-Am	C-Pc-H
MOR (MPa)	10,4 (9,8-10,9)*	9,9 (9,2-10,5)	11,5 (9,6-13,6)	8,1 (7,8-8,4)
MOR _{ch} (MPa)	2,9 (2,7-3,1)	3,5 (3,3-3,7)	5,3 (4,8-5,8)	5,4 (5,3-5,6)
MOR _{res} (%)	28	35	46	67
σ_{ti} (MPa)	6,4 (5,9-7,3)	6,4 (6,1-6,6)	5,7 (5,0-5,9)	4,5 (4,0-5,1)
σ_{ti-ch} (MPa)	2,9 (2,8-3,0)	3,2 (3,1-3,4)	3,0 (2,8-3,1)	3,1 (2,9-3,3)
$\sigma_{ti\ res}$ (%)	46	50	53	69
R (°C)	163,6	156,9	73,5	111,9
R'''' (MPa ⁻¹)	1061,2	996,1	1038,3	1527,6
R'''''' (mm)	74,3	66,9	63,6	88,6

* Entre paréntesis se indican los valores extremos: mínimo-máximo

En la Figura 8.25 se representaron comparativamente las principales propiedades y parámetros involucrados en el comportamiento de los materiales estudiados frente al choque térmico, a fin de facilitar su análisis.

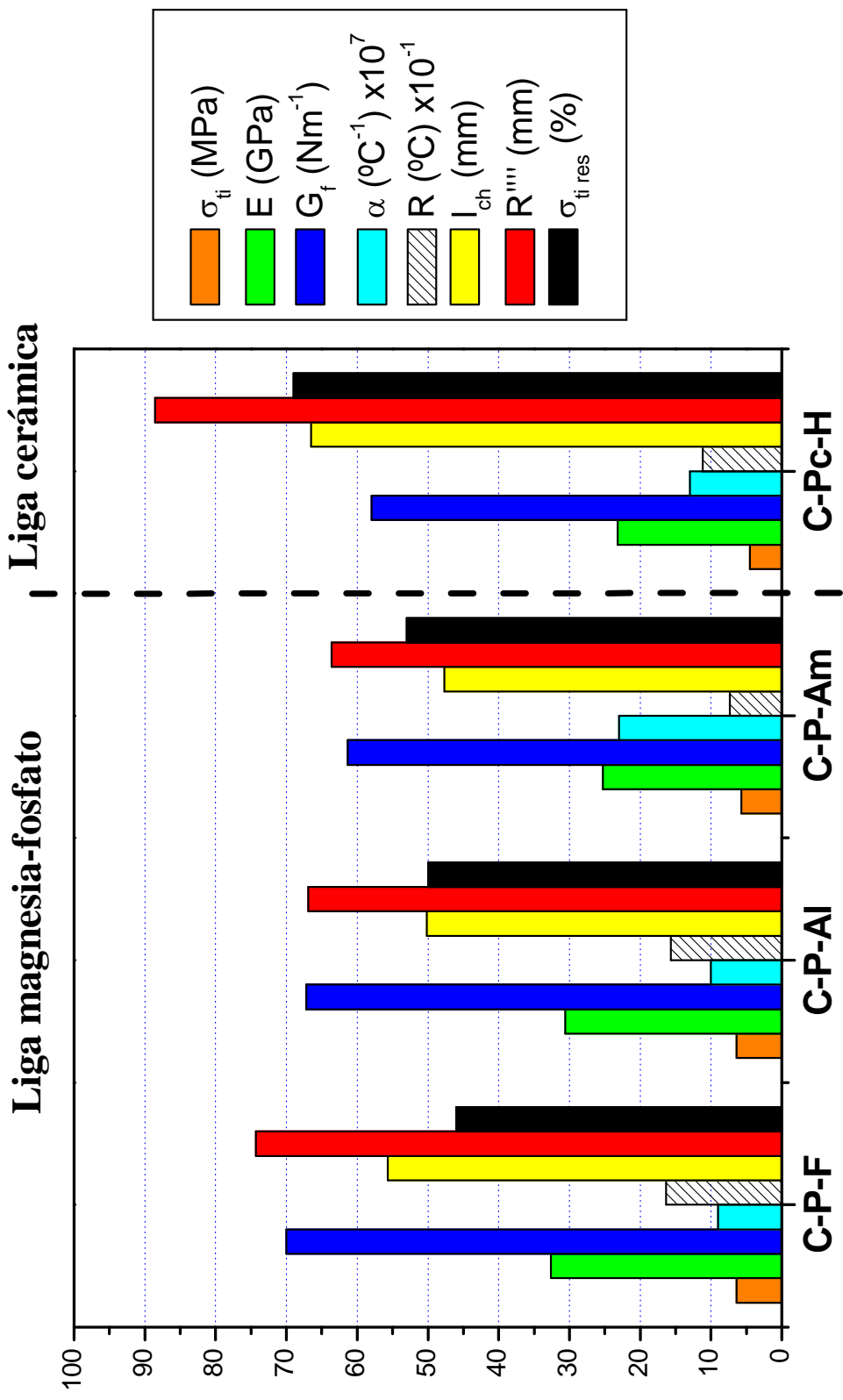


Figura 8.25: Comparación de propiedades y parámetros relacionados en la evaluación del choque térmico.

A pesar de la severidad del test realizado, ninguna de las probetas ensayadas colapsó en el enfriamiento brusco (quenching) y todas mantuvieron su integridad física lo que indica un buen comportamiento de los cuatro materiales. Recuérdese que la resistencia al choque térmico es uno de los principales requerimientos que se le solicita a un material cordierítico. Téngase en cuenta también que un enfriamiento brusco es más peligroso que un calentamiento brusco ya que al enfriarse primero la superficie externa, ésta intenta contraerse, lo cual es impedido por las capas interiores aún calientes, generándose tensiones de tracción superficiales. Como ya se ha mencionado, las tensiones de origen térmico degradan la microestructura, iniciando y sobre todo propagando las microgrietas ya existentes. En los materiales estudiados dichas microgrietas no alcanzaron su longitud crítica ni se interconectaron. El daño producido por el choque térmico se analizó, entonces, por la disminución de la resistencia mecánica.

Como puede observarse en la Tabla 8.9, el colable C-Pc-H después de ser sometido al choque térmico retuvo casi el 70% de su resistencia mecánica. En cambio los hormigones de liga magnesia-fosfato retuvieron entre 28% y 46% de su resistencia original (medida con el ensayo de flexión, MOR_{res}) o entre 46% y 53% (medida con el ensayo de tracción indirecta por compresión diametral, $\sigma_{ti\ res}$).

Si la resistencia al choque térmico estuviera controlada por el proceso de iniciación de las fisuras, el parámetro $R = \sigma_t(1-\nu)/E\alpha$ sería el adecuado para predecirla y debería correlacionar con la resistencia mecánica residual experimentalmente medida (MOR_{res} y $\sigma_{ti\ res}$). La figura 8.26 muestra que no hay correlación entre R y $\sigma_{ti\ res}$.

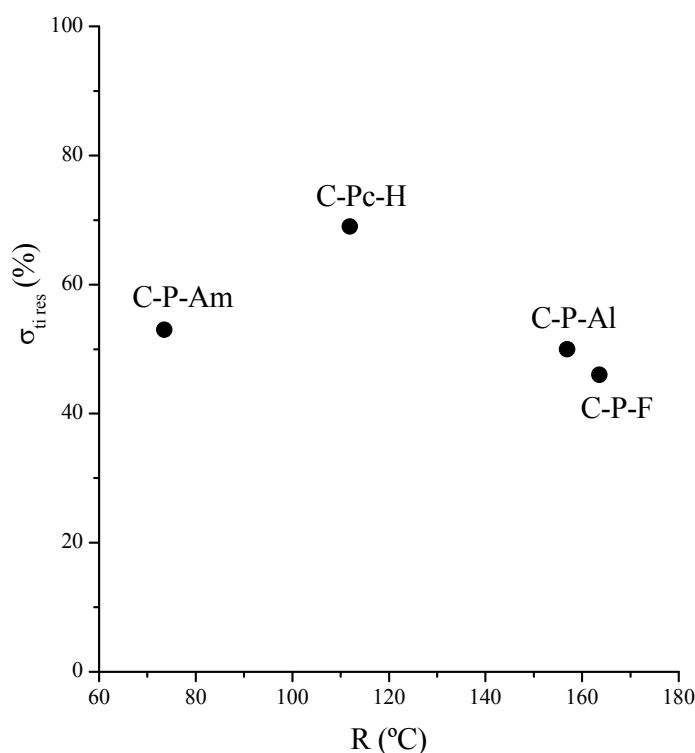


Figura 8.26: Correlación entre el parámetro de resistencia a la iniciación de la fractura por choque térmico, R , y la resistencia relativa residual (experimental).

Para los materiales estudiados, los valores calculados del parámetro R indicaron una mayor resistencia al choque térmico de los hormigones C-P-F y C-P-Al debido al menor valor del coeficiente de expansión térmica, α , y al mayor valor de resistencia a la tracción indirecta, σ_{ti} . Sin embargo los ensayos experimentales, expresados a través de la resistencia mecánica residual, indicaron el peor comportamiento frente al choque térmico para estos hormigones. Es decir, el parámetro R no predijo adecuadamente la resistencia al choque térmico de los materiales estudiados. Esto no sorprendió ya que se consideraba que el concepto de iniciación de la fisura seguido de fractura instantánea no era aplicable a materiales que ya contienen una gran cantidad de microfisuras, poros y otros defectos (formados principalmente durante el proceso de calcinación y enfriamiento). La presencia de estos defectos permite la relajación de las tensiones térmicas, resultando poco probable que la energía de deformación generada sea suficiente como para causar la fractura catastrófica. Para los materiales estudiados sería erróneo seleccionar el material de mayor módulo de rotura como el de mayor resistencia al choque térmico (como muchas veces se hace en la práctica).

Resulta más razonable analizar el sistema desde el punto de vista del daño considerando una lenta y estable propagación de las fisuras. Las Figuras 8.27 y 8.28 muestran la correlación entre los parámetros de resistencia al daño por choque térmico R''' y R'''' , respectivamente, y la resistencia relativa residual a la tracción indirecta, $\sigma_{ti\ res}$.

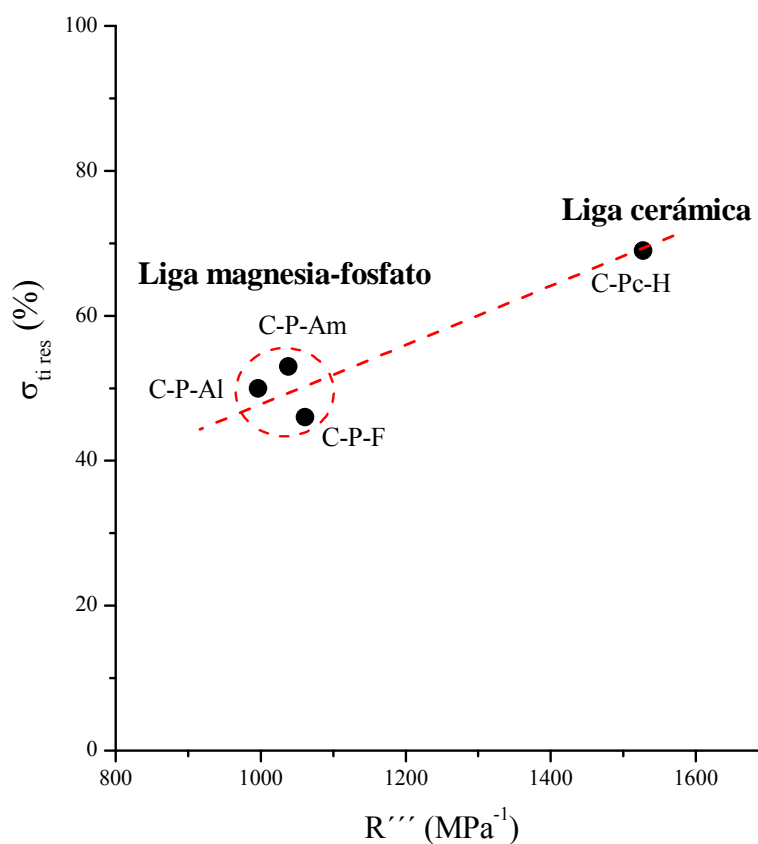


Figura 8.27: Correlación entre el parámetro de resistencia al daño por choque térmico, R''' , y la resistencia relativa residual (experimental).

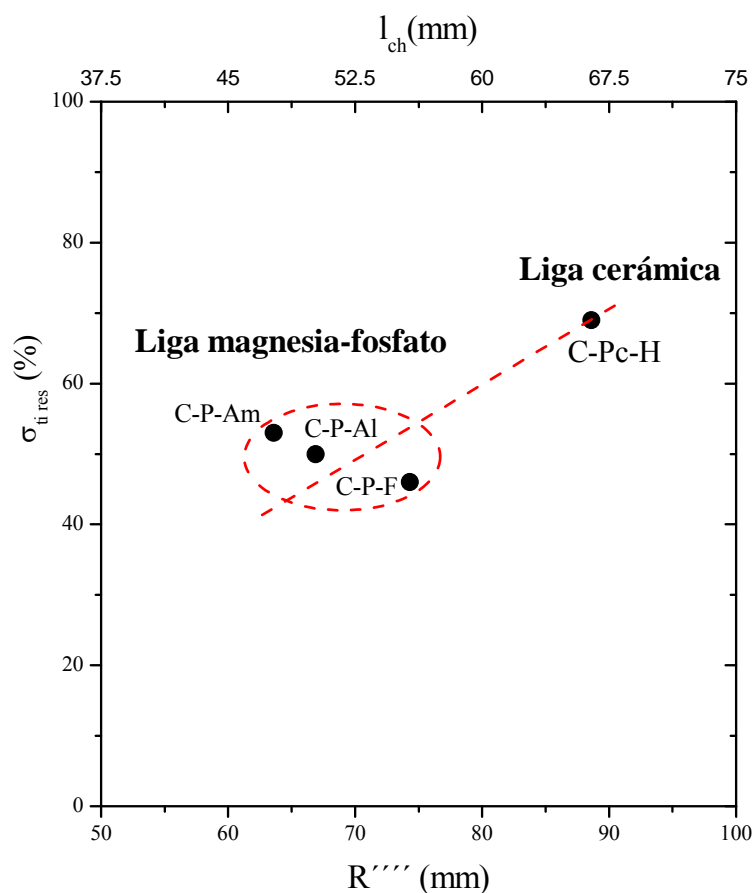


Figura 8.28: Correlación entre el parámetro de resistencia al daño por choque térmico, R'''' , y la resistencia relativa residual (experimental).

Los parámetros $R''' = E/\sigma_t^2(1-\nu)$ y $R'''' = EG_t/\sigma_t^2(1-\nu)$ correlacionan bien con los resultados experimentales si se considera que hay dos tipos de materiales: los de liga magnesia-fosfato (C-P-F, C-P-Al y C-P-Am) y el de liga cerámica (C-Pc-H). Estos parámetros predicen un comportamiento similar para los hormigones de liga magnesia-fosfato y una mayor resistencia al daño por choque térmico para el colable C-Pc-H. Entonces, el proceso que gobierna la resistencia al choque térmico de los materiales estudiados es la propagación de las fisuras, lo cual es lógico ya que las fisuras, poros y otros defectos estaban inicialmente presentes. La correlación de R''' y R'''' con $\sigma_{ti\ res}$ no fue buena para las distintas clases de hormigones de liga magnesia-fosfato entre sí. Si bien C-P-F, C-P-Al y C-P-Am fueron preparados con distintas soluciones fosfáticas, el comportamiento de estos materiales calcinados fue muy semejantes y muchas veces el valor promedio obtenido en una determinación experimental para uno de ellos caía dentro del rango de dispersión del otro, impidiendo así su diferenciación.

Dada la similitud entre el parámetro R'''' y l_{ch} y teniendo en cuenta los resultados obtenidos, podría considerarse a la longitud característica como un parámetro adecuado para estimar el comportamiento frente al choque térmico de distintos materiales en los cuales el daño es controlado por la propagación de las fisuras.

El mejor comportamiento del colable C-Pc-H a los cambios bruscos de temperatura, evidenciado experimentalmente a través de una mayor resistencia mecánica residual $\sigma_{fi\ res}$, fue predecido tanto por el parámetro de daño R''' como R'''' o por la longitud característica l_{ch} . La mayor porosidad del colable C-Pc-H probablemente fue el factor que más influyó en la disminución de la resistencia mecánica pero a su vez mejoró la resistencia al choque térmico. El colable C-Pc-H fue el material que tuvo la menor energía de fractura, G_f , y el menor módulo de elasticidad, E , sin embargo presentó el mayor valor de R'''' debido a la notable influencia del menor valor de resistencia a la tracción. Este mismo hecho fue también observado por otros investigadores. H.Harmuth y E.Tschegg (1994) calcularon la longitud característica para ladrillos de magnesia calcinada y de magnesia-cromita ($\approx 8\%$ de Cr_2O_3) y consideraron la analogía con R'''' . Este último material es considerablemente menos frágil y mucho más resistente al choque térmico. La energía de fractura fue medida por medio de un ensayo de fractura estable (wedge splitting test) y la resistencia a la tracción fue determinada por el valor máximo obtenido en dicho ensayo (en vez de ser medida en un ensayo aparte). Estos autores observaron que el producto $G_f \cdot E$ para los ladrillos de magnesia calcinada era mayor pero la longitud característica era considerablemente menor por lo que destacaron la importancia decisiva de la resistencia a la tracción en el comportamiento de los materiales refractarios frente al choque térmico.

La razón por la cual la resistencia al choque térmico de los hormigones de liga magnesia-fosfato resultó inferior a la del colable C-Pc-H, es atribuida a la mayor proporción de fase vítrea producida al alcanzar los puntos de fusión de algunos fosfatos o eutécticos del sistema $MgO-SiO_2-Al_2O_3-P_2O_5$ durante la calcinación. Si se tiene en cuenta la elevada temperatura de calcinación ($1350\text{ }^\circ C$) y que todas las probetas soportaron el ensayo a pesar de su severidad (tres ciclos de $\Delta T \approx 1000^\circ C$ en pocos segundos), puede concluirse que la respuesta al choque térmico de los materiales cordieríticos de liga magnesia-fosfato fue muy buena.

