

Trabajo Fin de Máster
Máster en Ingeniería Química

Comparación entre los Sistemas de Enlace; Sílice Coloidal, Cementos Cálcico-Aluminosos y Enlace Fosfático en Materiales Refractarios no Conformados Basados en Alta Alúmina.

Autor: Jesús Ruiz Galán

Colaboradoras: Margarita Álvarez Montes

Olga Burgos Montes

Tutor: Diego Javier Fuentes Cano

Dpto. Ingeniería Química y ambiental
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2021



alfran[®]

Trabajo Fin de Máster
Máster en Ingeniería Química

Comparación entre los Sistemas de Enlace; Sílice Coloidal, Cementos Cálcico-Aluminosos y Enlace Fosfático en Materiales Refractarios no Conformados Basados en Alta Alúmina.

Autor:

Jesús Ruiz Galán

Colaboradoras:

Margarita Álvarez Montes

Directora I+D+i Refractarios ALFRAN. Grupo Aldomer.

Olga Burgos Montes

Investigadora I+D+i Refractarios ALFRAN. Grupo Aldomer.

Tutor:

Diego Javier Fuentes Cano

Profesor Contratado Doctor

Dpto. Ingeniería Química y Ambiental
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2021

A mi familia y amigos

A Marga y Olga

A ALFRAN y Grupo Aldomer

AGRADECIMIENTOS

Como parte esencial de este proyecto debo agradecer en primer lugar a la compañía ALFRAN y GRUPO ALDOMER por darme la increíble oportunidad de formar parte de su equipo y permitirme desarrollarme en un ámbito apasionante del sector industrial como es el de los materiales refractarios desde la investigación, el desarrollo y la innovación. Más concretamente quiero agradecer a Margarita Álvarez Montes (Directora de innovación en el GRUPO ALDOMER) por confiar en mí, y darme la oportunidad, que en el contexto actual, es tan compleja de conseguir para la gente joven. Agradecer infinitamente sus palabras de motivación y confianza, además de sus imprescindibles lecciones. De entre ellas destaco:

“Jesús, hay que trabajar de forma que no tengamos que trabajar tres veces”

“La clave de una/un buena/buen investigadora/or es la paciencia”

También, es imprescindible para mi, tanto a nivel profesional, como personal agradecer a Olga Burgos Montes (Investigadora en Grupo Aldomer), la que, sin lugar a dudas, es la mejor investigadora que he conocido nunca, tanto por su pasión por su trabajo, como por su compromiso por el mismo. Destacar también, su empatía y apoyo en los momentos personales difíciles. Sin duda una de las mejores personas que he conocido, así como la mejor compañera de trabajo que voy a tener jamás.

Igualmente, agradecer a mi madre, mi padre, mi hermana y el resto de mi familia por el apoyo incondicional en todas y cada una de mis decisiones.

Por último, agradecer a todas/os mis amigas/os por la empatía, la atención, la dedicación que me habéis procesado en los dos últimos años. Sois para mi la familia que elegí y que sin duda conservaré.

Jesús Ruiz Galán

Julio, 2021

RESUMEN

El objetivo de este proyecto es la formulación de nuevos materiales refractarios monolíticos usando el enlace fosfático como vía de enlace a baja temperatura. Este nuevo material será comparado con otros materiales refractarios que constan con otro tipo de sistemas de enlace, como cementos cálcico-aluminosos o sílice coloidal, los cuales son ampliamente usados por la compañía que lidera este proyecto; ALFRAN.

En primer lugar, a modo de introducción teórica, se definirá el concepto de material refractario, así como su clasificación y sus diferentes formas de instalación. Además, debido a las condiciones en que estos materiales trabajarán, la cantidad de líquido usada en su instalación debe ser minimizada. Esta es la razón por la que en el presente proyecto se deben estudiar los distintos modelos de empaquetamiento de partículas, para así, optimizar el factor de empaquetamiento en el diseño del material.

En segundo lugar, se definirá la composición de cada uno de los materiales, los cuales serán caracterizados por ensayos experimentales normalizados, para así obtener información sobre su densidad, porosidad, resistencia a flexión en frío, modulo de ruptura en frío, resistencia a la abrasión, etcétera.

Finalmente, se compararán todos los resultados para obtener el mejor material para ser instalado a nivel industrial. También, esta comparativa será útil para comprobar si aquellos materiales refractarios monolíticos diseñados con sistema de enlace fosfático son adecuados para las aplicaciones requeridas en el contexto industrial.

ABSTRACT

The aim of this project is to develop new monolithics refractories castables using the phosphate bonding system. These new materials will be compared with others monolithic materials that have other kinds of bonding systems, like Calcium-Aluminate Cement or Colloidal Silica which are widely used by the company what lead this project, ALFRAN.

