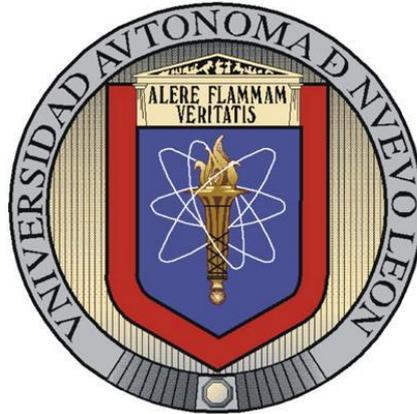


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO



ANÁLISIS COMPARATIVO DE LA INFLUENCIA DEL SISTEMAS LIGANTE  
EN LAS PROPIEDADES MECANO-FÍSICAS EN CONCRETOS  
REFRACTARIOS ALUMINOSOS

POR

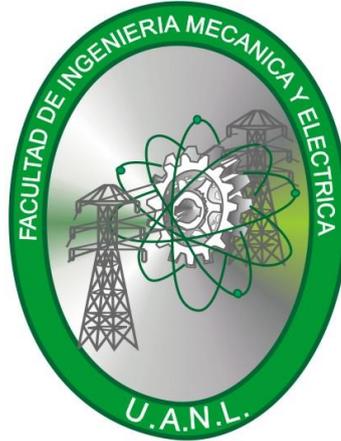
FRANCISCO HAZAEL MORENO RIVERA

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

SAN NICOLAS DE LOS GARZA N.L, JUNIO 2013

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



ANÁLISIS COMPARATIVO DE LA INFLUENCIA DEL SISTEMAS LIGANTE  
EN LAS PROPIEDADES MECANO-FÍSICAS EN CONCRETOS  
REFRACTARIOS ALUMINOSOS

POR

FRANCISCO HAZAEL MORENO RIVERA

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

SAN NICOLAS DE LOS GARZA N.L, JUNIO 2013

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis “**Análisis Comparativo del Sistema Ligante en las Propiedades Mecano-Físicas en Concretos Refractarios**” realizada por el alumno Francisco Hazael Moreno Rivera sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

El comité de tesis



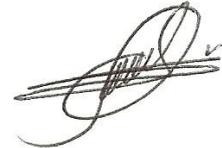
Asesor

Dr. Guadalupe Alan Castillo Rodríguez



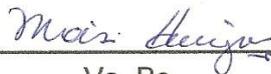
Revisor

Dra. María Guzmán Hernández



Revisor

Dr. Pedro Leobardo Valdez Tamez



Vo. Bo

Dr. Moisés Hinojosa Rivera  
División de Estudios de Posgrado

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Junio 2013

---

---

*A la memoria de mis abuelos paternos*

*Rogelio Moreno Jaime*

*María Efigenia Rivera Rivera*

---

---

# Agradecimientos

A mi familia, Francisco Javier Moreno Moreno, Gabriela Rivera Rivera, Adrián Abraham Moreno Rivera y Christopher Javier Moreno Rivera, pero especialmente a mis padres, gracias por brindarme su amor, comprensión y apoyo incondicional sin los cuales me hubiera sido imposible llegar a esta etapa de mi vida.

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

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por su apoyo económico.

Al Dr. Guadalupe Alan Castillo por transmitirme sus conocimientos científicos y técnicos, y por brindarme su apoyo y admirables consejos tanto a nivel académico como personal.

A la Dra. Ana María Guzmán por sus consejos, sabiduría, paciencia y su trato de confianza.

Al Dr. Pedro Valdez por tomarse el tiempo y la atención de revisar mi trabajo de tesis.

A la M.C. Cinthya Patricia Vizcaya por su amistad y su apoyo al realizar la experimentación de este trabajo.

Al Sr. Jesús Oviedo por sus consejos y ayuda a nivel técnico y personal.

Al Ingeniero Juan José Pérez Serrano por brindarme su asesoría técnica y por tomarse la atención y facilitarme materia prima.

A todos mis amigos dentro y fuera de la facultad.

# Índice

Resumen	1
Introducción	3
Capítulo I. Marco Teórico	6
1.1 Refractarios: generalidades y clasificación	6
1.2 Concretos refractarios	9
1.3 Clasificación de los concretos refractarios	11
1.4 Sistema ligante	12
1.5 Concretos convencionales	14
1.5.1 Mecanismos de hidratación	14
1.5.2 Hidratos formados en la presencia de sílice	17
1.5.3 Deshidratación y quemado	18
1.6 Concretos bajo y ultrabajo cemento	20
1.6.1 Deshidratación y quemado	20
1.7 Concretos cero cemento	21
1.7.1 Sílice sol como sistema ligante alternativo	21
1.7.2 Secado y quemado	23
Capítulo II. Revisión de la literatura	25
2.1 Antecedentes	25
2.2 Objetivo	27
2.2.1 Objetivos específicos	27
2.3 Hipótesis	27
Capítulo III. Metodología experimental	28
3.1 Material utilizado	28
3.2 Obtención de probetas	28
3.3 Diseño de experimentos	32
3.4 Caracterización de materias primas	33
3.4.1 Espectroscopia de infrarojo	33
3.4.2 Análisis químico	34
3.4.3 Difracción de rayos x	34
3.4.4 Granulometría	35

3.5 Caracterización de los concretos después del proceso de secado y quemado	36
3.5.1 Difracción de rayos x	36
3.5.2 Densidad de bulto y porosidad aparente	37
3.5.3 Resistencia mecánica a la compresión en frio	39
3.5.4 Resistencia a la flexión	40
3.5.5 Ensayo estático de corrosión	41
3.5.6 Microscopia electrónica de barrido	43
Capitulo IV. Resultados y discusión	44
5.1 Caracterización de las materias primas	44
5.1.1 Espectroscopia de Infrarroja	44
5.1.2 Análisis químico	45
5.1.3 Análisis granulométrico	46
5.1.4 Análisis por difracción de rayos x	48
5.2 Caracterización de las probetas después del proceso de secado y quemado	51
5.2.1 Análisis por difracción de rayos x	51
5.2.2 Densidad de bulto y porosidad aparente	63
5.2.3 Resistencia mecánica a la compresión en frio	67
5.2.4 Resistencia a la flexión	73
5.2.5 Ensayo estático de corrosión	75
5.2.6 Microscopia electrónica de barrido	80
Capitulo V. Conclusiones	94
Bibliografía	96

# Índice de Figuras

<b>Fig.</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
1	Mecanismos de hidratación de las fases anhidras	16
2	Mecanismo de gelación de la sílice coloidal propuesto por R. K. Iler	24
3	Producción de probetas de concreto refractarios	30
4	Probeta cubica de concreto refractario	31
5	Probeta prismática rectangular de concreto refractario	31
6	Rampas y estancias de calentamiento	32
7	Rot-tap usado en el análisis granulométrico	36
8	Probetas de concreto refractario convencional sumergidas en agua	39
9	Probeta de concreto refractario bajo cemento finalizado el ensayo de resistencia mecánica a la compresión en frio	40
10	Probeta de concreto refractario bajo cemento finalizado el ensayo de flexión	42
11	Concretos refractariosconvencional, bajo y cero cemento posterior al tratamiento térmico en el horno de resistencias eléctricas	43
12	Espectro infrarojo de la sílice coloidal	44
13	Análisis granulométrico del refractario moldeable convencional	46
14	Análisis granulométrico del refractario moldeable bajo cemento	47
15	Análisis granulométrico del refractario moldeable cero cemento	47
16	Difractograma del refractario moldeable convencional	48
17	Difractograma del refractario moldeable bajo cemento	49
18	Difractograma del refractario moldeable cero cemento	50
19	Difractograma del concreto convencional tratado térmicamente a 110°C	51
20	Difractograma del concreto convencional tratado termicamente a 815°C	52
21	Difractograma del concreto convencional tratado	

---

Análisis comparativo del sistema ligante en las propiedades mecano-físicas en concretos refractarios.

	termicamente a 1200°C	53
22	Comparativo de los difractogramas del concreto convencional tratado termicamente a diferentes temperaturas	54
23	Difractograma del concreto bajo cemento tratado térmicamente a 110°C	55
24	Difractograma del concreto bajo cemento tratado térmicamente a 815°C	56
25	Difractograma del concreto bajo cemento tratado térmicamente a 1200°C	57
26	Comparativo de los difractogramas del concreto bajo cemento tratado termicamente a diferentes temperaturas	58
27	Difractograma del concreto cero cemento tratado térmicamente a 110°C	59
28	Difractograma del concreto cero cemento tratado térmicamente a 815°C	60
29	Difractograma del concreto cero cemento tratado térmicamente a 1200°C	61
30	Comparativo de los difractogramas del concreto cero cemento tratado térmicamente a diferentes temperaturas	62
31	Comparativo de densidad de bulto de los concretos convencional, bajo y cero cemento	64
32	Comparativo de porosidad aparente de los concretos convencional, bajo y cero cemento	66
33	Características de la fractura del concreto refractario convencional tratado térmicamente: a)110°C, b)815°C y 1200°C	68
34	Características de la fractura del concreto refractario bajo cemento tratado térmicamente: a)110°C, b)815°C y 1200°C	68
35	Características de la fractura del concreto refractario cero cemento tratado térmicamente: a)110°C, b)815°C y 1200°C	69
36	Comparativo de resistencia mecánica a la compresión de los Concretos convencional, bajo y cero cemento tratados térmicamente a diferentes temperaturas	70

37	Comparativo de módulo de ruptura de los concretos convencional, bajo y cero cemento tratado térmicamente a diferentes temperaturas	74
37	Concreto refractario convencional atacado y posteriormente seccionado	76
39	Concreto convencional atacado y posteriormente seccionado a) Interfase orificio-concreto, b) centro en relación al orificio y el borde del espécimen, c) borde inferior del espécimen	76
40	Análisis semicuantitativo del concreto refractario convencional Atacado y posteriormente seccionado. a) interfase orificio-concreto, b) centro en relación al orificio y el borde del espécimen, c) borde inferior del espécimen	77
41	Análisis semicuantitativo del concreto refractario bajo cemento Atacado y posteriormente seccionado. a) interfase orificio-concreto, b) centro en relación al orificio y el borde del espécimen, c) borde inferior del espécimen	78
42	Análisis semicuantitativo del concreto refractario bajo cemento Atacado y posteriormente seccionado. a) interfase orificio-concreto, b) centro en relación al orificio y el borde del espécimen, c) borde inferior del espécimen	79
43	Micrografías de concreto refractario convencional tratado térmicamente a 110°C tomadas a diferentes magnificaciones: a)100X, b)250X, c)500X, d)2000X	80
44	Micrografías de concreto refractario convencional tratado térmicamente a 815°C tomadas a diferentes magnificaciones: a)100X, b)250X, c)500X, d)2000X	83
45	Micrografías de concreto refractario convencional tratado térmicamente a 1200°C tomadas a diferentes magnificaciones: a)100X, b)250X, c)500X, d)2000X	85
46	Micrografías de concreto refractario bajo cemento tratado térmicamente a 110°C tomadas a diferentes magnificaciones: a)100X, b)250X, c)500X, d)2000X	87

47	Micrografías de concreto refractario bajo cemento tratado térmicamente a 815°C tomadas a diferentes magnificaciones: a)100X, b)250X, c)500X, d)2000X	89
48	Micrografías de concreto refractario bajo cemento tratado térmicamente a 1200°C tomadas a diferentes magnificaciones: a)100X, b)250X, c)500X, d)2000X	90
49	Micrografías de concreto refractario cero cemento tratado térmicamente a 110°C tomadas a diferentes magnificaciones: a)100X, b)250X, c)500X, d)2000X	91
50	Micrografías de concreto refractario cero cemento tratado térmicamente a 815°C tomadas a diferentes magnificaciones: a)100X, b)250X, c)500X, d)2000X	93
52	Micrografías de concreto refractario cero cemento tratado térmicamente a 1200d°C tomadas a diferentes magnificaciones: a)100X, b)250X, c)500X, d)2000X	93

# Índice de Tablas

<b>Tabla</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
1	Porcentaje de constituyentes en concretos refractarios	9
2	Materias primas más comunes usadas en la producción de concretos refractarios	10
3	Clasificación de concretos refractarios	11
4	Clasificación de sistemas ligantes	13
5	Concretos utilizados en la investigación de C. Parr y Ch. Wöhrmeyer	24
6	Diseño de Experimentos	32
7	Análisis químico de los concretos convencional, bajo y cero cemento	44
8	Valores promedio de densidad de los concretos convencional bajo y cero cemento	62
9	Valores promedio de porosidad aparente de los concretos convencional, bajo y cero cemento	64
10	Valores promedio de resistencia mecánica a la compresión de los concretos convencional, bajo y cero cemento	66
11	Valores promedio de módulo de ruptura de los concretos convencional, bajo y cero cemento	72
12	Análisis químico de elementos del hierro esponja	74
13	Análisis semicuantitativo por EDS del concreto refractario convencional tratado térmicamente a 110°C (figura 44 inciso a)	79
14	Análisis semicuantitativo por EDS del concreto refractario convencional tratado térmicamente a 110°C (figura 44 inciso c)	79
15	Análisis semicuantitativo por EDS del concreto refractario convencional tratado térmicamente a 110°C (figura 44 inciso d)	80
16	Análisis semicuantitativo por EDS del concreto	

---

Análisis comparativo del sistema ligante en las propiedades mecano-físicas en concretos refractarios.

	refractario convencional tratado térmicamente a 815°C (figura 45 inciso a)	82
17	Análisis semicuantitativo por EDS del concreto refractario convencional tratado térmicamente a 815°C (figura 45 inciso c)	83
18	Análisis semicuantitativo por EDS del concreto refractario convencional tratado térmicamente a 1200°C (figura 46 inciso a)	83
19	Análisis semicuantitativo por EDS del concreto refractario convencional tratado térmicamente a 1200°C (figura 46 inciso d)	85
20	Análisis semicuantitativo por EDS del concreto refractario bajo cemento tratado térmicamente a 110°C (figura 47 inciso d)	86
21	Análisis semicuantitativo por EDS del concreto refractario bajo cemento tratado térmicamente a 815°C (figura 48 inciso a)	87
22	Análisis semicuantitativo por EDS del concreto refractario bajo cemento tratado térmicamente a 1200°C (figura 49 inciso a)	87
23	Análisis semicuantitativo por EDS del concreto refractario cero cemento tratado térmicamente a 110°C (figura 50 inciso a)	90
24	Análisis semicuantitativo por EDS del concreto refractario cero cemento tratado térmicamente a 815°C (figura 51 inciso a)	91
25	Análisis semicuantitativo por EDS del concreto refractario cero cemento tratado térmicamente a 1200°C (figura 52 inciso a)	92

# Abreviaturas

<b>CAC</b> Cemento de aluminato de calcio	<b>C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub></b> (3CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O)
<b>CaO</b> Oxido de calcio	<b>AH<sub>3</sub></b> ( Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O)
<b>CC</b> Concreto refractario convencional	<b>AH</b> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O)
<b>CBC</b> Concreto refractario Bajo Cemento	<b>C<sub>2</sub>ASH<sub>8</sub></b> strätlingita
<b>CSS</b> Concreto refractario cero cemento	<b>°C</b> Grados Celsius
<b>DRX</b> Difracción de rayos X	<b>mm</b> Milímetros
<b>2θ</b> Ángulo dos theta	<b>Min</b> Minutos
<b>MOR</b> Módulo de ruptura	<b>ZrO<sub>2</sub></b> Óxido de circonio o circonia
<b>LCC</b> Concreto bajo cemento	<b>ZrO<sub>2</sub>•SiO<sub>2</sub></b> Circón
<b>ULCC</b> Concreto ultra bajo cemento	<b>cm</b> centímetros
<b>SiO<sub>2</sub></b> Óxido de silicio	<b>cm<sup>-1</sup></b> 1/centímetro
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> Óxido de aluminio o Alúmina	<b>cm<sup>3</sup></b> Centímetros cúbicos
<b>MgO</b> Óxido de magnesio	<b>KBr</b> Bromuro de Potasio
<b>((MgCa)CO<sub>3</sub>)</b> Dolomita	<b>Cu</b> Cobre
<b>MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b> Magnesio cromita	<b>Å</b> Armstrong
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> Óxido de Hierro	<b>λ</b> longitud de onda
<b>TiO<sub>2</sub></b> Óxido de Titanio	<b>MEB</b> Microscopio Electrónico de Barrido
<b>K<sub>2</sub>O</b> Óxido de Potasio	<b>EDS</b> Energy dispersive spectrometer (Espectrometro de energía dispersiva)
<b>Na<sub>2</sub>O</b> Óxido de Sodio	<b>D</b> Peso Seco
<b>CA</b> Monoaluminato de Calcio	<b>g</b> Gramos
<b>C<sub>12</sub>A<sub>7</sub></b> (12CaO.7Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	<b>PA</b> Porosidad aparente
<b>CA<sub>2</sub></b> Dialuminato de Calcio	<b>P</b> Peso saturado
<b>C<sub>4</sub>AF</b> Perclorita	<b>V</b> Volumen exterior de la probeta
<b>CAH<sub>10</sub></b> (CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .10H <sub>2</sub> O)	<b>S</b> Peso suspendido
<b>C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub></b> (2CaO. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .8H <sub>2</sub> O)	<b>ρ</b> Densidad de bulito
	<b>N</b> Newtons
	<b>s</b> segundos

---

Análisis comparativo del sistema ligante en las propiedades mecano-físicas en concretos refractarios.

**$\sigma$**  Esfuerzo

**F** Fuerza y carga aplicada

**A** Área

**L** Distancia entre los apoyos

**b** Ancho de la probeta

**h** Espesor de la probeta

**OH** Hidróxido

**$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$**  Mulita

**$\text{Al}_2\text{SiO}_5$**  Cianita

**$\text{CaAl}_2\text{O}_4$**  Monoaluminato de Calcio

**MPa** Megapascales

**%At** Por ciento Atómico

**$\mu\text{m}$**  Micrómetros

# RESUMEN

En este trabajo de investigación se estudiaron las propiedades mecano-físicas en función de la temperatura de tres concretos refractarios los cuales cuentan con diferentes sistemas ligantes: CC (concreto convencional con 2.6% de CaO), CBC (concreto bajo cemento con 1.6% de CaO) y CSS (concreto cero cemento con 0.4% de CaO el cual usa como sistema ligante sílice coloidal), estos se trataron térmicamente en un horno de resistencias eléctricas a tres temperaturas: 110°C, 815°C y 1200°C. Antes del tratamiento los refractarios moldeables se analizaron por medio de granulometría y difracción de rayos X (DRX) y después del tratamiento térmico los concretos se caracterizaron en términos de DRX, densidad, porosidad, resistencia mecánica a la compresión (CCS), flexión (MOR), resistencia a la corrosión por medio de hierro esponja y por microscopia electrónica de barrido. El histograma granulométrico refleja una tendencia a los finos en el CC mientras que el CBC y el CSS poseen granulometrías similares, en lo que se refiere a la difracción de rayos X se encontraron fases típicas en concretos refractarios como mulita, cuarzo y corindón, sin embargo cabe remarcar la presencia de cemento de aluminato de calcio en el CC y CBC así como la nula presencia de este en el caso del CSS. Los resultados arrojados a 110°C muestran un mejor desempeño del CC en comparación con el CBC y CSS, este último obteniendo valores muy pobres de densidad, CCS y MOR, a causa de la naturaleza inherente del sistema ligante del CSS, el cual carece de cohesión a esta temperatura debido a los altos valores de porosidad y la presencia excesiva de microgrietas, lo anterior de acuerdo a las micrografías obtenidas. En la siguiente etapa a 815°C el CC decae de manera dramática en lo que se refiere a densidad, CCS y MOR y aumenta de manera

Análisis comparativo del sistema ligante en las propiedades mecano-físicas en concretos refractarios.

considerable su porosidad, mientras que el desempeño del CBC y el CSS mejora en términos generales. A 1200°C el CC alcanza su mínimo en propiedades debido a que el sistema de aluminato de calcio pierde cohesión y resistencia a causa de la descomposición de los hidratos y a la pobre formación de la liga cerámica, en contrariedad el CSS y CBC mejoran sus propiedades en relación a la etapa anterior, registrándose ligeramente un mejor desempeño del CBC en lo que se refiere a CCS. En general la evolución microestructural de los tres concretos es ecuánime con la temperatura y con los resultados obtenidos en las pruebas mecánicas de compresión, flexión y en el análisis de porosidad. Los tres concretos exhibieron un comportamiento satisfactorio ante el ataque del hierro esponja.

# INTRODUCCIÓN

La producción, refinación y manejo de metales, vidrios, cementos, así como una variedad de productos orgánicos e inorgánicos se debe en parte al excepcional desempeño de los materiales refractarios, estos son expuestos a diferentes grados de esfuerzos termomecánicos, ataques químicos, a la erosión, abrasión y corrosión provocada por sólidos, líquidos y gases, además de choques térmicos a diversas temperaturas<sup>[1-3]</sup>; todo esto, sin perder sus propiedades intrínsecas. Su diseño y desarrollo es una hazaña de tecnología y sofisticación.

Dentro de la familia de los materiales refractarios, específicamente los monolíticos, los concretos comprenden un grupo de materiales que envuelve una serie de formulaciones técnicas muy complejas, se usan en una variedad de aplicaciones industriales muy exigentes y severas, incluyendo la reparación de revestimientos y corredores de escoria en el alto horno, en cucharas de colada en fundición, carriles de deslizamiento en hornos de recalentamiento, revestimiento en hornos de reducción directa del mineral de hierro y áreas de descarga en hornos rotatorios de cemento, como tapones en los hornos de coque, reparación de lanzas de agitación, en puertas de entrada en incineradores y recientemente en la fabricación de cubiertas y boquillas de entrada para la colada continua de acero. En años recientes, los concretos refractarios han despuntado en el mercado y en algunos casos, sustituido a ladrillos y refractarios preformados debido a su buen desempeño en servicio, fácil producción, disponibilidad, rápida y barata instalación<sup>[3-5]</sup>.

A grandes rasgos, los concretos refractarios son materiales compuestos formados por una matriz (sistema ligante) y material de relleno (agregados finos y gruesos) que requieren en la mayoría de los casos la adición de agua para fraguar y endurecer, pueden instalarse mediante técnicas de vibrado, bombeo y esparado, así como las tradicionales de colado normal, proyectables y apisonables. La mayor parte de los concretos refractarios son convencionales, es decir, usan como sistema ligante cemento de aluminato de calcio (CAC) con contenidos por arriba del 2.5% de cal (CaO), sin embargo, ha surgido una variedad de concretos con una cantidad muy reducida de cemento, como los concretos bajo cemento y ultra-bajo cemento (LCC's y ULCC's por sus siglas en inglés) y también los llamados cero cemento, así como concretos cero cemento con innovadores sistemas ligantes como lo son los base sílice coloidal ó sílice sol (suspensión a base de agua con contenidos superiores al 50 % de nanopaticulas de sílice amorfa) <sup>[4-6]</sup>, todo encaminado a satisfacer las necesidades actuales de la industria.

Una de las desventajas de los concretos convencionales es precisamente el "alto" contenido de cemento, ya que a temperaturas de servicio superiores a los 1200 °C se forman fases con bajo punto de fusión las cuales restringen el buen rendimiento termomecánico y reducen al máximo la refractariedad y la resistencia a la corrosión, aunado a esto, es necesario aplicar un proceso de secado del revestimiento previamente a su puesta en marcha, el cual dependiendo del espesor, pudiera durar horas, días y hasta semanas. Este proceso sirve para eliminar el agua residual, previamente a que el revestimiento alcance su temperatura de servicio. El secado de estos concretos es complicado debido a sus altas densidades y bajas porosidades. El agua agregada al concreto reacciona con el CAC produciendo hidratos y geles de baja permeabilidad que generam una estructura micro porosa y de muchos capilares que obstaculizan el lanzamiento de vapor dando por resultado un aumento de la presión dentro del material, especialmente en las altas velocidades de secado. Esto puede dar lugar al agrietamiento o aún

peor, a la explosión y destrucción del revestimiento<sup>[6-10]</sup>. La alternativa tecnológica a estas cuestiones son los ya mencionados concretos con bajo contenido de cemento, los cuales, de acuerdo a la literatura, prometen múltiples ventajas en comparación a los concretos con mayor contenido de CAC<sup>[5-8,11-17,26]</sup>, en el particular caso de los concretos cero cemento base sílice sol, debido a que su sistema ligante es un sol-gel con un contenido de agua entre el 5 y 8%, el contenido de esta es mínima, lo que facilita la etapa del secado haciéndola más eficiente<sup>[5]</sup>, asimismo, la presencia de sílice a escala nanométrica reacciona con la alúmina presente en el concreto acelerando la formación de mulita, la cual incrementa de manera considerable el rendimiento a altas temperaturas, si el contenido de CaO es muy alto, la formación de mulita será suprimida<sup>[8]</sup>. En los concretos bajo y ultra bajo cemento el empaquetamiento de las partículas es optimizado a través de la dispersión de partículas ultra finas en la matriz, lo anterior mediante el uso de polydispersantes y aditivos, lo que permite una reducción en la adición de agua lo que se traduce en una disminución en la porosidad, y por consiguiente, un incremento en las propiedades mecánicas. Tomando en cuenta lo antes mencionado, es de suma importancia seguir estudiando el comportamiento de estos materiales a nivel tanto estructural como mecánico y físico, buscando los parámetros y condiciones óptimas que resulten en un material que satisfaga y supere los requerimientos en servicio.

En el presente trabajo se realiza un estudio comparativo de tres concretos refractarios densos que cuentan con diferentes contenidos de cemento y sistemas ligantes, los cuales se caracterizan mediante diversas técnicas que se citarán en posteriores capítulos así como el respectivo análisis y la discusión de los resultados obtenidos.

# CAPITULO I

## MARCO TEÓRICO

### 1.1 Refractarios: Generalidades y Clasificación

Los refractarios por definición, son materiales que mantienen suficiente identidad física y química para ser usados con fines estructurales en ambientes a altas temperaturas en procesos industriales.<sup>[19]</sup> Las funciones básicas de un refractario es dar seguridad al personal de trabajo y la instalación entre el material caliente (ya sea gases de combustión, metal líquido o escorias y sales fundidas) y la coraza externa de la herramienta de proceso, además de que actúan como aislante térmico asegurando la retención del calor. Generalmente están conformados por cuatro fases: granos o agregados que constituyen cerca del 70% del peso total del refractario, la siempre presente porosidad, ligante o cemento que proporciona unidad estructural y que eventualmente mantendrá adheridos a los agregados, y constituyente o matriz, partículas menores a los 150 micrómetros usadas para empaquetar y rellenar los espacios entre los agregados<sup>[3]</sup>. Los refractarios son materiales policristalinos y multicomponentes, característicamente quebradizos y son más resistentes a compresión que a tensión, sin embargo su módulo de elasticidad es alto. Son sujetos de una variación considerable en la fuerza, resultado de variaciones en su microestructura y su falta de ductilidad. Sus mecanismos de conducción de calor y electricidad son también muy diferentes que en los metales<sup>[2]</sup>. Indiscutiblemente el comportamiento a nivel macroscópico de los

materiales refractarios depende casi enteramente de su tipo de enlace y de su estructura cristalina, en particular las respuestas mecánicas y el comportamiento eléctrico son interpretados en términos de simetría de los cristales constituyentes<sup>[20]</sup>.

El rendimiento en servicio de un material refractario es función de su basicidad, composición, procesamiento y forma, dicho esto, los materiales refractarios se pueden clasificar de la siguiente manera:

*Naturaleza química y mineralógica*<sup>[1]</sup>: **Refractarios ácidos.** Los refractarios ácidos comunes contienen arcillas de sílice ( $\text{SiO}_2$ ), alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y de barro. A veces se utiliza la sílice para contener metales fundidos, en algunas aplicaciones la sílice puede ser aglutinada con pequeñas cantidades de óxido de boro, que se funde y produce la unión cerámica. Si se le agrega una pequeña cantidad de alúmina a la sílice, el refractario contiene un micro constituyente eutéctico de bajo punto de fusión y no resulta adecuado para aplicaciones refractarias a temperaturas superiores a los  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ , temperatura que frecuentemente es necesaria para la fabricación de los aceros, sin embargo cuando se le agregan cantidades más grandes de alúmina la microestructura contiene cantidades crecientes de mulita,  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , con una elevada temperatura de fusión. En general estos refractarios de barro son relativamente débiles, aunque poco costosos.

**Refractarios Básicos.** Existen refractarios están basados en magnesia ( $\text{MgO}$ ). El  $\text{MgO}$  puro tiene elevado punto de fusión, buena capacidad refractaria y buena resistencia al ataque de los entornos básicos que suelen encontrarse en los procesos de fabricación de los aceros. Los refractarios de olivina contienen forasterita, es decir  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , y también tiene altos puntos de fusión. Otros refractarios de magnesia o periclasa pueden incluir  $\text{CaO}$  o carbono. Comúnmente los refractarios básicos son más costosos que los ácidos. Hay fundamentalmente tres tipos de refractarios básicos, los cuales son:

- Refractarios de magnesia (MgO). Basados en el material periclasa (MgO)
- Refractarios dolomíticos. Llamados así por el origen de sus materias primas de dolomita ((MgCa)CO<sub>3</sub>).
- Refractarios de Magnesia-Cromo. Partículas de MgO unidas por MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

**Refractarios neutros.** Estos refractarios que incluyen la cromita y la cromita-magnesita, pueden utilizarse para separar refractarios básicos de los ácidos y evitar que se ataquen entre si.

*Peso y compactabilidad:* En función de su peso y compactabilidad los materiales refractarios se clasifican en densos y ligeros, los materiales densos generalmente se encuentran situados en la cara de trabajo, es decir, la que está expuesta a elevadas temperaturas y acciones abrasivas provocada por el material a fundir y por los gases producidos en el interior de horno, los materiales ligeros por definición son productos que tienen una porosidad total o mayor a 45% en volumen, por debajo de este valor el material refractario es considerado como denso, los materiales ligeros se sitúan entre la cara de trabajo y la carcaza del horno, su función principal es como aislante térmico.

*Tecnología de manufactura:* El procesamiento tiene una fuerte influencia en la microestructura del material refractario y por consiguiente esta ligado a su desempeño a temperaturas de servicio. Existen dos procesos principales en la producción refractarios, la fusión de materias primas en un horno, generalmente por electrofundido y el conformado por medio de la sinterización de polvos, en el caso del electrofundido los productos de obtienen por la solidificación de elementos fundidos, pasando por un proceso de nucleación, cristalización, crecimiento de grano y segregación de algunos

elementos, el conformado por medio de sinterizado es más popular debido a su simplicidad, en este caso los polvos se someten a un tratamiento térmico hasta obtener una estructura coherente vía transporte de masa.

*Forma de Presentación*<sup>[3]</sup>: Aunque existen diferentes formas en las que se puede presentar un material refractario en general se dividen en dos categorías: conformados y no conformados (monolíticos). Hay dos tipos de materiales conformados: ladrillos o formas similares y formas resultantes del vaciado de materiales monolíticos, en cuanto a los refractarios monolíticos, existen tres tipos: apisonables, morteros, espreables y concretos.

## 1.2 Concretos Refractarios

Los concretos refractarios son combinaciones premezcladas de agregados refractarios finos y gruesos, modificadores, agentes ligantes y aditivos.