8.6 Hormigones con retardador

En esta sección se analizan las propiedades del hormigón de liga magnesia-ácido fosfórico empleando un retardador para aquellos casos donde se requiera un tiempo más prolongado para la colocación del material o en climas muy calurosos. Estos ensayos se realizaron adicionando el ácido bórico en estado sólido a los demás componentes secos del hormigón. Luego el procedimiento seguido fue el mismo que para los otros hormigones. Basándose en los ensayos del precursor (sección 4.5), se consideró que una cantidad de ácido bórico de 0,4% sobre el total de los sólidos era adecuada para retrasar moderadamente el fraguado sin afectar demasiado la refractariedad del material (el ácido bórico es un formador de vidrio).

La prolongación del tiempo de fraguado del hormigón con una adición de 0,4% de ácido bórico fue entre 10 y 15 min. Este valor fue estimado por observación ya que el ensayo mediante la aguja de Vicat no puede ser realizado en hormigones debido a la presencia de los áridos (sólo para pastas de cemento).

En la Tabla 8.10 se presentan algunas propiedades del hormigón con ácido fosfórico sin retardador (C-P-F) y del mismo hormigón con 0,4% de ácido bórico adicionado (C-P-F-b).

Tabla 8.10: Algunas propiedades del hormigón de liga magnesia-ácido fosfórico sin retardador y con 0,4% de ácido bórico.

	C-P-F	C-P-F-b
Δm Desmolde - 110°C (%) ⁽¹⁾	-12,76	-13,57
Δm 110°C – 1350°C (%)	-2,49	-3,14
Δm Total (%)	-14,93	-16,32
Δl Desmolde - 110°C (%) ⁽²⁾	-0,20	-0,17
Δl 110°C – 1350°C (%)	-0,90	-0,50
Δl Total (%)	-1,10	-0,60
Peso específico aparente (g cm ⁻³)	1,7	1,7
Porosidad aparente (%)	29,4	30,5
Coefficiente de expansión térmica entre 25 y 1000 °C (°C ⁻¹)	0,9 10 ⁻⁶	3,5 10 ⁻⁶
MOR _{110°C} (MPa)	1,2	0,8
MOR _{1350°C} (MPa)	10,4	9,5
MOR _{ch} (MPa)	2,9	2,1
MOR _{res} (%)	28	22

⁽¹⁾ El signo menos representa pérdida de peso

⁽²⁾ El signo menos representa contracción

En la tabla puede observarse que el hormigón con ácido bórico adicionado presentó una contracción menor y una pérdida de peso ligeramente mayor que el hormigón sin retardador. El peso específico fue el mismo para ambos hormigones y la porosidad del C-P-F-b fue ligeramente superior.

La Figura 8.29 muestra las curvas obtenidas del ensayo de dilatometría del hormigón ligado con ácido fosfórico, crudo (secado a 110 °C), con y sin retardador.

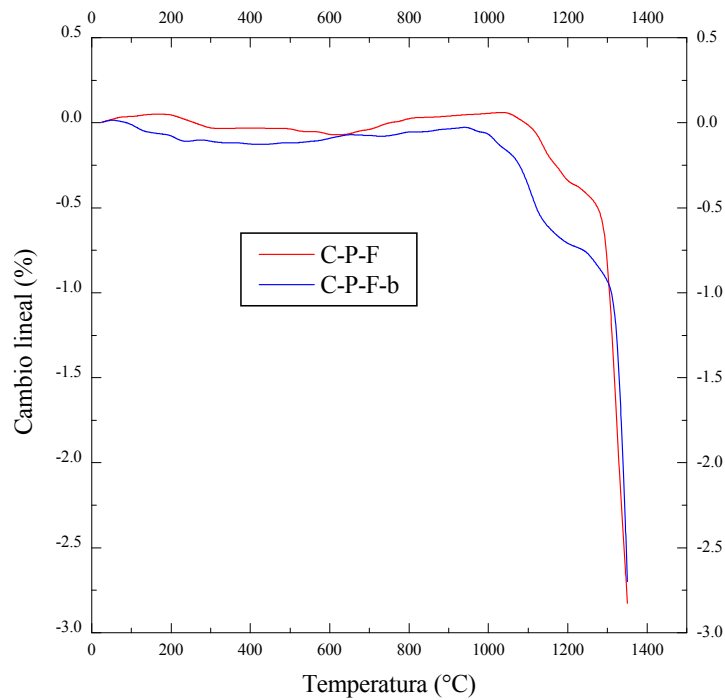


Figura 8.29: Curva dilatométrica del hormigón de liga magnesia-ácido fosfórico crudo sin retardador y con 0,4% de ácido bórico.

La contracción del hormigón sin retardador comenzó a los 1050 °C mientras que la del hormigón con 0,4% de retardador comenzó alrededor de los 950 °C a causa de la presencia del ácido bórico que favorece la formación de fase vítrea a temperatura más baja. Ambas curvas muestran que la contracción se produjo en dos etapas (dos escalones). La contracción final a 1350 °C fue importante (alrededor de 2,8%), tanto para el hormigón con retardador como para el hormigón sin retardador, lo que estaría indicando que dicha temperatura de calcinación era demasiado elevada para estos materiales fosfáticos.

La Figura 8.30 compara las curvas dilatométricas de los hormigones con y sin retardador, previamente calcinados a 1350 °C.

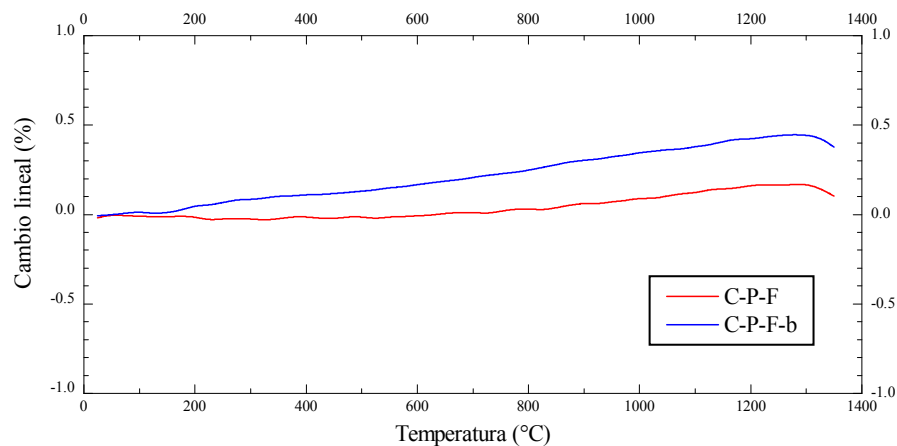


Figura 8.30: Curva dilatométrica del hormigón de liga magnesia-ácido fosfórico calcinado a 1350 °C, sin retardador y con 0,4% de ácido bórico.

Ambos hormigones, con y sin retardador, previamente calcinados a 1350 °C, mostraron una expansión continua hasta alrededor de 1300 °C y a partir de esa temperatura comenzaron a contraerse. El cambio lineal (dilatación) fue mucho mayor para el hormigón C-P-F-b (0,38%) que para el hormigón C-P-F (0,10%). La mayor pendiente del hormigón C-P-F-b reflejó un considerable aumento del coeficiente de expansión térmica ($3,5 \cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$), el cual probablemente se deba a la mayor proporción de fase vítrea producida por el ácido bórico. Este hecho no pudo ser corroborado por DRX ya que no se evidenció un aumento notable en el fondo, posiblemente por la escasa cantidad de retardador empleada (0,4%). La Figura 8.31 muestra que los diagramas de DRX de los hormigones con y sin retardador son prácticamente idénticos.

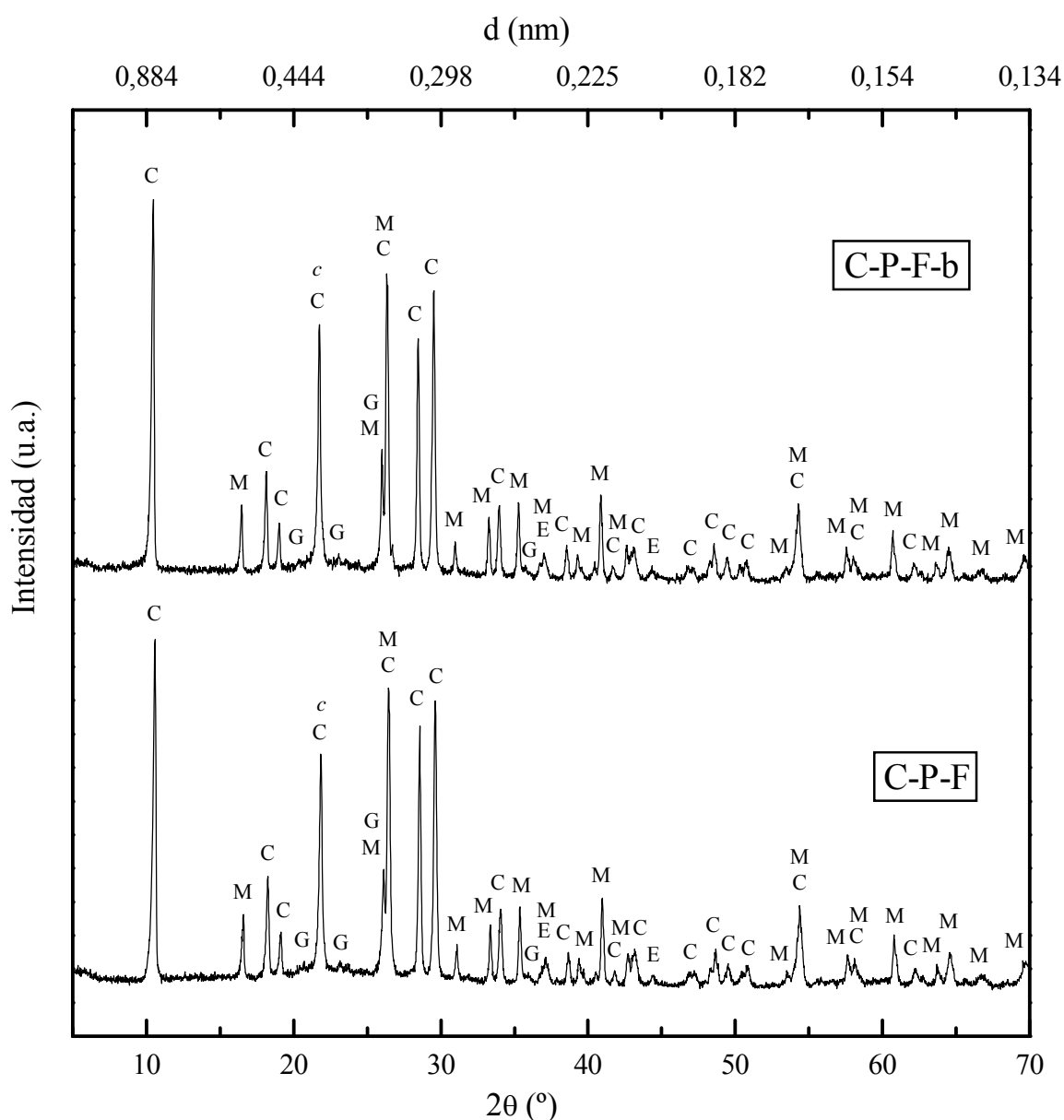


Figura 8.31: Difractograma del hormigón de liga magnesia-ácido fosfórico calcinado a 1350 °C, sin retardador y con 0,4% de ácido bórico. (C=cordierita, M=mullita, E=espinela, c=cristobalita ($c\text{-SiO}_2$ y $c\text{-AlPO}_4$), G=farringtonita)

En cuanto al comportamiento mecánico del hormigón C-P-F-b, los valores del módulo de rotura de las probetas secadas a 110 °C y calcinadas a 1350 °C ($MOR_{110^{\circ}C}$ y $MOR_{1350^{\circ}C}$ respectivamente) fueron inferiores a los de las probetas sin retardador debido al efecto de la porosidad (ver Tabla 8.10). El hormigón sin retardador retuvo, después del choque térmico, el 28% de su resistencia mientras que el hormigón con retardador retuvo el 22% debido a la mayor proporción de fase vítrea generada. Obsérvese también que la resistencia residual después del choque térmico es escasamente influenciada por el notable aumento del coeficiente de expansión térmica del hormigón con retardador. Este hecho confirma nuevamente que el parámetro de resistencia al daño por choque térmico R'''' , el cual es independiente de α , es el adecuado para la evaluación.

Por lo tanto, la adición de pequeñas cantidades (alrededor de 0,4%) de ácido bórico a los hormigones refractarios de liga química magnesia-ácido fosfórico resulta apropiada en los casos donde es indispensable prolongar el tiempo de fraguado (climas muy cálidos, aplicaciones complejas, etc.) a expensas de un ligero deterioro en las propiedades mecánicas y en la resistencia al choque térmico. Proporciones de ácido bórico superiores al 0,4% producen deformaciones dimensionales importantes cuando el material es sometido a alta temperatura (N.E.Hipedinger *et al.*, 2006_b).

8.7 Hormigones con otros áridos

En esta sección se analiza el comportamiento de los hormigones de liga magnesia-ácido fosfórico, preparados con el procedimiento descrito en la sección 3.3.2, pero reemplazando el árido de cordierita-mullita (C) por granos de chamote mullítico (M) o alúmina tabular (T) de igual distribución granulométrica. El cambio del árido C por el árido M o T, ambos más densos y menos porosos (ver Tabla 3.3) persiguió el objetivo de mejorar las propiedades del material. Un 10% menos de agua fue empleado en la preparación de estos hormigones a causa de su baja porosidad. Sin embargo, el comportamiento del hormigón M-P-F y T-P-F a temperaturas alrededor de los 1350 °C no fue el esperado para un material refractario. Las probetas del hormigón M-P-F conservaron su forma prismática pero quedaron pandeadas después de ser calcinadas a 1350 °C durante 2 hs. En la superficie de estas probetas se observó acumulación de finos y una porosidad mayor que en los hormigones C-P-F. Las probetas del hormigón T-P-F se deformaron completamente al ser calcinadas a 1350 °C. Dichas probetas se hincharon y aplastaron perdiendo totalmente su forma prismática y presentaron un aspecto muy poroso (con poros de hasta 8 mm de diámetro). La Figura 8.32 muestra el aspecto de las probetas de hormigón de liga magnesia-ácido fosfórico preparado con distintos tipos de áridos después de la calcinación a 1350 °C.

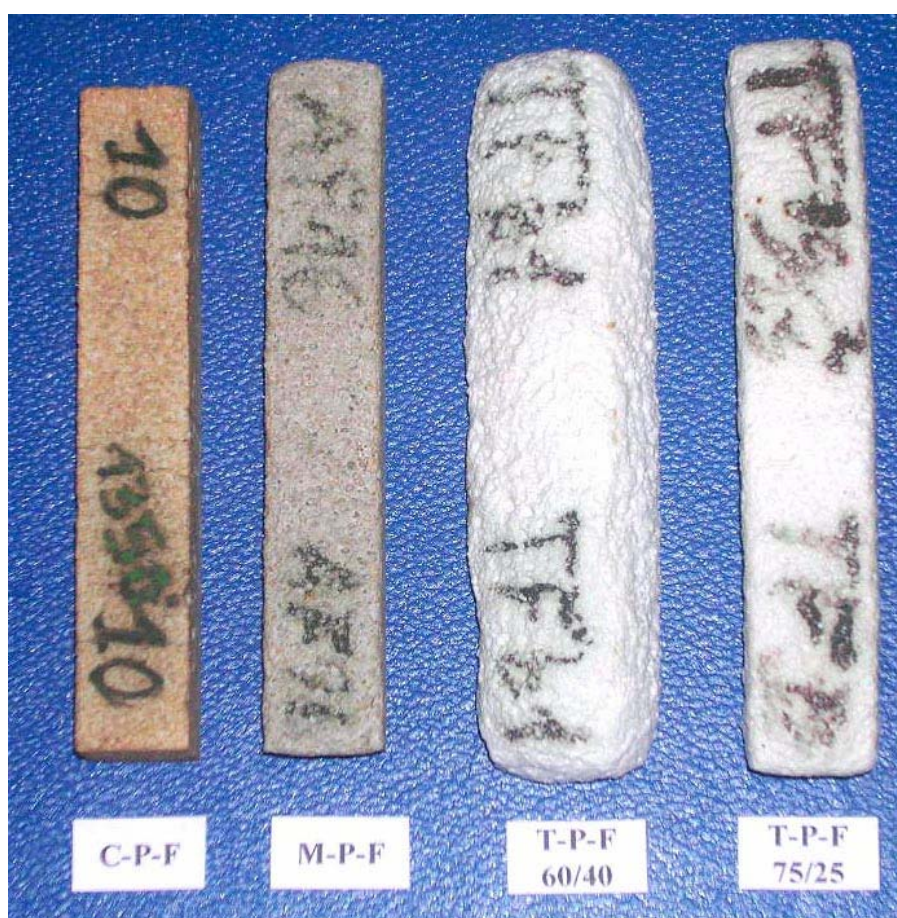


Figura 8.32: Probetas calcinadas a 1350 °C correspondientes a hormigones de liga magnesia-ácido fosfórico con áridos de: cordierita-mullita (C-P-F), chamote mullítico (M-P-F) y alúmina tabular (T-P-F) con relación árido/precursor 60/40 y 75/25.

Con la intención de explicar este comportamiento se efectuó el análisis por DRX de las fases cristalinas de los hormigones M-P-F y T-P-F a distintas temperaturas.

En la Figura 8.33 se presentan los diagramas de rayos X obtenidos con el hormigón M-P-F a temperatura ambiente, secado a 110 °C (durante 24 hs) y calcinado a 1100 °C y 1350 °C (durante 2 hs).

El hormigón M-P-F a temperatura ambiente presenta como fases principales mullita y alúmina (provenientes del árido M, ver Figura 3.8), newberyita y $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ (producto de la reacción entre la magnesia y el ácido fosfórico en época invernal), magnesia sin reaccionar, alúmina y β -alúmina como impureza (provenientes del precursor). También se observa una fase amorfa constituida por microsílíce y fosfatos hidratados no cristalinos. Tal como ocurría con los hormigones estudiados anteriormente, el secado a 110 °C provocaba la descomposición de los fosfatos y su permanencia en el estado amorfo. A 1100 °C la microsílíce se transformó en cristobalita (c -SiO₂) y los fosfatos habían cristalizado como fosfatos de magnesio (farringtonita) y de aluminio (berlinita y c -AlPO₄). A 1350 °C la cordierita se había formado y junto con la mullita constituían las fases principales. Magnesia, alúmina, farringtonita y cristobalita se encontraban como fases secundarias.