Firstly, refractory materials will be defined, likewise their classification and their ways of installation. Moreover, due to their industry applications, their water demand has to be minimized. That is the reason why their packing factor should be adjusted following the Andreasen Model.

Secondly, the castables's composition will be defined, and they will be characterized for different experimental tests, obtaining information about their density, cold crushing strength, cold modulus of rupture, abrasion resistance, etcetera.

Finally, all these results will be compared for obtaining the best material to be installed in industrial applications. Also, it will let check if monolithic refractories castables that use phosphate compounds as bonding system are suitable for specific applications in the industry context.

ÍNDICE

Agradecimientos	7
Resumen	9
Abstract	11
Índice	13
Índice de Tablas	15
Índice de Figuras	17
1 Antecedentes	11
2 Objetivos y alcance	15
<i>Objetivos Generales</i>	15
<i>Objetivos Específicos</i>	15
3 Introducción	17
3.1 <i>Definición de Materiales Refractarios</i>	17
3.2 <i>Propiedades de los Materiales Refractarios</i>	18
3.2.1 Propiedades físicas	18
3.2.2 Propiedades térmicas	19
3.2.3 Propiedades químicas	21
3.3 <i>Clasificación de materiales refractarios</i>	21
3.3.1 Clasificación en base a sus propiedades ácido-base	21
3.3.2 Clasificación en base a su composición química	22
3.3.3 Clasificación en base a su formato	25
3.4 <i>Refractarios monolíticos.</i>	26
3.4.1 Clasificación de refractarios monolíticos	26
3.4.2 Materias primas de los refractarios monolíticos	28
3.4.3 Agentes ligantes en los refractarios monolíticos	32
3.4.4 Aditivos en refractarios monolíticos	45
4 Materiales y Métodos	47
4.1 <i>Selección de la materia prima</i>	47
4.2 <i>Materiales y ensayos</i>	55
4.3 <i>Pruebas con distintos sistemas de enlace</i>	66
4.3.1 Material con sistema de enlace de cemento aluminoso (CAC).	66
4.3.2 Material con sistema de enlace de sílice coloidal (CS).	67
4.3.3 Material con sistema de enlace fosfático.	68
5 Resultados y Discusión	73
5.1 <i>Resultados de los ensayos del material con sistema de enlace cemento aluminoso (CAC)</i>	73
5.1.1 Resultados de ensayos mecánicos de CAC	73
5.1.2 Resultados de dilatometría de CAC	74
5.1.3 Resultados de termogravimetría de CAC	76
5.1.4 Resultados del ataque químico con álcalis al material CAC	79
5.1.5 Resultados del ensayo de resistencia a la abrasión a temperatura ambiente del material CAC	80
5.1.6 Análisis de los resultados para la puesta en servicio e instalación del material CAC	81
5.2 <i>Resultados de los ensayos del material con sistema de enlace sílice coloidal (CS)</i>	84
5.2.1 Resultados de ensayos mecánicos de CS	84
5.2.2 Resultados de dilatometría de CS	85
5.2.3 Resultados de termogravimetría de CS	87
5.2.4 Resultados del ataque químico con álcalis al material CS	89

5.2.5	Resultados del ensayo de resistencia a la abrasión a temperatura ambiente del material CS	91
5.2.6	Análisis de los resultados para la puesta en servicio e instalación del material CS	92
5.3	<i>Resultados de los ensayos del material con sistema de enlace fosfático con Al(OH)₃ (FOSF 1)</i>	95
5.3.1	Resultados de ensayos mecánicos de FOSF 1	95
5.3.2	Resultados de dilatometría de FOSF 1	97
5.3.3	Resultados de termogravimetría de FOSF 1	98
5.3.4	Resultados del ataque químico con álcalis al material FOSF 1	101
5.3.5	Resultados de ensayo de resistencia a abrasión a temperatura ambiente del material FOSF1	102
5.3.6	Análisis de los resultados para la puesta en servicio e instalación del material FOSF 1.	102
5.4	<i>Resultados de los ensayos del material con sistema de enlace fosfático sin Al(OH)₃ (FOSF 2)</i>	106
5.4.1	Resultados de ensayos mecánicos de FOSF 2	106
5.4.2	Resultados de dilatometría de FOSF 2	107
5.4.3	Resultados de termogravimetría de FOSF 2	109
5.4.4	Resultados del ataque químico con álcalis al material FOSF 2	111
5.4.5	Resultados del ensayo de resistencia a abrasión a temperatura ambiente del material FOSF2	113
5.4.6	Análisis de los resultados para la puesta en servicio e instalación del material FOSF2	113
5.5	<i>Comparación de propiedades de los materiales</i>	117
5.5.1	Comparación de los materiales en función de su refractariedad	117
5.5.2	Comparación de los materiales en función de sus propiedades mecánicas	118
5.5.3	Comparación de los materiales en función de la resistencia al ataque químico de vapores alcalinos	122
5.5.4	Comparación de los materiales en función de su adecuabilidad para la instalación en obra	123
6	Conclusiones	127
7	Anexos	133
	<i>ANEXO A: Criterios de puntuación para la construcción de los diagramas radiales en base a los valores óptimos de las variables analizadas.</i>	133
	Referencias	135

