

# **APLICACIÓN DE LA MICROTOMOGRAFÍA DE RAYOS X PARA LA CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE UN HORMIGÓN SEMI-AISLANTE**

Mariano Cipollone, Bernarda Epele,  
Química Analítica, Y-TEC SA. Ensenada, Argentina.

Nicolás Rendtorff, Ernesto Moyas, María Susana Conconi, Alberto Scian, Esteban Aglietti<sup>\*</sup>  
CETMIC, Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CICPBA-CONICET), La Plata,  
Argentina

<sup>\*</sup>E-mail: eaglietti@cetmic.unlp.edu.ar

## **RESUMEN**

La microtomografía de rayos X (MTX) surge como una herramienta poderosa para abordar la caracterización microestructural y textural de materiales en general y de hormigones refractarios en particular.

En este trabajo se compararon los resultados obtenidos mediante MTX de un hormigón gunitado semi-aislante comercial en verde y sinterizado y algunas caracterizaciones tecnológicas típicas (Arquímedes, intrusión de mercurio, DRX, SEM, MOR).

Piezas prismáticas (25x25x25 mm<sup>3</sup>) cortadas de un bloque gunitado (70x70x15 cm<sup>3</sup>) fueron evaluadas. Previamente se describió la metodología típica para la caracterización de estos materiales.

En el presente estudio se vio de manifiesto la potencialidad de la técnica para el: diseño, desarrollo, control de instalación y deterioro de este tipo de materiales. La técnica permitió, de manera sencilla y rápida, caracterizar la proporción, distribución y morfología de las distintas fases: chamotes, granos de ladrillo molido, y fase la ligante. También se pudo cuantificar la porosidad y observar su distribución y morfología en el volumen estudiado.

**Trabajo enmarcado en la red HOREF (312RT0453) de CYTED**

## 1. INTRODUCCIÓN

Los hormigones refractarios se elaboran a partir de una mezcla de granos refractarios de variada composición, junto con un agente ligante que puede ser del tipo hidráulico, químico, etc. La formulación tiene en cuenta la distribución granulométrica de sus componentes en función de obtener un hormigón denso o aislante.

Las características y propiedades de los mismos suelen evaluarse empleando ensayos generalmente normalizados para establecer su clasificación y campo de aplicación.

Sin embargo, un estudio más riguroso que permite explicar en muchos casos su comportamiento y fallas en servicio, puede abordarse a través de otras técnicas tales como: microscopía, porosimetría por intrusión de mercurio, difracción de Rx, etc.

Los hormigones aislantes (HA) se elaboran para obtener una baja densidad y alta porosidad de manera de lograr una baja conductividad térmica. Estos hormigones tienen múltiples usos, entre ellos como revestimiento refractario en el interior de equipos tales como reactores, acumuladores, regeneradores de catalizador, líneas de transferencia de gases, calderas, hornos calentadores, etc (1-2).

Exceptuando a los refractarios plásticos y apisonables, todos los hormigones son colables. La formulación de estos materiales se ajusta, muchas veces, al método de instalación propiamente dicho. Por eso, en muchas oportunidades la tecnología del refractario colable se desarrolla también para los gunitables, vibrables, etc.

Los HA se clasifican de acuerdo a la temperatura de uso o servicio y la resistencia mecánica de estos materiales está directamente asociada a la porosidad, su distribución y tamaño. Otra variable a tener en cuenta es su composición y la distribución de las fases finales formadas por tratamiento térmico (1-2).

La microtomografía de Rayos X (MTX) surge como una herramienta para abordar el estudio de la macroestructura de estos materiales y de esta manera predecir en muchos casos su comportamiento o explicar casos de fallas (3-5).

Nos proponemos en el presente trabajo demostrar, mediante este estudio preliminar, las capacidades de la microtomografía para caracterizar este tipo de materiales. Comparar con las técnicas convencionales. Evaluar los aportes diferenciales para imponer la técnica como un método de relevancia para la caracterización

## **1. PARTE EXPERIMENTAL**

### **1.1. El material**

Aunque exista suficiente literatura respecto a este tipo de materiales algunos estudios básicos siguen siendo requeridos. La aparición de nuevas estrategias de caracterización trae nuevas posibilidades para el entendimiento de las propiedades y los comportamientos y puede llegar a resultar en la mejora del uso, control y diseño de este tipo de materiales <sup>(1-2)</sup>.