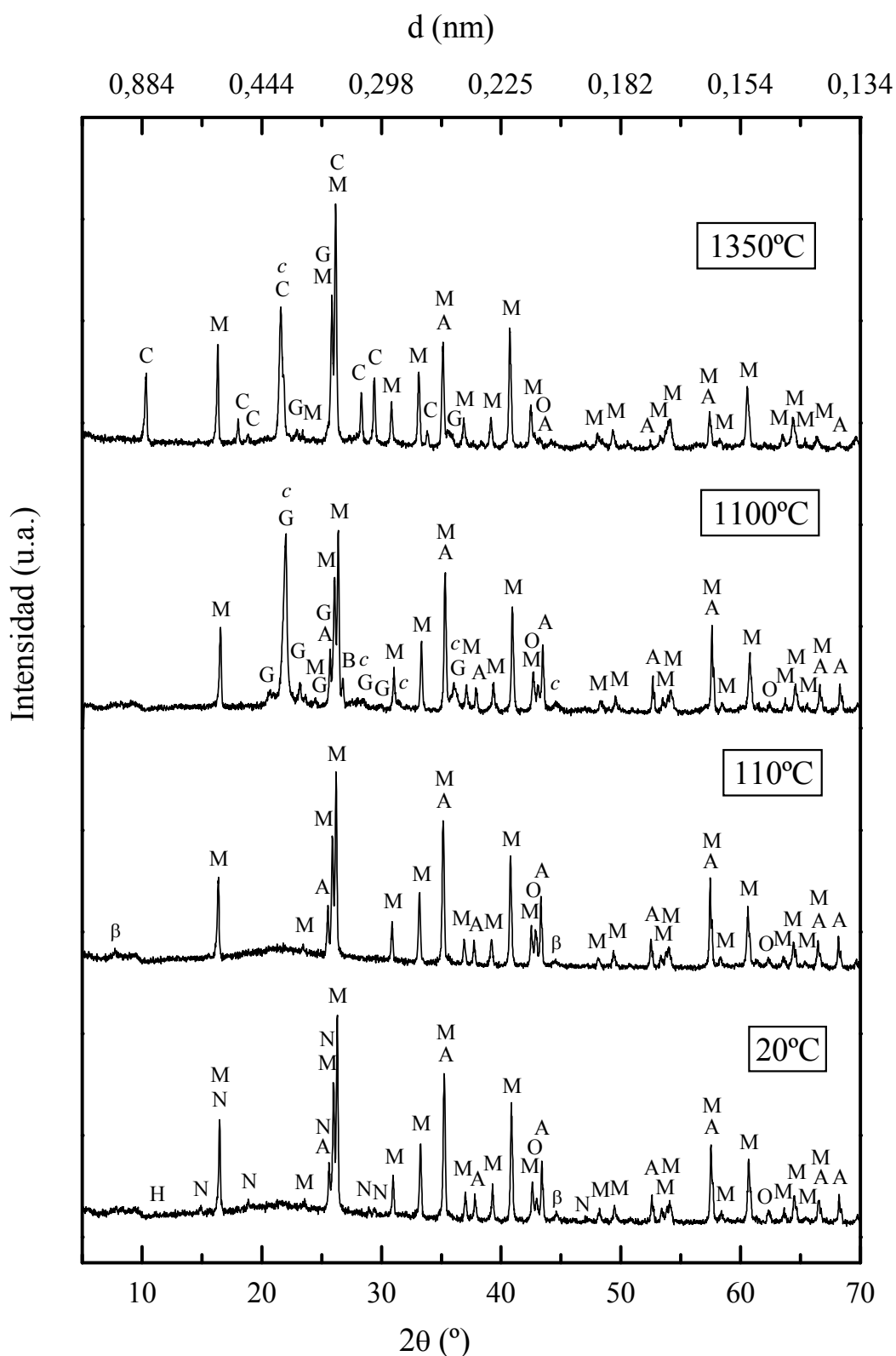


Figura 8.33: Evolución de las fases cristalinas con la temperatura del hormigón M-P-F. (M=mullita, A=alúmina, β = β -alúmina, O=magnesia, N=newberyita, G=farringtonita, H= $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, B=berlinita, c=cristobalita ($c\text{-SiO}_2$ y $c\text{-AlPO}_4$), C=cordierita)

Para el hormigón preparado con áridos de alúmina tabular, T-P-F, también se analizó la evolución de las fases cristalinas con la temperatura, la cual se presenta en la Figura 8.34.

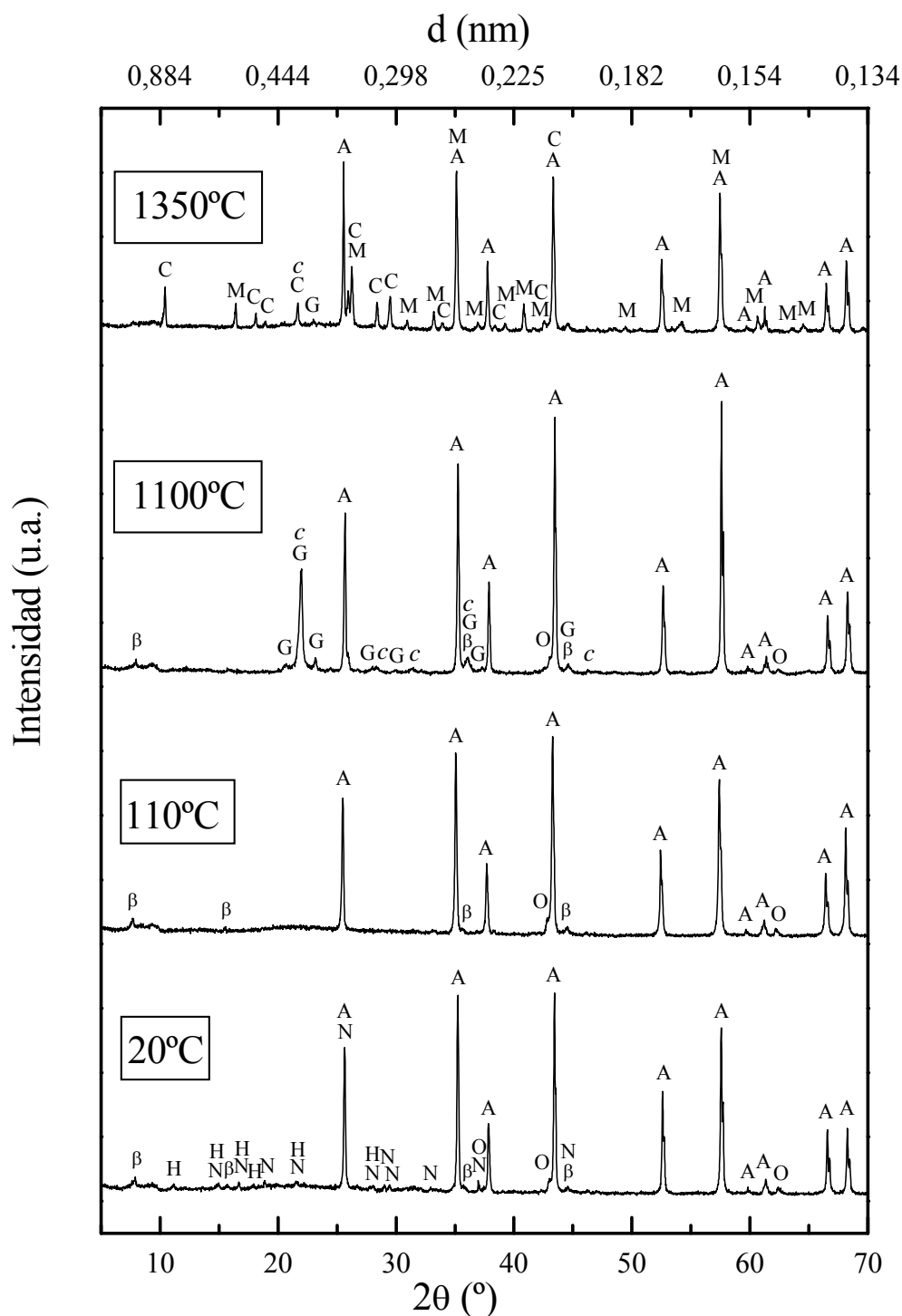


Figura 8.34: Espectros de difracción de rayos X del hormigón T-P-F a temperatura ambiente, secado a 110 °C y calcinado a 1100 °C y 1350 °C. (A=alúmina, O=magnesia, N=newberyita, H= $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, β = β -alúmina, c=cristobalita ($c\text{-SiO}_2$ y $c\text{-AlPO}_4$), G=farringtonita, M=mullita, C=cordierita)

El DRX del hormigón T-P-F preparado a temperatura ambiente en época invernal presentó alúmina y β -alúmina (provenientes principalmente del árido T, ver Figura 3.8), newberyita y $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ (únicos fosfatos cristalinos de la reacción entre la magnesia y el ácido fosfórico) y una pequeña cantidad de magnesia que quedó sin reaccionar. A 110 °C, la newberyita y el $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ pasaron a ser amorfos por pérdida de agua de cristalización. A 1100 °C se observó la cristalización de la sílice amorfa en cristobalita ($c\text{-SiO}_2$) y de los fosfatos amorfos en $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ y $c\text{-AlPO}_4$. A 1350 °C la alúmina proveniente del árido seguía siendo la fase principal. El calentamiento del hormigón a dicha temperatura produjo la transformación del precursor en cordierita y mullita. Farringtonita y cristobalita se encontraban en muy baja proporción.

Comparando los espectros de DRX de los hormigones M-P-F y T-P-F con los del hormigón C-P-F (Figura 8.4) surge que la evolución de las fases con la temperatura fue muy similar y que a 1350 °C las fases presentes eran cordierita y mullita, más las fases del árido utilizado (cordierita en los C-P-F, mullita en los M-P-F y alúmina en los T-P-F).

Cuando se aumentó la relación árido/precursor a 75/25 (en vez de 60/40) el comportamiento a alta temperatura de los hormigones M-P-F y T-P-F mejoró pero la deformación de las probetas era aún elevada. La menor proporción de precursor en relación al árido produjo menor cantidad de líquido y en consecuencia menor deformación.

Una explicación al mal comportamiento refractario de los hormigones M-P-F y T-P-F sería que, debido a la escasa porosidad ($\leq 5\%$), elevada densidad ($\geq 2,8 \text{ g cm}^{-3}$) y alta refractariedad ($\geq 1800 \text{ °C}$) de los áridos de chamote mullítico y de alúmina tabular, el precursor fosfático (matriz) no interacciona con estos áridos y al alcanzar temperaturas cercanas a 1350 °C la excesiva cantidad de líquido provoca la deformación de las probetas. Este hecho fue más notorio para los hormigones preparados con áridos de alúmina tabular. En los hormigones preparados con áridos de cordierita-mullita es probable que a temperaturas cercanas a 1350 °C los granos más pequeños del árido se disuelvan en la matriz elevando su punto de fusión y disminuyendo de este modo la cantidad de líquido. Este proceso es favorecido por la elevada porosidad del árido de cordierita-mullita (26%) que permite una mayor interacción del ácido fosfórico con la superficie del árido y por el carácter más básico de este árido con respecto al de chamote mullítico y alúmina tabular (N.E.Hipedinger *et al.*, 2001).

Otra posibilidad es que haya ocurrido un aumento de volumen por hinchamiento. Este proceso (denominado bloating) ocurre en los cerámicos y refractarios cuando a determinada temperatura (en general baja) se genera una cantidad considerable de fase líquida que deja atrapado el aire de los poros. Cuando la temperatura aumenta, el aire aumenta su volumen expandiendo el líquido (fundido) generando burbujas o poros de gran tamaño.

8.8 Estabilidad temporal de las mezclas precursoras

Uno de los objetivos de este trabajo fue desarrollar un material monolítico que pueda ser fácilmente aplicado por el usuario, tanto para la conformación de piezas individuales como para la reparación en servicio de hornos u otras estructuras. Generalmente los refractarios monolíticos se comercializan en forma de polvos, plásticos (lodos) o pastas fluidas. Por las características intrínsecas de estos materiales de liga magnesia-fosfato, los cementos, morteros y hormigones sólo pueden ser almacenados como polvos secos o a lo sumo como polvos impregnados en fosfatos, sin agua. Ésta deberá agregarse inmediatamente antes de la utilización del material.

Los precursores y hormigones fosfáticos de esta tesis fueron preparados mezclando los sólidos con soluciones acuosas de ácido fosfórico o fosfato diácido de aluminio o amonio, en el momento de ser utilizados. En esta sección se analiza la estabilidad de las mezclas precursoras de los hormigones fosfáticos durante el almacenamiento, apuntando a una posible comercialización de los mismos. Algunos ensayos exploratorios fueron realizados en este sentido.

El caso de la liga magnesia-fosfato diácido de amonio es el más sencillo debido a que este fosfato es sólido, pudiendo entonces mezclarse con los demás componentes del precursor (magnesia, alúmina, microsílíce y retardador en caso de ser necesario) o del hormigón (agregando áridos al precursor). De esta manera el producto se almacenaría como un sistema de una sola bolsa. El usuario solamente debería agregar una cantidad medida de agua, mezclar y rápidamente aplicarlo (moldeo de la pieza o reparación in situ). En la Tabla 8.11 se muestran los valores del módulo de rotura de los hormigones preparados mezclando el fosfato diácido de amonio sólido con los demás ingredientes sólidos y agregando el agua enseguida (C-P-Am_{sol}) y después de mantener durante 12 meses los ingredientes sólidos en una bolsa herméticamente cerrada (C-P-Am_{sol}-12m). Una vez preparada la pasta, se conformaron las probetas y se sometieron al mismo tratamiento térmico que los demás hormigones. A fines comparativos se incluyó también en la tabla los valores del módulo de rotura a 20 °C, 110 °C y 1350 °C (extraídos de la Tabla 8.5) de los hormigones C-P-Am, preparados por la técnica de laboratorio descrita en la sección 3.3.2, es decir, con el fosfato diácido de amonio en solución acuosa.

Tabla 8.11: Módulos de rotura de los hormigones preparados con fosfato diácido de amonio en solución acuosa, en estado sólido y después de 12 meses de empaquetado.

	C-P-Am	C-P-Am _{sol}	C-P-Am _{sol} -12m
MOR _{20°C}	1,3 (1,2-1,3)*	1,8 (1,7-1,8)	1,9 (1,8-2,0%)
MOR _{110°C}	1,3 (1,2-1,3)	1,5 (1,3-1,6)	1,7 (1,5-1,8)
MOR _{1350°C}	11,5 (9,6-13,6)	11,2 (9,5-11,4)	---

* Entre paréntesis se indican los valores extremos: mínimo-máximo

El módulo de rotura a 20 °C del hormigón C-P-Am_{sol} (1,8 MPa) resultó ligeramente mayor al del C-P-Am (1,3 MPa) debido a que el ensayo para determinar el módulo del hormigón C-P-Am fue realizado a los 2 días del conformado de la probeta y el del hormigón C-P-Am_{sol} a los 25 días, ocurriendo una ganancia de resistencia mecánica por el transcurso del tiempo. Los módulos de rotura a 110 °C y 1350 °C del hormigón C-P-Am_{sol} y del hormigón C-P-Am son muy similares. El análisis por difracción de rayos X de estos hormigones, tanto en crudo como calcinado, mostró también fases cristalinas idénticas. Entonces, podría concluirse que en la preparación de los hormigones C-P-Am es indistinto utilizar el fosfato diácido de amonio sólido, agregando luego el agua, que emplear la solución acuosa de fosfato diácido de amonio. Basándose en este hecho, se mezcló el fosfato diácido de amonio sólido con los demás ingredientes (menos el agua) y se colocó en una bolsa herméticamente cerrada. Al cabo de 12 meses se agregó el agua, se conformaron las probetas y se evaluó el módulo de rotura en crudo y sus fases cristalinas. El mezclado, moldeo, vibrado y fraguado de las probetas utilizando el material almacenado durante 12 meses no presentó ningún inconveniente. Los módulos de rotura a 20 °C y 110 °C del hormigón C-P-Am_{sol}-12m, fueron muy similar a los del mismo hormigón C-P-Am_{sol} sin almacenamiento en bolsa. Tampoco se observaron diferencias por DRX en sus fases constitutivas. Si bien sería necesario un estudio más profundo, estos datos indicarían que no hay variaciones sustanciales en las propiedades del hormigón C-P-Am después del almacenamiento de los componentes sólidos lo que posibilitaría su envasado en bolsas con una vida útil de al menos un año. Este procedimiento es el más simple y práctico pero no el más económico debido al costo del fosfato diácido de amonio. Este ligante presenta también el serio inconveniente del desprendimiento de amoníaco durante el tratamiento térmico, el cual sólo podría ser desestimado cuando la cantidad de material a preparar es muy pequeña. La utilización de fosfato diácido de amonio en la preparación de grandes volúmenes implicaría riesgos para la salud y un impacto ambiental considerable. Por lo tanto, para uso refractario, el fosfato diácido de amonio no debería ser utilizado como agente de liga. Este estudio ha demostrado que su reemplazo por ácido fosfórico o fosfato diácido de aluminio es totalmente viable.

Si bien el ácido fosfórico es un líquido, su utilización como ligante tiene las ventajas de no producir gases contaminantes y un costo sensiblemente inferior al de los fosfatos diácido de amonio o de aluminio. Una alternativa para este caso sería utilizar un sistema de dos componentes: una bolsa conteniendo los sólidos y un bidón conteniendo el ácido fosfórico. El agua puede o no estar contenida en el bidón; si se incluye se asegura que la cantidad de líquido a utilizar en la preparación es la correcta pero el volumen del bidón es mayor. El inconveniente de este procedimiento es el riesgo en el transporte y manipulación de un líquido ácido.

Otra alternativa sería utilizar un sistema compuesto por dos bolsas: una conteniendo la magnesia y los agregados finos y la otra conteniendo los áridos impregnados en ácido fosfórico. La preparación del material consistiría en mezclar las dos bolsas y agregar una cantidad medida de agua.

Estas dos formas de almacenamiento aseguran una vida útil prolongada ya que la magnesia y el ácido fosfórico permanecen separados hasta el momento de su aplicación.