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. <i>Propiedades de los materiales refractarios.</i>	18
Tabla 2. <i>Clasificación de los refractarios basados en SiO_2 y Al_2O_3 según las Normas EN ISO 1081-4:2014, EN ISO 1094-1:2008 y EN ISO 1927-1:2012.</i>	23
Tabla 3. <i>Clasificación de los materiales refractarios monolíticos.</i>	26
Tabla 4. <i>Composiciones típicas de la andalucita, cinaita y sillimanita.</i>	30
Tabla 5. <i>Rangos de composición en % p/p de los cementos sílico-aluminosos. [14]</i>	34
Tabla 6. <i>Efecto de los cationes en el enlace fosfático.</i>	39
Tabla 7. <i>Comparativa de los distintos agentes ligantes de los hormigones refractarios monolíticos. [16]</i>	44
Tabla 8. <i>Materiales escogidos como materia prima para los materiales no conformados de alta alúmina.</i>	51
Tabla 9. <i>Composición de la materia prima calculada con Solver.</i>	55
Tabla 10. <i>Análisis granulométrico del medio abrasivo (SiC) usado en la determinación de la resistencia a abrasión.</i>	64
Tabla 11. <i>Composición del material con el sistema de enlace basado en CAC.</i>	66
Tabla 12. <i>Composición del material con el sistema de enlace basado en CS.</i>	67
Tabla 13. <i>Composición del material con el sistema de enlace fosfático con Alphasbond 300.</i>	69
Tabla 14. <i>Composición del material con el sistema de enlace fosfático sin Alphasbond 300.</i>	70
Tabla 15. <i>Resultados de ensayos mecánicos CAC.</i>	73
Tabla 16. <i>Resultados de ensayo de resistencia a abrasión. Material CAC.</i>	80
Tabla 17. <i>Variación Lineal Permanente del material CAC.</i>	81
Tabla 18. <i>Densidad del material CAC.</i>	82
Tabla 19. <i>Resistencia a Compresión y Flexión del material CAC.</i>	82
Tabla 20. <i>Resultados de ensayos mecánicos CS.</i>	84
Tabla 21. <i>Resultados de ensayo de resistencia a abrasión. Material CS.</i>	91
Tabla 22. <i>Variación Lineal Permanente del material CS.</i>	92
Tabla 23. <i>Densidad del material CS.</i>	93
Tabla 24. <i>Resistencia a Compresión y Flexión del material CS.</i>	93
Tabla 25. <i>Resultados de ensayos mecánicos FOSF 1.</i>	95
Tabla 26. <i>Resultados de ensayo de resistencia a abrasión. Material FOSF1.</i>	102
Tabla 27. <i>Variación Lineal Permanente del material FOSF1.</i>	103
Tabla 28. <i>Densidad del material FOSF1.</i>	103
Tabla 29. <i>Resistencia a Compresión y Flexión del material FOSF1.</i>	104
Tabla 30. <i>Resultados de ensayos mecánicos FOSF 2.</i>	106
Tabla 31. <i>Resultados de ensayo de resistencia a abrasión. Material FOSF2.</i>	113
Tabla 32. <i>Variación Lineal Permanente del material FOSF2.</i>	114
Tabla 33. <i>Densidad del material FOSF2.</i>	115
Tabla 34. <i>Resistencia a Compresión y Flexión del material FOSF2.</i>	115