**Tabla 1.** Porcentaje de constituyentes en concretos refractarios

Constituyente	% en Masa
Agregados	40 - 80
Modificadores	5 - 30
Agentes Ligantes	2 - 50
Aditivos	<1

En la tabla 1 se presentan los rangos aproximados de los constituyentes que conforman los concretos refractarios. Los agregados constituyen el mayor porcentaje del concreto, el tamaño varía de 20 mm a 300  $\mu\text{m}$ <sup>[3]</sup>, son materiales calcinados (bauxitas, mulita, alumina, cianita) o sinterizados a altas temperaturas (alumina tabular, espinel de magnesia-alumina, magnesitas, zirconia, etc.) de tal manera que con ellos se construye la estructura sólida de los concretos (Tabla 2). Para el diseño del producto, se hace necesario evaluar modelos granulométricos teóricos<sup>[21,22]</sup> que permiten calcular el nivel de empaquetamiento deseable con porosidad y

permeabilidad establecida. A pesar de la diferencia entre la forma y tamaño de las partículas empleadas en el modelo y las reales se ha logrado la producción de concretos refractarios muy cercanas a las calculadas.

La selección del tipo de materia prima a utilizar en el diseño del concreto depende de las condiciones operacionales del equipo usado siendo las más importantes la temperatura, el tipo de atmosfera, concentraciones de vapores alcalinos corrosivos, el diseño del equipo en tamaño y forma y el material en proceso.

**Tabla 2.** Materias primas más comunes usadas en la producción de concretos refractarios

Materia Prima	PORCENTAJE							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	NaO <sub>2</sub> + K <sub>2</sub> O	Zr <sub>2</sub>
Alumina	0.10	99.60	0.03	0.07	0.05	0.01	0.14	-
Alumina Fundida	0.10	99.36	0.03	0.01	0.07	0.00	0.43	-
Bauxita	5.6	87.5	1.6	3.6	0.1	0.2	0.4	-
Mulita	0.00	0.00	1.00	3.00	0.02	0.04	0.07	-
Espinel	0.10	78.00	0.15	-	0.24	22.50	0.09	-
Cianita	0.00	0.00	0.80	0.70	0.03	0.01	0.40	-
Arcilla	50.4	44.4	1.0	2.5	0.2	0.3	1.2	-
Silice	-	0.20	0.03	-	0.02	0.02	0.01	-
Zircon	-	0.50	0.02	0.10	0.03	0.02	-	65.50
Magnesita	0.50	0.03	0.60	-	1.85	97.00	0.10	-

Para producir los concretos generalmente se suministran los componentes como mezclas empaquetadas, es necesario mezclar con agua o con algún catalizador hasta obtener una consistencia deseada y posteriormente son vaciados, apisonados, vibrados o esparcidos en el lugar donde son requeridos, esencialmente en revestimientos de hornos, en lugares con formas irregulares o en piezas especiales; posteriormente se deja curar

como mínimo por 24 horas sin permitir que se aplique alguna forma de calor ya que, el quemado de la mezcla antes de que el curado este completo se traduce en una disminución de las propiedades mecánicas<sup>[23]</sup>. Posteriormente se le aplica un tratamiento térmico que consiste en una deshidratación o secado y quemado, con esto teóricamente el concreto alcanza su máximo rendimiento.

### 1.3 Clasificación de los concretos refractarios

La clasificación de los concretos refractarios de última generación puede ser difícil debido a que hay una amplia variedad en el mercado, estos pueden ser clasificados de diversas maneras dependiendo de su composición química o mineralógica, contenido de cal o cemento, método de instalación y su densidad. Una clasificación adecuada deberá incluir tanta información como sea posible. En la tabla 3 se muestra la clasificación de los concretos refractarios.

**Tabla 3.** Clasificación de concretos refractarios <sup>[3,4,8]</sup>

<b>Composición</b>
a) Aluminosos (30-40% $Al_2O_3$ )
b) Alta alúmina (>56-50% $Al_2O_3$ )
c) Silico-aluminosos (10-30% $Al_2O_3$ , > 85% $SiO_2$ )
d) Bajo contenido en Hierro (< 1.5% $Fe_2O_3$ )
e) Silicosos (>85% $SiO_2$ )
f) Alto contenido en carbono
<b>Densidad</b>
a) Densos (>1.92 g/cm <sup>3</sup> )
b) Peso medio (1.6 – 1.92 g/cm <sup>3</sup> )
c) Ligeros (<1.6 g/cm <sup>3</sup> )
<b>Contenido de cal (CaO) ó Cemento (CAC)</b>
a) Convencionales o tradicionales (CaO > 2.5%) ó (CAC>8.0%)
b) Bajo cemento - LCC (1% < CaO < 2.5%) ó (5%<CAC<8%)
c) Ultra bajo cemento - ULCC (0.2% < CaO < 1%) ó (1%<CAC<5%)

d) Cero cemento ( $\text{CaO} < 0.2\%$ ) ó ( $\text{CAC} < 1\%$ )
<b>Características de Instalación</b>
a) Colables
b) Proyectables
c) Vibrables
d) Bombeables
e) Espreables
f) Plásticos
g) Apisonables

## 1.4 Sistema ligante

Como se dijo con anterioridad el concreto ya formado consta de una matriz o medio disperso y material de relleno, se asume que el medio disperso posee la cualidad de continuidad y el material de relleno de interfase. El sistema ligante interactúa con el material de relleno o agregados a nivel superficial<sup>[24]</sup>. También se asume que el medio disperso o matriz es homogéneo y combina numerosas partículas polidispersas con los agregados para formar un material monolítico con una forma específica. La matriz provee la transferencia del esfuerzo mecánico y térmico al material de relleno y puede parcialmente prevenir su corrosión debido a su estructura de capilares finos la cual es impermeable<sup>[25]</sup>. Los ligantes son predominantemente mezclas de polvos o líquidos que endurecen por diversos mecanismos que varían ampliamente dependiendo de la composición del concreto o de la cantidad de cemento (convencionales, LCC, ULCC y cero cemento). En la mayoría de los casos la estructura se forma predominantemente por la hidratación pero también es determinada por la deshidratación parcial y por el flujo tixotrópico<sup>[26]</sup>, y el endurecimiento por un mecanismo de polimerización. Dicho esto, se puede definir el sistema ligante en un concreto refractario como un sistema disperso altamente concentrado que (en combinación con un material de relleno), fragua y endurece bajo ciertas condiciones físicas y que independientemente de los procesos físico-químicos forma un material relativamente duro. El glosario de términos de construcción e ingeniería civil

(BS 6100 Sección 6.1) define al sistema ligante como un material usado para propósitos de mantener partículas sólidas juntas en una masa coherente.

En la tabla 4 se presentan las clasificaciones de los sistemas ligantes conforme al BS 6100 Sección 6.1 y a la ASTM C 219.

**Tabla 4.** Clasificación de sistemas ligantes

Termino	BS 6100 Sección 6.1	ASTM C 219
Ligante hidráulico	Ligante que fragua y endurece por interacciones químicas con agua.	
Ligante hidráulico Activo	Ligante hidráulico que funciona sin la adición de un activador tal como la cal.	
Ligante hidráulico Latente	Ligante hidráulico que actúa por la adición de un activador, usualmente cal y agua	
Clinker	Material sólido formado en un proceso a alta temperatura por una fusión parcial o total.	
Cemento hidráulico	Cemento hidráulico activo formado por clinker molido.	Cemento que fragua y endurece por la interacción química con agua.
Clinker de cemento Portland	Clinker formado de una mezcla homogénea predeterminada de materiales que comprenden cal, sílice, una pequeña proporción de alúmina y generalmente óxido de hierro.	Clinker parcialmente fundido que consiste primordialmente de silicatos de calcio hidráulicos.
Cemento portland	Ligante hidráulico activo basado en clinker de cemento portland	Cemento hidráulico producido por la pulverización del clinker de cemento portland, y usualmente contiene sulfato de calcio.

## 1.5 Concretos refractarios convencionales

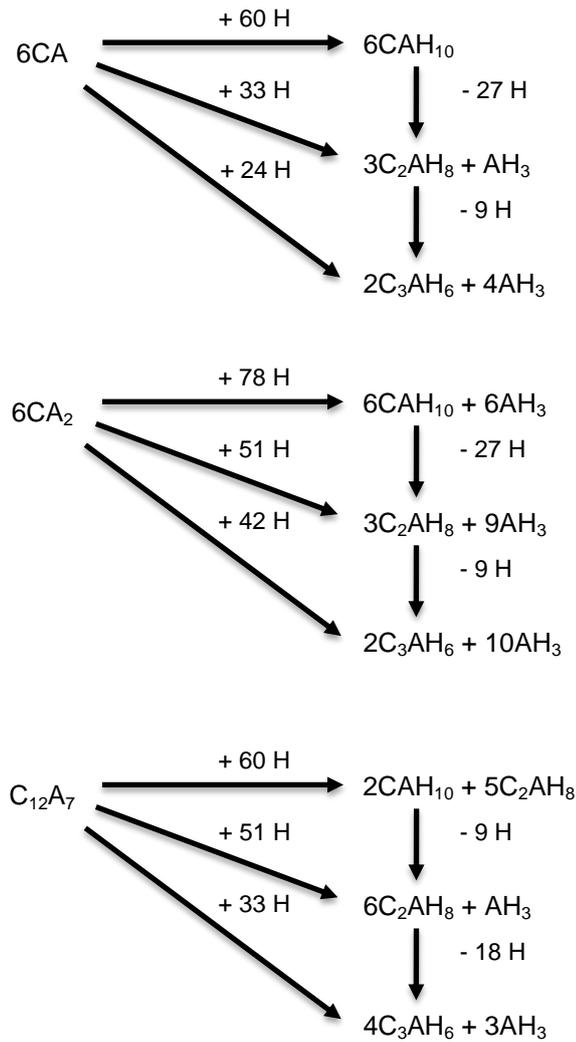
El CAC continua siendo el agente de fraguado hidráulico más importante usado como ligante en concretos refractarios, se fabrica fusionando o sinterizando mezclas en proporciones adecuadas de materiales aluminosos y calcáreos, y triturando el producto resultante en un polvo fino compuesto químicamente por  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  y otros compuestos en menor presencia como los son  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  y álcalis ( $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ ). Con respecto a las fases mineralógicas varían dependiendo del procesamiento, típicamente está constituido por monoaluminato calcico ( $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  ó CA), heptaluminado dodecálcico ( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ó  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ), dialuminato cálcico ( $\text{CAI}_4\text{O}_7$  ó  $\text{CA}_2$ ), ferrita como solución solida ( $\text{C}_4\text{AF}$ ), pleoclorita y gelenita<sup>[25]</sup>. La fase CA es la fase mineralógica base de los concretos convencionales y su reactividad con el agua así como el diseño global del concreto establece el comportamiento reológico de estos materiales monolíticos. La fase  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ , regula el tiempo de fraguado, la ausencia de esta puede provocar tiempo de fraguados cortos y en cantidades excesivas el fraguado espontáneo (flash setting)<sup>[6]</sup>. La fase  $\text{CA}_2$  esta presente en cementos con bajos niveles de impurezas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y presenta bajo nivel de reactividad en presencia de agua.

Con el fin de entender el rol del CAC en el mundo de los concretos refractarios, es necesario considerar las reacciones que toman lugar durante el proceso de hidratación, deshidratación y quemado y después ligar estas reacciones con los aspectos físicos en las propiedades finales del concreto.

### 1.5.1 Mecanismos de hidratación

La hidratación comienza tan pronto como el cemento entra en contacto con el agua, inicialmente con su adición, ocurre una disolución rápida de las fases anhidras y se forma una solución saturada de iones, específicamente  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , a continuación se originan productos de hidratación amorfos como geles de hidróxido de aluminio y  $\text{CAH}_{10}$  ( $\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) que

forman una capa hidroxílica de  $\text{Ca}(\text{Al}(\text{OH})_4)_2$  que recubre la superficie de las partículas del CA anhidro. En una segunda fase, denominada de nucleación, la velocidad global de la reacción aumenta. Los hidratos  $\text{CAH}_{10}$ ,  $\text{C}_2\text{AH}_8$  ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_{13}\text{H}_{16}$ ),  $\text{C}_3\text{AH}_6$  ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ ) y  $\text{AH}_3$   $\text{Al}(\text{OH})_3$  amorfos, nuclean y cristalizan a través de un mecanismo de disolución-cristalización que depende del grado de supersaturación de la solución, de la temperatura y del tiempo de reacción. Durante este proceso la capa de hidratos amorfos formados en la superficie del cemento anhidro crece lentamente alcanzando un tamaño crítico a partir del cual se rompe por acción del agua ocluida en su interior. El inicio de la tercera fase se da con la ruptura de la capa hidroxílica y la precipitación masiva de los hidratos cristalinos formados en la superficie de las partículas del cemento, con un segundo desprendimiento de calor, seguido de una disminución drástica de la velocidad de reacción. En la figura 1 se pueden apreciar los productos del resultado de la hidratación de las fases anhidras, la morfología de estas fases tiene un gran impacto en la reología de la pasta de cemento y por lo tanto del concreto en si. La microestructura de los hidratos formados durante el proceso de hidratación de los cementos de aluminatos de calcio, esta influenciada por variables como el tiempo, la temperatura y la relación agua/sólidos las cuales determinan la morfología de los hidratos formados, pudiendo formar  $\text{CAH}_{10}$  en forma de finas agujas prismáticas hexagonales y placas hexagonales de  $\text{C}_2\text{AH}_8$ , que al sufrir el proceso de conversión dan lugar a  $\text{C}_3\text{AH}_6$  de morfología cúbica y gibbsita cristalina en forma de tablas, rodeadas de una matriz de gel de hidróxido de aluminio amorfo<sup>[26]</sup>. La nucleación de los productos de hidratación, el subsecuente crecimiento de los cristales así como su naturaleza morfológica, forman una red interconectada a través de todo el concreto haciendo que este fragüe y adquiera fuerza en verde<sup>[4,9,27-30]</sup>.



**Figura 1.** Mecanismos de hidratación de las fases anhidras

*Hidratación del monoaluminato de calcio -  $CaAl_2O_4$  (CA).* En contacto con agua a temperaturas menores a 20°C, se hidrata lentamente formando una mezcla de  $CAH_{10}$  hexagonal, un gel de composición  $AH_x$ ,  $AH_3$  cristalino, pequeñas cantidades de  $C_2AH_8$  y CA anhidro. A temperaturas de hidratación superiores a 25°C el hidrato  $CAH_{10}$  se transforma en  $C_2AH_8$  hexagonal, que por envejecimiento después de 24 h pasa a la forma estable  $C_3AH_6$  cúbica. Si la hidratación del monoalúminato cálcico, ocurre a temperaturas superiores a 30°C, los principales productos de hidratación formados son  $C_3AH_6$  cúbico y pequeñas cantidades de geles de hidróxido de aluminio, hidróxido de aluminio cristalino (gibbsita) y  $C_2AH_8$  hexagonal en pequeñas

cantidades que al transcurrir el tiempo, o aumentar la temperatura, se disuelve y recristaliza en forma de  $C_3AH_6$  cúbico<sup>[26,30]</sup>. A temperaturas superiores a 50°C el fenómeno de conversión se acelera convirtiendo totalmente la pasta de cemento en  $C_3AH_6$  cúbico y  $AH_3$  después de 24 h<sup>[32]</sup>.

*Hidratación del dialuminato de calcio -  $CaAl_4O_7$  ( $CA_2$ ).* El  $CA_2$  puro, reacciona lentamente con agua, a temperaturas menores de 21°C, formando  $CAH_{10}$ ,  $AH_3$  (gibbsita cristalina) y gel de hidróxido de aluminio, con pequeñas cantidades de  $C_2AH_8$ .

Los productos de hidratación del  $CA_2$  son los mismos que los del  $CA$ , y también sufren el fenómeno de conversión en función del tiempo y de la temperatura, transformándose los hidratos hexagonales inicialmente formados, en  $C_3AH_6$  cúbico, y una mayor cantidad de  $AH_3$ . En presencia de  $CA$  puro, el  $CA_2$  se hidrata a una velocidad moderada<sup>[27,33,34]</sup>.

*Hidratación del heptaluminato dodecalcico -  $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$  ( $C_{12}A_7$ ).* Este compuesto se hidrata más rápidamente que el  $CA$  y  $CA_2$ . A temperaturas menores de 21°C, su principal producto de reacción es una mezcla de gel, hidróxidos de aluminio,  $CAH_{10}$  y  $C_2AH_8$  que en función del tiempo y de la temperatura se convierten en  $C_3AH_6$  cúbico, mientras que, el hidróxido de aluminio amorfo cristaliza en forma de  $AH_3$ <sup>[26,34]</sup>. Debido a la elevada proporción de calcio presente en su fórmula ( $CaO/Al_2O_3 = 0,95$ ) este aluminato de calcio forma menor cantidad de gel de hidróxido de aluminio y gibbsita cristalina que los otros aluminatos de calcio.

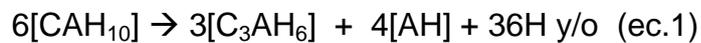
### 1.5.2 Hidratos formados en la presencia de sílice

La gelenita pura parece no ser muy reactiva en presencia de agua, pero el compuesto presente en los cementos de aluminato de calcio contiene otros óxidos como soluciones sólidas presenta algo de reactividad. La presencia del hidrato de gelenita o strätlingita ( $C_2ASH_8$ ) en pastas de CAC puede surgir

de la hidratación de  $C_2S$  en soluciones ricas en alúmina formadas por el cemento, la strätlingite también se puede formar en presencia de sílice reactiva como la de la escoria de alto horno o humo de sílice.

### 1.5.3 Deshidratación y quemado

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

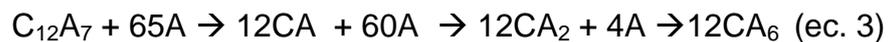


Cuando la temperatura se incrementa el proceso de deshidratación continua hasta que todas las fases pierden el agua de cristalización. La deshidratación es un proceso complejo y aún no está entendido del todo<sup>[4]</sup>. El  $CAH_{10}$  pierde parte de su agua de cristalización y puede cambiar a  $C_3AH_6$  metaestable alrededor de los  $300^\circ C$ , existe la posibilidad de que la fase  $C_3AH_{1.5}$  sea una fase intermedia entre  $CAH_{10}$  y  $C_3AH_6$ , sin embargo estudios más recientes indican que la fase  $C_3AH_{1.5}$  es un remanente estructural el cual constituye un paso en la hidratación del  $C_3AH_6$ . El gel  $AH_3$  y la gibsita usualmente se deshidratan entre  $210^\circ C$  y  $300^\circ C$  pero también puede convertirse en bohemita (AH) la cual solo se deshidrata a  $530 - 550^\circ C$ . Los compuestos formados durante la deshidratación del CAC se deshidratan arriba de los  $550^\circ C$ , el proceso de hidratación seguido de la deshidratación, crea un material muy fino que es extremadamente activo. La cal y la alúmina reaparecen y se recombinan de una manera similar que en la materia prima original. Parker determinó que durante el secado a  $110^\circ C$ ,  $CAH_{10}$  ó  $C_2AH_8$ , se deshidratan en productos amorfos, ó si hay agua mecánica presente se convierten en  $C_3AH_6$  y gibsita. Si se quema arriba de  $300^\circ C$  se deshidratan las fases completamente y se reduce la resistencia del

concreto debido a que se incrementa la porosidad y a su vez los poros crecen, la bohemita AH ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ ) se descompone a temperaturas cercanas a los  $700^\circ\text{C}$ . Las fases  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  son altamente reactivas y reaccionan para formar monoaluminato de calcio (CA) de acuerdo a la siguiente reacción:



En matrices ricas en alúmina ocurre la reacción de ésta con el monoaluminato de calcio (CA) para formar el dialuminato de calcio ( $\text{CA}_2$ ) a temperaturas mayores a los  $1000^\circ\text{C}$ , y se forma el hexa-aluminato de calcio a temperaturas mayores a los  $1400^\circ\text{C}$ .



Como puede entenderse, la tecnología del manejo correcto de los concretos refractarios tiene mucho que ver con el entendimiento de las diferentes etapas de pérdida de agua resultado de las conversiones de fases hidratadas de aluminato de calcio y de sus cambios volumétricos. La formación de  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  ocasiona que la resistencia mecánica del concreto disminuya a temperaturas de quemado alrededor de los  $800^\circ\text{C}$ <sup>[6]</sup>.

La adición de fibras orgánicas<sup>[6,37-41]</sup> a los concretos de alta tecnología ha sido necesaria para permitir la salida del vapor de agua a una velocidad mayor y evitar la explosión y destrucción del concreto. La naturaleza de las fibras es de carácter orgánico y presentan temperaturas de combustión entre  $160^\circ\text{C}$  y  $260^\circ\text{C}$ . Después de la combustión de las fibras se pueden observar la presencia de microcanales que bien pueden estar conectados a lo largo del cuerpo del concreto.

Las características y propiedades que se debe de comprender en los concretos refractarios son el diseño granulométrico el sistema de mezclado

el tiempo de fraguado, el desarrollo de resistencia mecánica después de fraguado, la permeabilidad, el desarrollo de propiedades físicas y mecánicas, comportamiento termomecánico y resistencia a la corrosión<sup>[6]</sup>. Lo anterior está altamente relacionado con los cambios microestructurales de la matriz del concreto, resultado de las diferentes reacciones químicas.

## 1.6 Concretos bajo y ultrabajo cemento

Los concretos bajo y ultrabajo cemento se caracterizan por un excelente rendimiento, tanto en temperaturas de servicio como a temperatura ambiente, tienen una composición más compleja y variable que los concretos convencionales y son materiales densos con baja permeabilidad, su secado es siempre difícil sobre todo a mayores espesores<sup>[4,6,25, 37-41]</sup>. La cantidad de agua agregada al concreto es muy reducida (3-7%), debido a que la apropiada selección y adición de defloculantes y agentes reductores de agua en el concreto evitan la coagulación y aglomeración de los polvos finos, se usa un amplio rango de sustancias químicas como aditivos antiaglomerantes incluyendo carbonatos de sodio, silicatos de sodio, boratos, pirofosfatos de sodio, hexametrafosfatos, tripolifosfatos, amonio, sodio, poliacrilatos, citratos de sodio y muchos otros que se ofrecen comercialmente<sup>[4,42,43]</sup>. Estos defloculantes se usan por separado o combinados y no rebasan el rango de 0.05 -0.5% en peso en el concreto. La reducción en la adición de agua se logra eliminando los vacíos intergranulares, los cuales a menudo son llenados con exceso de agua durante el mezclado, esto se logra rectificando cuidadosamente la distribución de tamaño de partícula, así estos intersticios son progresivamente llenados hasta alcanzar el máximo empaquetamiento y densidad<sup>[4]</sup>.

### 1.6.1 Deshidratación y Quemado

El mecanismo y las reacciones descritas en el apartado 1.4.2 son las mismas que ocurren en los concretos bajo y ultrabajo cemento. La baja cantidad de agua utilizada en estos concretos reduce la porosidad al máximo y aumenta la fuerza del concreto, debido a esto se forma una estructura densa la cual provee cualidades superiores a estos materiales pero a la vez plantean un gran reto a la hora del secado y el quemado. Uno de los mayores problemas es la aparición de grietas y el riesgo de explosión del revestimiento, se cree que esto se debe a la presión de vapor interna generada, la cual debilita la estructura en general y lo hace colapsar. Al igual que en los concretos convencionales en los concretos bajo y ultrabajo cemento se usan fibras orgánicas que previenen la explosión del revestimiento y a la vez permiten incrementar las rampas de secado<sup>[44-47]</sup>, las fibras de acero inoxidable también aumentan la resistencia al desconchamiento a altas temperaturas previniendo las fallas catastróficas a la hora de la instalación, su función es mantener los elementos del concreto juntos cuando se presenta la grieta, aumentando así la vida de servicio<sup>[46]</sup>.

En general durante el secado y el quemado ocurren las mismas reacciones que en los concretos convencionales, sin embargo la matriz de los concretos bajo y ultrabajo cemento contiene pequeñas adiciones de sílice y alúmina los cuales reaccionan con el bajo contenido de CAC presente en el concreto. Los diagramas de fase C-A-S, C-M-A-S, indican las fases esperadas para la composición local de la matriz<sup>[48,49]</sup>.

## 1.7 Concretos cero cemento

Los concretos cero cemento son usados en múltiples aplicaciones donde el hierro y el acero fundido tienen contacto con el revestimiento. Usualmente no poseen propiedades mecánicas y físicas tan superiores como los concretos bajo y ultra bajo cemento, lo que sin embargo poseen una excelente

resistencia a la corrosión de metales y escorias, esto debido a su casi nulo contenido de CaO. Los concretos cero cemento usan una variedad de sistemas ligantes incluyendo arcilla mineral, fosfatos, alúmina hidratable y sílice sol<sup>[4,5,7 8,11-13,26,50,51]</sup>.

### 1.7.1 Sílice sol como sistema ligante alternativo

Un coloide o más específicamente, un sol, es una dispersión estable de partículas en agua. Estas partículas son lo suficientemente pequeñas, que la gravedad no causa su asentamiento. El rango del tamaño de estas partículas es de 1 a 100 nanómetros<sup>[52]</sup>. El tamaño de las partículas también puede ser expresado en términos de área superficial específica, entre más grande sea el área superficial, más pequeña es la partícula. El tamaño de partícula también determina el contenido máximo de sílice en la suspensión. Los soles de sílice puros son aniónicos y son usualmente estabilizados con sodio o amonio con un pH de 9-11, sin embargo, la modificación usando aluminato de sodio, los soles son estables con pH de 3-4. Uno de los mitos más comunes de los soles de sílice es que no contienen agua, pero es evidente que el agua es el líquido que dispersa las partículas, los soles de sílice contienen diferentes cantidades de sílice, el rango es de 15 a 50%. Claramente cuando los soles de sílice son usados como ligantes el agua es agregada indirectamente al concreto, si por ejemplo 10% de sílice coloidal es agregada al concreto el porcentaje de agua podría estar dentro del 5 al 8.5%.

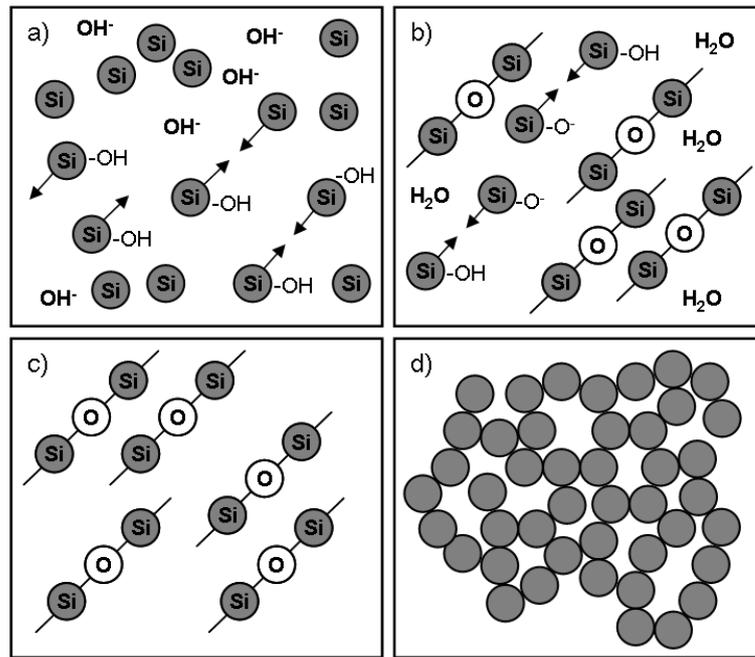
Como se muestra en la figura 2 el mecanismo de enlace del sol de sílice ocurre via gelación<sup>[4,5,8,53]</sup>. Cuando es combinada con otras partículas sólidas, las partículas de sílice coloidal se pueden unir en cadenas ramificadas, estas cadenas pueden ser generadas por cambios en el pH, por la adición de sales, óxidos o solventes que provocan la gelación. La gelación también puede ser inducida por la eliminación de agua. Los grupos hidroxilos (Si-OH) generan enlaces silixanos (Si-O-Si) resultando en una red

tridimensional vía expulsión de agua. Remover el Hidrogeno de los grupos Si-OH favorece el proceso de gelación<sup>[8]</sup>. El resultado es una estructura altamente permeable la cual permite un fácil secado, reduciendo los riesgos de grietas y explosión del revestimiento.

Una de las desventajas de la sílice coloidal es precisamente la necesidad de agregar un líquido especial durante el mezclado, esto incrementa el costo. El riesgo de una incorrecta instalación tiene un impacto en las propiedades, además la adición de sílice coloidal cambia la composición final del concreto, también se necesita condiciones específicas para el almacenamiento del ligante, por ejemplo, el lugar de almacenamiento debe tener una temperatura por arriba de los 5 °C lo cual podría traer dificultades en estaciones invernales.

### 1.7.2 *Secado y Quemado*

El agua en la sílice sol no está químicamente combinada por lo que se libera a bajas temperaturas en comparación con los concretos convencionales, más del 90% del agua es liberada a la temperatura de 110 °C. A temperaturas moderadas, la sílice coloidal libera casi el total del agua contenida en tan solo un par de horas, al contrario del CAC que libera tan solo el 50% en el mismo rango de tiempo. Las altas velocidades de secado y permeabilidades iniciales resultan en revestimientos que son mucho menos susceptibles al colapso por presiones internas. Los tiempos de secado tienden a ser mucho más cortos y por consiguiente permiten que el horno sea puesto en marcha en lapsos más cortos<sup>[54]</sup>. Durante el quemado, debido a su alta área superficial y reactividad, la sílice a escala nanométrica puede inducir la formación de mulita en sistemas basados en alúmina, la cual promueve la resistencia química y el rendimiento a altas temperaturas<sup>[55]</sup>.



**Figura 2.** Mecanismo de gelación de la sílice coloidal propuesto por R. K. Iler. a) Grupos hidroxilos en la superficie de las partículas, b) Reacción de los grupos hidroxilos, c) Enlaces siloxanos ( $\text{Si-O-Si}$ ), d) red tridimensional de sílice.

# CAPÍTULO II

## REVISIÓN DE LA LITERATURA

### 2.1 Antecedentes

Sasan Otraj y S. Hossein Badiee<sup>[7]</sup> estudiaron la influencia de sílice sol como sistema Ligante en las propiedades de un concreto refractario tipo self-flow mediante la variación del ligante. Los resultados arrojaron que en el rango de 10 a 11% en peso de sílice sol, el concreto exhibió un tiempo de trabajabilidad adecuado y un valor de resistencia mecánica razonable, a su vez, corroboraron que la completa deshidratación de los grupos hidroxilos se lleva a cabo a 1000 °C, lo cual se traduce en un decremento en la porosidad aparente y un incremento en la resistencia mecánica. A los 1300°C se detectó que la fase mulita estaba presente en el concreto.

C. Parr y Ch. Wöhrmeyer<sup>[8]</sup> realizaron un estudio comparativo de cinco concretos refractarios con diferentes contenido de concreto y sistemas ligantes, los cuales se enumeran en la siguiente tabla.