En este estudio se evaluó la posibilidad de almacenar en una sola bolsa todos los sólidos junto con el ácido fosfórico 85% y mantenerla herméticamente cerrada hasta el momento de su aplicación (patente N.E.Hipedinger *et al.*, 2006). Después de seis meses

de permanecer empaquetado se agregó agua y se conformaron las probetas sin ningún tipo de dificultad. En la Tabla 8.12 se muestran los módulos de rotura a 20 °C y 110 °C del hormigón preparado y almacenado durante 6 meses, C-P-F-6m, y del hormigón C-P-F como referencia, preparado con la solución acuosa de ácido fosfórico por la técnica de laboratorio de la sección 3.3.2.

Tabla 8.12: Módulos de rotura de los hormigones preparados con ácido fosfórico en solución acuosa y concentrado (85%) después de 6 meses de empaquetado.

	C-P-F	C-P-F-6m
MOR _{20°C}	2,5 (2,1-2,8)*	1,9 (1,7-2,2)
MOR _{110°C}	1,2 (1,2-1,3)	1,2 (1,1-1,3)

* Entre paréntesis se indican los valores extremos: mínimo-máximo

Los módulos de rotura a temperatura ambiente de los hormigones C-P-F y C-P-F-6m crudos son similares (2,5 MPa y 1,9 MPa, respectivamente) si se tienen en cuenta las variaciones experimentales y climáticas (particularmente la temperatura ambiente) que afectan los resultados. Para los hormigones tratados a 110 °C los valores fueron idénticos (1,2 MPa) y tampoco se observó variación en las fases por DRX.

A juzgar por los pocos ensayos realizados, el similar comportamiento entre los hormigones C-P-F y C-P-F-6m sugeriría que el almacenamiento de los componentes sólidos junto con el ácido fosfórico líquido sería factible ya que no afecta las propiedades del hormigón. Seguramente, como la cantidad empleada de ácido fosfórico es pequeña, la cantidad de agua contenida en él (15%) no es suficiente para desarrollar las reacciones de hidratación y por lo tanto el material no fragua dentro de la bolsa. Esta forma de almacenamiento sería la más económica y práctica ya que emplea la fuente de iones fosfato de menor costo y sólo requiere, para su preparación, el mezclado del contenido de una única bolsa con agua.

Con respecto a la liga magnesia-fosfato diácido de aluminio se probó la forma de almacenamiento en una sola bolsa, mezclando los componentes sólidos del hormigón con el fosfato diácido de aluminio 50% (la solución acuosa al 50%, conocida como 100L, es la presentación comercial más común del fosfato diácido de aluminio). Al agregar agua, después de 6 meses de almacenamiento, no se pudo mezclar bien ni siquiera adicionando más agua que la recomendada. El agua contenida en el fosfato diácido de aluminio había producido el fraguado parcial del material dentro de la bolsa. Entonces, el sistema de una sola bolsa no puede ser utilizado para los hormigones de liga magnesia y fosfato diácido de aluminio 100L. Si bien también existe el fosfato diácido de aluminio sólido (conocido como 100P), obtenido por secado spray de una solución concentrada, éste es muy higroscópico y rápidamente se vuelve líquido con la humedad del aire. Entonces, para este sistema, la forma de almacenamiento debería ser un sistema de dos componentes (bolsa-bidón o dos bolsas) como los mencionados anteriormente. Un estudio más exhaustivo debería llevarse a cabo para evaluar con mayor precisión la alternativa más conveniente.

8.9 Conclusiones de los hormigones

Para los hormigones cordieríticos de liga magnesia-fosfato, preparados con los materiales y las proporciones indicadas en este estudio, se concluye:

- Las diferencias estructurales entre los tres hormigones cordieríticos de liga fosfática sólo son significativas a temperatura ambiente debido a las distintas soluciones empleadas (ácido fosfórico, fosfato de monoaluminio o fosfato de monoamonio). La evolución de las fases con el calentamiento hasta 1350 °C es muy similar para los tres hormigones, generando principalmente cordierita y mullita. Estos materiales tienen fases finales semejantes al colable de referencia (representativo de las cordieritas comerciales) pero presentan la ventaja del fraguado rápido a temperatura ambiente.
- Los hormigones de liga magnesia-fosfato sufren contracciones del orden del 1%, debido a la formación de fase vítrea alrededor de los 1200 °C, mientras los materiales de cordierita comerciales expanden ligeramente.
- El coeficiente de expansión térmica de los hormigones cordieríticos no es afectado considerablemente por la presencia de los fosfatos ($\alpha \approx 1-2 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$).
- Los hormigones fosfáticos calcinados a 1350 °C presentan porosidades de $\approx 30\%$ y densidades de $\approx 1,7 \text{ g cm}^{-3}$ (los materiales de cordierita comerciales tienen entre 28-32% de porosidad y 1,8-2,1 g cm^{-3} de densidad). En cuanto a la estructura de poros, los hormigones de liga magnesia-fosfato tienen poros de gran tamaño ($>20 \text{ }\mu\text{m}$) mientras que el colable de referencia tiene muchos poros entre 1 y 10 μm y también gran proporción de microporos. La menor porosidad determinada en los hormigones fosfáticos es atribuida a la fase vítrea que cierra parcialmente los poros.
- La resistencia mecánica (módulo de rotura) de los hormigones fosfáticos a temperatura ambiente es considerablemente mayor a la del colable de referencia debido a la liga química desarrollada entre la magnesia y los fosfatos. Estos hormigones fosfáticos no disminuyen su resistencia en la zona de temperaturas intermedias y, a 1350 °C, superan en $\approx 25\%$ a la del colable de referencia debido principalmente a la menor porosidad.
- Los hormigones con liga magnesia-fosfato (calcinados) tienen diferencias poco significativas entre sí en cuanto a energía de fractura, módulo de elasticidad, resistencia mecánica y longitud característica. Si se los compara con el colable de referencia, los hormigones fosfáticos son ligeramente más resistentes pero más frágiles. La presencia de fase vítrea en los hormigones fosfáticos probablemente sea la causante de este comportamiento.
- Los hormigones fosfáticos y el colable de referencia tienen el mismo mecanismo de fractura (curvas de ablandamiento semejantes) debido a la similitud de los materiales.

- El comportamiento mecánico de los hormigones de liga magnesia-fosfato en caliente también es muy satisfactorio. El módulo de rotura a 1200 °C de los hormigones fosfáticos es superior al del colable de referencia y también al módulo de rotura en frío, probablemente debido a la relajación de las tensiones internas.
- La resistencia al choque térmico de todos los materiales estudiados fue muy buena, tal como se requiere de un material de cordierita. La mayor porosidad y la escasa proporción de fase vítrea del colable de referencia posiblemente sean la causa de la mayor resistencia de este material a los cambios abruptos de temperatura, con respecto a los hormigones fosfáticos. Este comportamiento es precedido por los parámetros de resistencia al daño por choque térmico (R''' y R'''') y la longitud característica, calculados a partir de sus propiedades mecánicas y verificado por la pérdida de resistencia después de tres ciclos de calentamiento-enfriamiento brusco.
- La adición de una pequeña cantidad de ácido bórico ($\approx 0,4\%$) al hormigón ligado con ácido fosfórico produce una extensión del tiempo de fraguado del orden de los 10-15 minutos, a expensas de un aumento en el coeficiente de expansión térmica y un ligero deterioro de las propiedades mecánicas y de la resistencia al choque térmico.
- El comportamiento de los hormigones de liga magnesia-fosfato a altas temperaturas (hasta ≈ 1300 °C) resulta satisfactorio cuando los áridos empleados son de cordierita-mullita. Si se utilizan áridos de elevada refractariedad, densos y poco porosos, como los de chamote mullítico y alúmina tabular, el comportamiento refractario no es el adecuado. Un fenómeno de hinchamiento por aire atrapado en los poros o una interacción entre la matriz y los áridos de cordierita-mullita (más porosos y más básicos) pueden explicar este comportamiento.

CONSIDERACIONES FINALES

CONSIDERACIONES FINALES

Este estudio reveló que materiales monolíticos precursores de cordierita con fraguado a temperatura ambiente y endurecimiento rápido pueden ser obtenidos a partir de una mezcla de magnesia, alúmina calcinada y microsílíce, ligados con una solución de ácido fosfórico o una sal derivada. La reacción química entre la magnesia y los fosfatos en solución produce el fraguado del precursor y la intensidad de la reacción es controlada por el tipo de magnesia, la relación magnesia/fosfato, el tipo y concentración de fosfato, el empleo de retardadores, la proporción de agua y la temperatura ambiente. Las fases constitutivas, el tiempo de fraguado, el calor desprendido y la resistencia mecánica dependen de estas variables.

Los productos de la reacción, los cuales constituyen la fase ligante en el precursor endurecido, generalmente son mezclas de fosfatos de magnesio, amorfos y cristalinos, que varían con el tiempo, con el tipo de solución fosfática empleada y con las condiciones experimentales, en especial con la temperatura.

Magnesia de muy baja reactividad en exceso y cantidad de agua suficiente son considerados clave para la formación de los hidratos insolubles y el fragüe del material.

Con el tratamiento térmico los fosfatos gradualmente se deshidratan y cristalizan, formando finalmente a altas temperaturas las fases deseadas: cordierita y mullita. Las diversas ligas desarrolladas a lo largo del intervalo de calentamiento confieren al material adecuada estabilidad y resistencia (no presenta zonas críticas).

Cuando se usa fosfato de monoamonio, la menor acidez de la solución produce una reacción menos violenta, con tiempos de fraguado más prolongados, menor desprendimiento de calor, fases más estables y cristalinas pero la resistencia mecánica a temperatura ambiente es menor a la de los precursores preparados con ácido fosfórico o fosfato de monoaluminio.

Si se controla la velocidad de la reacción, por ejemplo empleando una magnesia de baja reactividad, el ácido fosfórico (de mayor disponibilidad y menor costo que los fosfatos de aluminio y amonio) puede ser usado sin inconvenientes.

Los hormigones fosfáticos se obtienen por agregado de áridos de cordierita (provenientes de la molienda de piezas refractarias en desuso) a los precursores fosfáticos. Estos hormigones tienen la ventaja de fraguar rápidamente a temperatura ambiente, sin necesidad de curado. Después de la calcinación, las fases de estos hormigones son muy similares a la de los materiales cordieríticos comerciales (cordierita y mullita fundamentalmente).

La resistencia mecánica en frío (tanto de los materiales crudos como calcinados) y en caliente de los hormigones de liga magnesia-fosfato es superior a la del colable de liga cerámica utilizado como referencia.

Los diversos materiales preparados presentan un mecanismo de fractura similar.

La resistencia al choque térmico de los materiales cordieríticos desarrollados es muy buena lo que les confiere aptitud para soportar cambios bruscos de temperatura o numerosos ciclos de calentamiento-enfriamiento. La mayor resistencia y fragilidad de los hormigones fosfáticos, con respecto al colable de referencia, es atribuida a la mayor proporción de fase vítrea generada por los fosfatos.

La temperatura de servicio de los hormigones fosfáticos estudiados es moderadamente alta ($\cong 1250$ °C).

Pequeñas adiciones de ácido bórico retardan el fraguado sin afectar considerablemente las propiedades termomecánicas.

Estas mezclas refractarias pueden ser almacenadas durante largos períodos y luego ser fácilmente preparadas por el usuario en el momento de su aplicación. No se recomienda la liga con fosfato diácido de amonio para casos de uso refractario a nivel industrial, debido a problemas de contaminación ambiental que ocurren durante el tratamiento térmico de los materiales.

Por lo expuesto se concluye que la liga química magnesia-ácido fosfórico y magnesia-fosfato diácido de aluminio pueden ser exitosamente empleadas en cementos y hormigones refractarios de base cordierita. Su aplicación es muy apropiada en casos donde se requiere fraguado a temperatura ambiente y rápido desarrollo de resistencia, como por ejemplo en reparaciones de emergencia y conformado de piezas con una pronta reutilización de los moldes. Además de sus buenas propiedades y facilidad de preparación, estos materiales son de costo moderado y riesgo mínimo para la salud y el medio ambiente.

Es de esperar que este estudio contribuya al conocimiento de los materiales basados en la reacción química magnesia-fosfato y dicha liga pueda ser empleada en un nuevo campo de aplicación como el de los materiales refractarios.

Como líneas de trabajo futuro se plantea: a) el empleo de una matriz precursora de cordierita basada en magnesia, chamote fino y alúmina para observar el comportamiento sin microsílíce (de alto costo); b) la búsqueda de otros retardadores que prolonguen el fraguado sin afectar la refractariedad; c) la aplicación práctica de la liga-magnesia-fosfato en moldes para fundición de metales no ferrosos, en especial de aluminio y d) la aplicación de la liga-magnesia-fosfato a otros materiales refractarios, como por ejemplo de espinela y alúmina.

ANEXOS

ANEXO I

Listado de tarjetas de Difracción de Rayos X y símbolos empleados

<i>Denominación</i>	<i>Nombre del mineral</i>	<i>Fórmula química</i>	<i>Nº tarjeta (1)</i>	<i>Símbolo</i>
Alúmina u óxido de aluminio	Corindón	Al ₂ O ₃	10-0173	A
β-Alúmina	Diaoyudaoita	β-NaAl ₁₁ O ₁₇	21-1096	β
Magnesia u óxido de magnesio	Periclasa	MgO	45-0946	O
Silicato de calcio y magnesio	Monticelita	CaMgSiO ₄	35-0590	n
Silicato de magnesio	Forsterita	Mg ₂ SiO ₄	34-0189	f
Óxido magnesio y aluminio	Espinela	MgAl ₂ O ₄	21-1152	E
Sílice u óxido de silicio	Cuarzo	SiO ₂	46-1045	q
Sílice u óxido de silicio	Cristobalita	SiO ₂	39-1425	c
Sílice u óxido de silicio	Tridimita-O	SiO ₂	42-1401	t
Carburo de silicio	Moissanita-3C	SiC	29-1129	S
Silicoaluminato hidratado	Caolinita-1A	Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O	14-0164	K
Silicato de magnesio hidratado	Talco-2M	3MgO·4SiO ₂ ·H ₂ O	13-0558	T
Carbonato de magnesio	Magnesita	MgCO ₃	8-0479	m
Silicato de magnesio (protoenstatita)	----	MgSiO ₃	11-0273	p
Silicoaluminato de magnesio	Cordierita(Indialita)	2MgO·2Al ₂ O ₃ ·5SiO ₂	13-0293	C
Silicato de aluminio	Mullita	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	15-0776	M
Fosfato ácido de magnesio hidratado	Fosforoslerita	MgHPO ₄ ·7 H ₂ O	46-1267	F
Fosfato ácido de magnesio hidratado	Newberyita	MgHPO ₄ ·3 H ₂ O	35-0780	N
Fosfato de magnesio hidratado	----	Mg ₃ (PO ₄) ₂ ·22 H ₂ O	31-0805	H
Fosfato de magnesio hidratado	----	Mg ₃ (PO ₄) ₂ ·8 H ₂ O	33-0878	W
Fosfato de magnesio	Farringtonita	Mg ₃ (PO ₄) ₂	33-0876	G
Pirofosfato de magnesio	----	α-Mg ₂ P ₂ O ₇	32-0626	P
Fosfato de aluminio	Berlinita	AlPO ₄ (tipo cuarzo)	10-0423	B
Fosfato de aluminio	----	AlPO ₄ (tipo cristobalita)	11-0500	c
Fosfato de aluminio	----	AlPO ₄ (tipo tridimita)	20-0045	t
Fosfato de amonio y magnesio hidratado	Struvita	NH ₄ MgPO ₄ ·6 H ₂ O	15-0762	V
Fosfato de amonio y magnesio hidratado	Dittmarita	NH ₄ MgPO ₄ ·H ₂ O	20-0663	D
Desconocido	----	----	----	X
Desconocido	----	----	----	Y

⁽¹⁾ ICDD: International Centre for Diffraction Data.

Nota: Los símbolos *c* y *t* se emplean para las formas cristobalita y tridimita del SiO₂ y del AlPO₄.

ANEXO II

Modelo de fisura cohesiva**II.1 Aspectos teóricos**

El modelo de fisura cohesiva es uno de los modelos que mejor describe el proceso de fractura no lineal en materiales como el hormigón. La primera aplicación de este modelo a hormigones fue realizada por A.Hillerborg et al. en 1976 y desarrollada en los últimos años por M.Elices (1992) y por Z.Bažant y J.Planas (1998) siendo, en esencia, una extensión del modelo clásico de G.J.Barenblatt (1962). El modelo introduce una función o curva de ablandamiento para simular la microfisuración y el deterioro del material en la zona en proceso de fractura, la cual es modelada por medio de una extensión ficticia de la fisura que, a diferencia de la fisura verdadera, puede transferir tensiones entre sus caras. La función de ablandamiento relaciona la tensión cohesiva transferida entre las caras de la fisura con la apertura de la fisura en cada punto de la superficie de fractura, $\sigma=f(w)$. Dicha función de ablandamiento es una propiedad del material, independiente de la geometría y del tamaño, que se determina experimentalmente y constituye uno de los parámetros fundamentales del modelo.

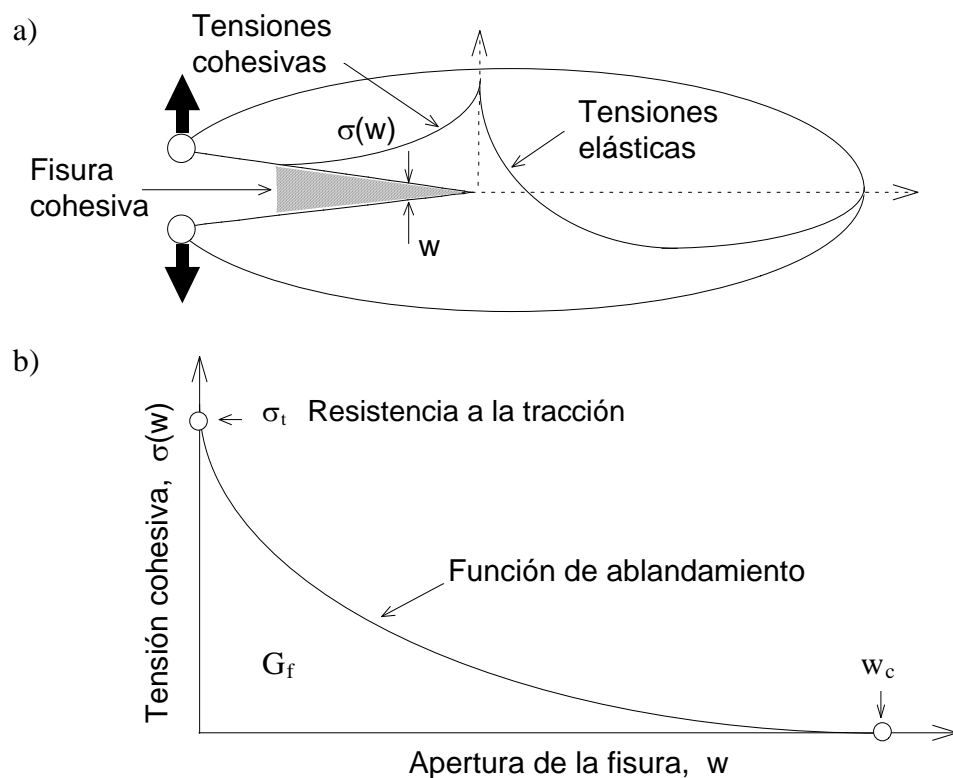


Figura II.1: a) La fisura cohesiva y b) La función de ablandamiento.