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. <i>Evolución del mercado de los productos refractarios no conformados frente a los conformados.</i> [2]	11
Figura 2. <i>Comparación de la tendencia en la producción de refractarios conformados y no conformados durante los años 2010 y 2016.</i> [3]	12
Figura 3. <i>ALFRAN: Pyme Innovadora.</i>	13
Figura 4. <i>Prueba de la resistencia al choque térmico de un hormigón refractario con sistema de enlace de bajo cemento y con gel, con la misma proporción de alúmina en su composición según la norma ASTM C-1171.</i> [6]	20
Figura 5. <i>Esquema piramidal de los componentes prioritarios de los materiales refractarios.</i> [11]	24
Figura 6. <i>Ejemplo de refractario conformado (ladrillo refractario). Refractarios alfran. Producto: Ladrillos Alfran 25/30 220x110x40.</i>	25
Figura 7. <i>Ejemplo de hormigón refractario. Refractarios Alfran. Producto: Alfran Cast 60.</i>	26
Figura 8. <i>Ejemplo de instalación de refractario bombeable.</i>	27
Figura 9. <i>Ejemplo de instalación de refractarios gunitados. Refractarios ALFRAN.</i>	28
Figura 10. <i>Diagrama de fases binario CaO-Al₂O₃, C= CaO, A= Al₂O₃</i> [14]	33
Figura 11. <i>Diagrama que representa los estados energéticos en la reacción de hidratación del CAC, donde E_a es la energía de activación de la formación de los hidratos, y ΔG es el cambio de energía libre de Gibbs.</i>	35
Figura 12. <i>Ciclo de Le Chatelier para la hidratación de un CAC.</i> [15]	35
Figura 13. <i>Mecanismo de gelidificación de la sílice coloidal</i> [18].	37
Figura 14. <i>Sistema aglutinante basado en sílice coloidal con adición de MgO.</i>	38
Figura 15. <i>Consolidación de la sílice coloidal por el mecanismo de coagulación por adición de MgO.</i>	38
Figura 16. <i>Resistencia a flexión de distintos materiales con la misma composición de materias primas pero distintos agentes basados en diferentes cationes.</i> [16]	40
Figura 17. <i>Efecto del tratamiento térmico del fosfato de aluminio.</i>	41
Figura 18. <i>Secuencia de reacción de MAP y MgO con la relación P₂O₅/(Al₂O₃+MgO) = 1 a temperatura ambiente.</i>	42
Figura 19. <i>Secuencia de reacción de MAP y MgO con la relación P₂O₅/(Al₂O₃+MgO) = 1,5 a temperatura ambiente.</i>	42
Figura 20. <i>Diagramas de equilibrio de fases entre el P₂O₅ y el MgO.</i>	43
Figura 21. <i>Triángulo de Sierpinski como ejemplo de fractal auto-similar.</i>	48
Figura 22. <i>CPFT del Modelo de Andreasen.</i>	52
Figura 23. <i>Curvas Modelo de Andreasen.</i>	52
Figura 24. <i>Ajuste con Solver de la CPFT del material real con las CPTF del Modelo de Andreasen.</i>	54
Figura 25. <i>Ajuste con Solver de la distribución granulométrica del material real con las curvas del Modelo de Andreasen.</i>	54
Figura 26. <i>Receptor y transmisor (Ultrasonidos).</i>	56
Figura 27. <i>Esquema de la instrumentación del ensayo por ultrasonidos.</i>	56
Figura 28. <i>Mesa de fluidez.</i>	57

Figura 29. <i>Moldes con medidas 230x65x55 cm.</i>	58
Figura 30. <i>Moldes usados para las pruebas de dilatometría.</i>	58
Figura 31. <i>Moldes usados para las pruebas de ataque químico.</i>	59
Figura 32. <i>Instrumento usado por alfran para medir la resistencia a la flexión en frío</i>	60
Figura 33. <i>Instrumento usado por alfran para medir la resistencia a la compresión en frío.</i>	61
Figura 34. <i>Dilatómetro.</i>	62
Figura 35. <i>Esquema de funcionamiento de la termogravimetría.</i>	62
Figura 36. <i>Probeta de termogravimetría.</i>	63
Figura 37. <i>Elementos del equipo de determinación de resistencia a abrasión.</i>	65
Figura 38. <i>Esquema y fotografía del equipo de determinación de la resistencia a abrasión.</i>	66
Figura 39. <i>Probetas de CAC para ensayos térmicos y mecánico</i>	67
Figura 40. <i>Probeta para ataque químico (Izquierda). Probetas para abrasión (Derecha). CAC.</i>	67
Figura 41. <i>Probetas de CS para ensayos térmicos y mecánicos.</i>	68
Figura 42. <i>Probeta para ataque químico (Izquierda). Probetas para abrasión (Derecha). CS.</i>	68
Figura 43. <i>Ácido fosfórico agrícola comercial usado como fuente de fósforo para el sistema de enlace fosfático.</i>	69
Figura 44. <i>Probetas de FOSF 1 para ensayos térmicos y mecánicos.</i>	70
Figura 45. <i>Probeta para ataque químico (Izquierda). Probetas para abrasión (Derecha). FOSF 1.</i>	70
Figura 46. <i>Probetas de FOSF 2 para ensayos térmicos y mecánicos.</i>	71
Figura 47. <i>Probeta para ataque químico (Izquierda). Probetas para abrasión (Derecha). FOSF 2.</i>	71
Figura 48. <i>Tiempo de fraguado CAC. Termopar.</i>	74
Figura 49. <i>Resultados de dilatometría, que muestran la variación de la VL con la temperatura para el material CAC.</i>	75
Figura 50. <i>Resultados de dilatometría, que muestran la variación de la VL con el tiempo para el material CAC.</i>	76
Figura 51. <i>Comparación de la temperatura superficial (horno) e interna (de la probeta) para el material CAC.</i>	77
Figura 52. <i>Pérdida de peso frente al tiempo en material CAC.</i>	77
Figura 53. <i>Pérdida de peso frente a la temperatura en material CAC.</i>	78
Figura 54. <i>Pérdida de peso frente a la temperatura en material CAC relativizado a la cantidad de peso perdida.</i>	78
Figura 55. <i>Aspecto externo de las probetas de ataque químico con álcalis del material CAC.</i>	79
Figura 56. <i>Aspecto interno de las probetas de ataque químico con álcalis del material CAC.</i>	79
Figura 57. <i>Estado de la probeta de material CAC tras ensayo de resistencia a la abrasión.</i>	80
Figura 58. <i>Tiempo de fraguado CS. Ultrasonidos.</i>	85
Figura 59. <i>Diagrama de equilibrio MgO-SiO₂-Al₂O₃. [21]</i>	86
Figura 60. <i>Resultados de dilatometría, que muestran la variación de la VL con la temperatura para el material CS.</i>	86
Figura 61. <i>Resultados de dilatometría, que muestran la variación de la VL con el tiempo para el material CS.</i>	87
Figura 62. <i>Comparación de la temperatura superficial (horno) e interna (de la probeta) para el material CS.</i>	88