Para ilustrar las potencialidades del presente estudio hemos decidido trabajar con un material ampliamente conocido. El material estudiado es un hormigón gunitable semi-aislante, con buena resistencia mecánica y aislación térmica, diseñado para ser empleado a temperaturas por debajo de los 2500 °F (1371°C) (Kaolite 2500-HS (Morgan Ceramics)). Instalado (2014) en el Horno de Coke de la refinería YPF, La Plata.

En paralelo a la instalación del hormigón una placa de control (70x70x15 cm<sup>3</sup>) fue gunitada y probetas cúbicas (50x50x50 mm<sup>3</sup>), cortadas con disco de diamante, fueron empleadas para las posteriores caracterizaciones. En particular, se evaluaron 5 probetas sometidas a diversos tratamientos térmicos: que comprendieron un primer secado (a peso constante) en estufa a 110°C y 4 de ellas fueron tratadas a 715, 815, 915 y 1015 °C, (luego del secado se calentaron con una velocidad de 10 °C/min y 5 horas de meseta). Las probetas se denominaron: H110, H715, H815, H915 y H1015, respectivamente.

### **1.2. Caracterizaciones complementarias**

Con el objeto de contextualizar la caracterización motivo de estudio hemos llevado adelante una serie de caracterizaciones complementarias. Las fases cristalinas fueron evaluadas mediante la difracción de rayos X

**Tabla 1: Análisis químico del hormigón estudiado**

Oxido	Contenido (% p/p)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42
SiO <sub>2</sub>	38
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,2
TiO <sub>2</sub>	1,4
CaO	15
MgO	0,2
Na <sub>2</sub> O+ K <sub>2</sub> O	0,7

Que se realizó en un equipo Philips PW1710. El barrido se realizó a 40kV y 30mA entre 5 y 70°2θ con un paso de 0,04°2θ y 2seg /paso. La identificación de las fases presentes en la muestra seca a 110° y las muestras calcinadas se realizó utilizando la base de datos ICDD -PDF- 2 (xx). La presencia de material amorfo fue identificada en base a una banda centrada en 22,5°.

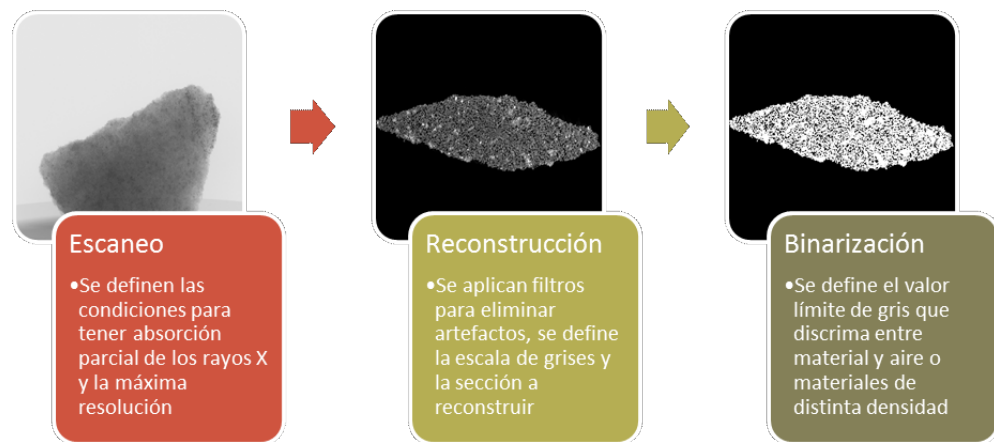
Las propiedades texturales fueron evaluadas mediante el método de Arquímedes, la contracción lineal también fue registrada. La Porosimetría de intrusión de mercurio permitió describir la distribución de tamaño de poros de estos hormigones (*Porosimeter* 2000 CarloErba). Luego se evaluó la resistencia a la compresión directa a temperatura ambiente de las probetas (Cold crush resistance)(INTRON 5985, USA). Por último, se llevó adelante una caracterización microestructural de los hormigones mediante microscopía electrónica de barrido acompañada por el análisis químico local llevado adelante por EDX (Jeol HSM 6000).