Según el modelo, la tensión en la punta de la fisura cohesiva es igual a la resistencia a la tracción del material, σ_t , y disminuye progresivamente a medida que la apertura de la fisura aumenta. Cuando la apertura de la fisura alcanza el valor de la apertura crítica de fisura, w_c , la tensión cohesiva cae a cero y ocurre la propagación

verdadera de la fisura (sin tensión). El trabajo realizado para producir una unidad de área de fisura verdadera es la energía de fractura específica, G_f , y coincide con el área bajo la curva de ablandamiento. La energía de fractura, la resistencia a la tracción, la apertura de fisura crítica y la misma función de ablandamiento son propiedades macroscópicas del material, y por lo tanto son dependientes de la microestructura interna del hormigón. Los conceptos de la fisura cohesiva son mostrados esquemáticamente en la Figura II.1 a).

En la Figura II.1 b) se muestra una curva de ablandamiento típica para el hormigón donde se puede observar que dos propiedades del material asociadas con dicha curva son la resistencia a la tracción σ_t y la energía específica de fractura G_f . Otro valor característico de la función de ablandamiento es la apertura crítica de fisura w_c , que representa el valor de la apertura a partir del cual no se pueden transferir tensiones entre las caras de la fisura.

En materiales como el hormigón, la curva de ablandamiento puede ser aproximada por una función bilineal como la mostrada en la Figura II.2. Este simple diagrama alcanza para describir el comportamiento en fractura del material. Los cuatro parámetros necesarios para la aproximación bilineal pueden ser fácilmente determinados siguiendo el procedimiento de ajuste de G.V.Guinea et al. (1994), el cual emplea los resultados de un ensayo estable de flexión en tres puntos sobre probetas entalladas y un ensayo de tracción indirecta por compresión diametral (Brazilian splitting test). De este último ensayo se obtiene la resistencia a la tracción indirecta, σ_{ti} , que se considera como la resistencia a la tracción del material, σ_t . Del ensayo de flexión estable se obtiene la intersección de la tangente inicial con la horizontal, el área bajo la curva de ablandamiento (la energía específica de fractura, G_f) y la posición del centro de gravedad (centroide) del área bajo la curva de ablandamiento. Con estos valores, la apertura crítica de fisura (w_c) y la posición del punto de quiebre (σ_k y w_k) pueden ser fácilmente obtenidos. Una descripción más detallada de este procedimiento se encuentra en la sección siguiente de este mismo Anexo. La Figura II.2 muestra los parámetros típicos que describen la curva de ablandamiento bilineal.

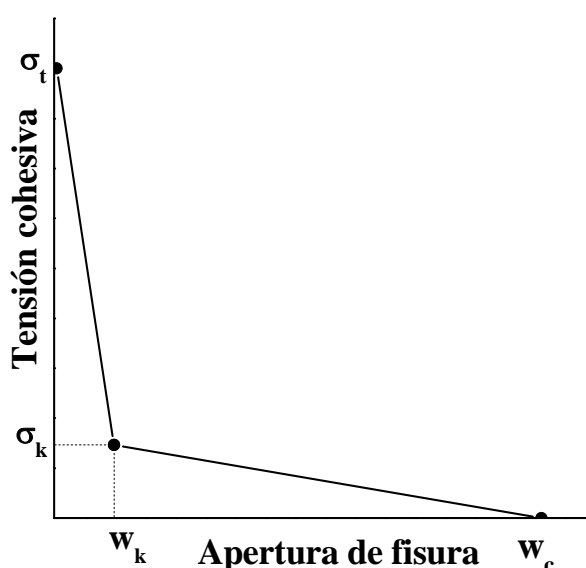


Figure II.2: Parámetros característicos de la función de ablandamiento bilineal.

Un parámetro directamente relacionado con la extensión de la zona cohesiva, durante el proceso de fractura, es la longitud característica, l_{ch} , definida por Hillerborg a partir de las propiedades del material:

$$l_{ch} = \frac{E G_f}{\sigma_t^2}$$

donde E es el módulo de elasticidad, G_f es la energía específica de fractura y σ_t es la resistencia a la tracción del material. Este parámetro es comúnmente usado para caracterizar la fragilidad del hormigón: cuanto menor es el valor de l_{ch} , más frágil es el material. Se ha demostrado que para una probeta de altura D hay una transición en el comportamiento de dúctil a frágil a medida que la relación D/l_{ch} aumenta. La mecánica de fractura elástica lineal clásica (LEFM) sólo es válida si la zona en proceso de fractura es pequeña comparada con las dimensiones del espécimen ($\cong D/l_{ch} > 10$). Obsérvese también que l_{ch} es proporcional a G_f (una energía de fractura alta conduce a un hormigón más tenaz) pero también tiene una notable dependencia inversa con σ_t (los hormigones resistentes tienden a ser más frágiles), de modo que un balance entre la energía de fractura y la resistencia a la tracción es requerido para reducir la fragilidad de los hormigones.

II.2 Parámetros de fractura

La propiedad que caracteriza el comportamiento en fractura del material de acuerdo con el modelo de fisura cohesiva es la curva o función de ablandamiento. Aquí se ha considerado una función de ablandamiento bilineal, ajustada mediante el método general propuesto por G.Guinea, J.Planas y M.Elices (1994). La curva queda definida mediante los siguientes cuatro parámetros:

σ_t = resistencia a la tracción

G_f = energía específica de fractura (área bajo la curva)

w_g = abscisa del centroide del área bajo la curva

w_1 = intercepción de la recta inicial de la curva con el eje de abscisas

a) Cálculo de la resistencia a la tracción σ_t

Como valor de σ_t se tomó el valor de la resistencia a la tracción indirecta medida en el ensayo de compresión diametral (ensayo brasileño). La descripción del ensayo, el tipo de probeta empleada y la fórmula de cálculo se indicaron en la sección 3.4.14.

b) Cálculo de la energía específica de fractura G_f

La energía específica de fractura se determinó a partir de la curva carga vs desplazamiento en el centro de la probeta, registrada durante el ensayo de flexión estable de probetas entalladas. Se siguieron las recomendaciones de ensayo del comité técnico de RILEM 50-FMC (1985) con las mejoras propuestas por G.Guinea, J.Planas y

M.Elices (1992). La descripción del ensayo y el tipo de probeta empleado se indicaron en la sección 3.4.16. La energía específica de fractura G_f se calcula dividiendo la energía consumida para romper la probeta en dos mitades W_0 , entre el área proyectada de la superficie de fractura formada A_f .

$$G_f = \frac{W_0}{A_f}$$

G_f : energía específica de fractura, N m^{-1}

W_0 : energía consumida para romper la probeta, N m

A_f : área proyectada de la superficie de fractura, m^2

La energía W_0 se obtiene calculando el área bajo la curva carga-desplazamiento. Dichas curvas fueron corregidas antes de computar el área para eliminar la no linealidad inicial de la curva que normalmente se produce en los primeros escalones de carga debido al acoplamiento de la probeta al sistema de apoyos.

En los materiales cohesivos y debido al propio mecanismo cinemático del ensayo, queda siempre una parte del ligamento de la probeta sin romper, por lo que la energía que se mide en el ensayo no es en realidad toda la energía necesaria para romper la probeta en dos mitades. La parte de la energía no medida, W_{corr} , se puede estimar a partir del registro final de la curva carga-desplazamiento, mediante el denominado ajuste de la cola de la curva (M.Elices, G.Guinea y J.Planas, 1992).

Corrección de G_f : “Corrección por ajuste de la cola de la curva”

La parte final del ensayo puede ser modelada teniendo en cuenta la cinemática del sólido rígido usada por P.Petersson (1981). En esta aproximación se considera que la probeta, Figura II.3, está constituida por dos mitades articuladas conectadas a través de la zona de fractura cohesiva cuya ley general se muestra en la Figura II.4.

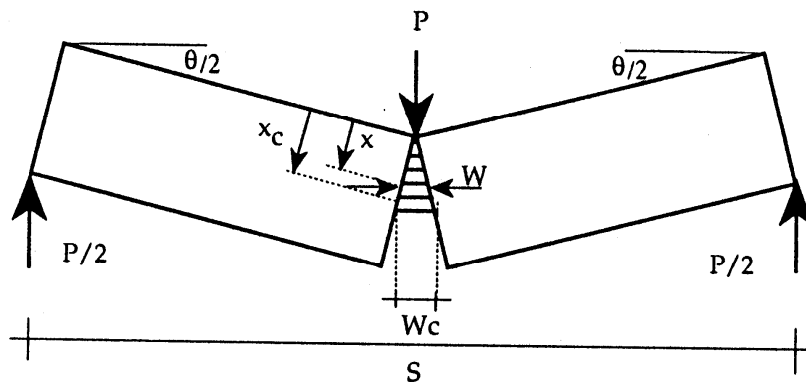


Figura II.3: Mecanismo cinemático de sólido rígido para simular la parte final del ensayo de flexión en tres puntos.

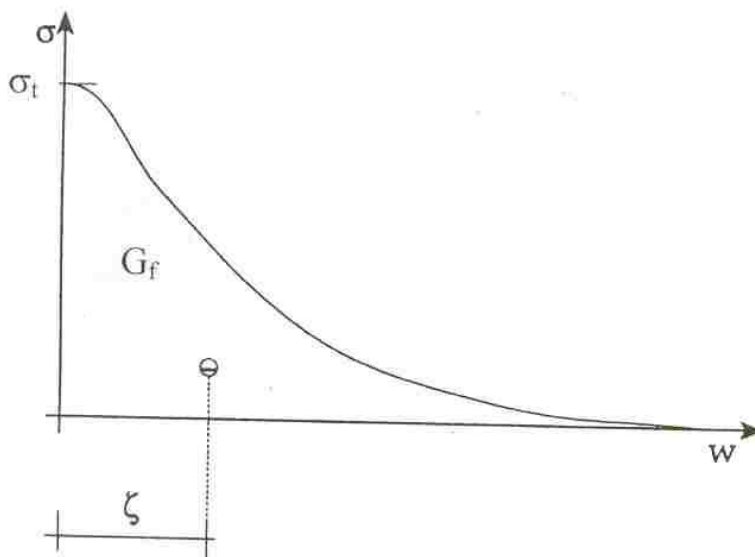


Figura II.4: Función de ablandamiento

Si se plantea el equilibrio de momentos en la sección central de la probeta y se tiene en cuenta la relación que existe entre las tensiones σ y la apertura de la fisura w dada por la curva de ablandamiento se pueden plantear las siguientes ecuaciones:

$$w = 2x \operatorname{seno}\left(\frac{\theta}{2}\right) \approx x\theta$$

$$x = \frac{w}{\theta} \quad dx = \frac{dw}{\theta}$$

$$M = \int B\sigma(x)x dx = \frac{B}{\theta^2} \int \sigma(w)w dw$$

La integral del último término es el momento de primer orden respecto al eje y , del área bajo la curva de ablandamiento:

$$\int \sigma(w)w dw = \xi G_f$$

$$\int \sigma(w)w dw = \frac{\alpha G_f^2}{\sigma_t} \quad \text{donde} \quad \xi = \frac{\alpha G_f}{\sigma_t}$$

Reemplazando en las ecuaciones anteriores se tiene:

$$M = \frac{BA}{\theta^2}$$

$$A = \frac{\alpha G_f^2}{\sigma_t}$$

La ecuación anterior se puede expresar en función de la carga P y el desplazamiento δ teniendo en cuenta las siguientes relaciones:

$$M = \frac{PS}{4}$$

$$\theta = \frac{4\delta}{S}$$

con lo cual se tiene:

$$P = \frac{BSA}{4} \frac{1}{\delta^2}$$

$$P = K \frac{1}{\delta^2} \quad \text{donde} \quad K = \frac{BSA}{4}$$

La función $P = K 1/\delta^2$ representa el comportamiento de la cola de la curva en la etapa final del ensayo y donde K depende de la geometría de la probeta y de las propiedades del material a través de la curva de ablandamiento. El valor de K se determina ajustando dicha función con los puntos del registro de ensayo para lo cual se toman los puntos de la curva carga-desplazamiento correspondientes a la parte final de la curva.

Si se extrapola la cola de la curva determinada experimentalmente teniendo en cuenta la función de ajuste se puede computar la parte de la energía no medida:

$$W_{corr} = \frac{2K}{\delta_f}$$

W_{corr} : valor de corrección de la energía debida al ajuste de la cola

δ_f : desplazamiento final medido en el ensayo o punto de corte de la curva

El valor corregido de la energía específica de fractura G_f se calcula de la siguiente manera:

$$G_f = \frac{W_0 + W_{corr}}{A_f}$$

c) Cálculo de la abscisa del centroide de la curva de ablandamiento w_g

Teniendo en cuenta las expresiones deducidas en el punto b) el valor de la abscisa del centroide de la curva de ablandamiento w_g se puede determinar a partir del parámetro K de ajuste de la cola y de la energía específica de fractura G_f :

$$w_g = \xi = \frac{\alpha G_f}{\sigma_t}$$

$$K = \frac{BSA}{4}$$

$$A = \frac{\alpha G_f^2}{\sigma_t}$$

Operando con las ecuaciones anteriores se tiene:

$$w_g = \frac{4K}{BSG_f}$$

d) Cálculo de la abscisa al origen de la recta inicial de la curva de ablandamiento w_1

El valor de w_1 se calculó siguiendo las recomendaciones de J.Planas, G.Guinea y M.Elices (1994). El método de cálculo se describe a continuación:

- Se determina la resistencia a la flexión σ_{fl} de la probeta entallada

$$\sigma_{fl} = \frac{6P_{max}}{BD}$$

σ_{fl} : resistencia a la flexión de la probeta entallada, MPa

P_{max} : carga máxima registrada durante el ensayo, N

D: altura de la probeta, mm

B: espesor de la probeta, mm

- Se calcula el tamaño intrínseco D_i de cada probeta mediante la fórmula:

$$D_i = D(0,15755 - 0,25677\Delta\alpha - 0,2213\Delta\alpha^2)$$

D: altura de la probeta, mm

$\Delta\alpha$: $a_0/D - 0,5$ donde a_0 es la profundidad de la entalla, mm

- Se determina la resistencia a la flexión reducida Y mediante la fórmula:

$$Y = \frac{\sigma_{fl}}{\sigma_t} (1 + 3,9934\Delta\alpha + 12,220\Delta\alpha^2 + 34,409\Delta\alpha^3)$$

σ_t : resistencia a la tracción

- Se determina el tamaño intrínseco reducidos mediante la fórmula:

$$X = \frac{0,053107}{Y^2} - \frac{0,0081523}{Y} - 0,55999 + 1,0820Y - 0,60473Y^2$$

- Se calcula w_1 mediante la siguiente ecuación:

$$w_1 = \frac{2\sigma_t}{X E} D_i$$

E: módulo de elasticidad calculado a partir del ensayo de flexión.

ANEXO III

Aspectos teóricos y parámetros de choque térmico

Cuando un material es enfriado bruscamente desde una temperatura T hasta una temperatura T_0 más baja, su superficie intenta contraerse pero el interior aún caliente se opone. Así, un esfuerzo de tensión es creado en la superficie. En el caso de un enfriamiento hipotético infinitamente rápido, en el cual se excluye la posibilidad de conducción de calor dentro del material, la tensión térmica superficial máxima es dada por:

$$\sigma_{s \max} = \frac{E \alpha \Delta T}{1 - \nu}$$

donde E es el módulo de elasticidad, $\Delta T = (T - T_0)$, α el coeficiente de expansión térmica y ν la relación de Poisson asociada con la naturaleza biaxial de la deformación. Esta ecuación define la máxima tensión que puede ser producida por enfriamiento brusco. En los casos prácticos, la eficiencia de la transferencia de calor a la superficie (h) y la conductividad térmica del material (k) deben ser tenidos en cuenta y la tensión indicada en la ecuación anterior es reducida por un factor ψ :

$$\sigma_s = \frac{\psi E \alpha \Delta T}{1 - \nu}$$

ψ es una función del tiempo y del módulo de Biot (o número Nusselt):

$$\beta = \frac{a h}{k}$$

donde a es una dimensión de la probeta (el radio o la mitad de la altura de la probeta). Generalmente se asume que la fractura ocurre cuando la tensión alcanza o excede la resistencia a la tracción del material ($\sigma_s = \sigma_t$).

Diversos parámetros de resistencia al choque térmico, expresando la capacidad de un material a resistir esas tensiones térmicas, son definidos en términos de estas propiedades físicas y mecánicas. En el caso más simple de tensión originada en un enfriamiento infinitamente rápido de una placa infinita de material con coeficiente de transferencia de calor constante, el parámetro R relaciona la diferencia de temperatura instantánea, ΔT , necesaria para crear una tensión igual a la resistencia del material, cuando se espera que la fractura ocurra. Esto es:

$$R = \frac{\sigma_t (1 - \nu)}{E \alpha}$$

La respuesta de un material al choque térmico puede ser evaluada experimentalmente usando dos tipos de aproximaciones. La primera, con base en la teoría termoelástica, usa un enfriamiento rápido desde alta temperatura y mide la diferencia de temperatura (crítica) requerida para causar un daño mecánico severo o la fractura completa. Este ensayo provee una medida de las condiciones de tensión requeridas para iniciar la fisura y, después de la iniciación de la fisura, se asume que la propagación es inestable, rápida y completa. La segunda aproximación emplea un ciclado térmico y mide el número de ciclos necesarios para causar un daño mecánico de extensión definida. Esto tiene como base un balance energético, involucrando la energía requerida para la propagación estable de una fisura pre-existente. Entonces, valores de módulo de elasticidad y resistencia mecánica residuales proporcionan una adecuada indicación de la extensión del daño por choque térmico. Estas dos aproximaciones han sido teóricamente tratadas en detalle por D.Hasselmann (1969).