Figura 63. <i>Pérdida de peso frente al tiempo en material CS.</i>	88
Figura 64. <i>Pérdida de peso frente a la temperatura en material CS.</i>	89
Figura 65. <i>Pérdida de peso frente a la temperatura en material CS relativizado a la cantidad de peso perdida.</i>	89
Figura 66. <i>Aspecto externo de las probetas de ataque químico con álcalis del material CS.</i>	90
Figura 67. <i>Aspecto interno de las probetas de ataque químico con álcalis del material CS.</i>	90
Figura 68. <i>Estado de la probeta de material CS tras ensayo de resistencia a la abrasión.</i>	91
Figura 69. <i>Tiempo de fraguado FOSF 1. Termopar.</i>	96
Figura 70. <i>Resultados de dilatometría, que muestran la variación de la VL con la temperatura para el material FOSF 1.</i>	97
Figura 71. <i>Resultados de dilatometría, que muestran la variación de la VL con el tiempo para el material FOSF 1.</i>	98
Figura 72. <i>Comparación de la temperatura superficial (horno) e interna (de la probeta) para el material FOSF 1.</i>	98
Figura 73. <i>Pérdida de peso frente al tiempo en material FOSF 1.</i>	99
Figura 74. <i>Pérdida de peso frente a la temperatura en material FOSF 1.</i>	100
Figura 75. <i>Pérdida de peso frente a la temperatura en material FOSF 1 relativizado a la cantidad de peso perdida.</i>	100
Figura 76. <i>Aspecto externo de las probetas de ataque químico con álcalis del material FOSF 1.</i>	101
Figura 77. <i>Aspecto interno de las probetas de ataque químico con álcalis del material FOSF 1.</i>	101
Figura 78. <i>Estado de la probeta de material FOSF1 tras ensayo de resistencia a la abrasión.</i>	102
Figura 79. <i>Tiempo de fraguado FOSF 2. Termopar.</i>	107
Figura 80. <i>Resultados de dilatometría, que muestran la variación de la VL con la temperatura para el material FOSF 2.</i>	108
Figura 81. <i>Resultados de dilatometría, que muestran la variación de la VL con el tiempo para el material FOSF 2.</i>	109
Figura 82. <i>Comparación de la temperatura externa (horno) e interna (hueco de la probeta) para el material FOSF2.</i>	109
Figura 83. <i>Pérdida de peso frente al tiempo en material FOSF 2.</i>	110
Figura 84. <i>Pérdida de peso frente a la temperatura en material FOSF 2.</i>	111
Figura 85. <i>Pérdida de peso frente a la temperatura en material FOSF 2 relativizado a la cantidad de peso perdida.</i>	111
Figura 86. <i>Aspecto externo de las probetas de ataque químico con álcalis del material FOSF 2.</i>	112
Figura 87. <i>Aspecto interno de las probetas de ataque químico con álcalis del material FOSF 2.</i>	112
Figura 88. <i>Estado de la probeta de material FOSF2 tras ensayo de resistencia a la abrasión.</i>	113
Figura 89. <i>Comparación de la VLP de los materiales a después del calentamiento a 110°C, 1000°C y 1300°C con posterior enfriamiento a temperatura ambiente.</i>	117
Figura 90. <i>Temperatura máxima de uso de los materiales.</i>	118
Figura 91. <i>Densidad de los materiales tras el enfriamiento después de los ensayos a 110°C, 1000°C y 1300°C.</i>	119
Figura 92. <i>Comparación de la RF de los materiales a después del calentamiento a 110°C, 1000°C y 1300°C, con posterior enfriamiento a temperatura ambiente.</i>	119
Figura 93. <i>Evolución del módulo de resistencia a compresión en frío de FOSF 1 y FOSF 2 en función de la temperatura de ensayo</i>	120