**Tabla 5.** Concretos utilizados en la investigación de C. Parr y Ch. Wöhrmeyer.

Nomenclatura	Componentes principales	Contenido de cal (%)
Concreto bajo cemento FS	Alúmina, humo de sílice, CAC	1.45
Concreto ultra bajo	Alúmina, humo de sílice,	0.58

cemento	CAC	
Concreto bajo cemento A	Alúmina, CAC, Aditivos.	1.7
Alúmina Hidratable	Alúmina, humo de sílice, Alúmina hidratable, Aditivos.	< 0.1
Concreto sílice sol	Alúmina, humo de sílice, sílice sol	< 0.1

De acuerdo a la literatura los concretos cero cemento muestran mejor desempeño a altas temperaturas, sin embargo, los datos obtenidos en el trabajo de investigación de C. Parr y Ch. Wöhrmeyer difieren de esta aseveración, a temperaturas de 1200°C y 1500°C la reducción de CaO en la formulación del concreto sílice sol no necesariamente resulta en un buen desempeño, se necesita considerar el tipo de agregados y la química de la matriz. A temperaturas de 400 y 800 °C el concreto bajo cemento FS, exhibe por mucho las mejores propiedades, no obstante los resultados conseguidos en las pruebas de módulo de ruptura en caliente a 1500°C demuestra una reducción de las propiedades en caliente. La alúmina hidratable mostro sorprendentemente un bajo rendimiento a altas temperaturas. De acuerdo a C. Parr y Ch. Wöhrmeyer, un buen rendimiento tanto a bajas como altas temperaturas se logra a través de la eliminación de la sílice y la presencia de  $CA_6$  como fase ligante.

M. R. Ismael et. al.<sup>[16]</sup>, estudiaron el comportamiento termomecánico, físico y reológico de tres concretos refractarios con diferentes sistemas ligantes, CAC, alúmina hidratable y sílice sol, los resultados mostraron que el uso de sílice sol como sistema ligante puede ser ventajoso en comparación con el CAC y la alúmina hidratable. Se requirieron valores de torque mas bajos durante el mezclado. En cuanto al tiempo de secado los concretos base sílice sol mostraron menos sensibilidad durante esta etapa y fue necesario un menor tiempo de secado, a su vez, encontraron que la sílice coloidal a

escala manométrica mejora la reactividad del sistema, incrementando la sinterabilidad y promoviendo la formación de mulita, sin embargo, el nivel de porosidad fue demasiado alto, aunque la sílice coloidal es un sistema a escala manométrica, los resultados obtenidos demostraron que su contribución al empaquetamiento fue muy pobre.

## 2.2 Objetivo

Evaluar el comportamiento físico-mecánico de tres concretos refractarios con diferentes sistemas ligantes.

### 2.2.1 *Objetivos específicos*

- a) Caracterizar las materias primas mediante DRX y análisis granulométrico.
- b) Obtener probetas de concreto refractario.
- c) Caracterizar los concretos refractarios mediante DRX, Porosidad, densidad, Resistencia mecánica a la compresión en frío y resistencia a la flexión.
- d) Evaluar el comportamiento físico-mecánico de los concretos respecto a los resultados arrojados después de la caracterización

## 2.3 Hipotesis

Los concretos con bajo contenido de cemento tendrán un mejor desempeño en lo que se refiere a propiedades mecano-físicas debido al reducido contenido de cemento de aluminato de calcio.

# CAPITULO III

## METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 3.1 Material Utilizado

Como materias primas se utilizaron tres refractarios moldeables densos de carácter comercial:

- Concreto refractario convencional con un contenido de óxido de calcio de 2.6% (CC).
- Concreto refractario bajo cemento con un contenido de óxido de calcio de 1.6% (CBC).
- Concreto refractario cero cemento con un contenido de óxido de calcio de 0.4% (CSS).

También se utilizó agua y sílice sol como agentes ligantes.

El análisis químico y granulométrico de los refractarios moldeables se presenta en el apartado 5.1.2 y 5.1.3 respectivamente.

### 3.2 Obtención de Probetas

La obtención de las probetas de concreto refractario se llevó a cabo con una variación de la norma ASTM C862 – 02. La cantidad de agua agregada al concreto se determinó en concordancia al procedimiento mostrado en la norma ASTM C860, a lo reportado en la literatura y a lo recomendado por el proveedor. Las probetas se fabricaron mediante el siguiente procedimiento:

- 1) El material refractario es pesado y colocado en la mezcladora.
- 2) Se añadió el agente fraguante en el porcentaje indicado en la tabla 6 y a continuación se dieron 10 segundos de absorción.
- 3) Pasado este tiempo se encendió la mezcladora por 4 minutos a baja velocidad, se apagó y se bajó el material que quedó en las aspas.
- 4) Posteriormente se continuó el mezclado por 4 minutos más a una velocidad más alta.
- 5) A continuación, la mezcla se vació en los moldes para la obtención de probetas con medidas estandarizadas y a la postre se colocaron en una mesa de vibrado dándoles un tiempo de dos minutos a cada uno de ellos.

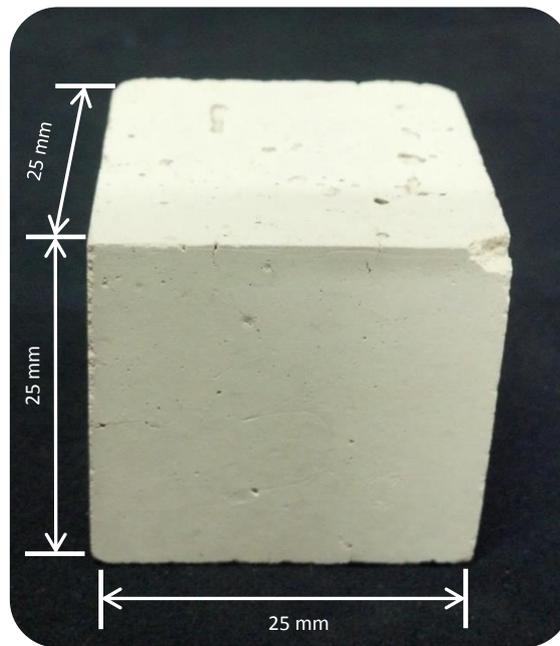
Posteriormente, los moldes con el concreto se dejaron fraguar cubriéndolos con una barrera física para evitar la pérdida de humedad, el periodo de curado para que la mezcla de cemento adquiera fuerza y soporte su propio peso debe de ser mínimo de 24 horas<sup>[23]</sup>, cabe recalcar que los concretos CC y CBC utilizan agua como agente ligante, de igual manera se requiere una barrera física entre el concreto y el medio ambiente para que se lleven a cabo las reacciones adecuadas que proveerán de fuerza en verde al concreto CSS, pero en este caso el tiempo de curado es de 22 horas, este concreto utiliza como agente ligante sílice coloidal. En la figura 4 se muestra un esquema generalizado sobre la producción de probetas de concreto refractario.



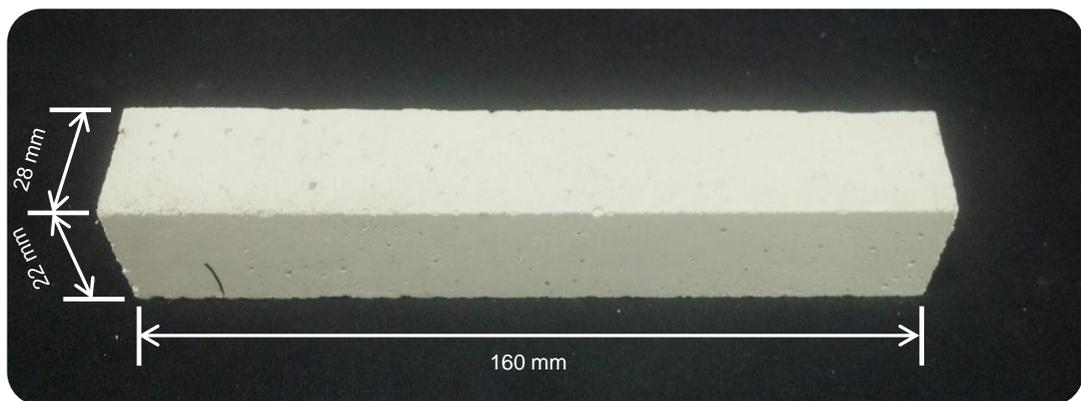
**Figura 3.** Producción de probetas de concreto refractario. a) refractario moldeable, b) pesaje del refractario, c) y d) mezclado del moldeable y el agente fraguante, e) y f) refractario moldeable recién mezclado, g) probetas de concreto refractario pasadas 24 horas de fraguado, h) probetas de concreto refractario después del tratamiento térmico.

La temperatura en la que se lleva a cabo el proceso de curado debe ser controlada y monitoreada, este proceso se debe realizar a temperatura ambiente (alrededor de 25°C), de lo contrario se verían comprometidas las propiedades del concreto en verde. Finalmente una vez que concluyo la etapa correspondiente al tiempo de curado, se prosiguió a desmoldar las probetas y a continuación se les dio un tratamiento térmico el cual se describirá más adelante. Se produjeron dos tipos de probetas: cubicas y

prismáticas rectangulares, el tamaño de las probetas cubicas está regulado por la ASTM C109 donde se expone que las medidas de estas deben de ser de 25 X 25 X 25 mm como se muestra en la figura 5, en el caso de las de geometría rectangular las medidas fueron de 160 mm de largo por 28 mm de ancho y 22 mm de espesor (figura 6).



**Figura 4.** Probeta cubica de concreto refractario



**Figura 5.** Probeta prismática rectangular de concreto refractario

La estabilización, secado y quemado de las probetas se realizaron en un horno de resistencias eléctricas marca lindberg/BlueM Model Number: CCS 9256PCOMC-1, con rampas de calentamiento de 5°C/min (figura 7) y se evaluaron los concretos en general en tres temperaturas 110°C, 815°C y 1200°C con una hora de estancia en cada temperatura indicada. En el caso del concreto CSS se le dio una estancia de 12 horas a 110°C.

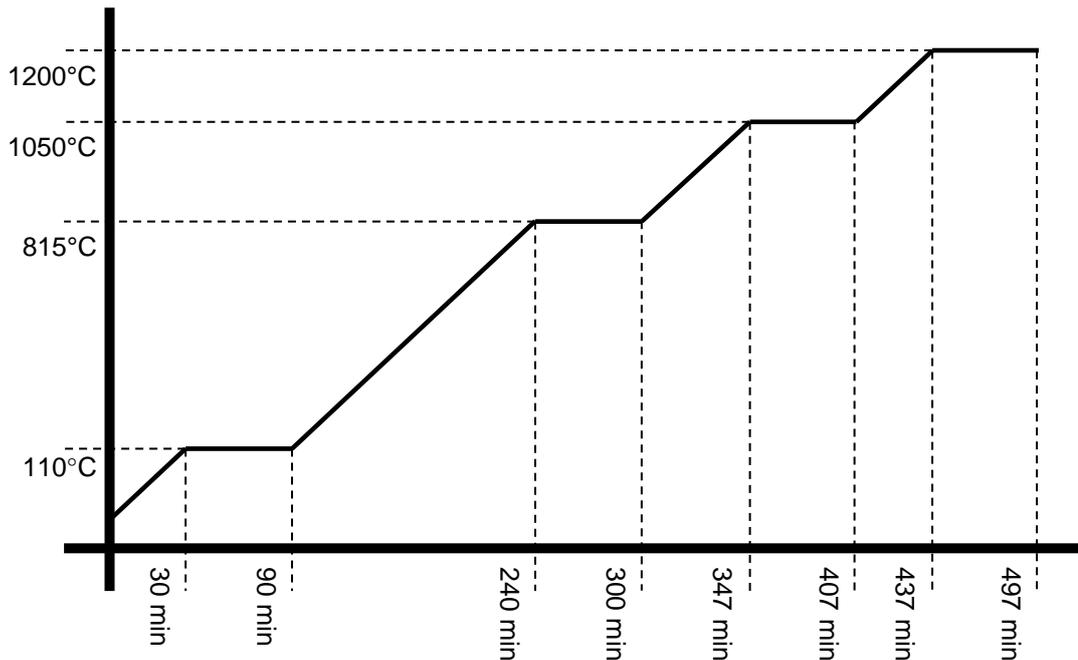


Figura 6. Rampas y estancias de calentamiento.

### 3.3 Diseño de experimentos

Los concretos utilizados en este trabajo tienen aplicación directa en la producción y reducción del mineral de hierro, son concretos densos por lo que están ubicados en la cara de trabajo del reactor y están sometidos a esfuerzos termomecánicos y acciones de ataque y corrosión provocada por el mineral de hierro y el hierro esponja, tomando esto en cuenta, los parámetros a evaluar fueron seleccionados en base a factores clave utilizados en la selección del material y en temperaturas que se acercan a las de servicio así como en lo reportado en la literatura y lo recomendado por

el proveedor. En la tabla 6 se muestra el diseño de experimentos que incluye porcentaje de agente fraguante utilizado en cada concreto, la temperatura seleccionada para su evaluación, la cantidad y la geometría de las probetas que se utilizaron para su posterior caracterización y análisis.

**Tabla 6.** Diseño de experimentos

Concreto	Porcentaje de agua (% Peso)	Porcentaje de Sílice Coloidal	Cantidad de probetas cúbicas	Cantidad de probetas prismáticas rectangulares	Temperatura a evaluar (°C)
CC (concreto convencional)	8.6	-	15	5	110
			15	5	815
			15	5	1200
CBC (concreto bajo cemento)	6.5	-	15	5	110
			15	5	815
			15	5	1200
CSS (concreto cero cemento)	—	12.8	15	5	110
			15	5	815
			15	5	1200

### 3.4 Caracterización de las Materias Primas

La sílice sol se caracterizó por medio de espectroscopia de infrarrojo y los refractarios moldeables se caracterizaron previamente en términos de espectroscopia infrarroja, granulometría, difracción de rayos X (DRX) y Análisis químico por medio de absorción atómica.

#### 3.4.1 Espectroscopia de Infrarrojo

La sílice sol usada como agente ligante en el concreto CSS se caracterizó por medio de espectroscopia infrarroja, esta técnica se usa ampliamente para la identificación de la estructura molecular de compuestos y de mezclas desconocidas, los datos obtenidos en esta técnica son espectros que aparecen con numerosas bandas características del intervalo del espectro

infrarojo (sobre  $100\text{ cm}^{-1}$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$ ), estas bandas se pueden asociar con grupos químicos específicos.

Para analizar la sílice coloidal se utilizó un espectroscopio de transformadas de fourier modelo Nicolet 6700, thernscientific, la sílice coloidal se mezcló con polvo de KBr hasta crear una pasta homogénea, una pequeña cantidad de esta mezcla se comprimió entre dos placas hasta obtener un disco transparente de un centímetro de diámetro y menos de un milímetro de espesor, el KBr es hidrosópico, y el agua puede interferir durante el análisis por lo que antes de realizar la prueba, la mezcla de KBr y sílice sol se dejó secar en una mufla por 24 horas a una temperatura de  $110^{\circ}\text{C}$  para eliminar cualquier residuo de agua. Una vez que se tuvo el disco listo, se colocó en el interior del espectroscopio y se procedió a realizar el análisis correspondiente.

#### *3.4.2 Análisis Químico*

Los refractarios moldeables se analizaron por medio de la técnica de fluorescencia de rayos X, el cual se usa intensivamente en el análisis de sedimentos, rocas, minerales y fluidos.

#### *3.4.3 Difracción de rayos X*

La aplicación fundamental de la difracción de rayos X es la identificación cualitativa de la composición de las fases cristalinas de una muestra, así como el análisis cuantitativo de las mismas, existen tres técnicas para medir la difracción de rayos X: método Laue, método de rotación de cristal y método de polvos<sup>[56]</sup>, en esta ocasión se utilizó el método de polvos.

Los tres refractarios moldeables (CC, CBC y CSS) se pulverizaron en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino que posteriormente se colocó en un portamuestras de acrílico circular, el cual cuenta con una cavidad

central en la cual se dispuso el polvo molido tratando de dejar una superficie lo más lisa posible, a continuación el portamuestras se situó apropiadamente en el difractómetro y se prosiguió con el respectivo análisis.

El difractómetro que se utilizó es de la marca Bruker D8 Advance con una fuente de radiación  $\text{CuK}\alpha$  de  $\lambda=1.5418\text{\AA}$ . Todas las muestras de concreto se sometieron a dicha prueba bajo las mismas condiciones experimentales en el rango angular de  $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$  y con un salto de 0.5 grados.

#### 3.4.4 Granulometría

Este método se usa primordialmente para determinar la clasificación de los materiales propuestos como agregados mediante el tamizado. Los resultados se usan para determinar la conformidad de la distribución del tamaño de las partículas pero no su morfología. La información obtenida también pueden ser utilizada para establecer relaciones entre porosidad y empaquetamiento. El procedimiento se realizó bajo la norma ASTM C136-06 de la siguiente manera:

- 1) Se obtuvo una muestra representativa de 350 g de cada concreto.
- 2) Se secó la muestra a  $110^\circ\text{C}$  para eliminar cualquier rastro de humedad remanente.
- 3) Se colocaron apropiadamente los tamices en orden decreciente.
- 4) Se colocó la muestra desde la parte superior de los tamices.
- 5) Los tamices se agitaron por medio de un rot-tap.
- 6) Una vez que se terminó el lapso del tamizado, se procedió a determinar la cantidad de material retenido en cada tamiz y posteriormente se realizaron los cálculos necesarios.

El número de tamices que se utilizaron en esta prueba fueron 4, 6, 8, 16, 30, 50, 60, 100, 200, 325, -325. En la figura 7 se muestra el rot-tap usado durante el análisis.



Figura 7. Rot-tap usado en el análisis granulométrico

### 3.5 Caracterización de los concretos después del proceso de secado y quemado

Para evaluar las modificaciones físico-químicas que ocurren en los concretos durante el tratamiento térmico, las probetas se caracterizaron por varios métodos que incluyen: análisis por difracción de rayos X, determinación de la densidad y porosidad, resistencia mecánica a la compresión (CCS), resistencia a la flexión, la resistencia al ataque químico por medio del hierro esponja y por último se observó la microestructura de las probetas por medio se MEB/EDS.

#### 3.6.1 Difracción de rayos X

Se trituraron fragmentos de los tres concretos tratados térmicamente a diferentes rangos de temperaturas (110°C, 815°C, 1200°C) y se procedió por realizar el análisis cualitativo de fases. Los parámetros que se usaron fueron los ya mencionados en la sección 3.4.4.

### 3.6.1 Densidad de bulto y Porosidad Aparente

La determinación de la densidad de bulto y porosidad aparente en las muestras de concretos refractarios se llevó a cabo de acuerdo al metodología mostrada en la ASTM C20 – 00 como se indica a continuación:

- a) Los especímenes se dejaron secar a 105-110 °C hasta peso constante, lo anterior para eliminar cualquier rastro de humedad ambiental, el resultado se reporta con aproximación de 0.1g. A continuación se determinó el peso seco de la muestra en gramos (D).
- b) Posteriormente, los especímenes se colocaron en agua y se hirvieron durante 2 horas. Durante todo este tiempo los especímenes deben mantenerse enteramente cubiertos con agua sin estar en contacto con el fondo calefactor del recipiente.
- c) Terminado el periodo de hervido, se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente.
- d) A continuación las probetas se mantuvieron sumergidas en agua durante un periodo adicional de 12 horas.
- e) En seguida, se determinó el peso suspendido (S) en gramos, pasando la probeta mientras está suspendido en el agua y con una aproximación de 0.1g.
- f) Finalmente se determinó el peso saturado (P) en gramos. Se extrajo la probeta del agua y se eliminó el agua residual de la superficie. Esta operación es importante ya que no se debe eliminar el agua contenida en los poros. Se empleó un paño de lino cuidadosamente exprimido para realizar este procedimiento.

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

$$PA = \frac{P - D}{V} \times 100 \text{ (ec. 4)}$$

$$V = P - S \text{ (ec. 5)}$$

Dónde:

P = Peso saturado

D = Peso seco

V = Volumen exterior de la probeta

S = Peso Suspendido

La densidad de bulto es la relación del peso seco dividido por el volumen exterior de la probeta, incluyendo los poros. La densidad de bulto ( $\rho$ ) se expresa en  $\text{g/cm}^3$  y se calcula como sigue:

$$\rho = \frac{D}{V} \text{ (ec. 6)}$$

Se ensayaron 5 probetas de cada concreto a tratado térmicamente y para las tres temperaturas en evaluación: 110°C, 815°C y 1200°C, es decir, se ensayaron 15 probetas para cada tipo de concreto refractario. En la figura 8 se presenta una imagen de algunas probetas del concreto refractario convencional sumergidas completamente en agua, esto corresponde al inciso b) de la metodología mostrada con anterioridad.



**Figura 8.** Probetas de concreto refractario convencional sumergidas en agua

### 3.6.2 Resistencia mecánica a la compresión en frío

La resistencia a la compresión en frío de un material refractario es un indicador de su inhomogeneidad, de la frecuencia de defectos texturales y su capacidad estructural. A pesar de que no es una medida del rendimiento a elevadas temperaturas, resulta útil para la comparación entre materiales con fines de selección y provee información acerca del grado de cohesión interna del material estudiado, además, existe abundante evidencia experimental que indica cierto paralelismo entre las propiedades mecánicas a temperatura ambiente y a temperaturas de servicio<sup>[58]</sup>.

Los ensayos se realizaron bajo la norma C133 - 97. El control se realizó por carga a temperatura ambiente, cada probeta se ensayó siguiendo las mismas condiciones experimentales y usando una máquina de compresión Controls Modelo: Q0701/A, las muestras se colocaron entre dos platos separados que posteriormente comenzaron a ejercer una fuerza compresiva a una velocidad constante de 520 N/s. El ensayo termina cuando los especímenes finalmente fallan. Los resultados obtenidos están en función del área transversal de la probeta de acuerdo a la fórmula  $\sigma = F/A$  donde F es la fuerza en Newtons y A es el área de la sección transversal expresada

en metros cuadrados. Se ensayaron 5 probetas de cada concreto tratado térmicamente a diferentes temperaturas (110°C, 815°C y 1200°C), lo anterior de acuerdo a lo especificado en la norma. En la figura 9 se muestra una imagen del concreto bajo cemento una vez finalizado el ensayo de resistencia mecánica a la compresión en frío.



**Figura 9.** Probeta de concreto refractario bajo cemento una vez finalizado el ensayo de resistencia mecánica a la compresión en frío.

### 3.6.3 Resistencia a la flexión

La capacidad de la flexión del concreto refractario se evaluó por el módulo de ruptura (MOR) el cual es esencial para el diseño y control de calidad. Sin embargo esta prueba también se utiliza con mucha frecuencia en el ramo de la investigación<sup>[58-61]</sup>. El MOR se define como el esfuerzo máximo por unidad de área que un espécimen puede soportar sin romperse, durante el ensayo de flexión el concreto es sometido tanto a compresión como a tensión.

Los ensayos de flexión en tres puntos se realizaron con una variación de la norma ASTM C133 – 97, en una máquina de compresión marca shimadzu.

En este caso, las probetas se colocaron en un aditamento especial, el cual cuenta con dos cilindros de apoyo con una distancia de 100 mm entre cada uno de ellos, la probeta se sitúa entre estos dos cilindros y la carga es aplicada en la parte superior y en el centro de la probeta a una velocidad constante de 0.25mm/min hasta que la probeta finalmente se fractura. Los resultados obtenidos son sensibles a la geometría de la probeta, por esta razón para calcular el MOR se deben considerar la distancia entre los cilindros de apoyo, el espesor y ancho de la probeta expresados en metros y la carga aplicada expresada en Newtons. La siguiente formula se usó para obtener el módulo de ruptura, la cual toma en cuenta las variables antes mencionadas:

$$MOR = \frac{3 \times F \times L}{b \times h^2} \text{ (ec. 7)}$$

Dónde:

F = Carga aplicada

L = Distancia entre los apoyos

b = Ancho de la probeta

h = Espesor de la probeta

Se ensayaron la misma cantidad de probetas mencionadas en la sección 3.6.2. En la figura 10 se muestra una imagen del concreto bajo cemento una vez finalizado el ensayo de flexión.

### 3.6.3 Ensayo estático de corrosión

Se hace indispensable determinar la resistencia de un material refractario al ataque por un material fundido, el método debe de tomar en cuenta y hasta cierto punto reproducir las condiciones de servicio en campo. El ensayo estático de corrosión se llevó a cabo con una variación de la norma a ASTM C874-77 (61) por el llamado método crisol. Se seleccionó una probeta previamente quemada a 1200°C de cada tipo de concreto refractario. Los



**Figura 10.** Probeta de concreto refractario bajo cemento una vez finalizado el ensayo de flexión

especímenes cúbicos se preparan haciendo una cavidad central de 12.5mm de diámetro por 43.75mm de profundidad. En esta cavidad se introdujeron 20 gramos de hierro esponja y el conjunto se calentó a 1200°C en un horno de resistencias eléctricas a una velocidad de 10°C /min y con un tiempo de estancia de 2 horas. Después del enfriamiento la pieza se seccionó diagonalmente y se determinó cualitativamente las áreas de escorificación o penetración donde se tomó el siguiente criterio:

Adherencia nula = Pastilla totalmente suelta

Adherencia moderada = Pastilla débilmente adherida

Adherencia fuerte = Pastilla prácticamente fusionada al espécimen.

Después de realizar el análisis cualitativo las muestras se prepararon petrográficamente y se analizaron por medio de SEM/EDS. En la figura 11 se muestra una imagen del concreto refractario convencional, bajo y cero cemento posterior al tratamiento térmico.



**Figura 11.** Concretos refractarios convencional, bajo y cero cemento, posterior al tratamiento térmico en el horno de resistencias eléctricas.

#### *3.6.4 Microscopia Electrónica de barrido*

Las muestras se prepararon petrográficamente para su posterior análisis microestructural, esto se logró montando en resina fragmentos de los concretos obtenidos como residuo del análisis de resistencia mecánica a la compresión (CCS). Posteriormente las probetas se pulieron burda y finamente con lijas de carburo de silicio de diferentes tamaños de grano y se les dio acabado espejo utilizando un paño y pasta de diamante de 3, 1 y 0.5 micrómetros, por último las probetas se recubrieron con una fina capa de grafito para hacerlas conductoras.

El microscopio electrónico de barrido utilizado es de la marca FEI modelo Nova Nanosem 200, se usó un detector de electrones retrodispersados y un detector de energía dispersiva con el cual se realizaron análisis semicuantitativos.

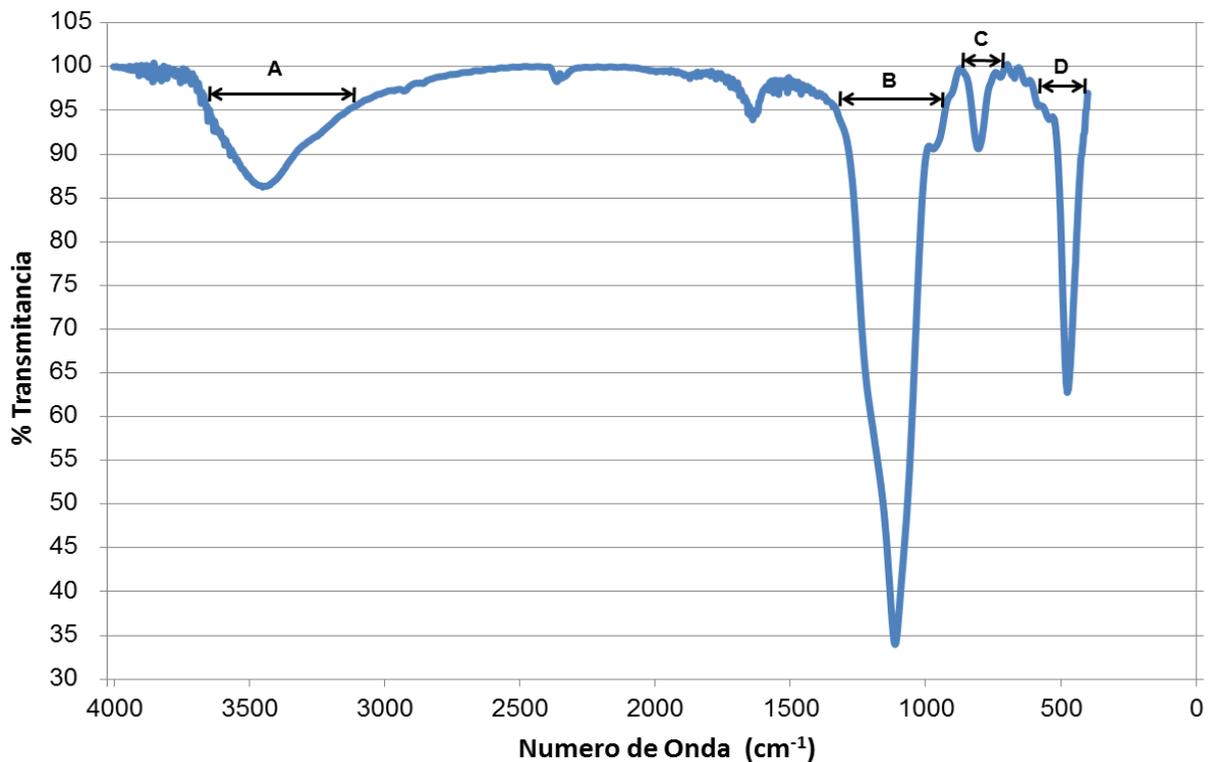
# CAPITULO V

## RESULTADOS Y DISCUSIONES

### 5.1 Caracterización de las materias primas

#### 5.1.1 Análisis de espectroscopia Infrarroja

En la figura 12 se muestran los resultados obtenidos del análisis de espectroscopia infrarroja realizado a la sílice coloidal usada como sistema ligante en el concreto refractario cero cemento.



**Figura 12.** Espectro infrarrojo de la sílice coloidal

Las bandas marcadas con las letras B, C y D indican las tres vibraciones características del O-Si-O ( $\text{SiO}_2$ ), mientras que la banda marcada con la letra A es característica del O-H (OH), lo siguiente confirma que la substancia usada como sistema ligante está compuesta dos fases estables entre sí, sílice como fase sólida y dispersa y agua como dispersante.

### 5.1.2 Análisis químico

En la tabla 7 se muestra un consolidado de los compuestos presentes en los moldeables CC, CBC y CSS.

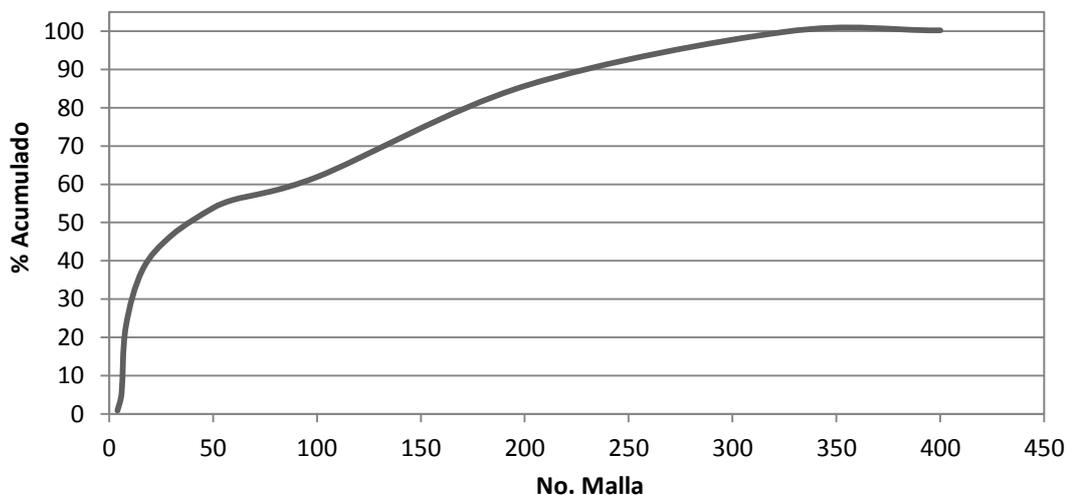
**Tabla 7.** Análisis químico de los concretos convencional, bajo y cero cemento.