### **1.3. Microtomografía de rayos X. (MTX)**

La técnica de microtomografía de rayos X permite construir representaciones en 3 dimensiones de materiales. Para conseguir esto, se requiere obtener imágenes de un escaneo angular de la absorción parcial de rayos X por parte del material. Esta absorción parcial permite además distinguir materiales de distinta densidad dentro del material (<sup>3-5</sup>).

La configuración del equipo utilizado, Bruker Skyscan 1173, es fuente-muestra-detector y la muestra es quien rota durante el escaneo. En este tipo de configuración la resolución espacial varía según la posición de la muestra, siendo la máxima resolución del orden de los 6 micrones. El resultado que emerge del análisis consiste en una imagen digital que constituye una representación tridimensional de la muestra escaneada y la información que podemos obtener a partir de esta es:

- Representación tridimensional de las muestras. Permite observar la constitución de los materiales, homogeneidad y microestructura interna, entre otras cosas.
- Cuantificación volumétrica de los materiales con distinta densidad. Las imágenes obtenidas tienen asociado un histograma realizando una separación de las distintas zonas del histograma se puede cuantificar volumétricamente cada una de las zonas diferenciadas. También se pueden contar objetos, obtener distribuciones de tamaño y determinar parámetros de forma sobre los mismos.
- Cálculo de la porosidad de los materiales. La diferenciación de densidades permite también identificar y cuantificar la porosidad presente en las muestras.



**Figura 1: esquema de trabajo para al análisis microestructural de un refractario basado en microtomografía de rayos X.**

## **2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

## 2.1 Propiedades texturales del hormigón motivo de estudio, densidad y porosimetría

La tabla 2 muestra el efecto de la temperatura de calcinación, y las compara con los valores en verde luego de un secado a 110 °C. Los nombres de los hormigones también se encuentran en esta tabla.

Se corrobora que la densidad de los hormigones se encuentra en valores de refractarios semi aislantes. Del mismo modo, los valores observados de porosidades se encuentran dentro de los valores esperados para este tipo de hormigones. Se confirma que la porosidad abierta es menor luego de tratamientos de 915 °C, debido al colapso de las ligas químicas y la incipiente liga cerámica del hormigón que avanza a partir de esa temperatura.

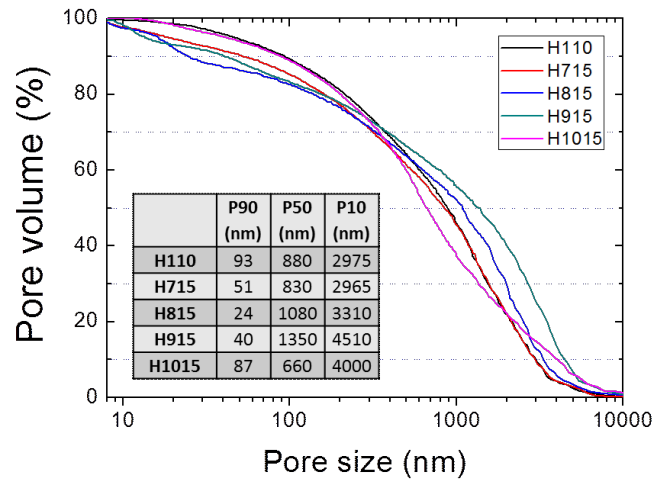
Los valores de resistencia a la compresión directa a temperatura ambiente se muestran en la tabla 2. Se observa que el valor de resistencia mecánica en verde es algo superior a los valores evaluados luego de tratamientos a elevadas temperaturas.

La figura 2 muestra superpuestas las curvas granulométricas (intrusión de mercurio) de los hormigones estudiados, los parámetros percentiles se incluyeron en la misma figura.

En todos los casos los valores son similares a los provistos por el proveedor del hormigón, corroborando la buena instalación del material estudiado.