Figura 94. <i>Resultados de pérdida volumétrica en ensayos de abrasión a temperatura ambiente.</i>	121
Figura 95. <i>Comparación de aspecto de probetas tras los ensayos de abrasión a temperatura ambiente.</i>	121
Figura 96. <i>Comparación del grado de afección con el agente álcalis en los materiales CAC, CS, FOSF 1 y FOSF 2.</i>	122
Figura 97. <i>Comparación de las medidas de la mesa de fluidez.</i>	123
Figura 98. <i>Comparación de los tiempos de fraguado.</i>	124
Figura 99. <i>Comparación de las temperaturas máximas alcanzadas en el secado y de tiempos de secado.</i>	125
Figura 100. <i>Propiedades del material CAC.</i>	128
Figura 101. <i>Propiedades del material CS.</i>	129
Figura 102. <i>Propiedades del material FOSF1.</i>	130
Figura 103. <i>Propiedades del material FOSF2.</i>	131

1 ANTECEDENTES

Los materiales refractarios son uno de los elementos más importantes en la industria actual. A modo de revestimiento, estos son capaces de soportar altas temperaturas para que la operación en grandes equipos industriales se desarrolle con normalidad. Las severas condiciones de temperatura, partículas en suspensión, proyección de partículas o choques térmicos hacen que estos materiales cumplan un papel fundamental en la correcta operación de los equipos más importantes de la industria. Además, estos materiales son esenciales en innumerables sectores como la industria siderúrgica, la industria del acero, del vidrio, metalúrgica, cemento, en plantas de tratamiento de residuos, cerámica, petroquímica, chimeneas, etcétera.

En el contexto del presente proyecto, debido a la pandemia sanitaria por el COVID-19 en el año 2020, se ha observado un impacto negativo en el mercado de estos materiales. De hecho, durante el año 2020 el mercado de los refractarios se situaba en 23.200 millones de dólares. Sin embargo, se estima que el mercado de los refractarios cerrará el año 2021 en 27.400 millones de dólares. Esta tendencia de crecimiento se traducirá en una tasa de crecimiento compuesta anual (CAGR¹) del mercado del 3,4%, desde el año 2020 hasta el 2025. Se puede afirmar que estos materiales experimentarán un crecimiento moderado, que será debido al aumento de la demanda de hierro y acero, industria en la cual los productos refractarios tienen una alta presencia [1].

En este contexto, debe aclararse que los materiales refractarios se encuentran en constante evolución y transformación. Es por ello que, en los últimos años se ha visto un cambio en la demanda del tipo de productos refractarios. De hecho, la PRE (European Refractories Producers Federation) ha notificado un cambio en la tendencia de la producción de materiales refractarios no conformados frente a los conformados. Se ha comprobado que en los últimos años ha aumentado considerablemente el consumo de materiales refractarios no conformados en Europa. Las ventas de este tipo de materiales han aumentado un 14%, hasta situarse en 2018 en un 46% del total de los materiales refractarios producidos en toneladas.