Compuestos	Concretos (%)		
	CC	CBC	CSS
Sílice ( $\text{SiO}_2$ )	32.6	33.0	39.4
Alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	60.6	61.8	57.3
Óxido de Hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	1.2	1.1	0.9
Titania ( $\text{TiO}_2$ )	2.2	2.0	1.6
Cal ( $\text{CaO}$ )	2.6	1.2	0.1
Magnesia ( $\text{MgO}$ )	0.3	0.5	0.3
Álcalis ( $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ )	0.5	0.4	0.3

En base a la ASTM C401, a la clasificación mostrada en la tabla 3, y en el análisis mostrado en en la tabla 7, se pueden clasificar a los concretos en base a su composición como de alta alumina, tomando este compuesto como el de mayor relevancia debido a que es el mayor porcentaje presente en los refractarios moldeables analizados, a su vez también se pueden clasificar como convencional o tradicional (CC), bajo cemento (CBC) y cero cemento (CSS), esto acorde al contenido de  $\text{CaO}$ .

### 5.1.3 Análisis granulométrico

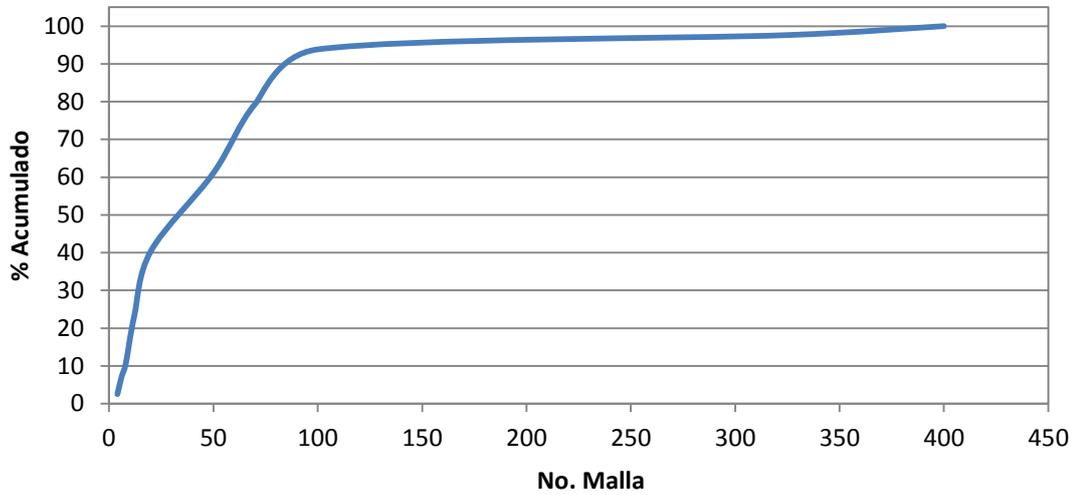
La distribución granulométrica del refractario moldeable Convencional se muestra en la figura 13. Como se puede apreciar en el gráfico el mayor porcentaje de partículas se encuentra entre las mallas 60 y 325, lo que indica que el moldeable tiende a los finos, sin embargo se obtuvo un 17.30 % de cernidos acumulados en la malla 8, no obstante un 37.95 % del total de las partículas se retuvo en las mayas 200 y 325 lo que muestra que el mayor porcentaje en peso del moldeable es de granulometría fina, esto coincide con el porcentaje de agua agregado al concreto refractario moldeable, puesto que un concreto con distribución granulométrica fina necesita un porcentaje de agua menor para mojar dichas partículas, a su vez, el diseño granulométrico de este material monolítico es típico de concretos refractarios densos.



**Figura 13.** Análisis granulométrico del refractario moldeable convencional

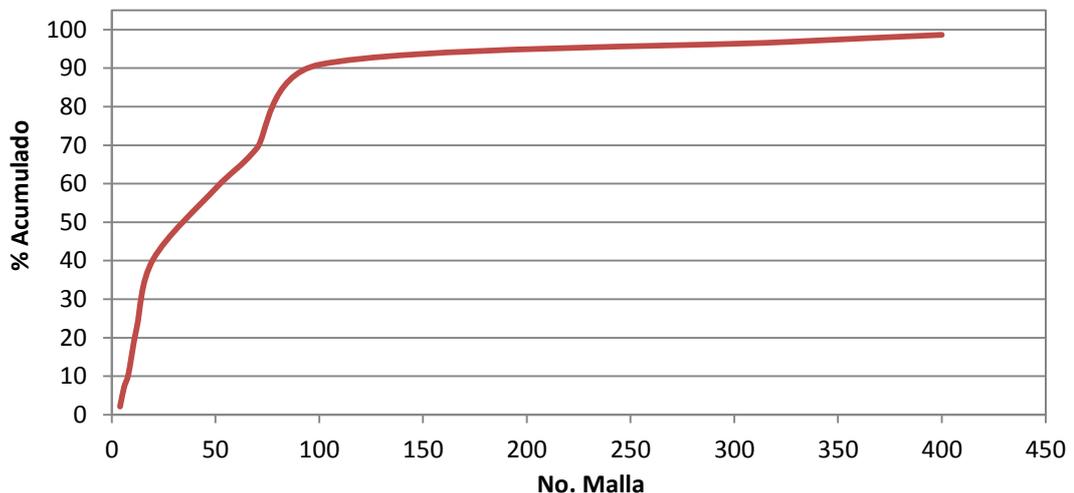
En contraste con refractario moldeable convencional, el moldeable con bajo cemento tiende a una distribución granulométrica ligeramente más gruesa (Figura 14), se puede observar que a diferencia del moldeable convencional el mayor porcentaje de cernidos acumulados se encuentra entre las mallas 30 y 100. En lo que concierne al contenido de agua, el porcentaje es menor

al del concreto convencional pero se debe tomar en cuenta que el contenido de CaO es menor (1.2 %) por lo que requiere menor cantidad de agua para que el refractario fragüe y endurezca.



**Figura 14.** Análisis granulométrico del refractario moldeable bajo cemento

La distribución granulométrica del concreto cero cemento (Figura 15) tiende a ser más parecida al concreto bajo cemento puesto que el mayor porcentaje de cernidos acumulados se encuentran de la malla 100 hacia abajo, siendo esta la malla la de mayor porcentaje de cernidos con un 21 %.



**Figura 15.** Análisis granulométrico del refractario moldeable cero cemento

#### 5.1.4 Analisis por difracción de rayos x

En la figura 16 se presenta el difractograma del refractario moldeable convencional. Las reflexiones principales coinciden con la  $\text{SiO}_2$  el cual se presenta en forma de ▼ cuarzo (tarjetas: 00-046-1045, 00-003-0427),  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  como ▽ Mulita (tarjeta: 01-074-4143),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como ◆ Corindon (tarjeta: 00-001-1296),  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  como □ Monoaluminato de calcio (tarjetas: 00-053-0191, 00-001-106),  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  como ⊙ Cianita (tarjeta: 00-011-0046).

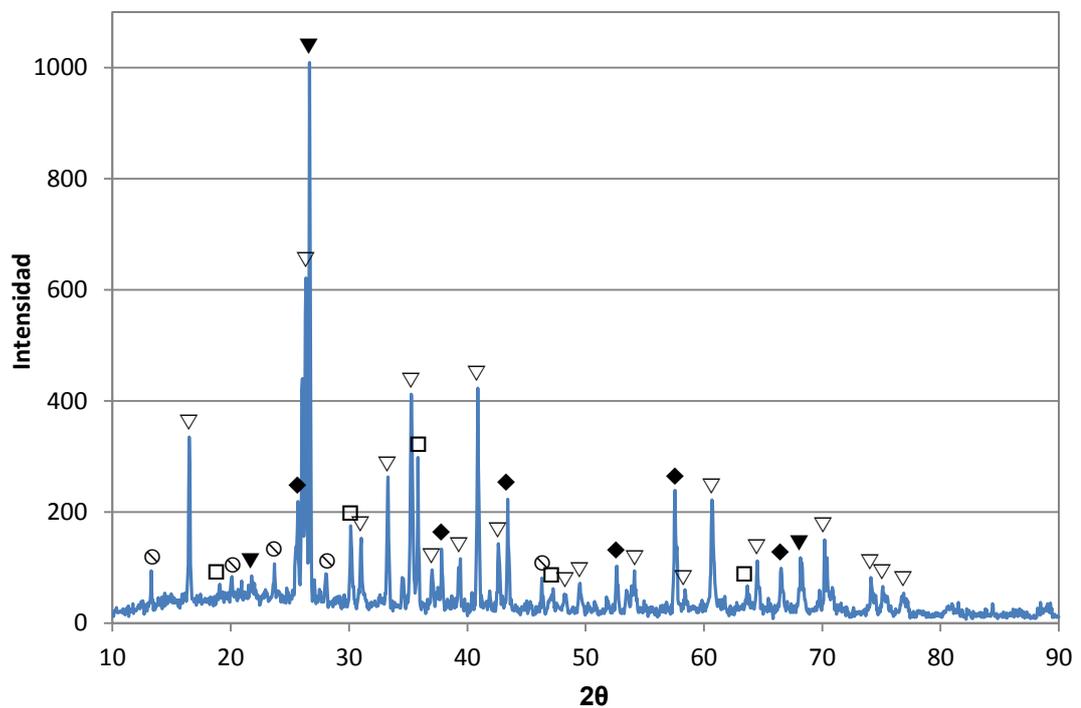
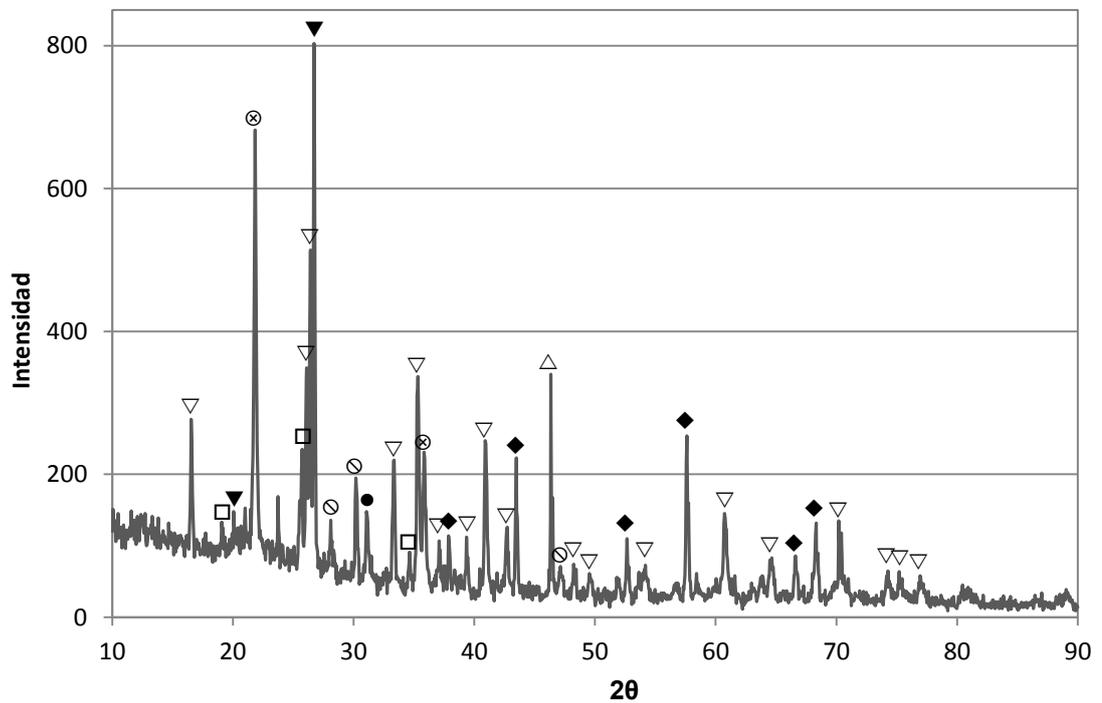


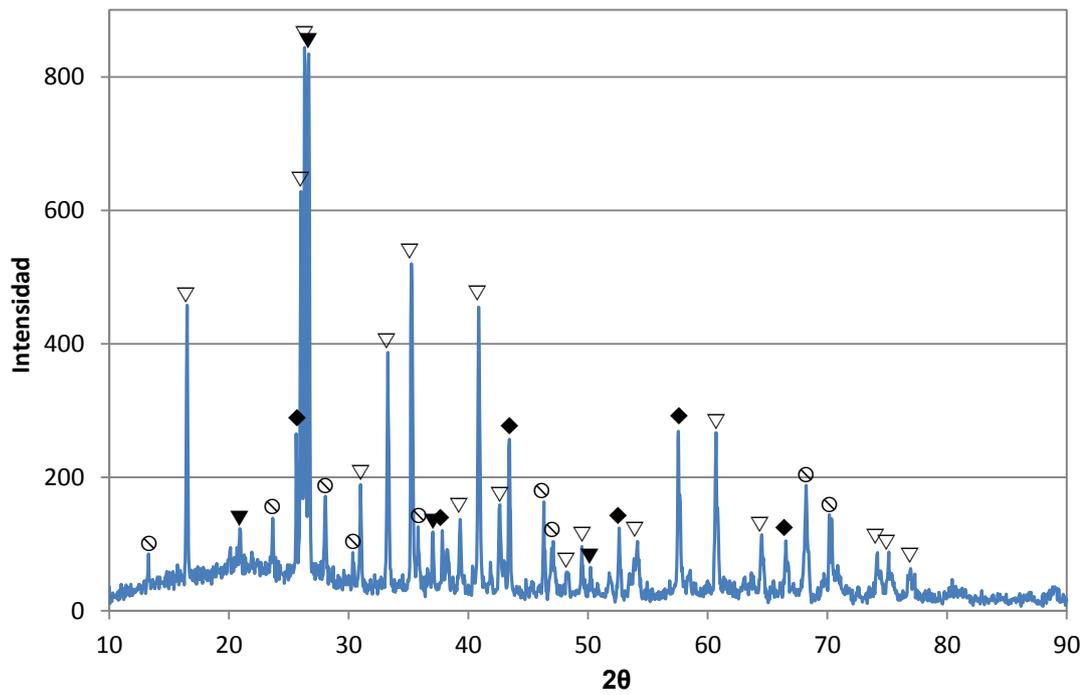
Figura 16. Difractograma del refractario moldeable convencional

En la figura 17 se presenta el difractograma del refractario moldeable bajo cemento en donde las reflexiones principales coinciden con la  $\text{SiO}_2$  la cual se presenta en forma de ▼ cuarzo (tarjeta: 00-046-1045), ⊗ Cristobalita (tarjeta: 01-074-9378),  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  como ▽ Mulita (tarjeta: 01-074-4143),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como ◆ Corindon (tarjeta: 01-001-1296),  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  como □ Monoaluminato de calcio (01-0171-2090),  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  como ⊙ Cianita (tarjeta: 00-011-0046), △ Oxido de sodio (tarjeta: 00-003-1074), ● Oxido de Potasio (tarjeta: 00-077-0137).



**Figura 17.** Difractograma del refractario moldeable bajo cemento

En la figura 18 se muestra el difractograma del refractario moldeable cero cemento, donde las reflexiones principales coinciden con  $\text{SiO}_2$  en forma de  $\blacktriangledown$  cuarzo (tarjetas: 00-046-1045, 00-003-0427),  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  como  $\nabla$  Mulita (tarjeta: 01-074-4143),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como  $\blacklozenge$  Corindon (tarjeta: 01-001-1296),  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  como  $\odot$  Cianita (tarjetas: 00-011-0046, 00-003-1164).



**Figura 18.** Difractograma del refractario moldeable cero cemento

## 5.2 Caracterización de las probetas después del proceso de secado y quemado

### 5.2.1 Análisis por difracción de rayos x

En la figura 19 se presenta el difractograma del concreto convencional tratado térmicamente a 110°C. Las reflexiones principales coinciden con el  $\text{SiO}_2$  el cual se presenta en forma de ▼ cuarzo (tarjetas: 00-046-1045),  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  como ▽ Mulita (tarjeta: 01-074-4143),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como ◆ Corindon (tarjeta: 01-001-1296),  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  como □ Monoaluminato (tarjeta: 00-053-0191),  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  como ⊙ Cianita (tarjeta: 00-011-0046),  $\text{CAH}_{10}$  como ● Caldecahidrita (tarjeta: 00-047-1882).

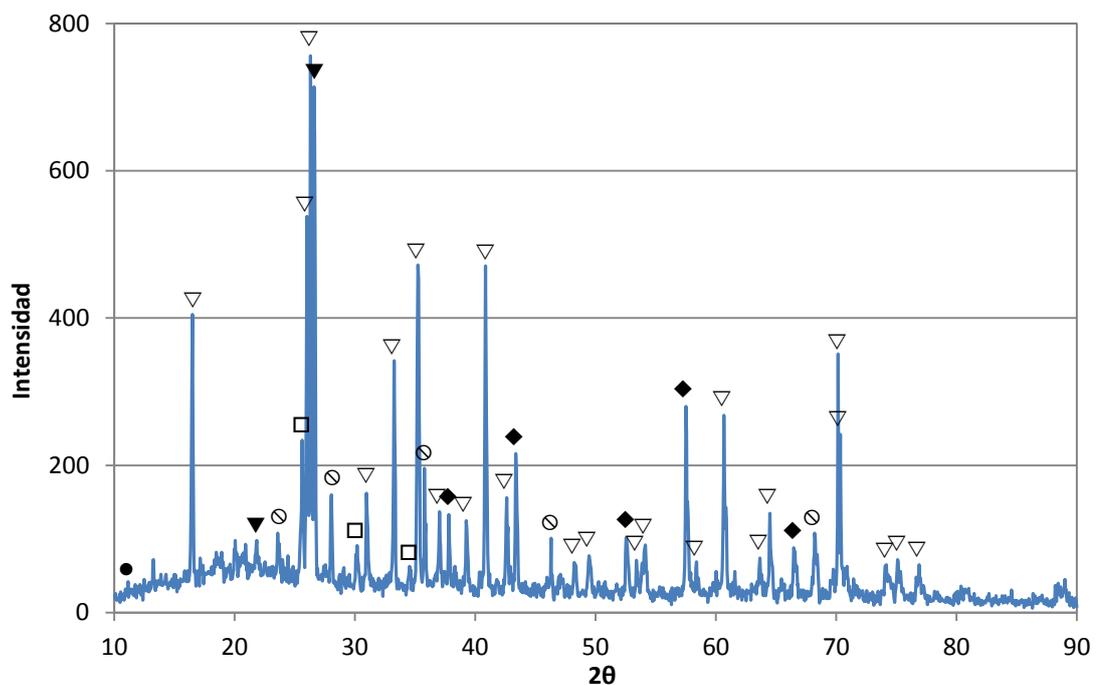
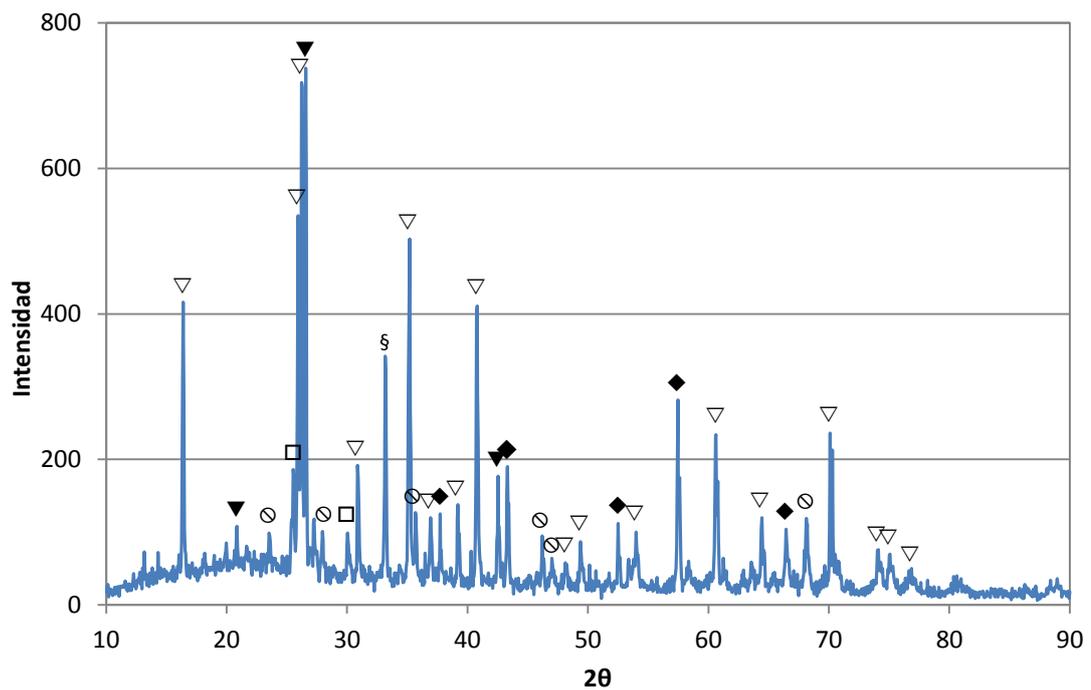


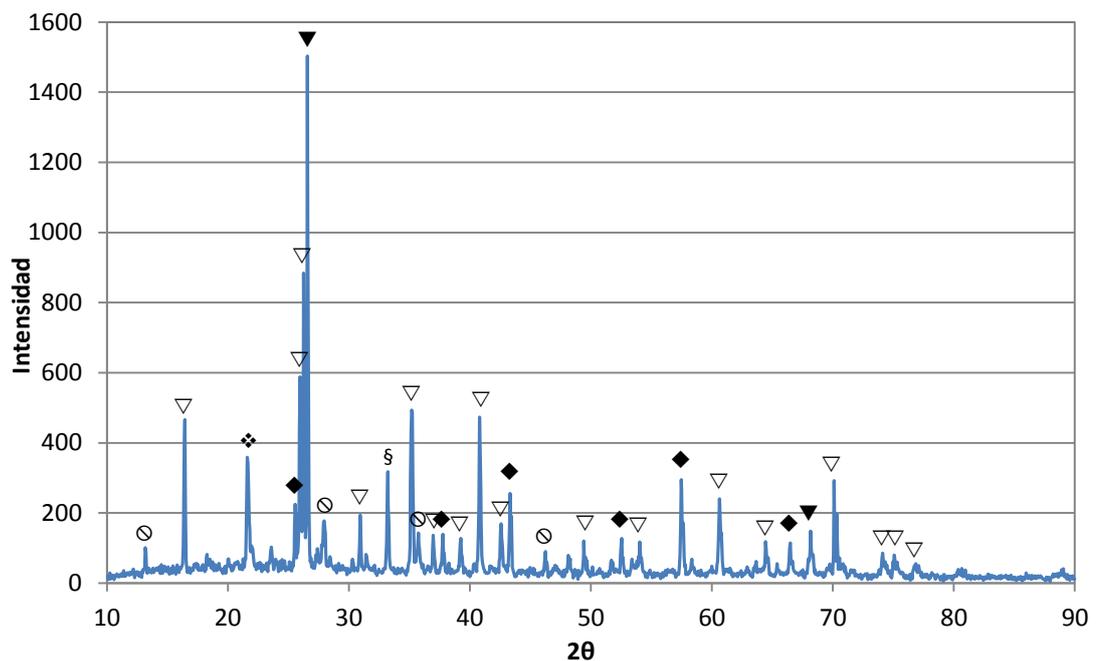
Figura 19. Difractograma del concreto convencional tratado térmicamente a 110°C.

En la figura 20 se presenta el difractograma del concreto convencional tratado térmicamente a 815°C. Las reflexiones principales coinciden con el  $\text{SiO}_2$  el cual se presenta en forma de ▼ cuarzo (tarjetas: 00-046-1045),  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  como ▽ Mulita (tarjeta: 01-074-4143),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como ◆ Corindon (tarjeta: 01-001-1296),  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  como □ Monoaluminato (tarjeta: 01-0171-2090),  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  como ⊙ Cianita (tarjeta: 00-011-0046). §  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  (tarjeta: 00-006-0045).



**Figura 20.** Difractograma del concreto convencional tratado térmicamente a 815°C

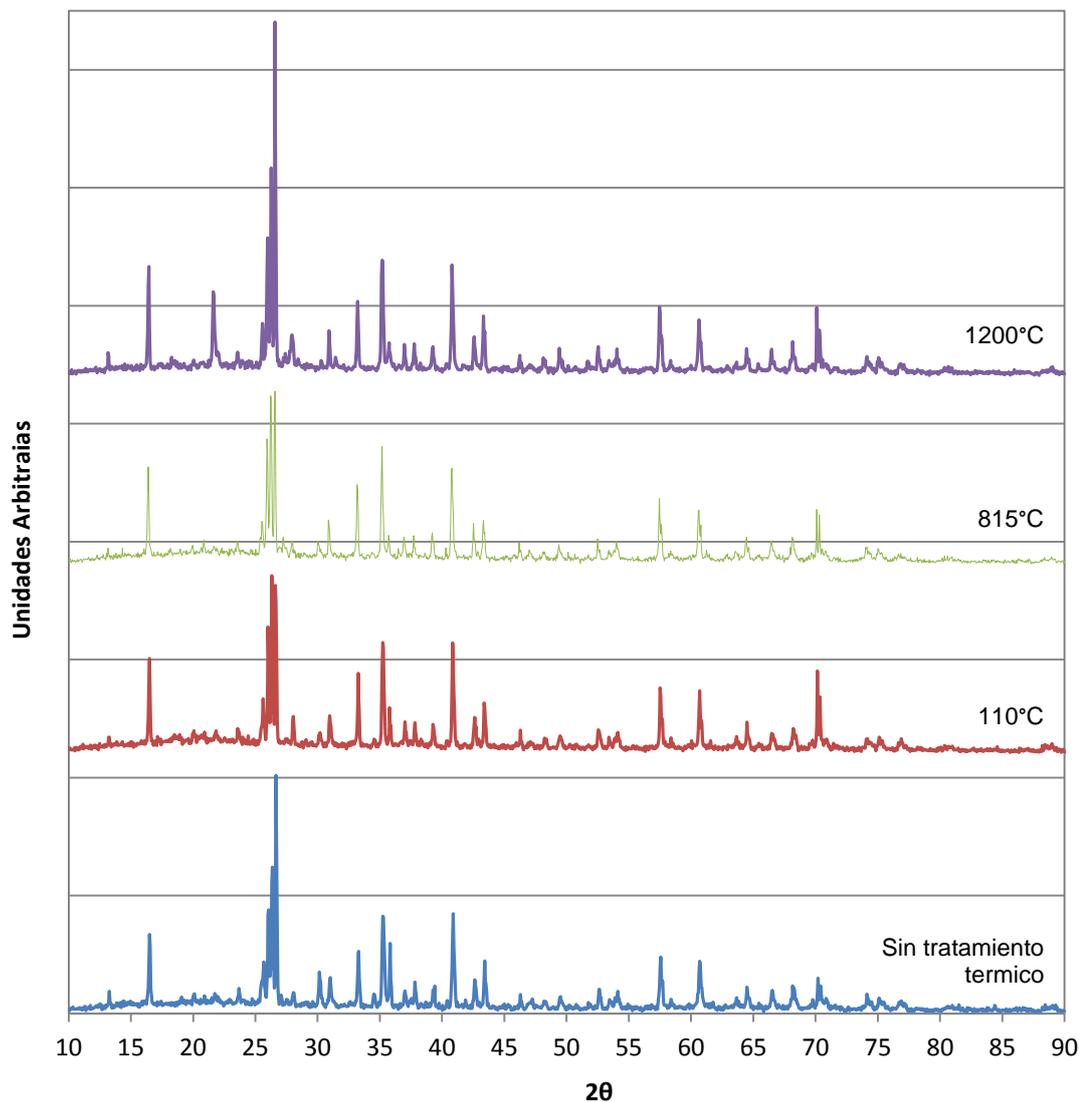
En la figura 21 se muestra el difractograma del concreto cero cemento tratado térmicamente a 1200°C donde las reflexiones principales coinciden con el SiO<sub>2</sub> el cual se presenta en forma de ▼ cuarzo (tarjetas: 00-046-1045), y ❖ tridimita (tarjeta: 00-042-1401), Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub> como ▽ Mulita (tarjeta: 01-074-4143), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como ◆ Corindon (tarjeta: 01-001-1296), Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> ⊙ Cianita (tarjeta: 00-011-0046), § C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> como heptaluminato dodecalcico (tarjeta:00-006-0045).



**Figura 21.** Difractograma del concreto convencional tratado térmicamente a 1200°C

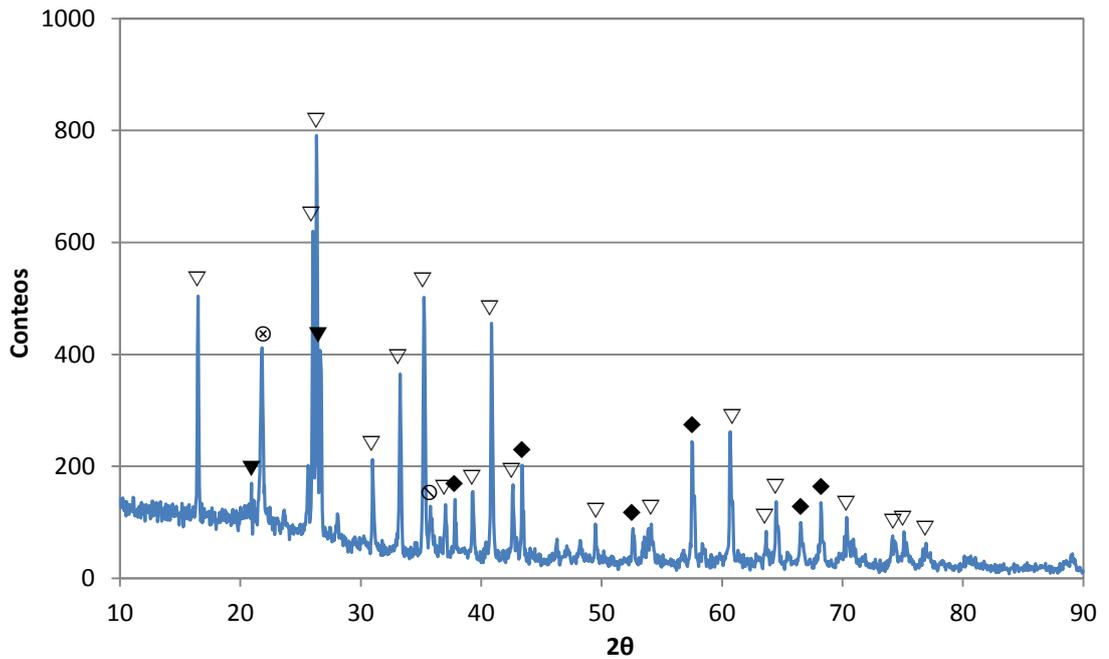
En la figura 22 se muestra un comparativo de los difractogramas del refractario moldeable tradicional y de los concretos tratados térmicamente a 110°C, 815°C y 1200°C, en los cuales se encuentran fases típicas presentes en este tipo de materiales refractarios. En relación a la mezcla refractaria sin tratamiento térmico se registra una disminución importante de intensidad en las reflexiones asignadas al monoaluminato de calcio (CA) en los ángulos 2θ de 25.62, 30.18 el cual desaparece por completo a 1200°C, a su vez se registran intensidades muy débiles del CAH<sub>10</sub> a 110°C, este compuesto

proviene de la hidratación de las fases anhidras, sin embargo desaparece a 815°C, a esta misma temperatura se registra el  $C_{12}A_7$  proveniente de la descomposición y recristalización de los hidratos y de igual manera se observa a 1200°C, así mismo a 1200°C aparece un pico de intensidad en el ángulo  $2\theta$  de 21.55 el cual estaba ausente en los difractogramas anteriores, este pico se relaciona con la tridimita la cual es estable entre 870°C y 1470°C. Las demás reflexiones permanecen constantes, sin que haya un cambio importante en sus intensidades.