En un material no dañado previamente, la condición de rotura durante el choque térmico es obtenida igualando la máxima tensión térmica inducida a la resistencia a la tracción. El conjunto de parámetros de resistencia al choque térmico, R , R' y R'' , expresan las condiciones de rotura por iniciación de fisura. Cuanto mayor es el valor del parámetro, mayor es la resistencia del material a fracturarse por choque térmico.

Para el caso de una placa infinita, simétricamente calentada o enfriada, con un coeficiente de transferencia de calor constante, R' y R'' son definidas de la siguiente manera:

$$R' = \frac{k \sigma_t (1 - \nu)}{E \alpha}$$

$$R'' = \frac{\phi \sigma_t (1 - \nu)}{E \alpha}$$

donde σ_t es la resistencia a la tracción, E el módulo de elasticidad, α el coeficiente de expansión térmica, ν la relación de Poisson y k la conductividad térmica del material. ϕ es función del módulo de Biot ($\beta = ah/k$), el cual relaciona la resistencia interna del material a la conducción térmica (k) con la resistencia superficial a la transferencia de calor hacia el medio de enfriamiento, generalmente agua o aire (h), para un espécimen de altura D ($a = D/2$). Ya que las distribuciones de tensiones en flexión son similares a las ocurridas como resultado de los gradientes de temperatura, los valores de resistencia a la flexión son frecuentemente considerados satisfactorios (y más fáciles de obtener).

El parámetro R es aplicable en el caso de cambio instantáneo en la temperatura de la superficie con un coeficiente de transferencia de calor infinitamente grande (cuando $\phi = 1$, R define la diferencia de temperatura mínima para producir la fractura). R' es aplicable para condiciones de transferencia de calor lenta cuando el módulo de Biot es pequeño. R'' es aplicable en los casos donde la velocidad de calentamiento o enfriamiento es constante. Observando los parámetros R , R' y R'' resulta claro que una alta resistencia a la iniciación de la fractura puede alcanzarse en materiales con alta resistencia y conductividad térmica y con bajos valores de expansión térmica y módulo de elasticidad. Sin embargo, evitar la fractura simplemente aumentando la resistencia puede ser inapropiado ya que la energía almacenada puede llegar a ser muy grande y la

propagación de la fisura, una vez iniciada, puede ser rápida y catastrófica (C.Aksel *et al.*, 2004a).

Esta aproximación trata de las condiciones de nucleación o inicio de la fractura más que del proceso global (iniciación + propagación). Es por este motivo que los parámetros R , R' y R'' se aplican a situaciones en las que se debe impedir la nucleación de la fractura, pues si ésta se inicia, el material inevitablemente se romperá. Este es el caso de porcelanas, vidrios, etc. para choques térmicos no muy severos. Así, los materiales que se diseñen para tener alta resistencia a la nucleación de la fractura por tensiones térmicas deben tener altos valores de σ_t y k , y bajos valores de E y α .

Un segundo conjunto de parámetros (R''' y R'''') es aplicable en los casos de condiciones térmicas severas donde las fisuras por tensiones térmicas no pueden ser evitadas y el principal objetivo es minimizar la extensión o propagación de las fisuras. Cuando las tensiones térmicas propagan una fisura pre-existente, la superficie máxima de la nueva superficie fracturada está dada por:

$$S_{\max} \leq \frac{U}{G_f}$$

donde U es la energía elástica almacenada que se libera en el proceso de fractura y G_f es el trabajo de fractura por unidad de área proyectada de la superficie de fractura. Una fisura continuará propagándose mientras la energía elástica liberada por el campo de tensiones alrededor de la fisura sea más grande que la energía superficial de fractura. El requerimiento ahora es minimizar U , la cual es proporcional a $\sigma_t^2(1-\nu)/E$. Así, los parámetros R''' y R'''' son definidos de la siguiente manera:

$$R''' = \frac{E}{\sigma_t^2(1-\nu)}$$

$$R'''' = G_f R''' = \frac{E G_f}{\sigma_t^2(1-\nu)}$$

Estos parámetros se refieren a la capacidad de un material fisurado a resistir la propagación de las fisuras (extensión del daño). Por lo tanto, R''' y R'''' son aplicables a situaciones en las que la nucleación de la fractura es inevitable, de modo tal que se intenta disminuir el daño producido e impedir la falla del material. Este es el caso de los materiales refractarios, ladrillos, etc. en condiciones de choque térmico severas. R''' expresa la susceptibilidad al daño por choque térmico en materiales con similares propiedades de propagación de fisura, esto es, valores similares de G_f . R'''' resulta útil cuando hay que comparar materiales con valores de G_f muy diferentes o con marcadas diferencias en el comportamiento dúctil-frágil. Para minimizar el daño por choque térmico, se requieren grandes valores de energía superficial y módulo de elasticidad y baja resistencia, en contraste con el primer conjunto de parámetros. Sin embargo, para los materiales de uso práctico es claro que R''' y R'''' no pueden ser maximizados por aproximación de la resistencia a cero, ya que una baja resistencia no previene efectivamente la formación y propagación de fisuras.

Los resultados de las dos teorías son opuestos y muchas veces ninguna de las dos aproximaciones permite explicar la forma de degradación de algunos materiales cuando son sometidos a enfriamientos o calentamientos bruscos. A pesar de los esfuerzos de muchos investigadores aún no existe una teoría o modelo que resuelva el problema de la resistencia al choque térmico de los materiales cerámicos y tampoco existe un método de ensayo para su validación. La teoría unificada de D.Hasselmann (1969) engloba tanto el aspecto de la nucleación de la fisura como su propagación y permite predecir el comportamiento de muchos materiales frágiles frente al choque térmico. Esta teoría está basada en un criterio de mínima energía potencial, del mismo tipo que el utilizado por Griffith para estudiar la fractura de sólidos frágiles. El acuerdo encontrado entre los resultados experimentales de los ensayos de validación de los parámetros de Hasselmann y la teoría es relativamente bueno, pero para materiales refractarios no pueden asumirse las hipótesis de isotropía y homogeneidad.

En general se asume que la respuesta de un material a tensiones de origen térmico es equivalente a la que tiene frente a tensiones de origen mecánico, ya que el proceso físico que produce el estado de tensiones (estiramiento de los enlaces atómicos) es el mismo en ambos casos. En base a esto, el análisis de un material bajo condiciones de choque térmico requiere del conocimiento de su comportamiento mecánico. Es importante tener en cuenta que para interpretar los resultados de resistencia al choque térmico a la luz de la resistencia a la tracción medida en un ensayo mecánico, es necesario que ambas sollicitaciones produzcan distribuciones de tensiones equivalentes.

B.Cotterell *et al.* (1995) analizaron el “efecto tamaño” en el comportamiento de hormigones refractarios sometidos a choque térmico. Ellos consideraron dos efectos tamaño: uno térmico y otro mecánico. El primero se refiere al efecto del tamaño de la probeta sobre la distribución de temperatura, el cual fue abordado por P.Becher *et al.* (1980). El efecto tamaño térmico puede ser importante en algunos cerámicos (como los de alúmina) pero no en refractarios colables debido a que su coeficiente de conductividad térmica generalmente es pequeño (del orden de $1 \text{ Wm}^{-1}\text{°C}^{-1}$). El coeficiente de transferencia de calor para estos materiales puede estimarse que es del orden de $10^4 \text{ Wm}^{-2}\text{°C}^{-1}$. Entonces, para probetas de 25 mm de altura como las usadas en este estudio, el número de Biot es grande (del orden de 100) y, por lo tanto, el efecto tamaño debido a diferencias en la distribución de temperaturas no es importante en este tipo de materiales y sólo debería considerarse en probetas muy pequeñas.

El efecto tamaño mecánico está determinado por la relación entre el tamaño de la probeta y la longitud característica, D/l_{ch} . Los cerámicos densos de grano fino tienen una longitud característica muy pequeña (para alúmina $l_{ch}\approx 0,1 \text{ mm}$) pero los hormigones refractarios son similares a los materiales basados en cemento Pórtland y tienen longitudes características mucho más grandes (l_{ch} de una pasta de cemento, de un mortero y de un hormigón es alrededor de 10, 100 y 400 mm, respectivamente). Los hormigones cordieríticos de liga magnesia-fosfato preparados en este estudio tienen $l_{ch}\approx 50 \text{ mm}$, semejantes a las de un mortero de cemento Pórtland con áridos finos. Sólo cuando el tamaño de la probeta es grande en comparación con su longitud característica ($\approx D/l_{ch} > 10$), como por ejemplo en componentes refractarios masivos, puede aplicarse la mecánica de fractura elástica lineal clásica (LEFM) ya que la zona en proceso de fractura es muy pequeña en comparación con las dimensiones del espécimen. En ese caso, el estado de tensiones en dicha zona sería simplemente determinado por el factor de intensidad de tensiones, K , y la fractura ocurre cuando $K=K_{Ic}$. Para cerámicos densos

de grano fino como alúmina, LEFM puede ser aplicada en probetas muy pequeñas (de 10 mm de altura por ejemplo) ya que su longitud característica es muy pequeña. Si la zona en proceso de fractura no es pequeña con relación a la probeta, como en el caso de los materiales aquí estudiados, el comportamiento en fractura de dichas probetas no puede ser analizado con precisión por LEFM y debe ser modelado.

El modelo de fisura cohesiva (ver Anexo II) permite estimar el efecto del choque térmico en hormigones refractarios. Obviamente este modelo, que asume una sola fisura con su correspondiente zona en proceso de fractura, no puede resolver con total exactitud el complejo problema del choque térmico de los refractarios, donde hay una multitud de microfisuras, pero puede predecirlo razonablemente. El análisis resalta la importancia del parámetro de resistencia al daño por tensiones térmicas, $R''''=EG_f/\sigma_t^2(1-\nu)$, el cual contribuye a evaluar el comportamiento de un material refractario frente al choque térmico en condiciones de alta sollicitación termomecánica. Este parámetro, también en unidades de longitud, es prácticamente idéntico a la longitud característica, $l_{ch}=EG_f/\sigma_t^2$, ya que el factor $(1-\nu)$ se refiere a un estado biaxial de tensiones (deformación plana). Entonces, al analizar el comportamiento de un hormigón refractario sometido a choque térmico es necesario tener en cuenta el tamaño de la probeta en relación a R'''' . La diferencia de temperatura mínima que causa degradación de la resistencia por choque térmico también depende del tamaño relativo de la probeta. Así, el estudio de B.Cotterell *et al.* reveló la importancia del efecto tamaño mecánico en los hormigones refractarios sometidos a choque térmico, es decir, a medida que aumenta el tamaño de la probeta disminuye la diferencia de temperatura mínima que provoca degradación de la resistencia y el comportamiento se torna más frágil.

REFERENCIAS

REFERENCIAS

- Abdelrazig B.E.I., Sharp J.H. "A discussion of the paper on magnesia-phosphate cements by T. Sugama and L.E. Kukacka". *Cement and Concrete Research* 15 (5), 921-922 (1985).
- Abdelrazig B.E.I., Sharp J.H. "Phase changes on heating ammonium magnesium phosphate hydrates". *Thermochimica Acta* 129 (2), 197-215 (1988).
- Abdelrazig B.E.I., Sharp J.H., El-Jazairi B. "The chemical composition of mortars made from magnesia-phosphate cement". *Cement and Concrete Research* 18 (3), 415-425 (1988).
- Abdelrazig B.E.I., Sharp J.H., El-Jazairi B. "The microstructure and mechanical properties of mortars made from magnesia-phosphate cement". *Cement and Concrete Research* 19 (2), 247-258 (1989).
- Abdelrazig B.E.I., Sharp J.H., Siddy P.A., El-Jazairi B. "Chemical reactions in magnesia-phosphate cement". *Proceedings of the British Ceramic Society* 35, 141-154 (1984).
- Aglietti E.F. "Properties and involved phases on spinel ($MgAl_2O_4$)-phosphoric acid compacts". *Advances in Science and Technology, Ceramics: Charting the future*, P. Vincenzini (editor), 423-430 (1995).
- Aglietti E.F., Hipedinger N.E., Scian A.N. "Caracterización y resistencia al choque térmico de cordieritas comerciales". *Actas SAM'98 - Iberomet V, 2*, 861-864 (1998).
- Aglietti E.F., Hipedinger N.E., Scian A.N. "Cold-setting cordierite castables". *Fundamentals of Refractory Technology*, American Ceramic Society. J.P.Bennett y J.D.Smith (editores). *Ceramics Transactions*, vol.125, 235-244 (2001).
- Aksel C., Rand B., Riley F., Warren P. "Mechanical properties of magnesia-spinel composites". *Journal of the European Ceramic Society* 22, 745-754 (2002).
- Aksel C., Rand B., Riley F., Warren P. "Thermal shock behaviour of magnesia-spinel composites". *Journal of the European Ceramic Society* 24, 2839-2845 (2004)a.
- Aksel C., Riley F. "Young's modulus measurements of magnesia-spinel composites using load-deflection curves, sonic modulus, strain gauges and Rayleigh waves". *Journal of the European Ceramic Society* 23, 3089-3096 (2003)a.
- Aksel C., Warren P. "Thermal shock parameters [R , R'' and R''''] of magnesia-spinel composites". *Journal of the European Ceramic Society* 23, 301-308 (2003)b.

- Aksel C., Warren P. "Work of fracture and fracture surface energy of magnesia-spinel composites". *Composites Science and Technology* 63, 1433-1440 (2003)c.
- Aksel C., Warren P., Riley F. "Fracture behaviour of magnesia and magnesia-spinel composites before and after thermal shock". *Journal of the European Ceramic Society* 24, 2407-2416 (2004)b.
- Amista P., Cesari M., Montenero A., Gnappi G., Luo Lan. "Crystallization behaviour in the system MgO-Al₂O₃-SiO₂". *Journal of Non-crystalline Solids* 192-193, 529-533 (1995).
- Ando J., Shinada T., Hiraoka G. "Reaction of monoaluminum phosphate with alumina and magnesia". *Yogyo Kyokai Shi (Ceramic Society of Japan)* 82 (12), 644-649 (1974).
- Angevine P.J., Chu P., Degnan T.F., Kirker G.W. "Synthesis of an amorphous magnesia-alumina-aluminium phosphate support for use in resid upgrading catalyst". Patente EP N° 0 270 315 A1 (1988).
- Azin N.J., Camerucci M.A., Cavalieri A.L. "Cristalización de vidrios en el sistema Al₂O₃-SiO₂-MgO". *Actas Jornadas SAM-CONAMET-AAS*, 819-826 (2001).
- Azin N.J., Camerucci M.A., Cavalieri A.L. "Crystallisation of non-stoichiometric cordierite glasses". *Ceramics International* 31 (1), 189-195 (2005).
- Band E.I., Sherif F.G. "Preparation of activators for fast-setting cements". Patente US N° 4,806,165 (1989).
- Barenblatt G.J. "The mathematical theory of equilibrium crack in brittle fracture". *Advances in Applied Mechanics* 7, 55-129 (1962).
- Baudín C. "Resistencia de los refractarios al choque térmico. I: Aproximación termoelástica y criterio de balance energético". *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 32 (4), 237-244 (1993)a.
- Baudín C. "Resistencia de los refractarios al choque térmico. II: Teoría unificada de Hasselman". *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 32 (5), 293-298 (1993)b.
- Bažant Z.P., Planas J. "Fracture and size effect in concrete and other quasibrittle materials". Editorial CRC Press, Boca Ratón. 1998.
- Beall D.M., DeLiso E.M., Guile D.L., Murtagh M.J. "Fabrication of cordierite bodies". Patente US N° 5,114,644 (1992).
- Beals R.J., Cook R.L. "Low-expansion cordierite porcelains". *Journal of The American Ceramic Society* 35 (2), 53-57 (1952).

- Becher P.F., Lewis III D., Carman K.R., Gonzalez A.C. "Thermal shock resistance of ceramics: Size and geometry effects in quench tests". American Ceramic Society Bulletin 59 (5), 542-545 (1980).
- Beck W.R. "Crystallographic inversions of the aluminum orthophosphate polymorphs and their relation to those of silica". Journal of The American Ceramic Society 32 (4), 147-151 (1949).
- Bensted J. "A discussion of the paper "Rapid setting magnesium phosphate cement for quick repair of concrete pavements - Characterisation and durability aspects" by S.S. Seehra, S. Gupta and S. Kumar". Cement and Concrete Research 24 (3), 595-596 (1994).
- Bertran C.A., da Silva N.T., Thim G.P. "Citric acid effect on aqueous sol-gel cordierite synthesis". Journal of Non-Crystalline Solids 273 (1-3), 140-144 (2000).
- Bierman L.W., Polinsky S.M. "Stabilization of setting times of phosphate-bonded magnesia cements". Patente US N° 4,836,854 (1989).
- Boccaccini D.N., Leonelli C., Rivasi M.R., Romagnoli M., Boccaccini A.R. "Microstructural investigations in cordierite-mullite refractories". Ceramics International 31 (3), 417-432 (2005).
- Bradt R.C. "Fracture measurement of refractories: past, present and future". American Ceramic Society Bulletin 67 (7), 1176-1178 (1988).
- Bull J.W., Woodford C.H. "The numerical modelling of crater repairs in airfield runways". Computers and Structures 73 (1-5), 341-353 (1999).
- Camerucci M.A. "Desarrollo y evaluación de materiales cerámicos de cordierita y cordierita-mullita". Tesis doctoral. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata (1999).
- Camerucci M.A., Cavalieri A.L, Moreno R. "Slip casting of cordierite and cordierite-mullite materials". Journal of the European Ceramic Society 18 (14), 2149-2157 (1998).
- Camerucci M.A., Urretavizcaya G., Castro M.S., Cavalieri A.L. "Electrical properties and thermal expansion of cordierite and cordierite-mullite materials". Journal of the European Ceramic Society 21 (16), 2917-2923 (2001).
- Camerucci M.A., Urretavizcaya G., Cavalieri A.L. "Sintering of cordierite based materials". Ceramics International 29 (2), 159-168 (2003).
- Cassidy J.E. "Cold-setting refractory compositions". Patente US N° 3,923,534 (1975).
- Cassidy J.E. "Phosphate bonding then and now". American Ceramic Society Bulletin 56 (7), 640-643 (1977).