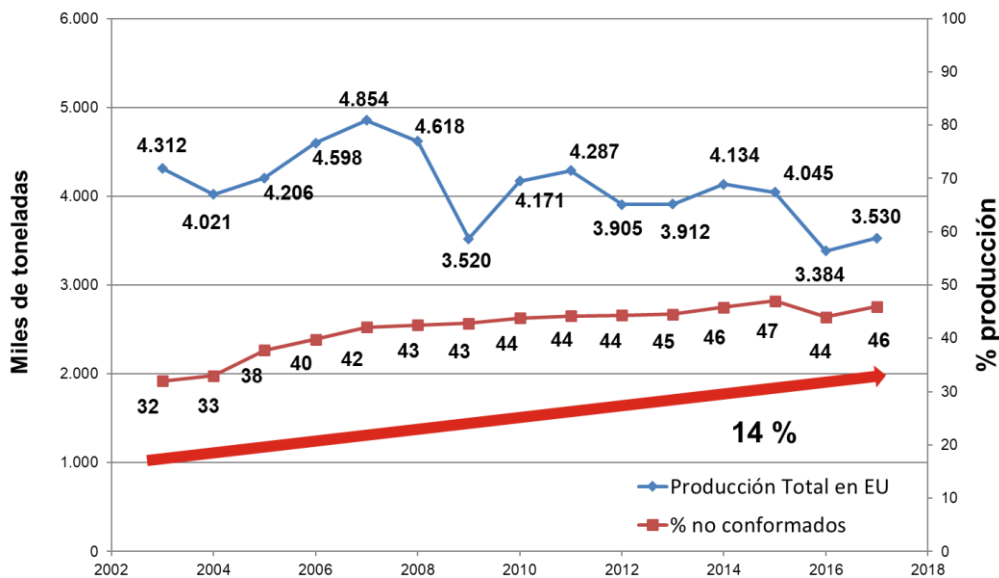


Figura 1. Evolución del mercado de los productos refractarios no conformados frente a los conformados. [2]

Asimismo, la WRA (World Refractory Association) publicaba en 2018 [3], que, durante los años 2010 y 2016, la producción de refractarios no conformados ha tenido una clara tendencia creciente en su producción frente a

¹ CAGR (Tasa de crecimiento anual compuesto). Este término es usado particularmente para industrias en crecimiento o para comparar tasas de dos inversiones. La CAGR se usa frecuentemente para describir el crecimiento sobre un periodo de tiempo de algunos elementos del negocio, por ejemplo, ingresos, unidades entregadas, usuarios registrados etcétera. [25]

los materiales conformados, los cuales han visto disminuir su producción anual en toneladas.

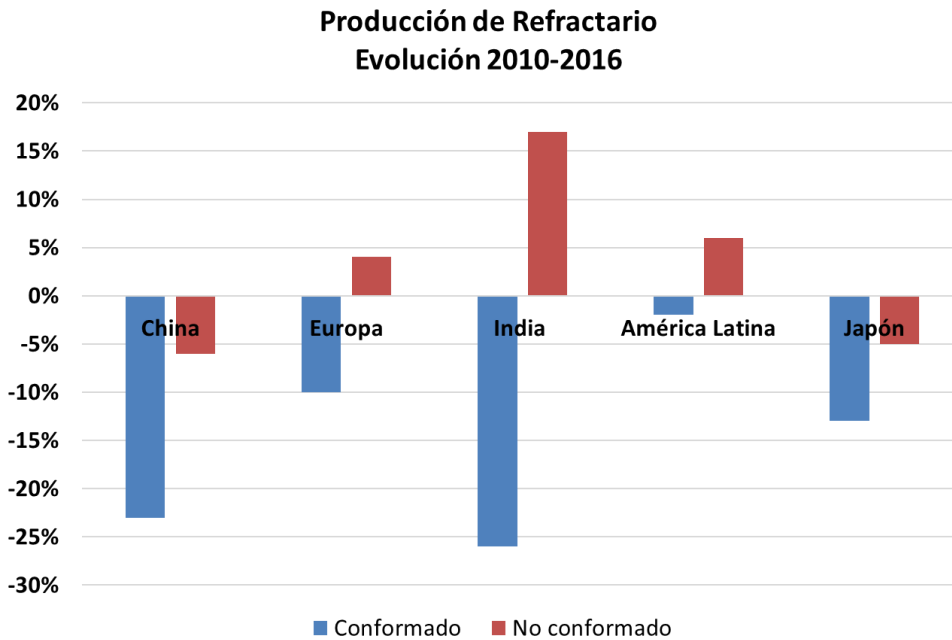


Figura 2. Comparación de la tendencia en la producción de refractarios conformados y no conformados durante los años 2010 y 2016. [3]

Esta clara tendencia ascendente en la demanda y producción de materiales refractarios no conformados frente a los conformados es debida, mayoritariamente, a las ventajas que estos ofrecen desde el punto de vista de los costes, calidad de su instalación, tiempo de instalación, cuestiones medioambientales y, salud y seguridad.