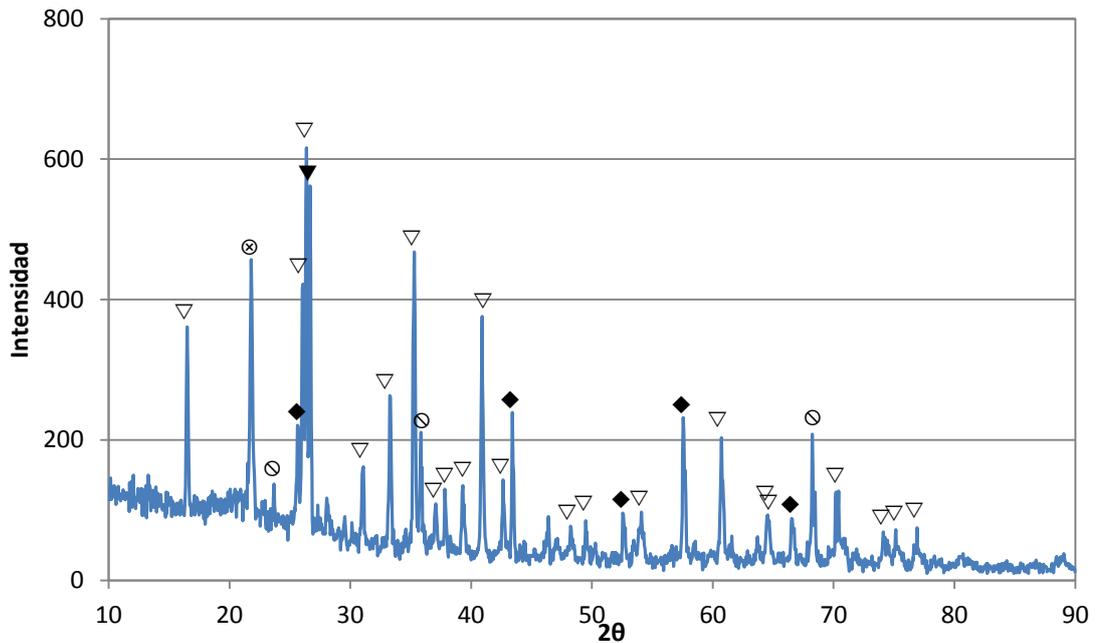
**Figura 22.** Comparativa de los difractogramas del concreto convencional tratado térmicamente a diferentes temperaturas

En la figura 23 se presenta el difractograma del concreto bajo cemento tratado térmicamente a 110°C en donde las reflexiones principales coinciden con la SiO<sub>2</sub> la cual se presenta en forma de ▼ cuarzo (tarjetas: 00-046-1045), ⊗Cristobalita (tarjeta: 01-074-9378), Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub> como ▽Mulita (tarjeta: 01-074-4143), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como ◆Corindon (tarjeta: 01-001-1296), Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> como ⊙Cianita (tarjeta: 00-011-0046).



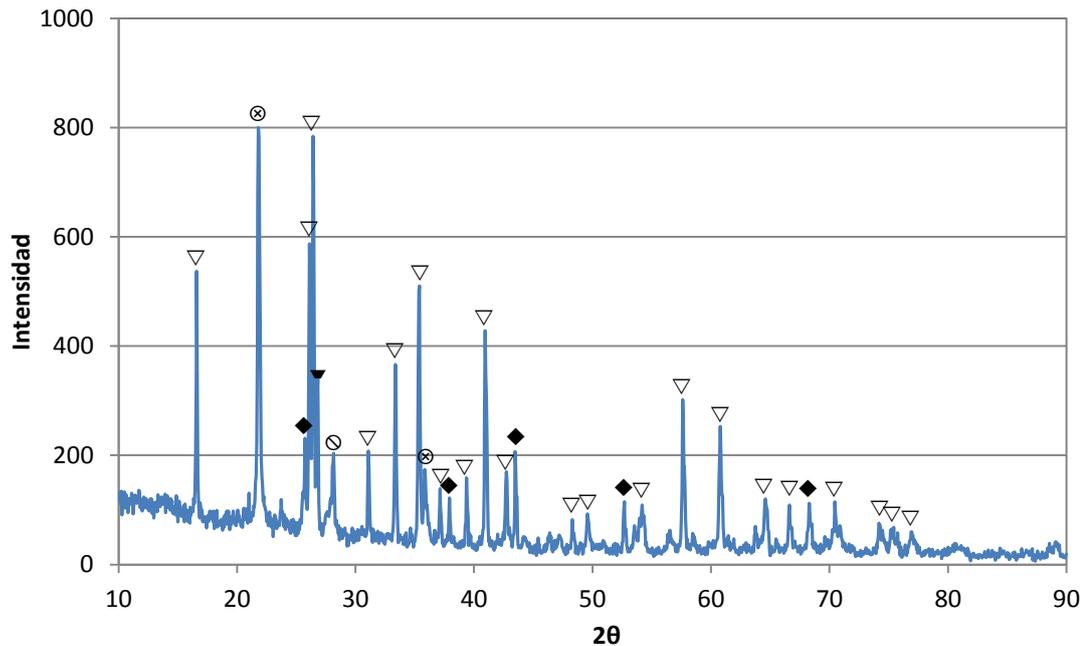
**Figura 23.** Difractograma del concreto bajo cemento tratado térmicamente a 110°C

En la figura 24 se presenta el difractograma del concreto bajo cemento tratado térmicamente a 815°C en donde las reflexiones principales coinciden con la  $\text{SiO}_2$  la cual se presenta en forma de ▼ cuarzo (tarjetas: 00-046-1045), como ⊗Cristobalita (tarjeta: 01-074-9378),  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  como ▽Mulita (tarjeta: 01-074-4143),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como ◆Corindon (tarjeta: 01-001-1296),  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  como ⊙Cianita (tarjeta: 00-011-0046).



**Figura 24.** Difractograma del concreto bajo cemento tratado térmicamente a 815°C

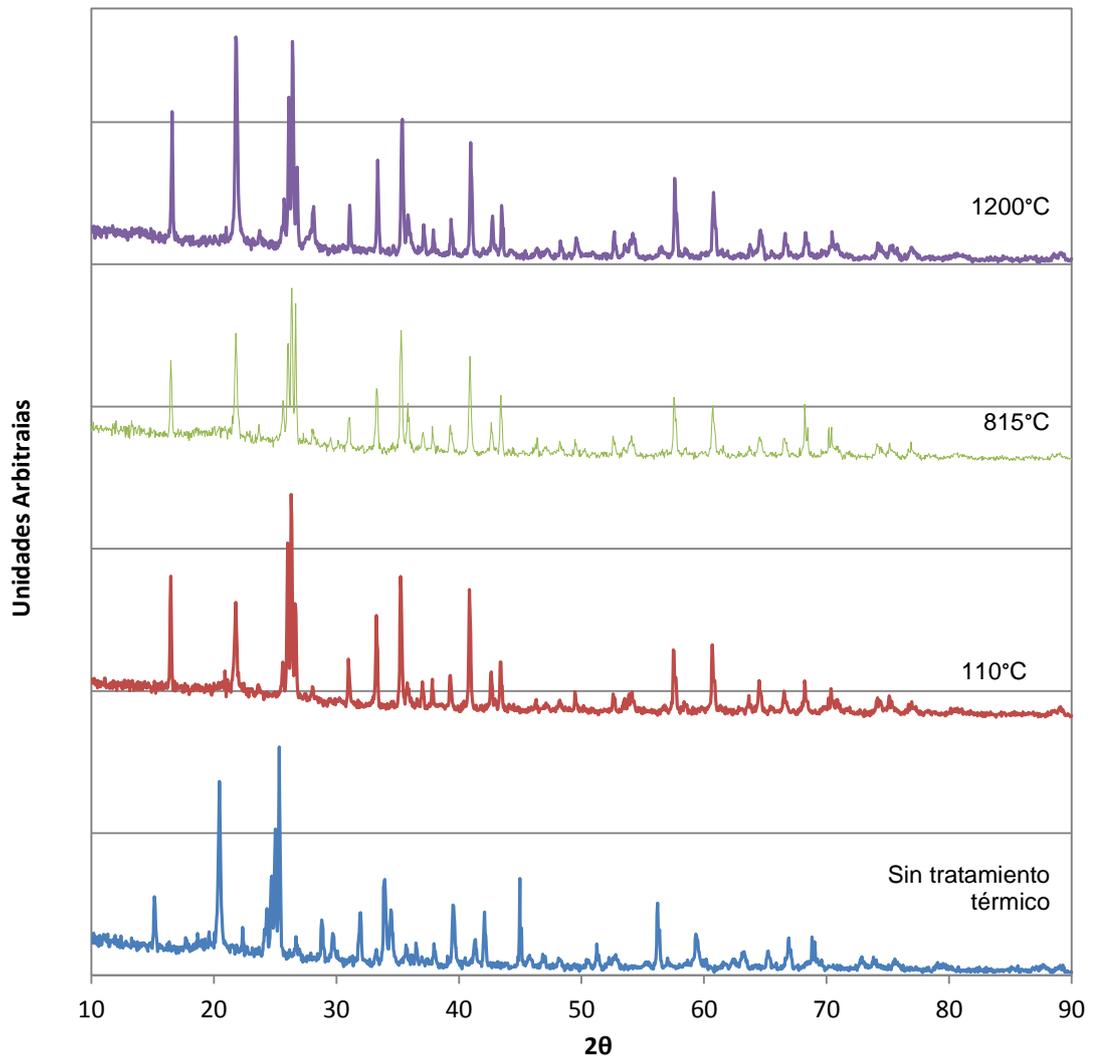
En la figura 25 se presenta el difractograma del concreto bajo cemento en donde las reflexiones principales coinciden con el  $\text{SiO}_2$  el cual se presenta en forma de ▼ cuarzo (tarjetas: 00-046-1045), como ⊗ cristobalita (tarjeta: 01-074-9378),  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  como ▽ Mulita (tarjeta: 01-074-4143),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como ◆ Corindon (tarjeta: 01-001-1296),  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  como ⊙ Cianita en los angulos  $2\theta$  de 28.05 (tarjeta: 00-011-0046).



**Figura 25.** Difractograma del concreto bajo cemento tratado térmicamente a 1200°C

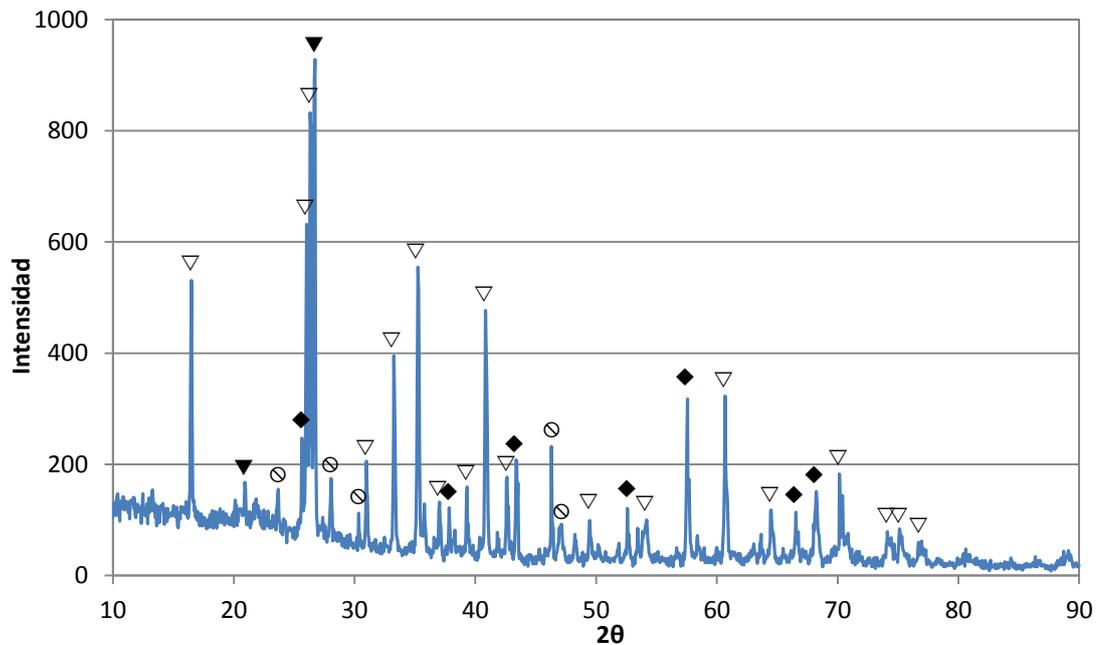
En la figura 26 se muestra un comparativo de los difractogramas obtenidos del polvo del concreto bajo cemento sin y tratado térmicamente a 110°C, 815°C y 1200°C. En el polvo sin tratar térmicamente se pueden observar picos de intensidad débiles procedentes de las fases anhidras registrados en los ángulos  $2\theta$  de 16.79 y 24.33 los cuales ya no son detectados a 110°C. De igual forma se registran picos en los ángulos  $2\theta$  de 31.02 y 46.35, asociados al oxido de potasio y oxido de sodio respectivamente, álcalis, igualmente desapareciendo a 110°C, en las siguientes etapas los picos permanecen contantes exceptuando el cuarzo detectado en el ángulo  $2\theta$  de

25.76 el cual fluctúa en sus intensidades, asimismo aparece un pico de cianita a 1200°C en el ángulo  $2\theta$  de 28.05.



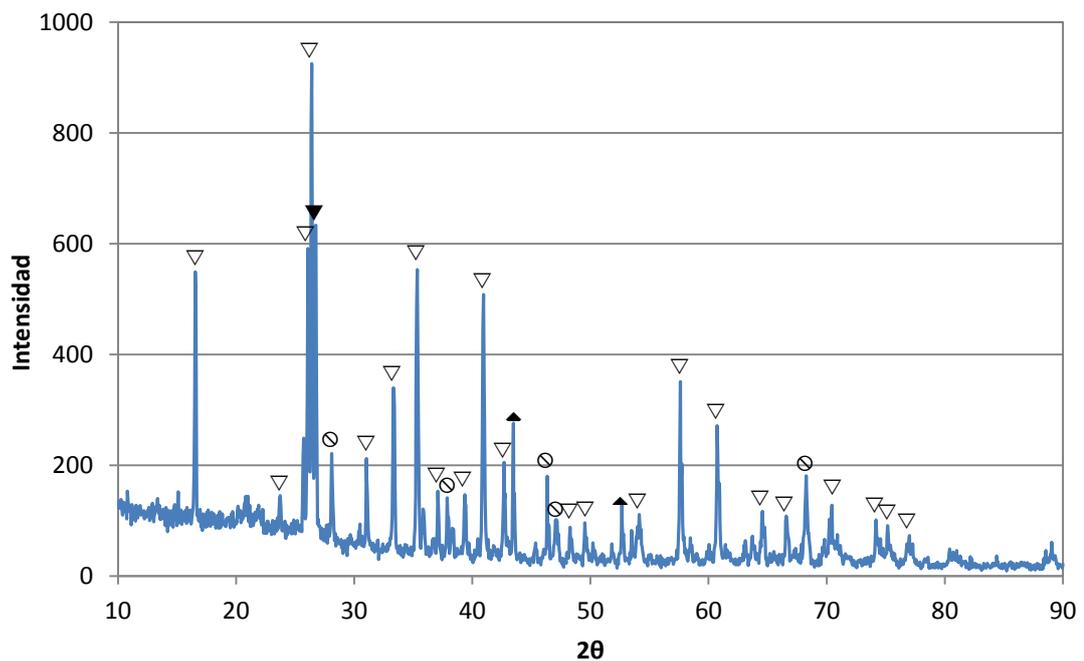
**Figura 26.** Difractograma del concreto bajo cemento tratado térmicamente a diferentes temperaturas

En la figura 27 se muestra el difractograma del concreto cero tratado térmicamente a 110°C cemento donde las reflexiones principales coinciden con la  $\text{SiO}_2$  en forma de ▼ cuarzo (tarjetas: 00-046-1045),  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  como ▽ Mulita (tarjeta: 01-074-4143),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como ◆ Corindon (tarjeta: 01-001-1296),  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  como ⊙ Cianita (tarjeta: 00-011-0046).



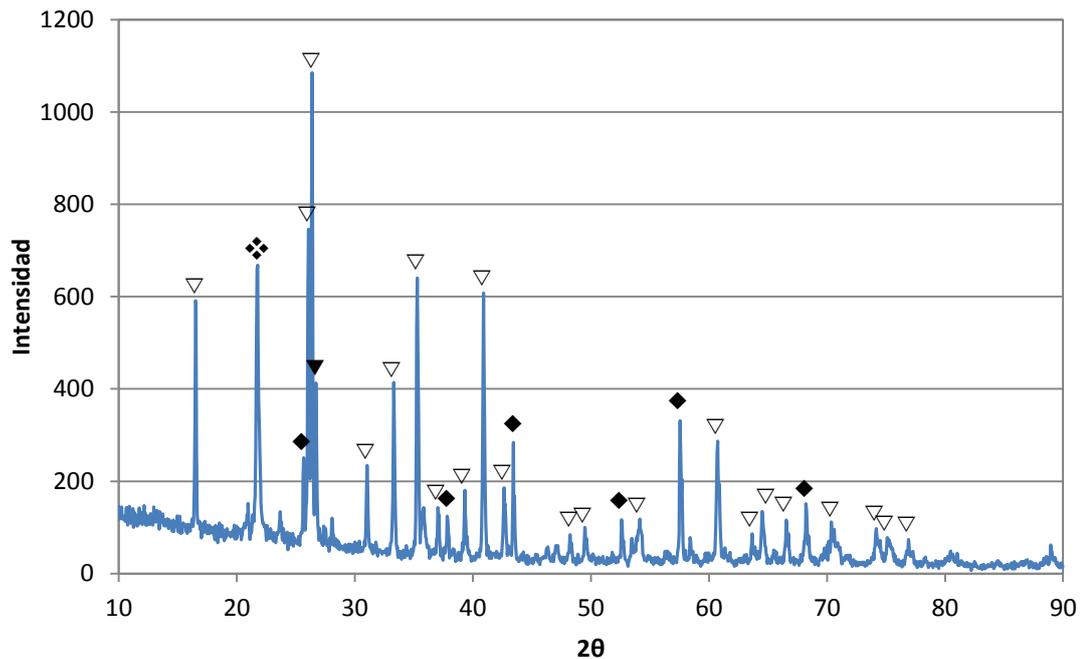
**Figura 27.** Difractograma del concreto refractario cero cemento tratado térmicamente a 110°C

En la figura 28 se presenta el difractograma del concreto cero cemento tratado térmicamente a  $815^{\circ}\text{C}$  donde las reflexiones principales coinciden con la  $\text{SiO}_2$  la cual se presenta en forma de ▼ cuarzo (tarjetas: x00-046-1045), como ⊗ Cristobalita (tarjeta: 01-074-9378),  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  como ▽ Mulita (tarjeta: 01-074-4143),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como ◆ Corindon (tarjeta: 01-001-1296),  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  como □ Monoaluminato de calcio (01-0171-2090),  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  como ⊙ Cianita (tarjeta: 00-011-0046).



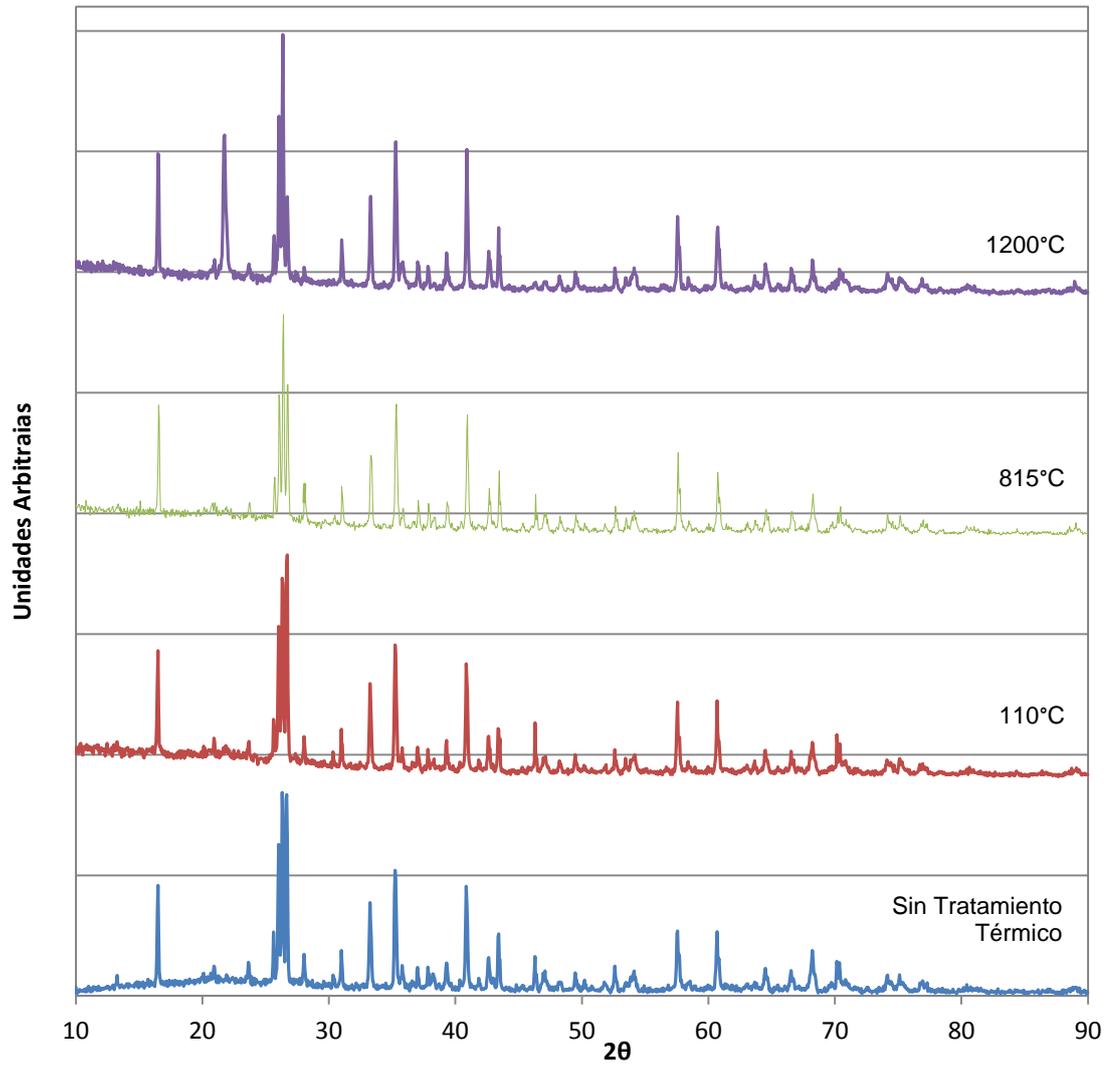
**Figura 28.** Difractograma del concreto refractario cero cemento tratado térmicamente a  $815^{\circ}\text{C}$

En la figura 29 se presenta el difractograma del concreto cemento tratado térmicamente a 1200°C. Las reflexiones principales coinciden con el SiO<sub>2</sub> el cual se presenta en forma de ▼ cuarzo (tarjetas: x00-046-1045), como ❖ tridimita (tarjeta: 00-042-1401), Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub> como ▽ Mulita (tarjeta: 01-074-4143), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como ◆ Corindon (tarjeta: 01-001-1296).



**Figura 29.** Difractograma del concreto refractario cemento tratado térmicamente a 1200°C

En la figura 30 se muestra un comparativo de los difractogramas del concreto cemento sin y tratado térmicamente a 110°C, 815°C y 1200°C. Los difractogramas presentados en la figura son similares entre sí, esto permite inferir que no ocurren modificaciones en la mayoría de las fases principales, sin embargo se presenta una disminución de las reflexiones asociadas al cuarzo, detectado en el ángulo 2θ de 26.36, y la aparición de tridimita a 1200°C en el ángulo 2θ de 21.55, pudiéndose de esta manera explicar la disminución en la intensidad del cuarzo el cual se ha convertido parcialmente en tridimita.



**Figura 30.** Difractograma del concreto refractario cero cemento tratado térmicamente a diferentes temperaturas

### 5.2.2 Densidad de bulto y porosidad aparente

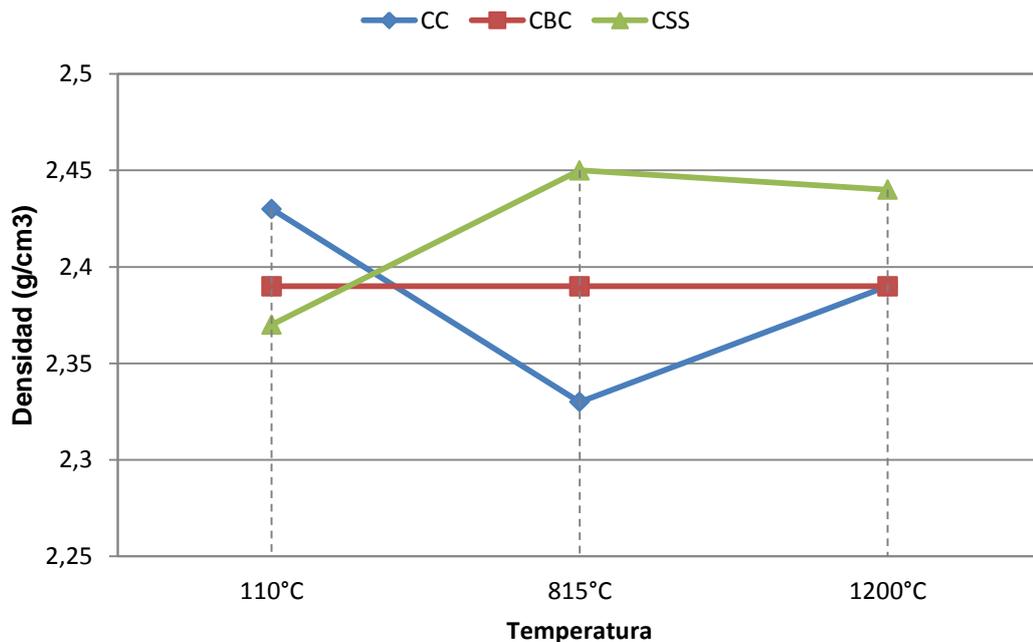
En la tabla 8 se presentan los valores promedio de densidad en relación a los diferentes tratamientos térmico y obtenidos mediante el método de agua hirviente.

**Tabla 8.** Valores promedio de densidad de los concretos convencional, bajo y cero cemento

Concreto	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )		
	110°C	815°C	1200°C
CC	2.42	2.33	2.39
CBC	2.39	2.35	2.39
CSS	2.35	2.45	2.44

Los valores de densidad aparente de los concretos analizados se encuentran en el rango de 2.35 - 2.44g/cm<sup>3</sup>, sin embargo se encuentran diferencias significativas las cuales se pueden apreciar de mejor manera en grafico mostrado en la figura 31. A temperaturas de 110 °C el concreto convencional es el que mayor densidad posee con un valor de 2,42 g/cm<sup>3</sup>, no obstante el agua mecánica se evapora después de los 100°C aún prevalecen los productos procedentes de la hidratación del CAC como se muestra en el difractograma de la figura 19, donde se registra CAH<sub>10</sub> el cual por sí mismo posee una densidad de 1.72 g/cm<sup>3</sup>[28]. La densidad del concreto bajo cemento a 110°C es ligeramente menor a la del concreto convencional con un valor de 2,39 g/cm<sup>3</sup>, aunque pudiera contener geles y productos de hidratación precedente del cemento, estos no se detectan en el difractograma debido a que gran parte de los productos son de naturaleza amorfa aunado al bajo contenido de cal (1.2% del peso total del concreto), esto reduce al mínimo la formación de hidratos que, como se mencionó en el capítulo I, poseen altas densidades (1.72 – 2.52 g/cm<sup>3</sup>) y son poco permeables. Aunque no muy alejado de los valores antes mencionados, el concreto cero cemento fue el que menor densidad presento con 2,35 g/cm<sup>3</sup>, la mayor parte del agua contenida en la sílice sol se evapora a las 100°C y

debido al escaso contenido de cemento no hay formación de hidratos lo cual resulta en una estructura menos densa a causa de los vacíos provocados por la expulsión de agua mecánica. A 815°C ocurre un cambio importante, mientras que la densidad del concreto convencional disminuye de manera considerable a  $2,33 \text{ g/cm}^3$ , la densidad del concreto cero cemento aumenta con un valor de  $2,45 \text{ g/cm}^3$  y la del concreto bajo cemento permanece sin



**Figura 31.** Comparativo de densidad de bulbo de los concretos refractarios convencional, bajo y cero cemento tratados térmicamente a diferentes temperaturas

cambios dramáticos ( $2,33 \text{ g/cm}^3$ ), esto se puede explicar debido a que a dicha temperatura se deshidratan por completo las fases producto de la hidratación del cemento. A la temperatura de  $1200 \text{ °C}$  el concreto convencional y el concreto bajo cemento adquieren el mismo valor de densidad con  $2,39 \text{ g/cm}^3$ , mientras que el concreto cero cemento se mantiene con un valor constante de  $2,44 \text{ g/cm}^3$  respecto al valor obtenido a  $815\text{°C}$ , el aumento de la densidad en los tres concretos a  $1200 \text{ °C}$  se debe al intercambio de masa a la reducción de la porosidad.

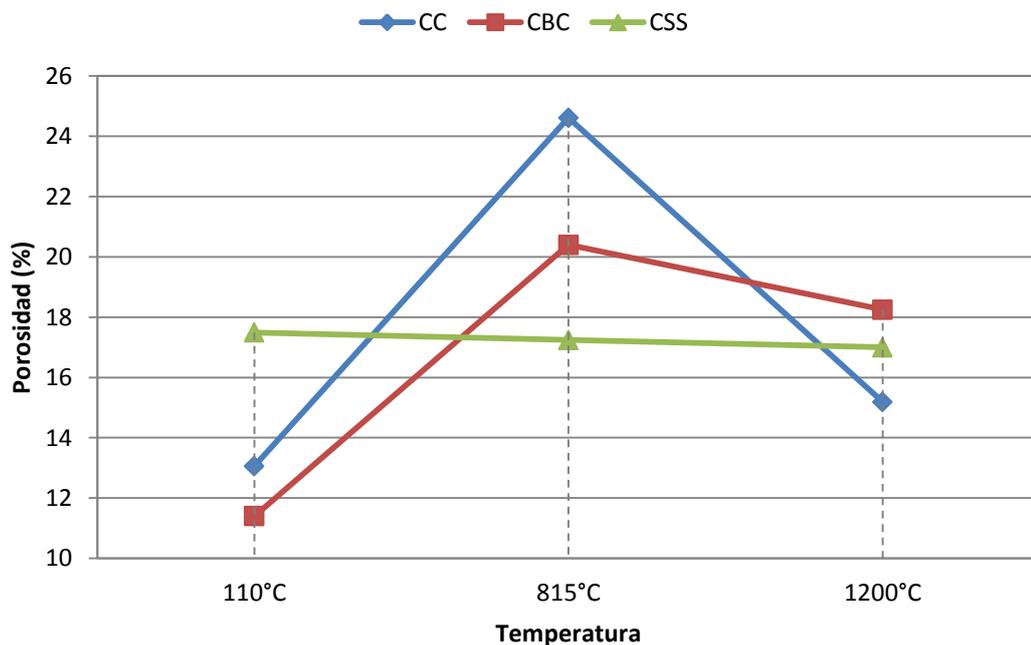
En la tabla 9 se presentan los valores promedio de porosidad obtenidos mediante el método de agua hirviente.