- Christaras B., Auger F., Mosse E. "Determination of the moduli of elasticity of rocks. Comparison of the ultrasonic velocity and mechanical resonance frequency methods with direct static methods". *Materials and Structures* 27 (4), 222-228 (1994).
- Cotterell B., Ong S.W., Qin C. "Thermal shock and size effects in castable refractories". *Journal of the American Ceramic Society* 78 (8), 2056-2064 (1995).
- De Aza S., Espinosa de los Monteros J. "Mecanismo de la formación de cordierita en cuerpos cerámicos". *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 11 (5), 315-321 (1972).
- Ding Z., Li Z. "Effect of aggregates and water contents on the properties of magnesium phospho-silicate cement". *Cement and Concrete Composites* 27 (1), 11-18 (2005).
- Ebadzadeh T., Lee W.E. "Processing-microstructure-property relations in mullite-cordierite composites". *Journal of the European Ceramic Society* 18 (7), 837-848 (1998).
- Einarsrud M.-A., Kirkedalen M.B., Samseth J., Mortensen K., Grande T., Pedersen S., "Washing of multicomponent gels prior to drying". *Journal of Non-crystalline Solids* 215 (2-3), 169-175 (1997).
- Einarsrud M.-A., Pedersen S., Larsen E., Grande T. "Characterization and sintering of gels in the system MgO-Al₂O₃-SiO₂". *Journal of the European Ceramic Society* 19 (3), 389-397 (1999).
- El Chahal L., Werckmann J., Pourroy G., Esnouf C. "X-ray and electron diffraction studies on crystallization of two cordierite precursors prepared by atomization or sol-gel process". *Journal of Crystal Growth* 156 (1-2), 99-107 (1995).
- Elices M. "Mecánica de la fractura". Editorial Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Universidad Politécnica de Madrid. Madrid. 1992.
- Elices M., Guinea G.V., Gómez J., Planas J. "The cohesive zone model: advantages, limitations and challenges". *Engineering Fracture Mechanics* 69 (2), 137-163 (2002).
- Elices M., Guinea G.V., Planas J. "Measurement of the fracture energy using three-point bend tests: Part 3. Influence of cutting the P-d tail". *Materials and Structures* 25 (6), 327-334 (1992).
- Elices M., Planas J. "Fracture mechanics parameters of concrete". *Advanced Cement Based Materials* 4 (3-4), 116-127 (1996).
- El-Jazairi B. "Rapid repair of concrete pavings". *Concrete* 16 (9), 12-15 (1982).

El-Jazairi B. "The properties of magnesia phosphate cement based materials for rapid repair of concrete". Proceeding of 3rd International Conference on Structural Faults and Repair, London, 3-9 (1987).

Eti E., Hall W.B. "Control of premature hardening in phosphate-bonded high-alumina refractory compositions". American Ceramic Society Bulletin 50 (7), 604-606 (1971).

Evans D.L., Fischer G.R., Geiger J.E., Martin F.W. "Thermal expansions and chemical modifications of cordierite". Journal of The American Ceramic Society 63 (11-12), 629-634 (1980).

Farrington S.A. "Rapid setting, high early strength binders". Patente US N° 6,136,088 (2000).

Ferrandis J.Y., Leveque G. "In situ measurement of elastic properties of cement by an ultrasonic resonant sensor". Cement and Concrete Research 33 (8), 1183-1187 (2003).

Finch T., Sharp J.H. "Chemical reactions between magnesia and aluminium orthophosphate to form magnesia-phosphate cements". Journal of Materials Science 24, 4379-4386 (1989).

Fisher K. "Chemical bonds for refractory materials". Proceedings of the British Ceramic Society 12, 51-64 (1969).

Fisher R.E. "Hot strength of phosphate-bonded refractory plastics". American Ceramic Society Bulletin 56 (7), 637-639 (1977).

Foessel A.H., Treffner W.S. "Improved phosphate-bonded basic refractories". American Ceramic Society Bulletin 49 (7), 652-657 (1970).

Frantzis P., Baggott R. "Effect of vibration on the rheological characteristics of magnesia phosphate and ordinary portland cement slurries". Cement and Concrete Research 26 (3), 387-395 (1996).

Frantzis P., Baggott R. "Rheological characteristics of retarded magnesia phosphate cement". Cement and Concrete Research 27 (8), 1155-1166 (1997).

Frantzis P., Baggott R. "Bond between reinforcing steel fibres and magnesium phosphate/calcium aluminate binders". Cement and Concrete Composites 22 (3), 187-192 (2000).

Frantzis P., Baggott R. "Transition points in steel fibre pull-out test from magnesium phosphate and accelerated calcium aluminate binders". Cement and Concrete Composites 25 (1), 11-17 (2003).

Gebler K.A., Wisely H.R. "Dense cordierite bodies". Journal of The American Ceramic Society 32 (5), 163-165 (1949).

Giaccio G., Zerbino R. "Failure mechanism of concrete". *Advanced Cement Based Materials* 7 (2), 41-48 (1998).

Gilham-Dayton P.A. "The phosphate bonding of refractory materials". *Transactions of the British Ceramic Society* 62 (11) 895-904. (1963).

Gitzen W.H., Hart L.D., MacZura G. "Phosphate-bonded alumina castables: some properties and applications". *American Ceramic Society Bulletin* 35 (6), 217-223 (1956).

Glasson D.R. "Vacuum balance studies of phosphate-bonded oxide ceramics". *Thermochimica Acta* 82 (1), 201-210 (1984).

Glasson D.R. "Phosphate bonding of lime, magnesia and clay". *Thermochimica Acta* 85, 203-206 (1985).

Glatter I.Y., Paguio S.P., Kaae J.L. "Synthesis and characterization of sol-gel-derived high-purity, submicron cordierite powder". *Ceramic Powder Science III*. G.L.Messing, S.Hirano y H.Hausner (editors). *Ceramics Transactions*, vol.12, 163-170 (1990).

Glendenning M.D., Lee W.E. "Microstructural development on crystallizing hot-pressed pellets of cordierite melt-derived glass containing B_2O_3 and P_2O_5 ". *Journal of The American Ceramic Society* 79 (3), 705-713 (1996).

Gogotsi G.A. "Fracture toughness of ceramics and ceramic composites". *Ceramics International* 29 (7), 777-784 (2003).

Goleanu A. "Synthesizing cordierite in ceramic bodies". *Ceramic Industry* 151 (7), 14-21 (2001).

Gómez F.J., Elices M. "Fracture loads for ceramics samples with rounded notches". *Engineering Fracture Mechanics* 73 (7), 880-894 (2006).

Gonzalez F.J., Halloran J.W. "Reaction of orthophosphoric acid with several forms of aluminum oxide". *American Ceramic Society Bulletin* 59 (7), 727-731 (1980)a.

Gonzalez F.J., Halloran J.W. "The Ternary System $MgO-Al_2O_3-P_2O_5$ ". *Journal of The American Ceramic Society* 63 (9), 599-600 (1980)b.

Gonzalez F.J., Halloran J.W. "Strength and microstructure of phosphate-bonded alumina refractories". *American Ceramic Society Bulletin* 60 (7), 700-702 (1981).

Gonzalez F.J., Halloran J.W. "Fracture of phosphate-bonded high-alumina refractories". *American Ceramic Society Bulletin* 62 (7), 798-803 (1983).

Gopi Chandran R., Patil K.C. "Combustion synthesis, characterisation, sintering and microstructure of cordierite". *British of Ceramic Transactions* 92 (6), 239-245 (1993).

- Goren R., Ozgur C., Gocmez H. "The preparation of cordierite from talc, fly ash, fused silica and alumina mixtures". *Ceramics International* 32 (1), 53-56 (2006).
- Gower G.D., Gower I.W. "Properties of magnesium-phosphate-bonded refractory castables". *Refractories Applications and News* 11 (5), 11-13 (2006).
- Green J.R., Winterson W.D. "Magnesium ammonium phosphate hexahydrate and monohydrate slurries". Patente US N° 6,506,805 (2003).
- Grosjean P. "Cordierite ceramics". *Interceram* 42 (1), 11-15 (1993).
- Guinea G.V., El-Sayed K., Rocco C.G., Elices M., Planas J. "The effect of the bond between the matrix and the aggregates on the cracking mechanism and fracture parameters of concrete". *Cement and Concrete Research* 32 (12), 1961-1970 (2002).
- Guinea G.V., Planas J., Elices M. "Measurement of the fracture energy using three-point bend tests: 1. Influence of experimental procedures". *Materials and Structures* 25, 212-218 (1992).
- Guinea G.V., Planas J., Elices M. "A general bilinear fit for the softening curve of concrete". *Materials and Structures* 27 (2), 99-105 (1994).
- Guo X.H., Tin-Loi F., Li H. "Determination of quasibrittle fracture law for cohesive crack models". *Cement and Concrete Research* 29 (7), 1055-1059 (1999).
- Hall D.A., Stevens R., El Jazairi B. "Effect of water content on the structure and mechanical properties of magnesia-phosphate cement mortar". *Journal of The American Ceramic Society* 81 (6), 1550-1556 (1998).
- Hall D.A., Stevens R., El Jazairi B. "The effect of retarders on the microstructure and mechanical properties of magnesia-phosphate cement mortar". *Cement and Concrete Research* 31 (3), 455-465 (2001).
- Hamanaka T., Watanabe K., Harada T., Asami S. "Catalyst carrier of cordierite honeycomb structure and method of producing the same". Patente US N° 4,772,580 (1988).
- Harada T., Hamanaka T., Hamaguchi K., Asami S. "Cordierite honeycomb-structural body and a method for producing the same". Patente US N° 4,869,944 (1989).
- Harmuth H., Tschegg E.K. "Fracture mechanical characterization of ordinary ceramic refractory materials". *Veitsch-Radex Rundschau* 1-2, 465-480 (1994).
- Hasselman D.P.H. "Unified theory of thermal shock fracture initiation and crack propagation in brittle ceramics". *Journal of The American Ceramic Society* 52 (11), 600-604 (1969).

- Hickman D.L. "Batch compositions for cordierite ceramics". Patente US N° 5,332,703 (1994).
- Hillerborg A., Modéer M., Petersson P.-E. "Analysis of crack formation and crack growth in concrete by means of fracture mechanics and finite elements". *Cement and Concrete Research* 6 (6), 773-781 (1976).
- Hipedinger N.E., Aglietti E.F., Scian A.N. "Desarrollo y caracterización de materiales refractarios de base cordierita y liga fosfato". *Actas X Congreso Argentino e Internacional de Cerámica, Vidrio y Refractorio – V Congreso de Cerámica del MERCOSUR (ATACER)*, 271-280 (2000).
- Hipedinger N.E., Scian A.N., Aglietti E.F. "Un hormigón refractario de matriz cordierita de liga química fosfato y su procedimiento de obtención". Patente de Invención Argentina N° AR 023240 B1. Concedida el 29/8/06 (Titular: CONICET).
- Hipedinger N.E., Scian A.N., Aglietti E.F. "Comportamiento termomecánico de hormigones refractarios de liga fosfato. Influencia de los áridos en las propiedades". *Actas Jornadas SAM-CONAMET*, 977-984 (2001).
- Hipedinger N.E., Scian A.N., Aglietti E.F. "Magnesia-Phosphate bond for cold-setting cordierite based refractories". *Cement and Concrete Research* 32 (5), 675-682 (2002).
- Hipedinger N.E., Scian A.N., Aglietti E.F. "Precursores de formación de cordierita con liga química $MgO-H_3PO_4$ y $MgO-NH_4H_2PO_4$ ". *Actas Jornadas SAM-CONAMET-Simposio MATERIA*, 808-811 (2003).
- Hipedinger N.E., Scian A.N., Aglietti E.F. "Magnesia-ammonium phosphate-bonded cordierite refractory castables: Phase evolution on heating and mechanical properties". *Cement and Concrete Research* 34 (1), 157-164 (2004)a.
- Hipedinger N.E., Scian A.N., Aglietti E.F. "Precursores de formación de cordierita con liga química $MgO-H_3PO_4$ y $MgO-NH_4H_2PO_4$ ". *Matéria* 9 (3), 215-221 (2004)b.
- Hipedinger N.E., Scian A.N., Aglietti E.F. "Influencia de la relación agua/componentes en cementos refractarios de liga química $MgO-H_3PO_4$ ". *Actas XXV Congreso Argentino de Química*, 990-993 (2004)c.
- Hipedinger N.E., Scian A.N., Aglietti E.F. "Preparación y caracterización de un cemento refractario de liga química magnesia-fosfato diácido de amonio". *Actas Congreso binacional SAM-CONAMET-Jornadas MEMAT*, 6 pág. en CD (2005).
- Hipedinger N.E., Scian A.N., Aglietti E.F. "Influencia de la temperatura ambiente en el fraguado de cementos de liga magnesia-ácido fosfórico". *Actas XXVI Congreso Argentino de Química*, 4 pág. en CD (2006)a.

- Hipedinger N.E., Scian A.N., Aglietti E.F. "Utilización de ácido bórico como retardador en materiales refractarios cordieríticos de liga química magnesia-ácido fosfórico". Actas Jornadas CONAMET-SAM, 8 pág. en CD (2006)b.
- Hodge J.D. "Microstructure development in mullite-cordierite ceramics". *Journal of The American Ceramic Society* 72 (7), 1295-1298 (1989).
- Horvitz H.J., Gray A.P. "Matriz forming composition". Patente US N° 4,152,167 (1979).
- Hu Y., Tsai H.-T. "Synthesis and characterization of (MgO,BaO)-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics from the sol-gel process". *Journal of Non-Crystalline Solids* 286 (1-2), 51-57 (2001).
- Hummel F.A. "Properties of some substances isostructural with silica". *Journal of The American Ceramic Society* 32 (10), 320-326 (1949).
- Hwang S.P., Wu J.M. "Effect of composition on microstructural development in MgO-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics". *Journal of The American Ceramic Society* 84 (5), 1108-1112 (2001).
- Ibrahim D.M., Naga S.M., Abdel Kader Z., Abdel Salam E. "Cordierite-mullite refractories". *Ceramics International* 21 (4), 265-269 (1995).
- Igarashi S., Kawamura M. "Detection of failures around main cracks and their relation to the fracture toughness of cement pastes". *Journal of The American Ceramic Society* 78 (7), 1715-1718 (1995).
- Inoguchi K., Nakanishi T., Asano M. "Meted for producing a cordierite body". Patente US N° 4,434,117 (1984).
- Ismail M., Tsunatori H., Nakai Z. "Preparation of mullita cordierite composite powders by the sol-gel method: its characteristics and sintering". *Journal of The American Ceramic Society* 73 (3), 537-543 (1990).
- Janković-Častvan I., Lazarević S., Tanasković D., Orlović A., Petrović R., Janačković Dj. "Phase transformation in cordierite gel synthesized by non-hydrolytic sol-gel route". *Ceramics International* 33 (7), 1263-1268 (2006).
- Jeong S.Y., Wagh A.S. "Chemically bonded phosphate ceramics: cementing the gap between ceramics and cements". Argonne National Laboratory. Disponible en www.anl.gov/techtransfer/AvailableTechnologies/Material_Science/Ceramicrete/ceramicrete.pdf. 2002.
- Jin Z.-H., Sun C.T. "A comparison of cohesive zone modeling and classical fracture mechanics based on near tip stress field". *Solids and Structures* 43 (5), 1047-1060 (2006).

Karkhanavala M.D., Hummel F.A. "The polymorphism of cordierite". *Journal of The American Ceramic Society* 36 (12), 389-392 (1953).

Kim J.K., Lee Y., Yi S.T. "Fracture characteristics of concrete at early ages". *Cement and Concrete Research* 34 (3), 507-519 (2004).

Kingery W.D. "Fundamental study of phosphate bonding in refractories: I. Literature review; II. Cold-setting properties; III. Phosphate adsorption by clay and bond migration". *Journal of The American Ceramic Society* 33 (8), 239-250 (1950).

Kingery W.D. "Fundamental study of phosphate bonding in refractories: IV. Mortars bonded with monoaluminum and monomagnesium phosphate". *Journal of The American Ceramic Society* 35 (3), 61-63 (1952).

Kingery W.D. "Introduction to Ceramics". Editorial John Wiley & Sons, New York. 1960.

Knickerbocker J.U. "Overview of the glass-ceramic/copper substrate. - A high-performance multiplayer package for the 1990s". *American Ceramic Society Bulletin* 71 (9), 1393-1401 (1992).

Knickerbocker S.H., Kumar A.H., Wynn Herron L. "Cordierite glass-ceramics for multiplayer ceramic packaging". *American Ceramic Society Bulletin* 72 (1), 90-95 (1993).

Kotani W., Ono Y., Kumazawa K. "Porous ceramic honeycomb filter" Patente US N° 5,454,243 (1996).

Kumar A.H., McMillan P.W., Tummala R.R. "Glass-ceramic structures and sintered multilayer substrates thereof with circuit patterns of gold, silver or copper". Patente US N° 4,301,324 (1981).

Lachman I.M., Bagley R.D., Lewis R.M. "Thermal expansion of extruded cordierite ceramics". *American Ceramic Society Bulletin* 60 (2), 202-205 (1981).

Lachman I.M., Lewis R.M. "Anisotropic cordierite monolith". Patente US N° 3,885,977 (1975).

Lamar R.S. "Development of cordierite bodies with sierralite, a new ceramic material". *Journal of The American Ceramic Society* 32 (2), 65-71 (1949).

Lamar R.S., Warner M.F. "Reaction and fired-property studies of cordierite compositions". *Journal of The American Ceramic Society* 37 (12), 602-610, (1954).

Laskar Md.A.I., Kumar R., Bhattacharjee B. "Some aspects of evaluation of concrete through mercury intrusion porosimetry". *Cement and Concrete Research* 27 (1), 93-105 (1997).