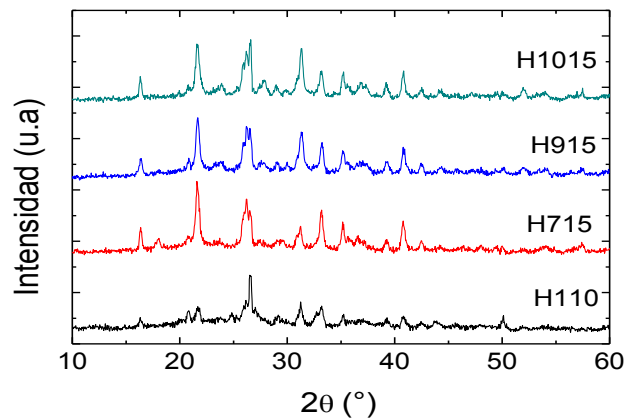
**Tabla 2: Propiedades texturales y mecánicas de los hormigones estudiados, efecto de la temperatura de calcinación.**

Nombre	Temperatura de Calcinación (°C)	Densidad Volumétrica (g/cm <sup>3</sup> )	Contracción volumétrica (Vf-Vi)/Vi (%)	Porosidad Evaluada por Porosimetría (%)	Resistencia a la compresión directa (Cold Crush) (MPa)
H110	110	1,76	-0,06	30,9	17,41
H715	715	1,57	-1,18	35,2	14,24
H815	815	1,57	-2,09	31,5	14,09
H915	915	1,59	-3,74	38,3	12,65
H1015	1015	1,60	-4,96	33,8	10,9



**Figura 2: Curvas granulométricas del hormigón estudiado, sometido a distintos tratamientos térmicos.**

### 2.1. Caracterización cristaloquímica del hormigón semi-aislante, en verde y tratado térmicamente



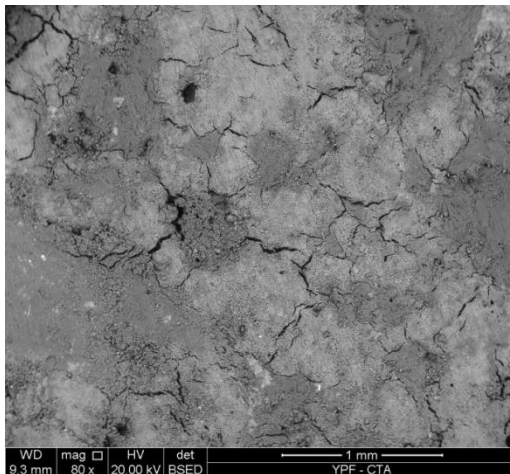
**Figura 3: Patrones de difracción de los hormigones tratados a distintas temperaturas.**

La difracción DRX permitió identificar en todas las muestras la presencia de cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), mullita, ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), cristobalita ( $\text{SiO}_2$ ) y gehlenita ( $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$ ). En la muestra secada a  $110^\circ\text{C}$  y en las calcinadas a  $915$  y  $1015^\circ\text{C}$  también se observa anortita ( $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ ). Se identifican también picos correspondientes a diversos aluminatos de calcio, salvo en la muestra H915. En la figura 3 se

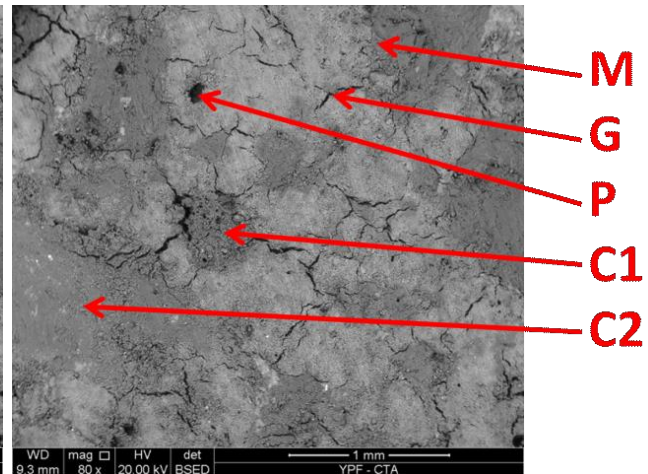
presentan los difractogramas de las muestras en función del tratamiento térmico. En todos los casos los resultados son los esperables para este tipo de hormigones (<sup>1-2</sup>).