**Tabla 9.** Valores promedio de porosidad aparente de los concretos convencional, bajo y cero cemento

Concreto	Porosidad Aparente (%)		
	110°C	815°C	1200°C
CC	13.06	24.61	15.19
CBC	11.40	20.40	18.25
CSS	17.49	17.24	17.00

Como se puede notar el concreto cero cemento que exhibió un mayor valor de porosidad a 110°C con un 17.49%, en orden descendente le sigue el concreto convencional con 13.06% y el concreto bajo cemento con un 11.4%, estos valores concuerdan con los datos de densidad a dicha temperatura, similarmente ocurre a los 815°C como se muestra en la figura 32 las tendencias son similares a los resultados presentados en la figura 31 pudiéndose de esta manera relacionar la porosidad y la densidad. La porosidad de los concretos convencional y bajo cemento aumentan en relación a 110°C con valores de 24.61% y 20.4% respectivamente, por otro lado el concreto cero cemento presenta un comportamiento no muy variable obteniendo un 17%. Como se mencionó con anterioridad a 815°C comienza la descomposición de los hidratos lo que conlleva a una redistribución de la porosidad, esto explicaría el aumento en la porosidad de los concretos convencional y bajo cemento, a su vez el valor relativamente bajo de temperatura de calcinación (815°C) no favorece los procesos de sinterización en comparación con la descomposición de los hidratos; durante el análisis de granulometría, el concreto convencional exhibió cualitativamente una mayor cantidad de fibras orgánicas en comparación con el concreto bajo y cero cemento, dichas fibras presentan temperaturas de combustión entre 160°C y 260°C<sup>[6]</sup>, este podría ser otro factor atribuible al

alto valor de porosidad del concreto convencional. Por el contrario la porosidad del concreto cero cemento permanece constante, esto debido a la naturaleza del sistema ligante ya que el agua es expulsada del sol de sílice y se comienza a formar la red tridimensional Si-O-Si. Por otro lado a 1200°C el concreto convencional disminuye drásticamente su porosidad a un valor de 15.19%, descendiendo su porosidad pero aun con un valor superior al antes mencionado se encuentran el concreto cero cemento con 17% y el concreto bajo cemento con 18,25%. La disminución de la porosidad en los tres concretos a 1200°C se debe principalmente a la formación del enlace cerámico el cual reduce de manera considerable el tamaño de los poros, sin embargo el bajo valor de porosidad en el concreto convencional se pudiera deber a que presenta una distribución granulométrica ligeramente más fina que el concreto bajo y cero cemento lo que optimiza el empaquetamiento y aumenta la posibilidad de contactos interparticulares, favoreciendo los procesos de sinterización.



**Figura 32.** Comparativo de porosidad aparente de los concretos refractarios convencional, bajo y cero cemento tratados térmicamente a diferentes temperaturas

### 5.2.3 Resistencia Mecánica a la Compresión

En la tabla 10 se reportan los valores promedio de resistencia mecánica a la compresión en frío.

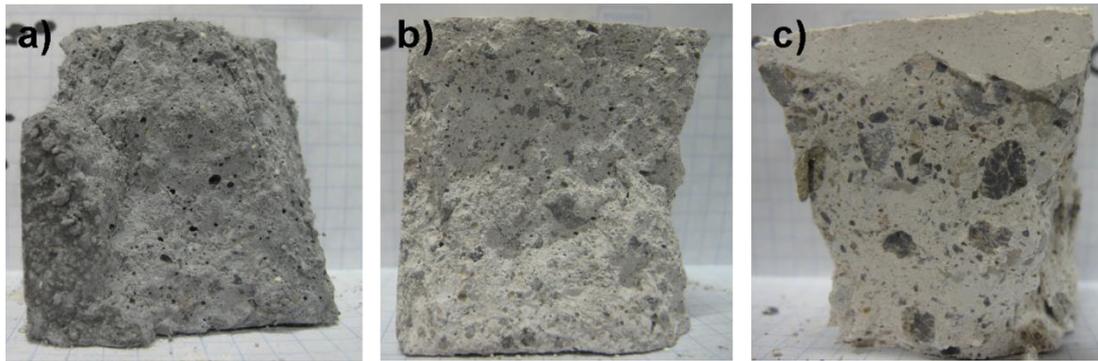
**Tabla 10.** Valores promedio de Resistencia Mecánica a la Compresión (CCS) de los concretos convencional, bajo y cero cemento

Resistencia Mecánica a la Compresión (MPa)			
Concreto	110°C	815°C	1200°C
CC	45.38	35.86	40.70
CBC	52.05	58.40	80.63
CSS	24.34	61.45	80.42

Los resultados de resistencia mecánica a la compresión para los tres concretos (CC, CBC y CSS) resultaron satisfactorios de acuerdo a lo mostrado en la literatura y presentaron el siguiente orden: a 110°C, CBC>CC>CSS; a 815°C, CSS>CBC>CC; y a 1200°C, CBC>CSS>CC.

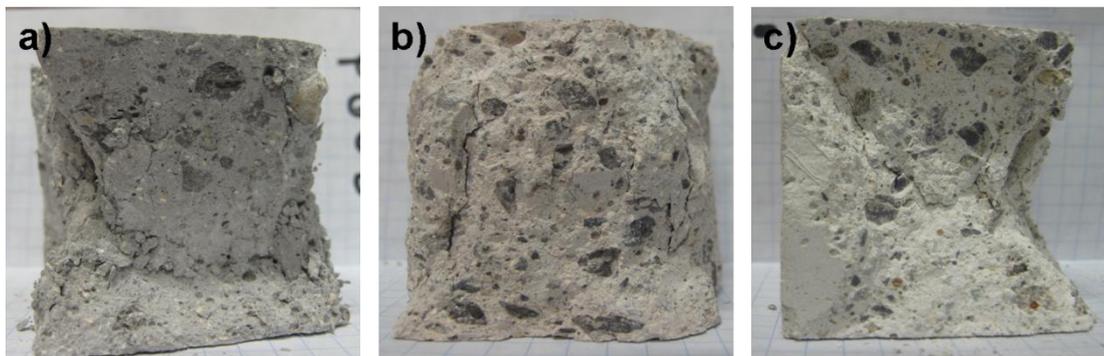
En lo que se refiere a las características de la fractura, estas variaron de concreto a concreto y en función de la temperatura. En la figura 33 se observa que solo el espécimen b) permaneció con las dos caras casi intactas al contrario del espécimen a) donde el desgranamiento fue muy drástico, mientras que el espécimen c) permanece con cierta integridad estructural.

En la figura 34 se puede apreciar que la fractura del espécimen a) fue cualitativamente similar a la del espécimen c) formando una geometría piramidal de base cuadrada mientras que la propagación de la fractura en el espécimen b) es un tanto errática, sin embargo las superficies de apoyo en los tres especímenes resultaron bastante integras.



**Figura 33.** Características de fractura del concreto refractario convencional tratado térmicamente: a)110°C, b)815°C y b)1200°C

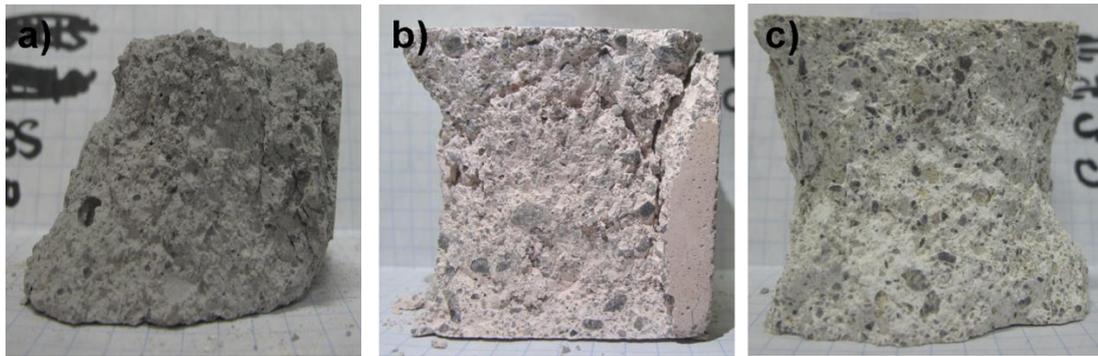
En la figura 35 el espécimen a) produjo un desgranamiento casi total con una superficie de apoyo inferior apenas perceptible, en el espécimen b) la propagación de las fracturas formaron una geometría piramidal con una de las caras laterales casi intacta, asimismo en el espécimen c) se produjo una geometría piramidal bien definida.



**Figura 34.** Características de fractura del concreto refractario bajo cemento tratado térmicamente: a)110°C, b)815°C y b)1200°C

Las características de fractura de los especímenes mostrados en las figuras 33, 34 y 35 fueron predominantemente producidas de forma diagonal, en los tres concretos. A temperaturas de 1200°C se produjeron geometrías cuasipiramidales, no obstante dada las características de rotura en la mayoría de los cubos, que resulta en estructuras escasamente definidas, no fue posible identificar el modo predominante en que se propaga la fractura (inter o intra-agregado). Es notorio que el tipo de fractura que mostraron las

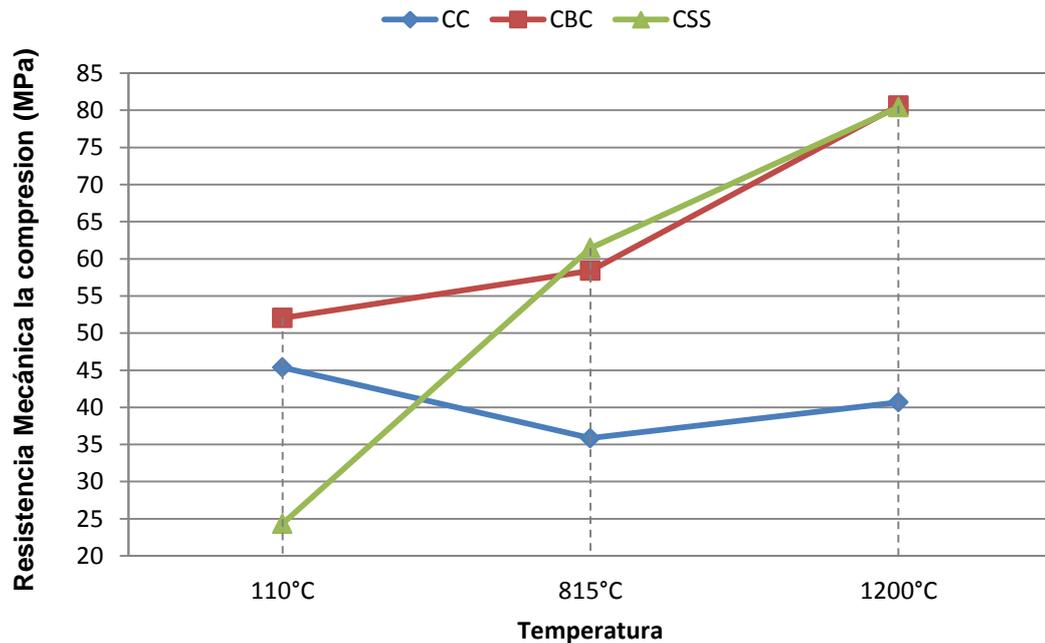
probetas muestra los efectos de la fricción entre las superficies de apoyo y los platos de compresión. La fricción produce un estado biaxial de tensiones en las superficies de apoyo<sup>[62]</sup>, la textura superficial y la calidad de los bordes después del vaciado son otras de las variables que contribuye en roturas no fácilmente observables.



**Figura 35.** Características de fractura del concreto refractario cero cemento térmicamente: a)110°C, b)815°C y b)1200°C

En el apartado 5.1.4 y 5.3.1 quedo de manifiesto que las fases principales que componen a los tres concretos estudiados son cuarzo, mulita, corindon y cristobalita, las resistencias a la compresion de estas fases densas son mayores a 100 MPa, mientras que los valores para los aluminatos de calcio no superan los 0.1 MPa<sup>[63-65]</sup>. Los resultados de resistencia mecánica a la compresion en frio en los concretos CBC y CSS a 815°C y 1200°C (Tabla 10 y figura 36) son muy superiores a los del concreto CC que cuenta con un porcentaje de cemento mayor a los antes mencionados, esto puede considerarse como indicativo de que la fase ligante juega un papel dominante en la falla de las probetas (ya sea a traves de la interfase con los agregados o en si misma). En lo que concierne concretos convencionales, unas de las razones principales de falla son las microgrietas, estas se generan en la interfase ligante-agregado también llamada zona de transición<sup>[66]</sup> debido a diferencias en coeficientes de expansión térmica que se produce cuando el concreto es tratado térmicamente, generándose estas discrepancias entre los agregados y el cemento de aluminato de calcio. El

concepto de las microgrietas es aplicable al concreto cero cemento, sin



**Figura 36.** Comparativo de resistencia mecánica a compresión de los concretos refractarios convencional, bajo y cero cemento tratados térmicamente a diferentes temperaturas

embargo al tratar al refractario a altas temperaturas, las nanopartículas de la sílice coloidal son absorbidas por los agregados reduciendo de esta manera la zona de transición, no obstante a bajas temperaturas de secado (110°C) la estructura que se produce en este concreto es débil y posee un grado muy bajo de cohesión, esto se evidencia en los resultados obtenidos a 110°C donde el concreto cero cemento obtuvo el valor más bajo en CCS con 24,34MPa y el más alto en porosidad con 17.49%, además finalizado dicho ensayo las probetas quedaron casi totalmente destruidas (figura 35 inciso a), esto está bien documentado en la literatura, debido a que la sílice coloidal no forma fases hidratadas, durante la etapa del secado se genera un material monolítico permeable y poroso<sup>[66]</sup>, que sin lugar a dudas debilita al concreto. Los valores de CCS de los concretos convencional y bajo cemento a 110°C fueron de 45.38 MPa y 52.05 MPa respectivamente, estos a su vez concuerdan con los valores de porosidad: 11.4% y 13.06%. A 815°C el

concreto convencional, el cual posee un valor intermedio de resistencia con respecto a la etapa anterior decae drásticamente con un valor de 35.86 MPa, mientras que el concreto bajo y cero cemento aumentan su resistencia a la compresión con valores de 58.4 MPa y 61.45 MPa respectivamente. El bajo valor de CCS a 815°C del concreto convencional está relacionado directamente con la porosidad obtenida en esta fase, siendo esta la de mayor valor de todos los experimentos realizados (en lo que se refiere al ensayo de agua hirviente) con un porcentaje de 24.61%, a su vez los bajos valores en resistencia mecánica de este concreto están relacionados con la presencia de  $C_{12}A_7$  el cual se forma a temperaturas de quemado superiores a los 800°C. A 1200°C el concreto convencional apenas sobrepasa el valor de la etapa anterior con 40.7 MPa, siendo este un valor aún más bajo que el obtenido a 110°C y, de acuerdo a la literatura y a lo citado en el apartado 1.5.3, la resistencia mecánica de los concretos convencionales alcanza su mínimo a temperaturas que rondan los 1200°C, ocasionado por la formación excesiva de  $C_{12}A_7$  y  $CA_7$ <sup>[6]</sup>, lo cual es consistente con los resultados obtenidos. La resistencia del concreto cero cemento a 1200°C aumenta en relación a los valores obtenidos a 815°C con 80.42 MPa y con un valor ligeramente más alto, el concreto bajo cemento se posiciona con la mayor resistencia mecánica a la compresión en frío, no solo a 1200°C sino en todas las etapas anteriores con 80.63 MPa, esto se puede atribuir a que este concreto (CBC) utilizó un porcentaje de agua menor que el concreto convencional y cero cemento, y aunque no se detectó en los difractogramas (debido a su naturaleza semi-amorfa y al reducido contenido de cemento) la presencia de  $CA_6$  a 1200°C está relacionada con el buen desempeño de los concretos bajo cemento tanto a temperatura ambiente como a altas temperaturas<sup>[8]</sup>, lo anterior demuestra claramente que la reducción del cemento no necesariamente aumenta la resistencia de los concretos. Sin embargo, la diferencia en valores del concreto bajo y cero cemento es mínima con apenas 0.21 MPa, esto se podría ligar al error propio del ensayo

de compresión en frío, en el cual incide particularmente el efecto de la fricción.

En lo que se refiere a la porosidad, esta no es consistente con los valores de resistencia mecánica (tabla 9 y 10, fig. 35 y 36), a 1200°C el concreto bajo cemento es el que posee el valor más alto de porosidad, siguiendo en orden descendente, el concreto cero cemento y posteriormente el concreto convencional, algo contradictorio con los resultados de CCS, siendo el concreto bajo cemento el de mayor resistencia y el convencional el de más baja, no obstante se debe tomar en cuenta que los valores de porosidad no explican por si solos el orden relativo de los valores de CCS a 1200°C; la presencia de fases de alta resistencia mecánica como la cristobalita y la mullita<sup>[63-65]</sup> presentaron un nivel de intensidad mayor en los difractogramas de los concretos bajo y cero cemento (fig. 25 y 29) que en el concreto convencional (fig. 21).

La temperatura en la que estarán en servicio los concretos estudiados es aproximada a los 1200°C, por lo que esta etapa se considera como determinante en los ensayos realizados. Como se discutió anteriormente, el desempeño del concreto bajo cemento a dicha temperatura fue muy superior al concreto convencional y ligeramente mayor a la del concreto cero cemento, en valor de porcentajes la resistencia del concreto convencional fue 49.52%, menor a la del concreto bajo cemento mientras que la del concreto cero cemento fue 0.26% menor. Como conclusión preliminar, el concreto bajo cemento resultaría ser el más apto para dichos requerimientos.

#### 5.2.4 Resistencia a la flexión

En la tabla 11 se reportan los valores promedio de resistencia mecánica a la flexión.

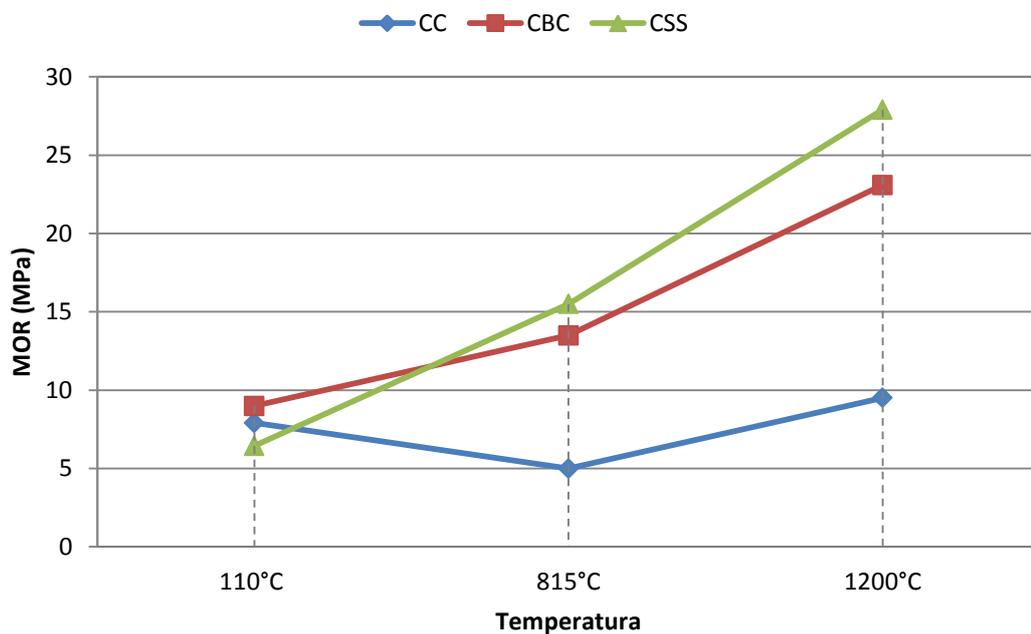
**Tabla 11.** Valores promedio de Modulo de Ruptura de los concretos convencional, bajo y cero cemento

Concreto	Modulo de Ruptura (MPa)		
	110°C	815°C	1200°C
CC	7.91	5.00	9.51
CBC	8.99	13.49	23.09
CSS	6.44	15.50	27.90

El orden relativo de los valores fue el siguiente: a 110°C, CBC>CC>CSS; 815°C, CSS>CBC>CC; 1200°C, CSS>CBC>CC. Las características de la fractura no fueron significativamente diferentes entre las probetas ensayadas, generalmente la fractura se inició en el centro de la cara flexionada, en algunas probetas se desvió la fractura del centro creando fisuras con relieves, esto se puede atribuir a que las la superficie de contacto entre el aditamento y la cara de las probetas fue variante entre los distintos concretos, siendo el concreto bajo cemento el de la cara más rugosa y menos lisa, lo que provoco fisuras irregulares pero sin embargo no muy alejadas del centro de la probeta.

Si se comparan los valores de Módulo de Ruptura con los de Resistencia Mecánica a la Compresión, los segundos resultan más elevados, como era de esperarse y son función de la falla en tracción propia de los materiales cerámicos y de los efectos de la fricción en los ensayos en compresión y la forma particular en que se produce la falla en los especímenes en estas sollicitaciones<sup>[62,66]</sup>. En acuerdo con lo discutido en el apartado 5.3.3, la composición de la fase ligante es un factor determinante en la resistencia a la flexión, lo que se puede corroborar con el orden relativo de los valores en

los ensayos de módulo de ruptura los cuales son similares a los obtenidos en los ensayos de resistencia mecánica a la compresión a 110°C y 815°C pudiendo inferir que el comportamiento y tendencias a dichas temperaturas se deben a los factores discutidos anteriormente, sin embargo a 1200°C el concreto cero cemento es el que posee un mayor valor de MOR (tabla 11 y fig. 37) en contrariedad al ensayo de resistencia a la compresión, donde el concreto bajo cemento es el que exhibe un valor ligeramente mayor al concreto cero cemento, este aspecto es atribuible a la pobre calidad superficial de las probetas en el concreto bajo cemento.



**Figura 37.** Comparativo de Modulo de Ruptura de los concretos refractarios convencional, bajo y cero cemento tratados térmicamente a diferentes temperaturas

### 5.2.5 Ensayo Estático de Corrosión

El análisis químico del hierro esponja utilizado como elemento corrosivo en el ensayo estático de corrosión se muestra en la tabla 11, la técnica utilizada para dicho análisis fue EDS.

**Tabla 12.** Análisis químico de elementos del hierro esponja

Elementos	% Peso
Oxígeno	47.57
Aluminio	14.48
Silicio	08.82
Hierro	29.13

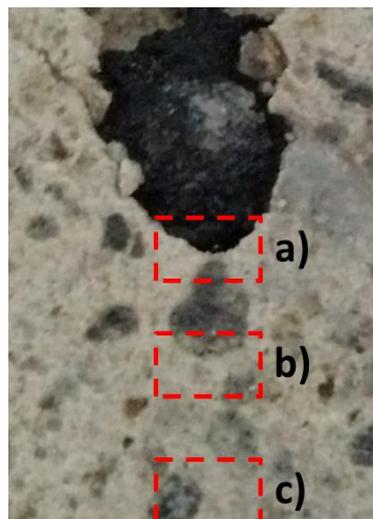
Después de completada la etapa correspondiente a la estancia de los especímenes dentro del horno de resistencias eléctricas, estos se seccionaron y se inspeccionaron cualitativamente de acuerdo a los criterios especificados en el apartado 3.6.3.

Los concretos bajo y cero cemento presentaron una adherencia nula, es decir, la pastilla formada por el polvo de hierro esponja quedó totalmente suelta al voltear los cubos del lado contrario al que fueron colocados en el horno, indicando a simple vista una que no se presentó reacción entre el concreto y el hierro esponja. Por otra parte, el concreto convencional presentó una adherencia moderada, la pastilla formada durante el calentamiento quedó débilmente adherida al concreto aún después de haber sido seccionado el espécimen como se muestra en la figura 38. Observando estos resultados se deduce cualitativamente que la penetración del hierro esponja fue mayor en el concreto convencional.



**Figura 38.** Concreto refractario convencional atacado y posteriormente seccionado.

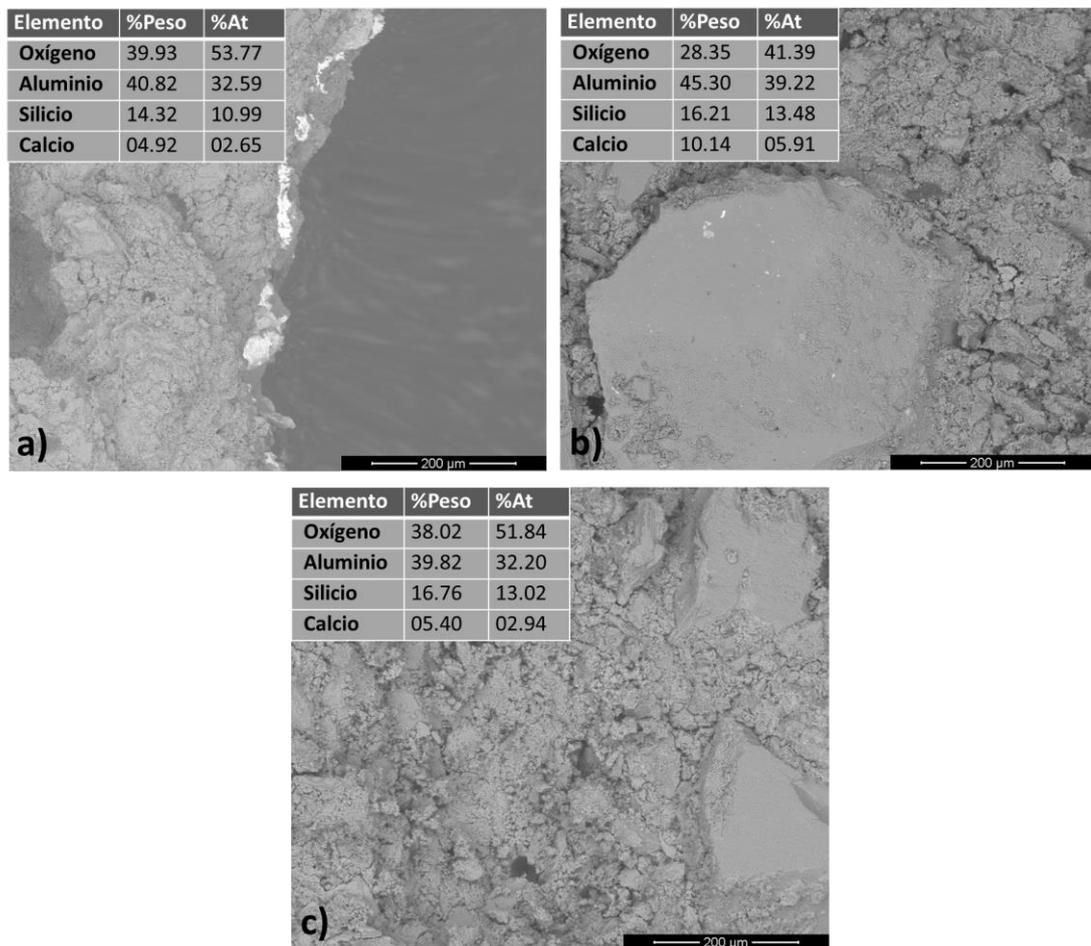
Siguiendo con el análisis del ensayo estático de corrosión se realizaron perfiles de penetración del hierro esponja por medio de MEB/EDS. Se seleccionaron áreas representativas de cada concreto y se realizó un



**Figura 39.** Concreto convencional atacado y posteriormente seccionado. a) interfase orificio-concreto, b) centro en relación al orificio y el borde del espécimen, c) borde inferior del espécimen

análisis semicuantitativo de la interfase orificio-concreto a), en el centro espécimen en relación al orificio y al borde inferior b), y en el borde inferior

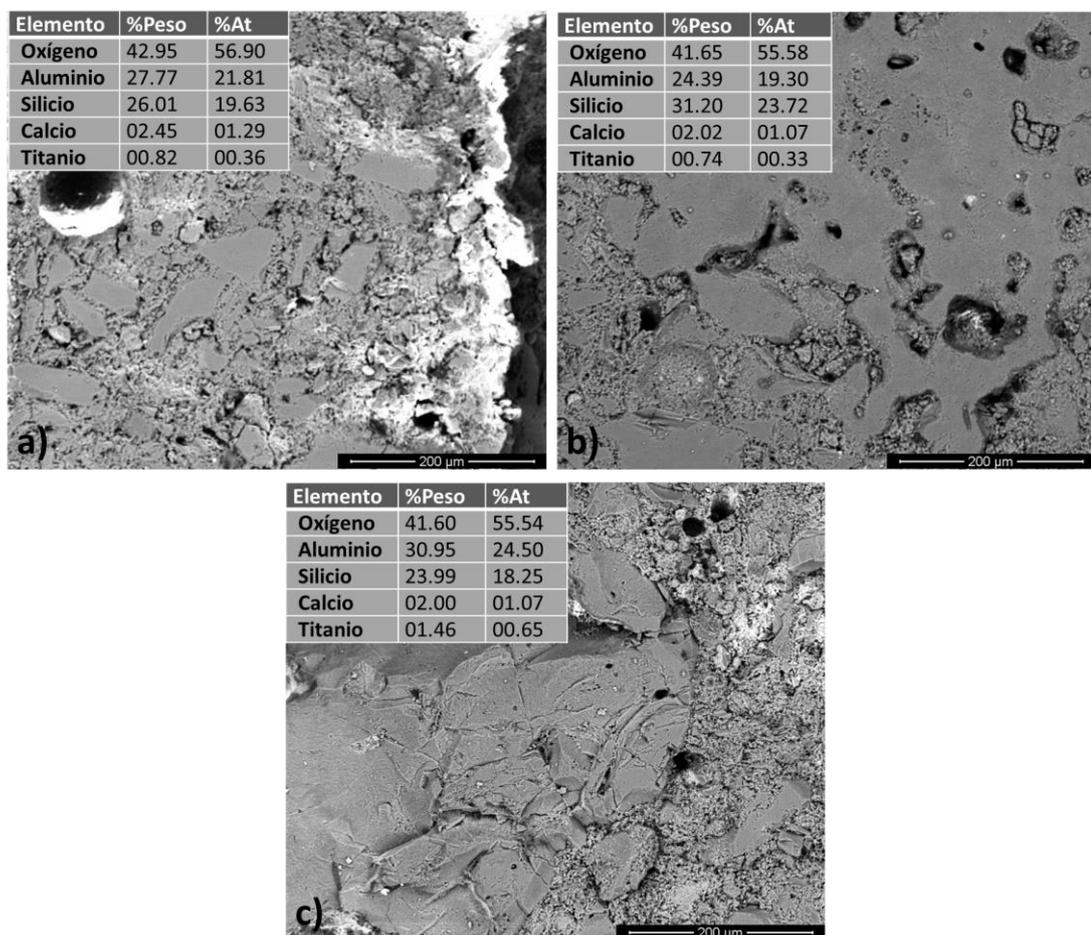
c), así como se muestra en la figura 39. En figura 40 se presentan los perfiles del concreto convencional.