- Limes R.W., Russell R.O. "Process for preparing fast-setting aggregate compositions and products of low porosity produced therewith". Patente US N° 3,879,209 (1975).
- Limes R.W., Russell R.O. "Production of fast-setting bonded aggregate structures". Patente US N° 4,059,455 (1977).
- Lipparelli Morelli G. "Utilização do cimento de fosfato de magnésio como ligante na produção de moldes de areia para fundição". Tesis de maestría. Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos (2005).
- Lukasiewicz S.J., Reed J.S. "Phase development on reacting phosphoric acid with various Bayer-process aluminas". American Ceramic Society Bulletin 66 (7), 1134-1138 (1987).
- Lyon J.E., Fox T.U., Lyons J.W. "An inhibited phosphoric acid for use in high-alumina refractories". American Ceramic Society Bulletin 45 (7), 661-665 (1966)a.
- Lyon J.E., Fox T.U., Lyons J.W. "Phosphate bonding of magnesia refractories". American Ceramic Society Bulletin 45 (12), 1078-1081 (1966)b.
- Ma W., Brown P.W. "Mechanical behavior and microstructural development in phosphate modified high alumina cement". Cement and Concrete Research 22 (6), 1192-1200 (1992).
- Mabie C.P. "Petrographic study of the refractory performance of high-fusing dental alloy investments: I. High-fired, phosphate-bonded investments". Journal of Dental Research 52 (1), 96-110 (1973).
- Mari E.A. "Los materiales cerámicos". Librería y Editorial Alsina, Buenos Aires. 1998.
- Matsuhisa T., Soejima S. "Cordierite ceramic". Patente US N° 4,280,845 (1981).
- Menchi A.M., Scian A.N. "Obtención de cordierita por técnicas sol-gel. Estudio cinético de la reacción". Actas XXV Congreso Argentino de Química, 883-886 (2004).
- Menchi A.M., Scian A.N. "Mechanism of cordierite formation obtained by the sol-gel technique". Materials Letters 59 (21), 2664-2667 (2005).
- Mendoza J.L., Widjaja S., Moore R.E. "Evaluation of cordierite-mullite-bonded kiln furniture refractory saggars". Ceramics Transactions, R. Fisher (editor), Vol. 4, 184-204 (1989).
- Millar P.G., Williams M.J. "Refractory binder comprising an aluminium phosphate binder and calcium phosphate setting agent". Patente GB 1 435 988 (1976).
- Miura Y., Tokuda K., Nisimura M. "Cordierite honeycomb structure and process for producing the same". Patente US N° 5,849,391 (1998).

- Moon L.H., "Magnesium oxyphosphate cement". Patente US N° 5,766,337 (1998).
- Mussler B.H., Shafer M.W. "Preparation and properties of mullite-cordierite composites". American Ceramic Society Bulletin 63 (5), 705-710 (1984).
- Nakayama J., Ishizuka M. "Experimental evidence for thermal shock damage resistance". American Ceramic Society Bulletin 45 (7), 666-669 (1966).
- Narrow Y., Ullberg E. "Correlation between tensile splitting strength and flexural strength of concrete". Journal of the American Concrete Institute Proceedings 60 (1), 27-38 (1963).
- Neiman R., Sarma A.C. "Setting and thermal reactions of phosphate investments". Journal of Dental Research 59 (9), 1478-1485 (1980).
- O'Hara M.J., Duga J.J., Sheets H.D.Jr. "Studies in phosphate bonding". American Ceramic Society Bulletin 51 (7), 590-595 (1972).
- Osborn E.F., Muan A. "Ternary Systems". Introduction to Phase Equilibria in Ceramics, 2nd ed., C.G.Bergeron and S.H. Risbud (editores). The American Ceramic Society, Inc. Columbus, Ohio, pp.115 (1984).
- Péra J, Ambroise J. "Fiber-reinforced magnesia-phosphate cement composites for rapid repair". Cement and Concrete Composites 20 (1), 31-39 (1998).
- Petersson P. "Crack growth and development of fracture zone in plain concrete and similar materials". Division of Building Materials, University of Lund, Inst. of Technology, Sweden, Report TVBM-1006, pp.174 (1981).
- Planas J., Elices M. "Nonlinear fracture of cohesive materials". International Journal of Fracture 51, 139-157 (1991).
- Planas J., Elices M., Guinea G.V., Gómez F.J., Cendón D.A., Arbilla I. "Generalizations and specializations of cohesive crack models". Engineering Fracture Mechanics 70 (14), 1759-1776 (2003).
- Planas J., Guinea G.V., Elices M. "SF-2 Draft method for linear initial portion of the softening curve of concrete". Contribution to the International Collaboration Project on Size Effect in Concrete Structures (1994).
- Plibrico. "Technology of monolithic refractories". Editorial Plibrico Japan Company Limited. Tokyo. 1984.
- Popovics S., Rajendran N. "Early age properties of magnesium phosphate-based cements under various temperature conditions". Transportation Research Board 1110, 34-45 (1987).

- Popovics S., Rajendran N. "Test methods for rapid-hardening magnesium phosphate-based cements". *Cement, Concrete and Aggregates* 10 (1), 39-44 (1988).
- Popovics S., Rajendran N., Penko M. "Rapid hardening cements for repair of concrete". *ACI Materials Journal* 84, 64-73 (1987).
- Prieur C. "La cordiérite et ses produits". *L'Industrie Céramique* 693, 175-178 (1976).
- Ratle A., Pandolfelli V.C., Allaire C., Rigaud M. "Correlation between thermal shock and mechanical impact resistance of refractories". *British Ceramic Transactions* 96 (6), 225-230 (1997).
- Rigby G.R. "The mechanical properties of high-alumina refractories utilizing various bonding agents". *Transactions of the British Ceramic Society* 70 (6) 199-208 (1971).
- RILEM 50-FMC Committee. "Determination of the fracture energy of mortar and concrete by means of three point bend tests on notched beams". *Materials and Structures* 18 (106), 285-290 (1985).
- Rocha de Paula G. "Efeito da calcinação da magnesia precipitada sobre o processamento de cimentos de fosfato de magnésio". Tesis doctoral. Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos (2004).
- Rocco C.G. "El efecto del tamaño y mecanismos de rotura en el ensayo de compresión diametral". Tesis doctoral. Departamento de Ciencia de Materiales, Universidad Politécnica de Madrid (1998).
- Rocco C.G., Guinea G.V., Planas J., Elices M. "Review of the splitting-test standards from a fracture mechanics point of view". *Cement and Concrete Research* 31 (1), 73-82 (2001).
- Rocco C.G., Hipedinger N.E., Scian A.N., Aglietti E.F., M.Elices. "Comportamiento en fractura de hormigones refractarios de cordierita-mullita y liga química magnesia-fosfato". *Actas XXIV Encuentro del Grupo Español de Fractura*, 6 pág. (2007).
- Rosselló C., Elices M. "Fracture of model concrete: 1.Types of fracture and crack path". *Cement and Concrete Research* 34 (8), 1441-1450 (2004).
- Rosselló C., Elices M., Guinea G.V. "Fracture of model concrete: 2.Fracture energy and characteristic length". *Cement and Concrete Research* 36 (7), 1345-1353 (2006).
- Saha B.P., Johnson R., Ganesh I., Rao G.V.N., Bhattacharjee S., Mahajan Y.R. "Thermal anisotropy in sintered cordierite monoliths". *Materials Chemistry and Physics* 67 (1-3), 140-145 (2001).
- Saouma V.E., Natekar D. "Cohesive stresses and size effect in quasi-brittle materials". *Sādhanā* 27 (4), 461-466 (2002).

Sarkar A.K., "Phosphate Cement-Based Fast-Setting Binders". American Ceramic Society Bulletin 69 (2), 234-238 (1990).

Scian A.N., Aglietti E.F. "Desarrollo de nuevas distribuciones granulométricas: C.C.-M variable". Actas XXV Congreso ALAFAR, 257-267 (1996).

Seehra S.S., Gupta S., Kumar S. "Rapid setting magnesium phosphate cement for quick repair of concrete pavements - Characterisation and durability aspects". Cement and Concrete Research 23 (2), 254-266 (1993).

Selvaraj U., Komarneni S., Roy R. "Synthesis of glass-like cordierite from metal alkoxides and characterization by ^{27}Al and ^{29}Si MASNMR". Journal of The American Ceramic Society 73 (12), 3663-3669 (1990).

Shao H., Liang K., Zhou F., Wang G., Peng F. "Characterization of cordierite-based glass-ceramics produced from fly ash". Journal of Non-Crystalline Solids 337 (2), 157-160 (2004).

Sharp J.H., Winbow H.D. "Magnesia-Phosphate Cements". Cement Research Progress, American Ceramic Society, P.W. Brown (editor), 233-264 (1989).

Sherif F.G., Ciamei A.G. "Fast-setting cements from superphosphoric acid". Patente US N° 4,734,133 (1988).

Sherif F.G., Gallagher R.E. "Process for making reinforced magnesium phosphate fast-setting cements". Patente US N° 5,002,610 (1991).

Sherif F.G., Via F.A. "Production of solid phosphorus pentoxide containing materials for materials for fast-setting cements". Patente US N° 4,755,227 (1988).

Simpson L.A. "Use of notched-beam test for evaluation of fracture energies of ceramics". Journal of The American Ceramic Society 57 (4), 151-154 (1974).

Singh D., Wagh A.S. "Phosphate bonded structural products from high volume wastes". Patente US N° 5,846,894 (1998).

Singh D., Wagh A.S., Jeong S.Y. "Method for producing chemically bonded phosphate ceramics and for stabilizing contaminants encapsulated therein utilizing reducing agents". Patente US N° 6,133,498 (2000).

Singh D., Wagh A.S., Patel K.D. "Polymer coating for immobilizing soluble ions in a phosphate ceramic product". Patente US N° 6,153,809 (2000).

Singh D., Wagh A.S., Perry L., Jeong S.Y. "Pumpable/injectable phosphate-bonded ceramics". Patente US N° 6,204,214 (2001).

- Singh D., Wagh A.S., Tlustochowicz M., Jeong S.Y. "Phosphate ceramic process for macroencapsulation and stabilization of low-level debris wastes". *Waste Management* 18 (2), 135-143 (1998).
- Sorrell C.A. "Reaction sequence and structural changes in cordierite refractories". *Journal of The American Ceramic Society* 43 (7), 337-343 (1960).
- Soudée E., Péra J. "Mechanism of setting reaction in magnesia-phosphate cements". *Cement and Concrete Research* 30 (2), 315-321 (2000).
- Soudée E., Péra J. "Influence of magnesia surface on the setting time of magnesia-phosphate cement". *Cement and Concrete Research* 32 (1), 153-157 (2002).
- Steinke R.A., Silsbee M.R., Agrawal D.K., Roy R., Roy D.M. "Development of chemically bonded ceramics in the CaO-SiO₂-P₂O₅-H₂O system". *Cement and Concrete Research* 21 (1), 66-72 (1991).
- Stierli R.F., Tarver C.C., Gaidis J.M. "Magnesium phosphate concrete compositions". Patente US N° 3,960,580 (1976).
- Suárez M., Mazzoni A.D., Aglietti E.F. "Alumina-zircon refractories bonded with phosphoric acid". *Refractories Applications and News* 8 (2), 19-22 (2003).
- Suárez M., Mazzoni A.D., Aglietti E.F. "Study of phosphate bonding of alumina-zircon refractories". *Ceramurgia+Ceramica Acta* 35 (2), 1-7 (2005).
- Sugama T., Kukacka L.E. "Magnesium monophosphate cements derived from diammonium phosphate solutions". *Cement and Concrete Research* 13 (3), 407-416 (1983)a.
- Sugama T., Kukacka L.E. "Characteristic of magnesium polyphosphate cements derived from ammonium polyphosphate solutions". *Cement and Concrete Research* 13 (4), 499-506 (1983)b.
- Sugama T., Kukacka L.E. "Magnesium phosphate glass cements with ceramic-type properties". Patente US N° 4,436,555 (1984).
- Szabó I. "Crystallization of magnesium aluminosilicate glasses". *Journal of Non-Crystalline Solids* 219, 128-135 (1997).
- Tatsuhito Takahashi, Agrawal D.K., Roy R. "Structural control of phase formation in low-temperature AlPO₄-SiO₂ reactions". *Journal of The American Ceramic Society* 72 (3), 499-502 (1989).
- Tieckelmann R.H., Sherif F.G. "Process for applying a cementitious material to a structural base and article produced therefrom". Patente US N° 4,721,659 (1988).

Tomic E.A. "High-early-strength phosphate grouting system for use in anchoring a bolt in a hole". Patente US N° 4,174,227 (1979).

Tomic E.A. "Phosphate cement and mortar". Patente US N° 4,394,174 (1983).

Tomic E.A. "Phosphate cement including fly ash for high-strength concrete-like products". Patente US N° 4,749,413 (1988).

Tummala R.R. "Ceramic in microelectronic packaging". American Ceramic Society Bulletin 67 (4), 752-758 (1988).

Tummala R.R. "Ceramic and glass-ceramic packaging in the 1990s". Journal of The American Ceramic Society 74 (5), 895-908 (1991).

Venable C.L., Treffner W.S. "X-ray study on phosphate bonding in basic refractories". American Ceramic Society Bulletin 49 (7), 660-663 (1970).

Wagh A.S., Jeong S.Y. "Formation of chemically bonded ceramics with magnesium dihydrogen phosphate binder. Patente US N° 6,776,837 (2004).

Wagh A.S., Jeong S.Y., Lohan D., Elizabeth A. "Chemically bonded phosphosilicate ceramics". Patente US N° 6,518,212 (2003).

Wagh A.S., Jeong S.Y., Singh D. "High strength phosphate cement using industrial byproduct ashes". American Society of Civil Engineer, 542-553 (1997).

Wagh A.S., Singh D. "Method for stabilizing low-level mixed wastes at room temperature". Patente US N° 5,645,518 (1997).

Wagh A.S., Singh D., Jeong S.Y. "Method of waste stabilization via chemically bonded phosphate ceramics". Patente US N° 5,830,815 (1998).

Wagh A.S., Singh D., Jeong S.Y. "Mercury stabilization in chemically bonded phosphate ceramics". Disponible en: http://www.anl.gov/techtransfer/Available_Technologies/Material_Science/Ceramicrete/Ceramicrete_Pubs.html. 2000.

Wagh A.S., Strain R., Jeong S.Y., Reed D., Krause T., Singh D. "Stabilization of rocky flats Pu-contaminated ash within chemically bonded phosphate ceramics". Journal of Nuclear Materials 265 (3), 295-307 (1999).

Wang S., Zhou H., Luo L. "Sintering and crystallization of cordierite glass ceramics for high frequency multilayer chip inductors". Materials Research Bulletin 38 (8), 1367-1374 (2003).

Weill E., Bradik L.J. "Magnesium phosphate cement systems". Patente US N° 4,756,762 (1988)a.

Weill E., Bradik L.J. "Magnesium phosphate cement systems". Patente US N° 4,786,328 (1988)b.

Williams P.A., Dennis G.R., Joshua N.S., Sloane B.P. "A method of slowing the setting rate of magnesium phosphate cements". Patente WO 96/35647 (1996).

Winbow H.D. "The chemistry and properties of magnesia-phosphate cement systems". PhD thesis. School of Materials, Faculty of Engineering, University of Sheffield (1988).

Wygant J.F. "Cementitious bonding in ceramic fabrication". Ceramic fabrication processes. W.D. Kingery (editor), 171-188 (1960).

Yamuna A., Johnson R., Mahajan Y.R., Lalithambika M. "Kaolin-based cordierite for pollution control". Journal of the European Ceramic Society 24 (1), 65-73 (2004).

Yang Q., Wu X. "Factors influencing properties of phosphate cement-based binder for rapid repair of concrete". Cement and Concrete Research 29 (3), 389-396 (1999).

Yang Q., Zhang S., Wu X. "Deicer-scaling resistance of phosphate cement-based binder for rapid repair of concrete". Cement and Concrete Research 32 (1), 165-168 (2002).

Yang Q., Zhu B., Zhang S., Wu X. "Properties and applications of magnesia-phosphate cement mortar for rapid repair of concrete". Cement and Concrete Research 30 (11), 1807-1813 (2000).

Zhou Z., Ding P., Tan S., Lan J. "A new thermal-shock-resistance model for ceramics: Establishment and validation". Materials Science and Engineering A 405, 272-276 (2005).

Zimmermann M. "Magnesium-ammonium-phosphates cements, the production of the same and the use thereof". Patente US N° 6,692,563 (2004).

Zimmermann M. "Magnesium ammonium phosphate cement composition". Patente US N° 6,908,506 (2005).

NOMENCLATURA

NOMENCLATURA

c.p.s.	Cuentas por segundo
u.a.	Unidades arbitrarias
h(s)	Hora(s)
min	Minutos
s	Segundos
g	Gramos
m	Metro
mm	Milímetros
μm	Micrón
nm	Nanometro
kV	Kilovolt
mA	Miliamper
MPa	Megapascal
GPa	Gigapascal
DRX	Difracción de rayos X
ATD	Análisis térmico diferencial
TG	Análisis termogravimétrico
SEM	Microscopía electrónica de barrido
EPMA	Microanálisis con sonda de electrones
Δm	Variación de masa
Δl	Variación lineal permanente
ΔT	Variación de temperatura
δ	Peso específico aparente
MOR	Módulo de rotura o resistencia a la flexión en frío
HMOR	Módulo de rotura en caliente
MOR _{res}	Resistencia relativa residual a la flexión (después del choque térmico)
σ_c	Resistencia a la compresión
σ_{ti}	Resistencia a la tracción indirecta (por compresión diametral)
$\sigma_{ti\text{res}}$	Resistencia relativa residual a la tracción indirecta (después del choque térmico)
E_D	Módulo de elasticidad dinámico
E_S	Módulo de elasticidad estático
σ_t	Resistencia a la tracción
G_f	Energía específica de fractura
l_{ch}	Longitud característica
w_c	Apertura crítica de fisura
w_k	Apertura de fisura en el punto de quiebre
w^*	Apertura de fisura adimensional
σ_k	Tensión en el punto de quiebre
σ^*	Tensión cohesiva adimensional
ν	Relación de Poisson
α	Coefficiente de expansión térmica
h	Coefficiente de transferencia de calor
k	Coefficiente de conductividad térmica
β	Número de Biot (número Nusselt)

R, R', R''	Parámetros de resistencia a la fractura por tensiones térmicas
R''', R''''	Parámetros de resistencia al daño por tensiones térmicas
LEFM	Mecánica de fractura elástica lineal
CMOD	Apertura de los labios de la fisura
ASTM	Sociedad Americana de Ensayo de Materiales
ICDD	Centro Internacional de Datos de Difracción
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
MPC	Cemento de magnesia-fosfato
USA	Estados Unidos de América