## 2.2. Microestructura y composición química local de los hormigones desarrollados. (SEM-EDS)

La figura 4 muestra una imagen SEM de un hormigón estudiado. No se observaron grandes diferencias entre los hormigones tratados a distintas temperaturas en el rango estudiado. La complejidad de la microestructura es evidente. Se observa una matriz de finos en la que se encuentran embebidos los granos de carga o chamotes más gruesos, con una dimensión del orden del milímetro. Además se observan importantes agrietamientos en la matriz, sin embargo la integridad del material se mantuvo. Probablemente estos agrietamientos gobiernen el comportamiento mecánico y termo-mecánico de estos materiales



**Figura 4: Imagen SEM del hormigón H1015**



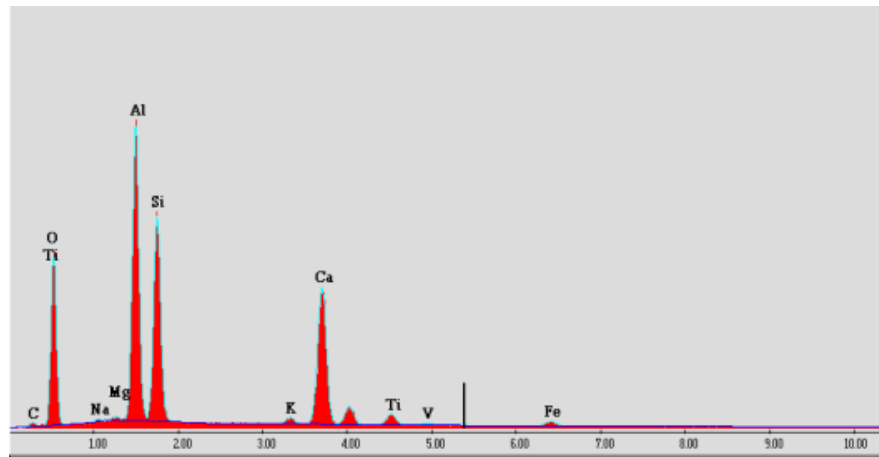
**Figura 5: Imagen SEM del hormigón H1015: (M: Matriz, G: Grieta, P (poro o macro poro), C1 Chamote poroso, C2: Chamote semi denso).**

Se identificaron tres zonas que fueron marcadas en la imagen SEM superior (figura 5) junto con los poros (P) y las grietas (G). Estas se corresponden con la matriz de finos (M), y dos tipos de cargas



o chamotes (C1 y C2) respectivamente. Visualmente estos chamotes se diferenciaron en que los primeros presentaron una microestructura más porosa que los segundos. Con el objeto de describir la microestructura e identificar las distintas fases presentes, y diferenciar las cargas C1 y C2, se realizó el análisis químico local mediante EDX en distintas zonas del hormigón.

A modo de ejemplo la figura 6 muestra el espectro obtenido en el análisis global del hormigón (H1015). La tabla 3 muestra los resultados del análisis elemental de las distintas zonas de la imagen SEM. Las cuales permiten corroborar la diferencia entre las fases.



**Figura 6: Espectro EDS global del Hormigón motivo de estudio.**

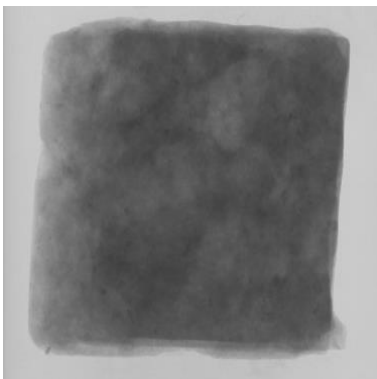
Se destaca las distintas cantidades de Calcio (más elevada en la matriz basada en finos más cemento aluminoso. Las cargas gruesas o chamote también son marcadamente diferentes, tanto en el contenido de alúmina como en el contenido de álcali ( $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ ), y óxidos de hierro y titanio. C1 evidentemente más porosos, probablemente proveniente de un ladrillo aislante y los C2 más refractario probablemente proveniente de un ladrillo semi aislante con mayor contenido proporcional de alúmina y más refractarios y densos. Mediante la dosificación de estas dos cargas el mismo hormigón puede entrar dentro de especificación.