**Figura 40.** Análisis semicuantitativo del concreto refractario convencional atacado y posteriormente seccionado. a) interfase orificio-concreto, b) centro en relación al orificio y el borde del espécimen, c) borde inferior del espécimen

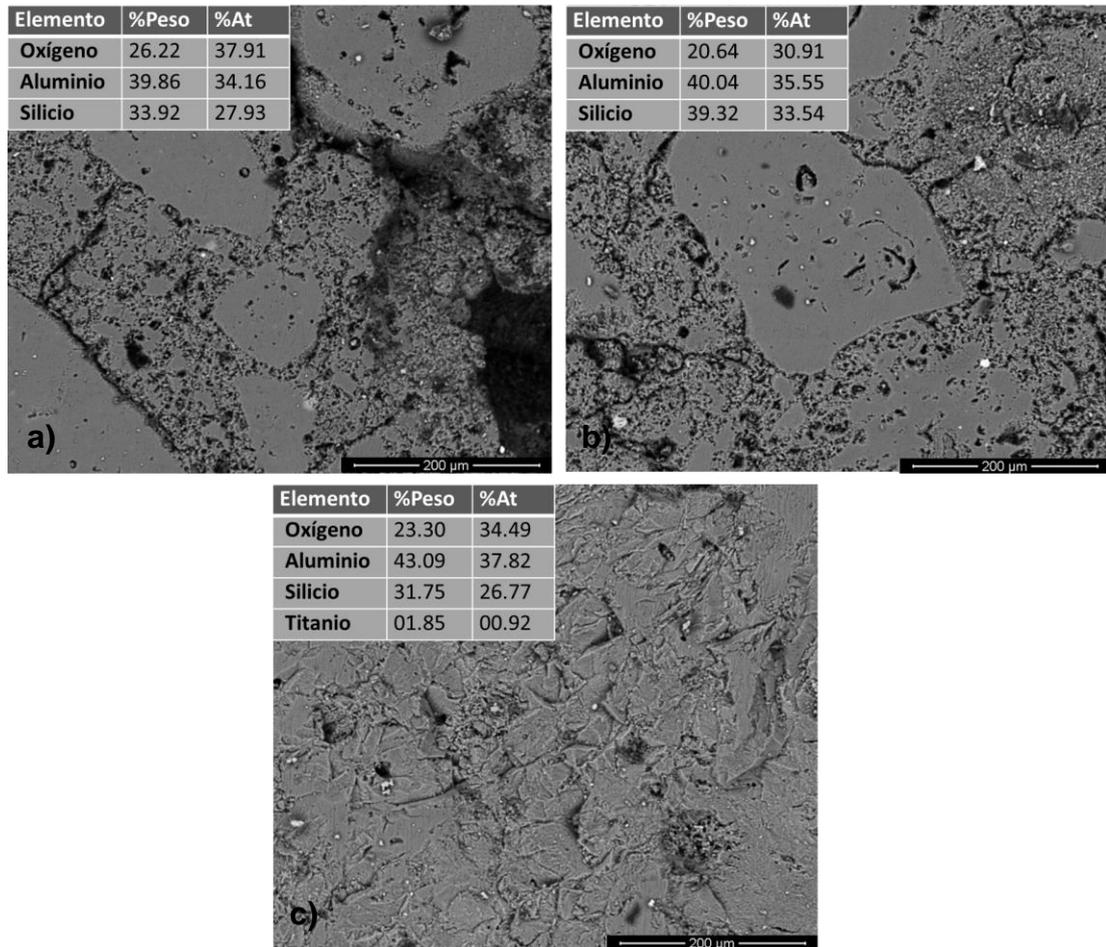
En la parte superior izquierda de cada imagen se muestra una tabla con el resultado del análisis semicuantitativo de área, el cual contiene los elementos encontrados, así como el porcentaje en peso (%Peso) y el porcentaje atómico (%At) de cada uno de ellos. Aunque en los tres incisos de la figura 40 se puede observar una microestructura degradada, esta no es resultado del ataque del hierro esponja sino de la acción abrasiva de la cortadora ya que en ninguna de las tres tablas se registra la presencia de

hierro, y aunque anteriormente se dedujo que la penetración del hierro esponja fue mayor en el concreto convencional debido a que se observó una adherencia moderada por parte de la pastilla, esta adherencia se pudo haber producido más por un anclaje mecánico que por la difusión del hierro esponja en el concreto. Así mismo en la figura 41 se presentan los perfiles analizados del concreto bajo cemento, aunque con diferentes elementos debido a la naturaleza del concreto, de igual manera que en el concreto convencional se descarta el ataque del hierro esponja debido a la nula presencia de hierro en los análisis.



**Figura 41.** Análisis semicuantitativo del concreto refractario bajo cemento atacado y posteriormente seccionado. a) interfase orificio-concreto, b) centro en relación al orificio y el borde del espécimen, c) borde inferior del espécimen

En la figura 42 se presentan los perfiles del concreto cero cemento, se puede notar una matriz degradada, sin embargo no se detecta la presencia de hierro en ninguno de los análisis realizados.



**Figura 42.** Análisis semicuantitativo del concreto refractario cero cemento atacado y posteriormente seccionado. a) interfase orificio-concreto, b) centro en relación al orificio y el borde del espécimen, c) borde inferior del espécimen

De acuerdo a los resultados anteriormente mostrados, los concretos analizados exhiben un desempeño satisfactorio ante el ataque del hierro esponja a temperaturas de 1200°C, lo cual es indicativo de una buena protección ante agentes químicos corrosivos cuando estos se encuentran en servicio.

### 5.2.6 Microscopia Electrónica de Barrido

En la figura 43 se presentan micrografías del concreto refractario convencional tratado térmicamente a 110 °C, en los cuatro incisos se observa una diferencia clara entre los agregados y la matriz, es decir, se puede apreciar la definición en los bordes de los agregados, los cuales son mayormente de morfología angular y acicular, sin embargo se puede notar una cierta homogeneidad especialmente a altas magnificaciones (inciso d). En la tabla 13 se muestra un análisis semicuantitativo de área de la micrografía mostrada en la figura 43 inciso a.

**Tabla 13.** Análisis semicuantitativo por EDS del concreto refractario convencional a tratado térmicamente a 110°C (figura 43 inciso a).

Elemento	%Peso	%Atómico
Oxígeno	38.61	55.18
Magnesio	00.38	00.36
Aluminio	34.31	29.08
Silicio	15.50	12.62
Calcio	03.23	01.84

El análisis muestra en mayor porcentaje la presencia de oxígeno, aluminio y silicio, procedente de la alúmina y la sílice respectivamente y en menor porcentaje pero en concordancia con el tipo de concreto se registra el calcio proveniente de la cal, el magnesio apenas alcanza un uno por ciento, los porcentajes obtenidos son ecuanimes a análisis químico reportado en la tabla 7, esto debido a la exclusión del oro en los análisis semicuantitativos el cual es utilizado como recubrimiento de las muestras.

En la tabla 14 se presenta el análisis semicuantitativo del área seleccionada en la micrografía presentada en la figura 43 inciso c.

**Tabla 14.** Análisis semicuantitativo por EDS del concreto refractario convencional tratado térmicamente a 110°C (figura 43 inciso c)

Elemento	%Peso	%Atómico
Oxígeno	49.31	59.67
Magnesio	00.30	00.24
Aluminio	22.98	16.49
Silicio	06.43	04.43
Calcio	06.35	03.07

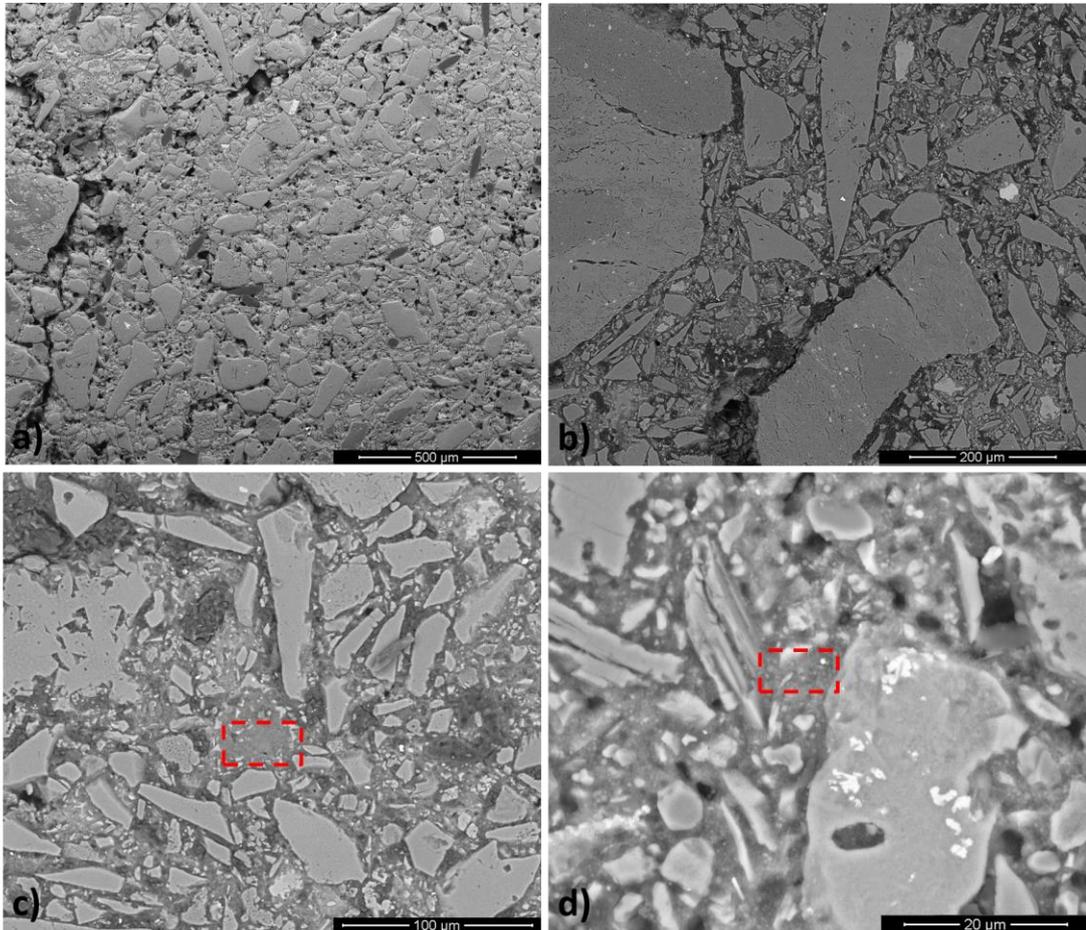
El análisis semicuantitativo de la tabla 14 muestra básicamente la composición de la matriz debido a que se realizó sobre un área libre de agregados; de los porcentajes obtenidos destaca el aumento de calcio, el cual se duplica en relación a los análisis de la figura 43 inciso a, esto es de esperarse debido a que en la matriz se concentra el mayor porcentaje de cemento.

En la tabla 15 se presenta el análisis semicuantitativo del área seleccionada en la micrografía procedente de la figura 43 inciso d. Los porcentajes registrados en este análisis son similares a los obtenidos de la micrografía de la figura 43c, corroborando que el área seleccionada forma parte de la matriz debido al alto porcentaje de calcio.

**Tabla 15.** Análisis semicuantitativo por EDS del concreto refractario convencional tratado térmicamente a 110°C (figura 43 inciso d)

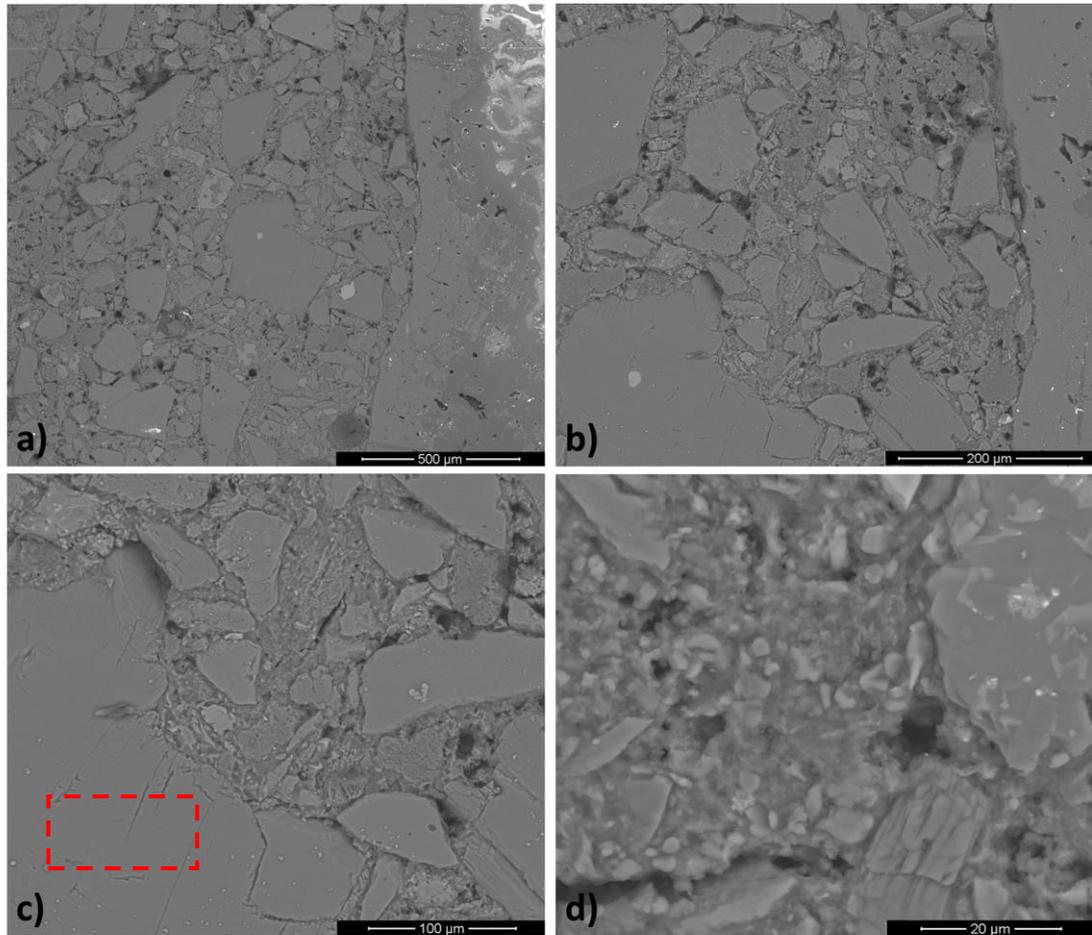
Elemento	%Peso	%Atómico
Oxígeno	42.42	42.42
Magnesio	00.27	00.27
Aluminio	28.19	28.19
Silicio	08.38	08.38
Calcio	06.30	03.20

En la figura 44 se presentan micrografías del concreto convencional tratado térmicamente a 815°C. En general se observa una matriz uniforme, sin embargo se detectan microgrietas fácilmente apreciables a altas magnificaciones (inciso d).



**Figura 43.** Micrografías de concreto refractario convencional tratado térmicamente a 110°C tomadas a diferentes magnificaciones: a)100X, b)250X, c)500X, d)2000X

En la tabla 16 se presentan los resultados del análisis semicuantitativo de área de la micrografía procedente de la figura 44 inciso a, como se puede notar a 815°C se detecta la presencia de calcio proveniente del  $C_{12}A_7$ .



**Figura 44.** Micrografías de concreto refractario convencional tratado térmicamente a 815 °C tomadas a diferentes magnificaciones: a)100X, b)250X, c)500X, d)2000X

**Tabla 16.** Análisis semicuantitativo por EDS del concreto refractario convencional tratado térmicamente a 815°C (figura 44 inciso a)

Elemento	%Peso	%Atómico
Oxígeno	43.41	57.79
Aluminio	44.14	34.85
Silicio	03.27	02.48
Calcio	09.18	04.88

En la tabla 17 se presenta el análisis del área seleccionada en la figura 44c, es evidente que el área elegida corresponde a un agregado el cual de acuerdo a los resultados es aluminio silicoso y muy probablemente provenga de la bauxita.

**Tabla 17.** Análisis semicuantitativo por EDS del concreto refractario convencional tratado térmicamente a 815°C (figura 44 inciso c)

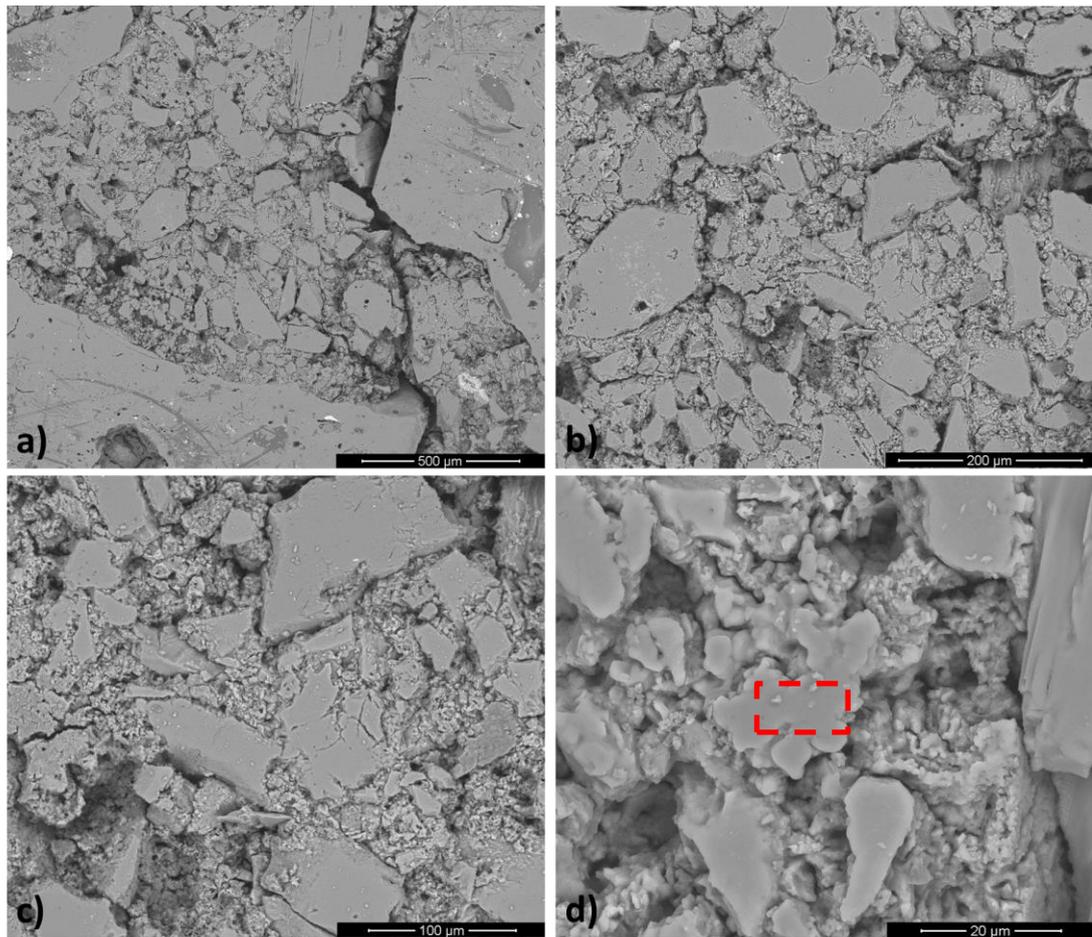
Elemento	%Peso	%Atómico
Oxígeno	39.30	52.62
Aluminio	34.82	27.65
Silicio	25.88	19.74

En la figura 45 se muestran micrografías del concreto convencional tratado térmicamente a 1200°C, a pesar de que a altas magnificaciones se puede apreciar el efecto de la sinterización (inciso d) debido a la consolidación de las partículas, las micrografías en general muestran un cuerpo heterogéneo en donde se puede apreciar la interfase entre los agregados y la matriz, aunado a esto las microgrietas son fácilmente apreciables a magnificaciones relativamente bajas (inciso a), esto en concordancia con los resultados mostrados en el apartado 5.3.3 y 5.4.4 muestran que dichas discrepancias afectan de manera negativa el comportamiento mecánico de este tipo de concretos.

En la tabla 18 se presenta el análisis semicuantitativo de área de la figura 45 inciso a.

**Tabla 18.** Análisis semicuantitativo por EDS del concreto refractario convencional tratado térmicamente a 1200°C (figura 45 inciso a)

Elemento	%Peso	%Atómico
Oxígeno	42.19	55.59
Aluminio	33.13	25.89
Silicio	24.67	18.52



**Figura 45.** Micrografías de concreto refractario convencional tratado térmicamente a 1200°C tomadas a diferentes magnificaciones: a)100X, b)250X, c)500X, d)2000X

El aspecto relevante de la tabla 18 es que de acuerdo al análisis semicuantitativo, no se detecta la presencia de calcio, esto es contradictorio a la literatura, la cual señala que a 1200°C aumenta la cantidad de  $C_{12}A_7$  y  $CA_2$ <sup>[6]</sup>, sin embargo el área seleccionada para el análisis no es representativa de todo el concreto y se debe de tomar en cuenta de igual forma la naturaleza heterogénea y multicomponente de los materiales monolíticos.

En la tabla 19 se presenta el análisis semicuantitativo del área seleccionada en la figura 45 inciso d.

**Tabla 19.** Análisis semicuantitativo por EDS del concreto refractario convencional tratado térmicamente a 1200°C (figura 45 inciso d)

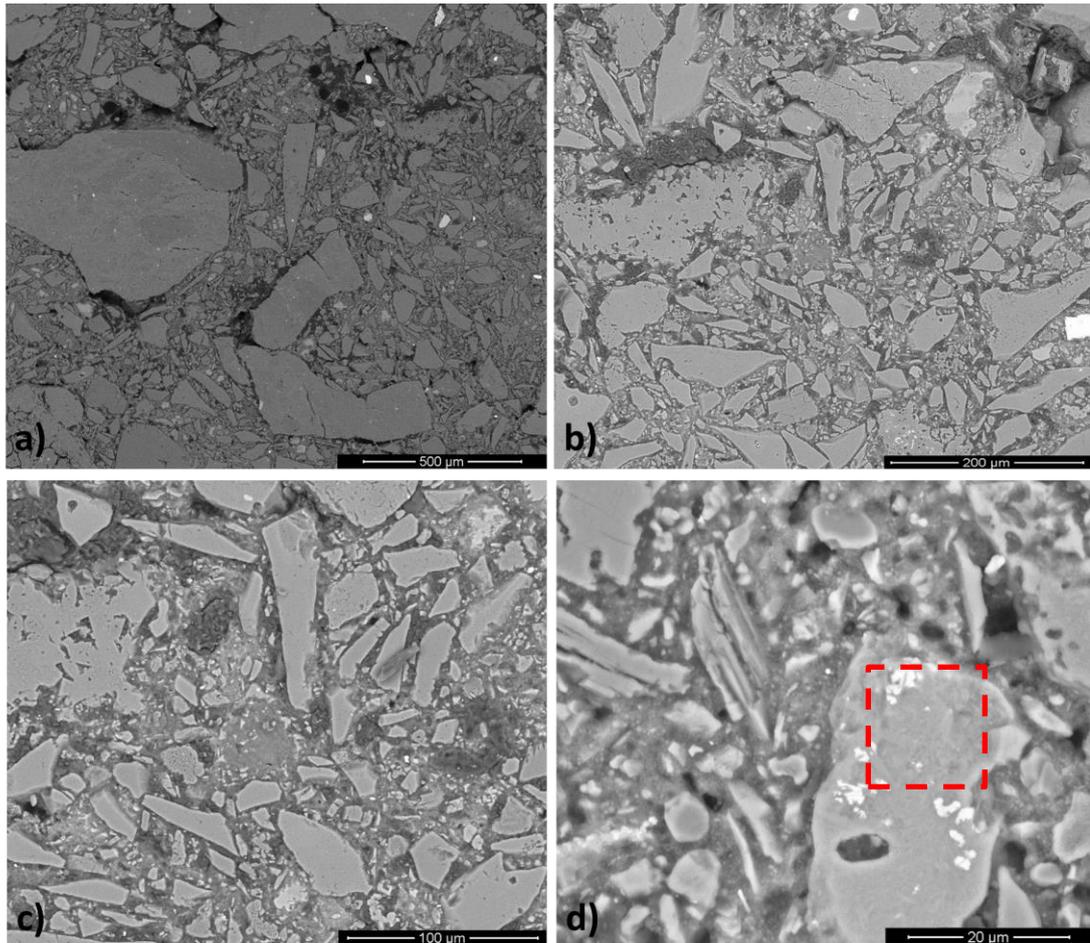
Elemento	%Peso	%Atómico
Oxígeno	38.02	51.84
Aluminio	39.82	32.20
Silicio	16.76	13.02
Calcio	05.40	02.94

La presencia de oxígeno, aluminio, silicio y calcio en los resultados mostrados en la tabla 19, indica la consolidación de agregados y matriz del área seleccionada en la figura 45d es resultado del proceso de la sinterización.

En la figura 46 se muestran micrografías del concreto bajo cemento tratado térmicamente a 110°C. A pesar de la baja temperatura a la que fue tratada la muestra, en las imágenes se puede apreciar una microestructura uniforme indicando un cierto grado de cohesión entre los elementos del cuerpo en verde, así mismo se observan agregados de morfología predominantemente angular.

De acuerdo al análisis químico mostrado en la tabla 7 el concreto refractario bajo cemento contiene 1.2% en peso de CaO, sin embargo no se registra la presencia de calcio de acuerdo al análisis semicuantitativo de área de la figura 47 inciso a (tabla 19), así mismo se registra la presencia de sodio en porcentajes muy bajos el cual se sugiere está asociado a impurezas propios del manejo de la materia prima.

En la tabla 20 se presenta el análisis semicuantitativo del área seleccionada en la figura 46 inciso d, el cual registra elementos típicos en bauxitas.



**Figura 46.** Micrografías de concreto refractario bajo cemento tratado térmicamente a 110°C tomadas a diferentes magnificaciones: a)100X, b)250X, c)500X, d)2000X

**Tabla 20.** Análisis semicuantitativo por EDS del concreto refractario bajo cemento tratado térmicamente a 110°C (figura 46 inciso d)

Elemento	%Peso	%Atómico
Oxígeno	30.90	43.60
Aluminio	25.91	21.68
Silicio	43.19	34.72

En la figura 47 se muestran micrografías del concreto bajo cemento tratado térmicamente a 815°C. En general se observa una microestructura uniforme sin embargo aún no se aprecian los efectos de la sinterización debido a que se observa la interfase matriz-agregado, incluso a altas magnificaciones. En

la tabla 21 proveniente del análisis semicuantitativo de área de la figura 48 inciso a, muestra la presencia de calcio procedente del cemento.

**Tabla 21.** Análisis semicuantitativo por EDS del concreto refractario bajo cemento tratado térmicamente a 815°C (figura 47 inciso a)

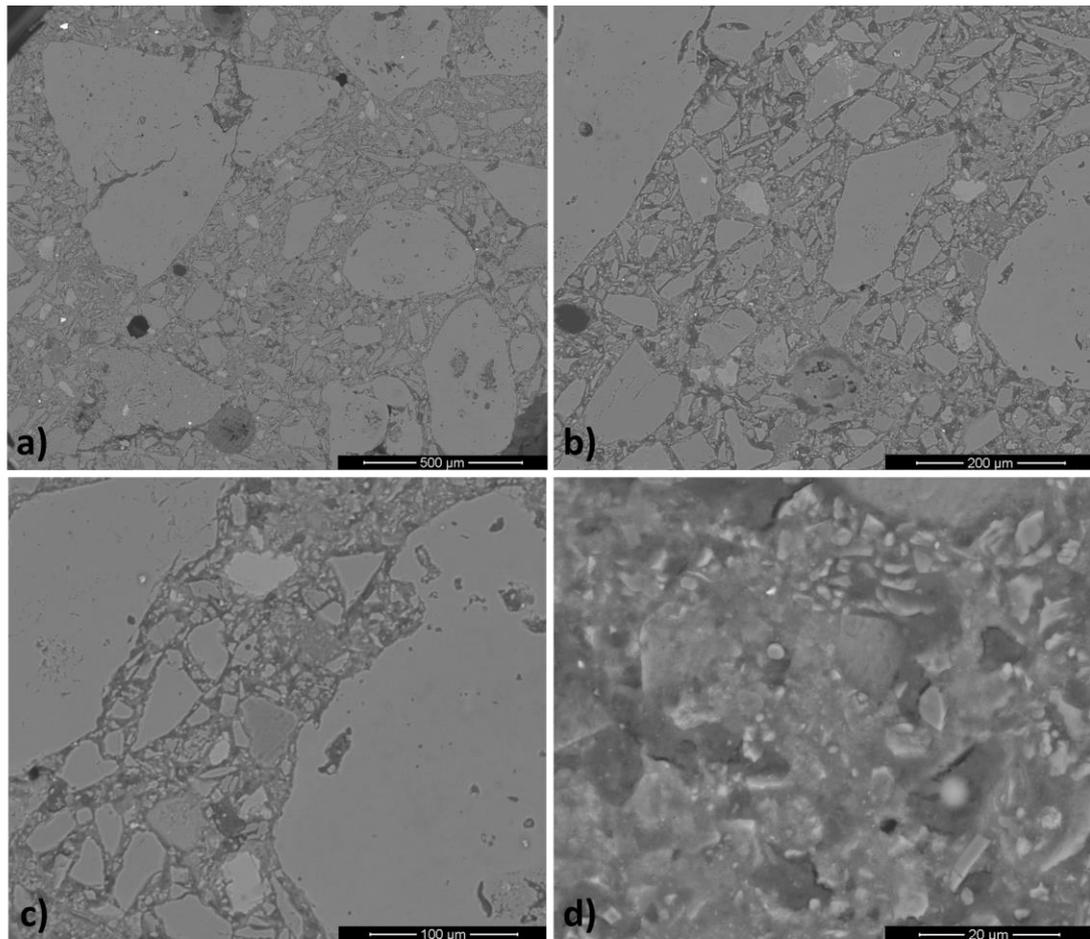
Elemento	%Peso	%Atómico
Oxígeno	36.98	50.60
Aluminio	30.09	24.41
Silicio	30.03	23.40
Calcio	02.90	01.58

En la figura 48 se muestran micrografías del concreto bajo cemento tratado térmicamente a 1200 °C. En las micrografías se puede observar el efecto de la sinterización debido a que los bordes de los agregados se notan difuminados esto en contraste con el concreto convencional (figura 45), donde se aprecia una microestructura heterogénea y con relieves a causa de las diferencias en los coeficientes de dilatación de los agregados y el cemento.

En la tabla 22 se presenta el análisis semicuantitativo de la figura 48 inciso a, mostrando la ausencia de calcio.

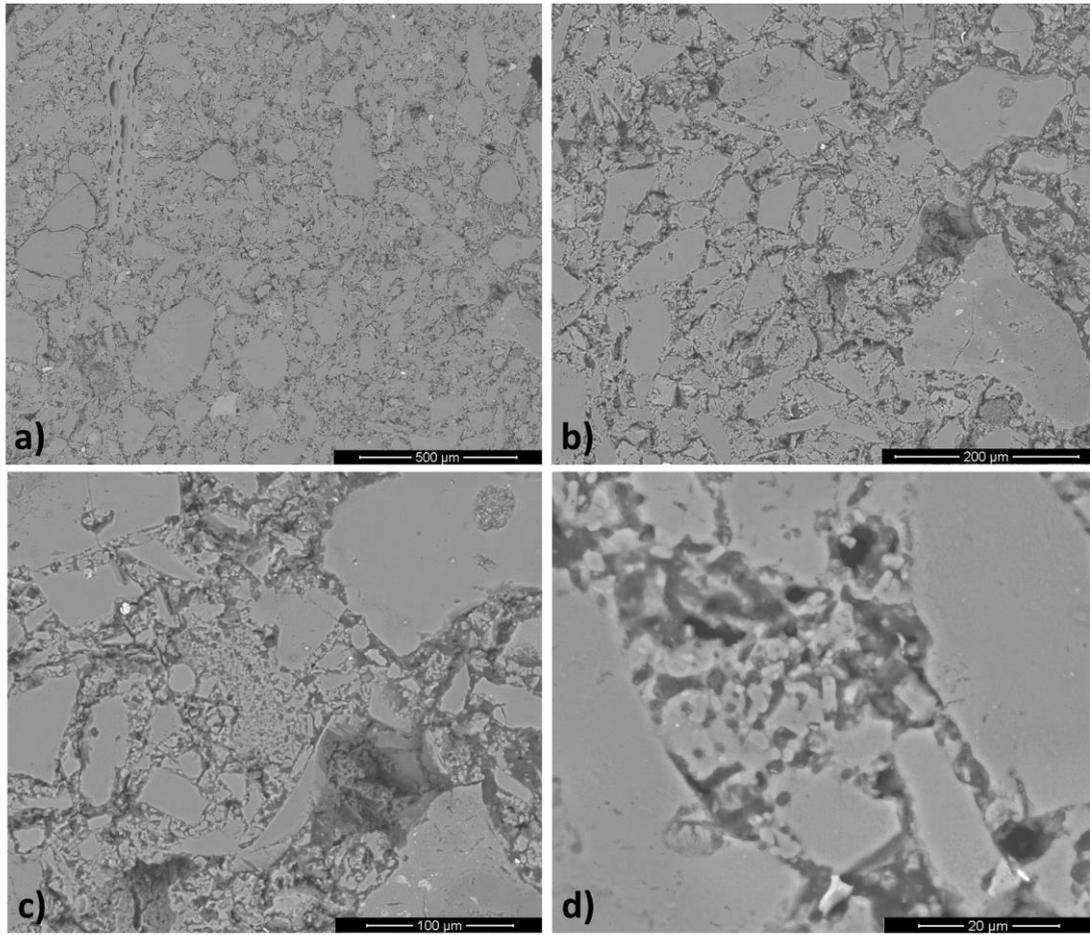
**Tabla 22.** Análisis semicuantitativo por EDS del concreto refractario bajo cemento tratado térmicamente a 1200°C (figura 48 inciso a)

Elemento	%Peso	%Atómico
Oxígeno	36.98	50.60
Aluminio	30.09	24.41
Silicio	30.03	23.40



**Figura 47.** Micrografías de Concreto refractario bajo cemento tratado térmicamente a 815°C tomadas a diferentes magnificaciones: a)100X, b)250X, c)500X, d)2000X

En la figura 49 se muestran las micrografías del concreto cero cemento tratado térmicamente a 110°C. La ausencia de cemento es notable en esta etapa, cualitativamente se puede observar la falta de cohesión entre los elementos del concreto, especialmente en la micrografía del inciso a y b, donde se aprecia una microestructura con grietas, no uniforme y con relieves, a su vez se observan agregados de morfología redondeada y angular.

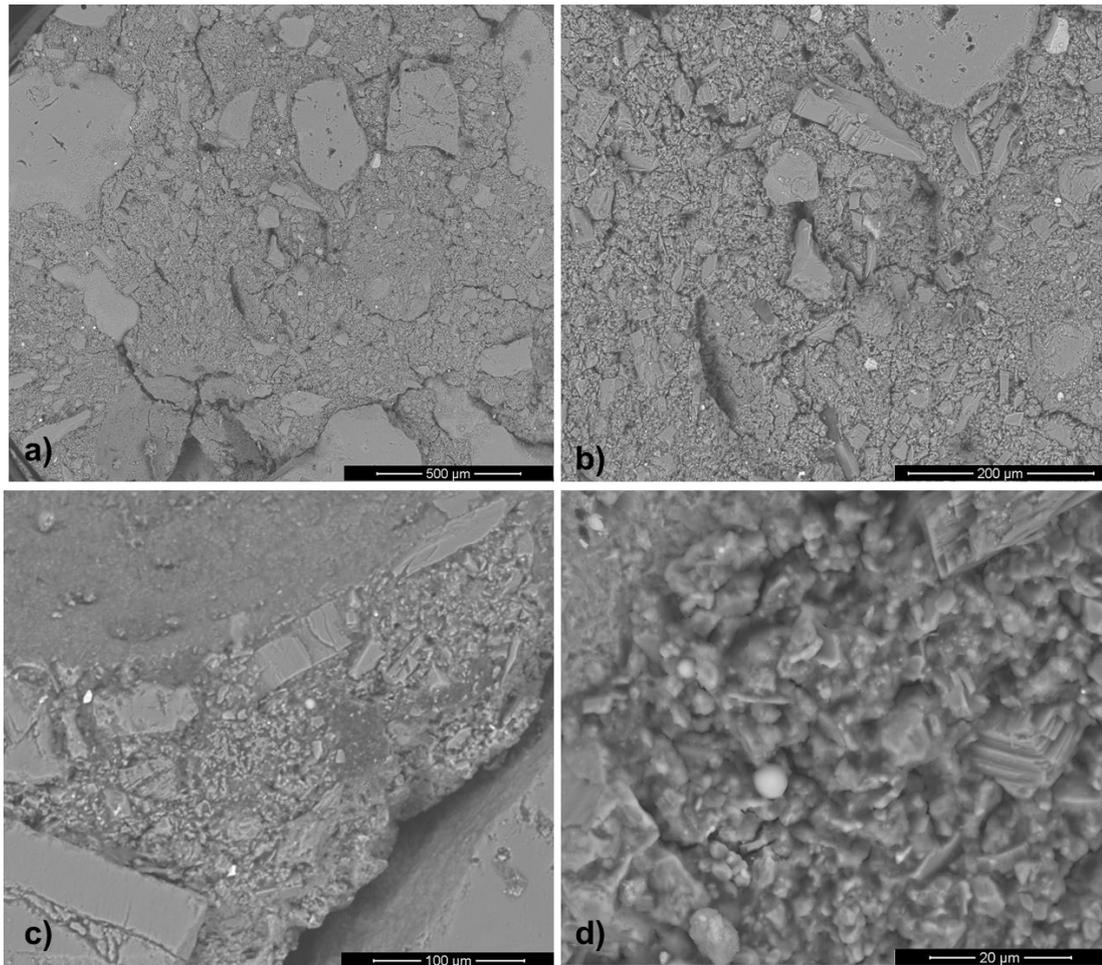


**Figura 48.** Micrografías de Concreto refractario bajo cemento tratado térmicamente a 1200°C tomadas a diferentes magnificaciones: a)100X, b)250X, c)500X, d)2000X

En la tabla 23 se muestran los resultados del análisis semicuantitativo de área de la figura 49 inciso a. La ausencia de calcio en el análisis es contrastante con los concretos convencional y bajo cemento, puesto que a dicha temperatura (110 °C) se detecta el calcio proveniente del cemento, esto es de esperarse y presenta cierta concordancia con los análisis químicos.

**Tabla 23.** Análisis semicuantitativo por EDS del concreto refractario cero cemento tratado térmicamente a 110°C (figura 49 inciso a)

Elemento	%Peso	%Atómico
Oxígeno	36.35	49.96
Aluminio	06.22	05.07
Silicio	57.43	44.97



**Figura 49.** Micrografías de concreto refractario cero cemento tratado térmicamente a 110°C tomadas a diferentes magnificaciones: a)100X, b)250X, c)500X, d)2000X

En la figura 50 se presentan micrografías del concreto cero cemento tratado térmicamente a 815°C. Aunque se pudiera decir que los componentes del concreto presentan un mayor grado de cohesión, esto no es uniforme en todo el cuerpo ya que en el inciso c de la figura se aprecian microgrietas. El

análisis semicuantitativo (tabla 24) no revela grandes cambios en comparación con la etapa anterior.

**Tabla 24.** Análisis semicuantitativo por EDS del concreto refractario cero cemento tratado térmicamente a 815°C (figura 50 inciso a)

Elemento	%Peso	%Atómico
Oxígeno	36.64	49.92
Aluminio	28.48	23.01
Silicio	34.88	27.07

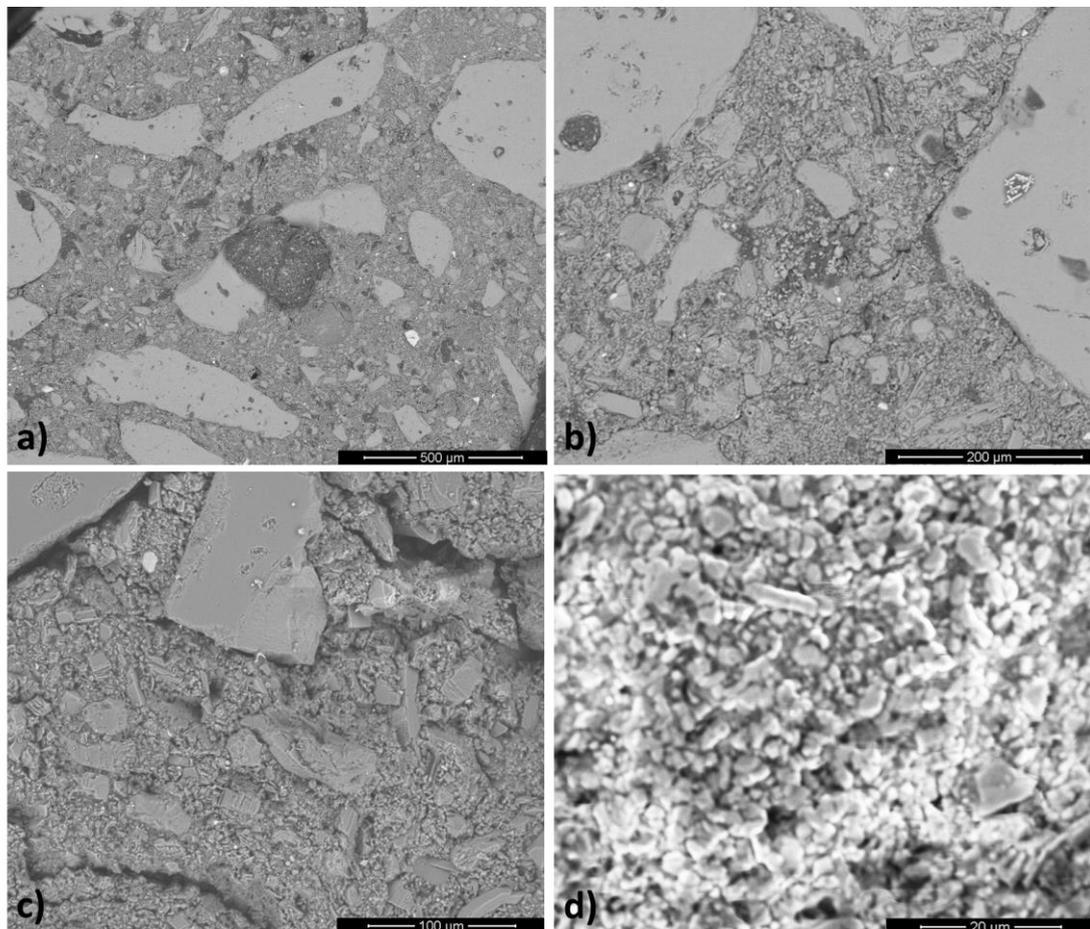
En la figura 51 se muestran micrografías del concreto cero cemento tratado térmicamente a 1200°C. En el inciso a, se pueden observar microgrietas a través de toda la micrografía, lo cual no es necesariamente perjudicial, una buena distribución de microgrietas así como de porosidad ayudan a la disminución de esfuerzos generados por contracciones durante los cambios bruscos de temperatura que sufre el material monolítico en servicio, asimismo a altas magnificaciones se puede observar el efecto de la temperatura, se aprecian bordes difuminados en los agregados especialmente en el inciso c, donde estos son casi imperceptibles, en general se puede notar la densificación del cuerpo efecto del proceso de sinterización.

En la tabla 25 se encuentran los resultados del análisis semicuantitativo de área de la figura 51 inciso a, el cual no exhibe grandes cambios en comparación con los análisis anteriores correspondientes al concreto cero cemento.

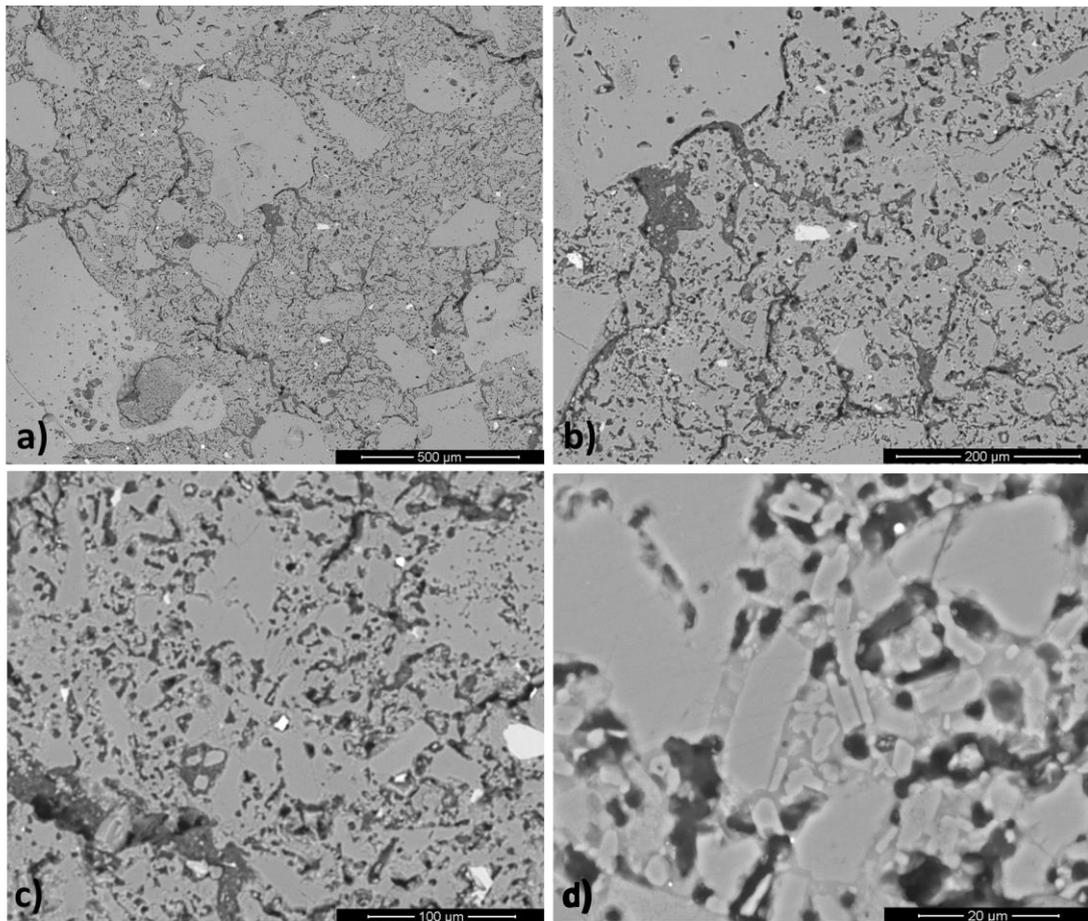
**Tabla 25.** Análisis semicuantitativo por EDS del concreto refractario cero cemento tratado térmicamente a 1200°C (figura 51 inciso a)

Elemento	%Peso	%Atómico
Oxígeno	26.22	37.91
Aluminio	39.86	34.16
Silicio	33.92	27.93

La evolución microestructural del concreto cero cemento en función de la temperatura es ecuánime con los resultados provenientes de los análisis de porosidad, densidad, resistencia mecánica a la compresión y flexión. A 110 °C la microestructura del concreto exhibe cualitativamente una falta de



**Figura 50.** Micrografías de concreto refractario cero cemento tratado térmicamente a 815°C tomadas a diferentes magnificaciones: a)100X, b)250X, c)500X, d)2000X



**Figura 51.** Micrografías de concreto refractario cero cemento tratado térmicamente a 1200°C tomadas a diferentes magnificaciones: a)100X, b)250X, c)500X, d)2000X.

cohesion integrando grietas, elementos disgregados y falta de uniformidad, este criterio se corrobora cuantitativamente con los análisis antes mencionados, siendo el concreto cero cemento el de mayor valor de porosidad y el de menor densidad, CSS y MOR a 110 °C, sin embargo en cuanto aumenta la temperatura la microestructura se densifica y aumentan las propiedades mecano-físicas, pareciera ocurrir lo contrario con el concreto convencional, a medida que la temperatura aumenta la microestructura se debilita, lo cual es congruente con los resultados de la pruebas realizadas, siendo la etapa de los 815 °C la de menor desempeño, registrando valores relativamente inferiores de densidad, porosidad, CSS y MOR. A su vez el concreto bajo cemento posee cierta estabilidad microestructural debido a que en las tres etapas exhibe una microestructura uniforme, en lo que se

refiere a las propiedades mecano-físicas estas aumentan al aumentar la temperatura gracias a la densificación de la matriz, producto de la sinterización.

# CAPITULO V

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El buen desempeño de los concretos refractarios en servicio no solo depende del tipo de sistema Ligante, también influyen factores como el diseño granulométrico, el tiempo y tipo de mezclado y de secado y quemado, la calidad de las materias primas, aditivos agregados, cantidad de agua o tipo de agente ligante usado, así como de una correcta instalación donde el tiempo y forma del curado es un punto importante a considerar.

Sin embargo, tomando exclusivamente en cuenta los resultados obtenidos en el capítulo anterior, el concreto refractario bajo cemento es el que exhibe el mejor desempeño en lo que se refiere a propiedades mecano - físicas (densidad, resistencia mecánica a la compresión y a la flexión) y mayor estabilidad, mientras que el concreto cero cemento demuestra un desempeño ligeramente menor al concreto refractario bajo cemento especialmente a 1200 °C, en este mismo contexto el concreto convencional presenta el menor desempeño con valores drásticamente menores a los concretos bajo y cero cemento sobre todo a 1200°C. Los resultados muestran que la sílice coloidal en concretos refractarios podría ser una buena alternativa en comparación con los concretos que contienen cemento, no obstante se debe considerar el precio de dicho agente ligante. Es importante recalcar que en la etapa de 110°C el concreto bajo cemento produjo un desempeño intermedio pero el concreto cero cemento mostro

valores de CCS, MOR, Densidad y Porosidad mucho menores a los concretos convencional y bajo cemento, esto ocasionar un disgregamiento catastrófico en requerimientos de servicio.

Los concretos refractarios analizados en este trabajo poseen características inherentes, si bien no se comportan de igual manera en todas las sollicitaciones es importante no generalizar y elegir el adecuado para cada requerimiento de lo contrario una mala elección pudiera derivar en desempeños en servicio no satisfactorios.

# BIBLIOGRAFÍA

- 1) Donald R. Askeland, Pradeep P. Phulé., "Ciencia e Ingeniería de los Materiales," Cuarta edición, International Thomson Editores, S. A. México, 2004
- 2) Carniglia, S.C., Barna, G.L., "Handbook of Industrial Refractories Technology. Principles, Types, Properties and Applications," Noyes Publications, USA, 1992 .
- 3) Charles A. Schacht. "Refractories handbook," Marcel Dekker, Inc. (2004).
- 4) W. E. Lee, W. Vieira, S. Zhang, K. Ghanbari Ahari, H. Sarpoolaky, and C. Parr., "Castable refractory Concretes," International Materials Reviews, Vol. 46 No. 3, 145-167(2001)
- 5) M. R. Ismael, R. D. dos Anjos, R. Salomao, V. C. Pandonfelli, "Colloidal Silica as a Nanostructured Binder for Refractory Castable," Refractories Applications and News, Volume 11, Number 4. 16-20 (2004).
- 6) Mendoza-Bedolla, J.L. "Evolución tecnológica de concretos refractarios Parte I", INFOCERAM, Vol 14, No 1,1-9 (2003)
- 7) S. Hossein Badiee, Sasan Otraj, "Non-Cement Refractory Castables, Containing Nano-Silica: Performance, Microstructure, Properties."
- 8) C. Parr, Ch. Whörmeyer, "The Advantages of Calcium Aluminate Cement as a Castable Bonding System", Kerneos, Technical Paper.
- 9) Peter C. Hewlett, "Lea's Chemistry of Cement and Concrete," Cuarta Edición, Elsevier, (1998)
- 10) Prof. Dr.-Ing. W. Bauer, Dipl.-Ing. M.Möler, Gerhard-Mercator, "Drying of Dense Monolithic Refractory Materials," Dr. rer. nat. W. Eitel; Intocast Ag, Ratingen.
- 11) D. Dasgupta, Swapan Kr Das, P. K. Dasgupta, "Effect of Silica Sol on Different Routes on the Properties of Low Cement Castables," Bull. Mater. Sci., Vol. 26, No. 2, 227-231 (2003).

- 12) Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, Ya. Yu. Pivinskii, S. V. Vikhman, "Nanoparticles and their Effective use in the Technology of Highly Concentrated Binding suspension (HCBC) and Refractory Castables. Part I," *Refractories and Industrial Ceramics*, Vol. 44, No. 5, 34-39 (2003).
- 13) Yu. E. Pivinskii, "New Refractory Concretes and Binding Systems Basic Trends of Development, Production, and use of Refractories in the 21st Century. Part IV. Low-Cement Concretes and Cement-free Unshaped Refractories," *Refractories and Industrial Ceramics*, Vol. 39, Nos, 5-6, 2-10 (1998).
- 14) R. Salomao, V. C. Pandonfelli, "The Role of Hydraulic Binders on Magnesite Containing Refractory Castables: Calcium Aluminate Cement and Hydratable Alumina," *Ceramics International* 35, 3117–3124 (2009).
- 15) Deesy G. Pinto, Abílio P. Silva, Ana M. Segadaes, Tessaleno C. Devezas, "Thermomechanical Evaluation of Self-flowing Refractory Castables with and Without the Addition of Aluminate Cement," *Ceramics International* 38, 3483–3488 (2012).
- 16) R.D. dos Antos, M.R. Ismael, I.R. de Oliveira, V.C. Pandolfelli, "Workability and Setting Parameters Evaluation of Colloidal Silica Bonded Refractory Suspensions," *Ceramics International* 34, 165–171 (2008).
- 17) F. Simon, C. Olagnon, S. Maximilien, G. Fantozzi, L. A. Díaz, R. Terrecillas, *J. A.M. Ceram. Soc.*, 2481-2490 (200).
- 18) R. E. Farris, J. S. Masaryk, "Ceramic Processing Before Firing," 277, New York, Wiley. (1978)
- 19) American Foundrymen's Society. Foundry Refractories Manual Committee, "Refractories Manual" (1963).
- 20) C.G. Bergeron, S.H. Risibud, "Introductios to Phase Equilibria in Ceramis", Ceramic Society, Columbus, OH, 1984.

- 21) M.D.M. Innocentini, R. G. Pileggi, A. R. Stuart, V. C. Pandonfelli, "How PDS Affect Permeability of Refractory Castables". Amer. Ceram. Soc. Bull, 31-36 (2001).
- 22) R.G. Pileggi, V.C. Pandonfelli, "Rheology and Particle-Size Distribution of Pumpable Refractory Castable", Part I, 80 (5) 31-36 (2001).
- 23) Patillo, R.A., Hoagland, P.J., "Factors Influencing the Dry Out of Monolithic refractories", Vesuvius, USA
- 24) James F. Shakelford, Robert H. Doremus, " Ceramic and glass Materials, Structure, Properties and Processing", Springer, 2008.
- 25) Yu. E. Pivinskii, V. Yu. Belousova, " A Study of Components of the Binding (Matrix) System of New Refractory Concretes. Part 1. Components and General Characteristics of Binding Systems", Refractories and Industrial Ceramics, I~bl. 40. Nos. 11 - 12. 1999.
- 26) Yu. E. Pivinskii, "New Refractory Concretes" [in Russian], Izd. BelGTASM, Belgorod (1996).
- 27) Yu. E. Pivinskii, "Ceramic Binders and Ceramic Castables" [in Russian], Metallurgiya, Moscow (1990).
- 28) J.M. Rivas Mercury, A. H. de Aza , X. Turrillas, P. Pena, "Hidratación de los Cementos de Aluminato de Calcio", Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio, 42 [5] 269-276 (2003).
- 29) K. Fujii, W. Kondo y H. Ueno. "Kinetics of the Hydration of Monocalcium Aluminate". J. Am. Ceram. Soc. 69 [4] 361-364 (1986).
- 30) X. Cong y R. J. Kirkpatrick. "Hydration of Calcium Aluminate Cements: A Solid State  $^{27}\text{Al}$  NMR Study". J. Am. Ceram. Soc. 76 [2] 409-416 (1993).
- 31) S. Mohmel, W. Gessner, G. Oliew, A. Rittel y R. Seydel. "Investigation on the Hydration of Clinker Phase of High Alumina Cements", pp. 147-150, en Global Advances in Refractories, Proceedings of UNITECR 91, Aachen(Alemania) (1991).
- 32) A. Rittel, W. Gessner y D. Muller, "On The Hydration of CA at Various Temperatures". Brit. Ceram. Trans. J. 84 25-28 (1985).

- 33)H. G. Midgley y K. Pettifer. "Electron Optical Study of Hydrated High Alumina Cements Paste". Trans. Brit. Ceram. Soc. 71 55-58 (1972).
- 34)A. C. C. Tseung y T. G. Carruthers, "Refractory Concretes Based on Pure Calcium Aluminates Cements". Trans. Brit. Ceram. Soc. 62 305-320 (1963).
- 35)S. Mohmel, W. Gessner, G. Oliew, A. Rittel y R. Seydel. "Investigation on the Hydration of Clinker Phase of High Alumina Cements", pp. 147-150, en Global Advances in Refractories, Proceedings of UNITECR 91, Aachen(Alemania) (1991).
- 36)A. J. Mujundar, B. Singh, M. Tech y R. N. Edmonds. "Blended High-Alumina Cements", pp. 661-678 en Advances in Cementitious Materials, Ceramics Transactions, Vol. 16, Ed. S. Mindes. The American Ceramic Society Inc., Westerville, Ohio (EE.UU.) 1990.
- 37)F. Somonin, C. Olagnon, S. Maximilien, G. Fantozzi, L. A. Diaz, R Torrecillas, J. Am. Ceram. Soc. 2000, 83, 2481 – 2490.
- 38)J.L Mendoza, R. E. Moore, "Air Permeability of Low Cements Refractory Concretes", Refractories Division, Fall Meeting of American Ceramic Society. Bedford Spring, PA, (1984)
- 39)J.M. Soto, J.D Smith, R.E. Moore, T.J. Kirchoff, "Effect of Chemical Admixtures on the Room Temperature Air Permeability of a Variable High Alumina Castable" UNITECR'99 Proceedings, 6<sup>th</sup> Biennial Worldwide Congress, Berlin
- 40)R. Salomao, F.A. Cardoso, M.D.M. Innocentini, V.C. Pandonfelli, "Polymeric Fibers and Refractory Castables Permeability". 39<sup>th</sup> Symposium on Refractories. The St. Louis Section of American Ceramic Society. (2003)
- 41)M.D.M. Innocentini, R. Salomao, C. Ribeiro. F. A. Cardoso, V.C. Pandonfelli, R.P. Rettore, L.R.M. Bittencourt, "Permeability of Fiber-Containing Refractory Castables: Part I

- 42) N. Bunt, C. Revais, M. Vialle. Proceedings UNITECR'97, Nueva Orleans, LA, American Ceramic Society, 1347-1354 (1997).
- 43) J. S. Reed, "Principles of Ceramic Processing" 2nd Edición, Nueva York, Wiley, (1995).
- 44) Y. Naruse, S. Fujimoto, S. Kiwaki, M. Mishima, Adv. Ceram., 245-256, (1984).
- 45) T. Eguchi, I. Takita, J. Yoshitomi, S. Kiritani, M. Stac, "Taikabitsu Overseas", 10-25, (1989).
- 46) L.P Krietz, R. E. Fisher, J. G Beetz, A.M Seram Soc. Bull, 69 (10), 1690-1693, (1990).
- 47) J.P Khiel, V. Jost, B. A. Clavaud, US Pat. 4 111, 711, Septiembre, (1978).
- 48) R. W. McOnell, R. A. Marra, F. A. Fullington, "Proc.28th ALAFAR (Latin American Society of Refractory Manufacturers)" Congr., Margarita, Venezuela, 1999, 1 –13
- 49) S. Zhang, W. E. Lee, Int. Mater. Rev ., 2000, 45 , (2), 41–58.
- 50) B. Myhre, K. Sunde, Proc. UNITECR'95, Kyoto, Japan, 1995, Technical Association of Refractories Japan, 309–316.
- 51) B. Myhre, K. Sunde, Proc. UNITECR'95, Kyoto, Japan, 1995, Technical Association of Refractories Japan, 317–324.
- 52) [www.colloidalsilica.com](http://www.colloidalsilica.com)
- 53) R. K. Iller, "The Chemistry of Silica: Solubility, Polimerization, Colloid and surface Properties, and Biochemistry", New York, Willey, 866p (1979).
- 54) M. Anderson, "Better Refractories Through Nanotechnology", Industria Ceramica, Octubre 2005
- 55) H. Yaghoubi, H. Sarpoolaky, F. Golestanifard, A. Souri, "Influence of Nano-Silica on Properties and Microestructure of High Alumina Ultra-Low Cement refractory Castables", Iranian Journal of Materials Science & Engineering Vol. 9, Number 2, June 2012

- 56) V. Ravichandran, "Powder and Glazing Incidence: X-Ray Diffraction Techniques: Some Application in Research and Industry" University of Madras, Chennai, India, (2005).
- 57) Michael E. Brown, "Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications", Kluwer Academic Publishers, 2001
- 58) Ian Knizek, "Los Parámetros de Refractarios Moldeables y Prefabricados", Editorial Hersa, S.A. (1989).
- 59) Stephen D. Campbell, "A comparative strength study of metal ceramic and all-ceramic esthetic materials: Modulus of rupture", The Journal of Prosthetic Dentistry, Volume 62, Issue 4, Pages 476–479, October 1989.
- 60) Mark Knight, Neil Thomson, " Underground Infraestructur Research: Municipal, Industrial and Environmental Applications", Sweets & Zeitlinger, 2001.
- 61) Neil McKenzie, Kep Coughlan, Hamish Cresswell, "Soil Physical Measurement and Interpretation for Land Evaluation", CSIRO PUBLISHING, 2002.
- 62) A de S. Jayatilaka, "Fracture of Engineer Brittle Materiales", Applied Science Publisher Ltd., London, 1979
- 63) C. Liu, J.L. Mendoza, R.E. Moore, "Advanced in Refractories Technology", Ceramic Transaction, Vol. 4 The American Ceramic Society, Ohio, 1989, pp. 325-40
- 64) M.I Osendy y C. Baudín, "Mechanical Properties of Mullite Materials", Journal of European Ceramic Society 16 (1996) 217-224
- 65) John B. Watchman, W. Roger Cannon, M. John Matthewson, "Mechanical Properties of Ceramics" John Wiley & Sons, 2009
- 66) A. Gomez Sanchez y A.G. Tomba Martinez, "Resistencia a la Rotura en Compresion (CCS) de Materiales Refractarios Monoliticos" Jornadas SAM/ Simposio Materia 2003, 742-745