**Tabla 3: Composición química local de las distintas zonas del hormigón evaluada por EDS.**

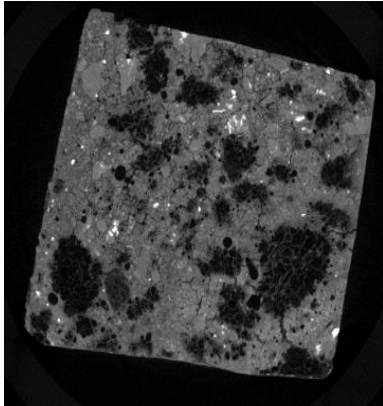
Zona	Punto	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
General	general	37,15	35,12	21,54	1,28	2,95	1,96
Matriz de Finos	M	37,98	28,87	33,15	≈ 0	≈ 0	≈ 0
Chamote poroso	C1	32,69	47,14	12,97	3,23	1,65	2,32
Chamote semi denso	C2	44,19	44,63	5,98	0,77	2,85	1,58

### 2.3. Microestructura local de los hormigones desarrollados. Análisis por microtomografía de rayos X.

Las figura 7 muestra ejemplos de las imágenes obtenidas con el micro tomógrafo. La primera es una de las imágenes sin procesar (bidimensional) de la probeta, la intensidad de gris es proporcional a la densidad local del material y ésta es la propiedad que se emplea para poder describir la compleja microestructura del hormigón. Luego de adquirir más de mil de estas imágenes enfocadas en planos paralelos a 10 micras de distancia, se realiza la reconstrucción tridimensional de la probeta en términos de densidad, es decir se obtiene una matriz de 4 dimensiones formada por las 3 dimensiones espaciales, en este caso X, Y y Z, y una cuarta dimensión correspondiente a la intensidad del gris proporcional a la densidad del material; una representación gráfica de estas reconstrucción se muestra como ejemplo en la figura 8.



**Figura 7: Imagen bidimensional tomada por el tomógrafo de la probeta de 50 mm de lado. La intensidad del gris es proporcional a la densidad del material.**



**Figura 8: Reconstrucción en 3 dimensiones de la probeta de 50 mm de lado, los tonos de grises renormalizados son proporcionales a la densidad del material.**

Luego se realizó la binarización de las reconstrucciones, en este caso se seleccionaron 4 niveles de densidad.

Este análisis consistió en las siguientes etapas:

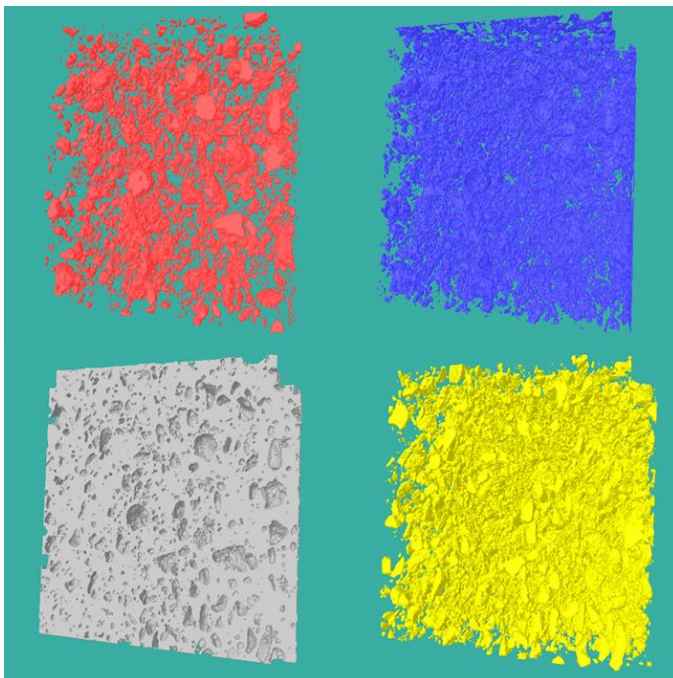
- Selección de un volumen de interés. Permite separar zonas de interés dentro de la reconstrucción generada.
- Definición de los umbrales en las escalas de grises. Permite separar zonas de distinta densidad en función de su respuesta a la absorción expresada en el histograma de grises.
- Cuantificación. Permite medir volúmenes o tamaños de objetos o zonas con densidad diferente. También es posible determinar parámetros de forma y cuantificar volumétricamente cada una de ellas.

La tabla 4 muestra los valores umbrales seleccionados, los colores elegidos para la representación gráfica de las 4 zonas correspondientes a las 3 fases descritas en la caracterización previa basada en difracción de rayos X, análisis texturales y microestructurales basados en microscopía electrónica.

La figura 9 muestra las representaciones gráficas de las distribuciones espaciales de las cuatro zonas de distinta densidad. Se observa claramente la distribución espacial de las fases y el grado de heterogeneidad y/o homogeneidad de estas distribuciones. Por ejemplo, se podría inferir la tortuosidad de la porosidad así como la permeabilidad. La potencialidad para la correcta descripción de la microestructura de las probetas es evidente.

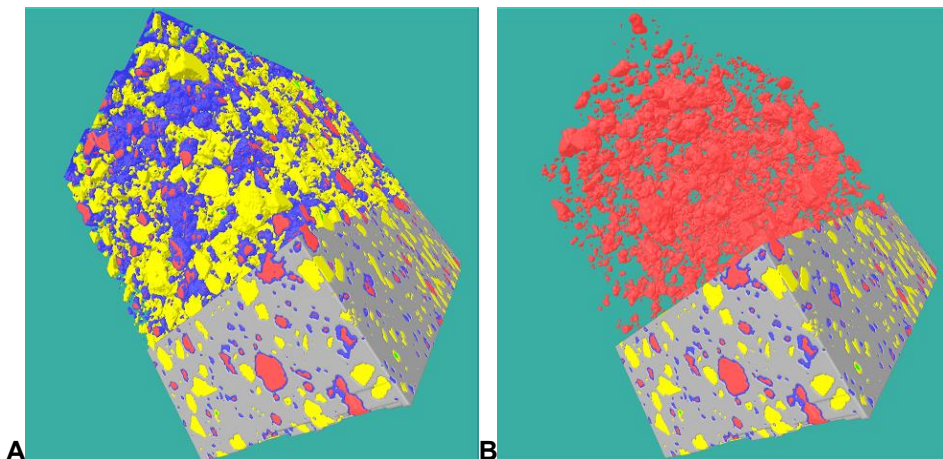
**Tabla 4: resultados de la cuantificación de fases basada en la microtomografía.**

Fase	Porosidad (P)	Chamote de Ladrillo aislante (C1)	Liga (L)	Chamote de ladrillo semi aislante (C2)
Color	rojo	azul	gris	amarillo
Umbrales de densidad (rango 0-255)	0-17	18-39	40-98	99-255
Fracción volumétrica (%)	5,2	5,3	71,9	17,6



**Figuras 9: Imágenes de las Reconstrucciones 3D de los distintos cortes de densidad evaluado con el microtomógrafo del hormigón evaluado.**

Por último, la figura 10 muestra ejemplos de reconstrucciones gráficas de la microestructura del hormigón motivo de estudio, en las cuales se superponen algunas de las cuatro fases identificadas. En el ejemplo A se ha sustraído la fase ligante, y en el ejemplo B se han sustraído todas las fases y se ilustra la distribución de la porosidad.



**Figura 10: Ejemplos de superposición de las zonas, A: sustracción de la fase ligante, B: distribución espacial de la porosidad.**

### 3. COMENTARIOS FINALES

Además de caracterizar un hormigón semi-aislante gunitado, en el presente estudio se vio de manifiesto la potencialidad de la técnica para el: diseño, desarrollo, control de instalación y deterioro de este tipo de materiales. La técnica permitió, de manera sencilla y rápida, caracterizar la proporción, distribución y morfología de las distintas fases: chamotes, granos de ladrillo molido, y fase la ligante.

También se pudo cuantificar la porosidad y observar su distribución y morfología en el volumen estudiado.

### 4. REFERENCIAS

1. Krietz, L. (2004). Refractory castables. Mechanical Engineering-New York And Basel-Marcel Dekker Then Crc Press/Taylor And Francis, 178, 259.
2. Ana Paula da Luz Mariana A. L. Bráulio Victor C. Pandolfelli, Refractory Castable Engineering F.I.R.E. Compendium Series, 2015, ISBN 978-3-87264-004-8.
3. Stock, S. R. (1999). X-ray microtomography of materials. International Materials Reviews, 44(4), 141-164.
4. Queiroga, J.A., Campos, K.S., Lenz e Silva, G.F.B., Souza, D.F., Nunes, E.H.M., Vasconcelos, W.L. Post mortem study of refractory lining used in FCC units, (2013) Engineering Failure Analysis, 34, pp. 290-299.
5. Caty, O., Gaubert, F., Hauss, G., Chollon, G. Characterisation of mechanical properties of cellular ceramic materials using X-Ray computed tomography (2011) Conference Proceedings of the Society for Experimental Mechanics Series, 5, pp. 39-46.