- Costes. Los refractarios no conformados permiten al cliente reducción de costes en su consumo debido a que pueden llevarse a cabo reparaciones parciales, y no necesariamente totales en la instalación. Además, estos conllevan una reducción de stocks, aminorando así, el inmovilizado en almacén, y tiempos de entrega.
- Costes en la instalación. Los sistemas de instalación de estos materiales pueden llegar a ser muy robustos, como es el caso de shotcreting. También presentan ventajas de ingeniería, lo cual se refleja en un menor número de juntas (puntos débiles en la instalación).
- Tiempo. Los materiales refractarios no conformados conllevan plazos de entrega más cortos, tienen áreas pequeñas de reparación parcial más accesibles y tienen métodos de instalación más rápidos.
- Cuestiones medioambientales. Los productos no conformados implican una disminución de residuos refractarios, además de un menor consumo energético en su producción, y por tanto, una reducción de emisiones de dióxido de carbono en su fabricación.
- Salud y Seguridad. En este campo, el uso de materiales refractarios no conformados presenta numerosas ventajas. Entre ellas, destacan la disminución de riesgos asociados a las operaciones de demolición, que, en el caso de los materiales conformados, es mucho más compleja y tediosa. Además, en el caso de los no conformados hay una menor exposición a partículas en suspensión provenientes de la demolición. Se debe tener en cuenta también, la eliminación de riesgos asociados a accidentes por máquinas de

cortes para ajustar los formatos de los refractarios conformados. Por último, es importante la minimización de la manipulación manual de cargas, que es evidente en el caso de los materiales conformados.

Por todo esto, ALFRAN se ha centrado en los últimos años en el diseño de materiales refractarios no conformados, sobre todo, encuadrados en el sistema binario sílice-alúmina. En este contexto, ALFRAN ha invertido gran cantidad de recursos destinados a la investigación, desarrollo e innovación para el desarrollo de nuevos materiales, con el objetivo de adaptarse a las enormes fluctuaciones del mercado de los productos refractarios no conformados. De hecho, el Ministerio de Ciencia e Innovación nombró a ALFRAN “PYME INNOVADORA” el 24 de febrero de 2016. Además, en la **Figura 3** se puede apreciar el peso del presupuesto en I+D+i en los últimos años referido a su EBDITA en la empresa ALFRAN.

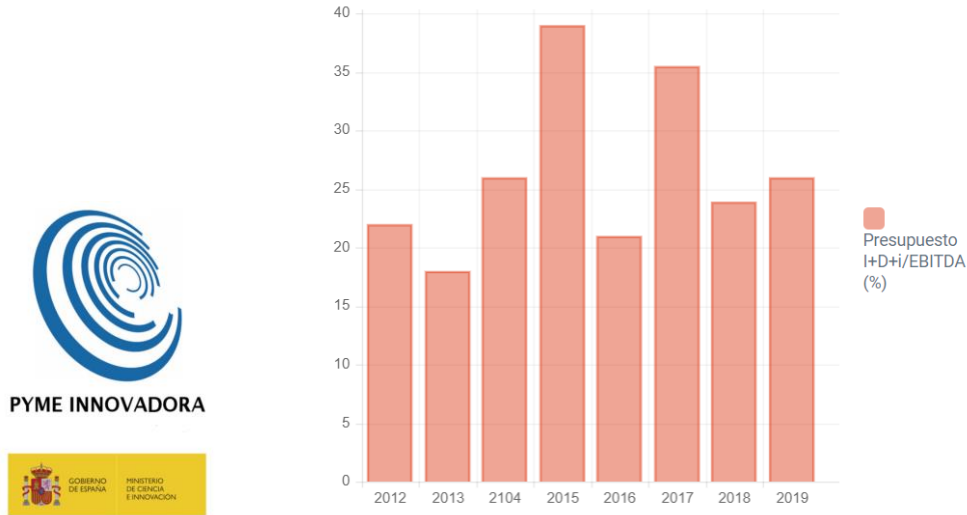


Figura 3. ALFRAN: Pyme Innovadora.

En el caso del presente proyecto, ALFRAN se centrará en una nueva línea de investigación, relacionada con el sistema de enlace de materiales refractarios no conformados que basan su composición en muy alta alúmina. Este sistema de enlace consiste en los agentes ligantes añadidos en forma líquida y sólida al material para que forme enlaces a baja temperatura, y que hagan al material instalable antes de que el aumento de temperatura en el equipo llegue a constituir el enlace cerámico deseado.

Los sistemas de enlace de productos refractarios no conformados más usados en la compañía son la sílice coloidal y los cementos aluminosos, aún así ALFRAN investigará mediante el presente proyecto el sistema de enlace fosfático en materiales basados en una misma materia prima, para evaluar sus propiedades y su posible aplicación a nivel industrial.

2 OBJETIVOS Y ALCANCE

Objetivos Generales

El presente proyecto tendrá como objetivo general evaluar la idoneidad de los distintos sistemas de enlace; sílice coloidal, cementos aluminosos y enlace fosfático en refractarios monolíticos que basan su composición en alúmina. En este contexto, ALFRAN es especialista en el diseño de materiales no conformados con sistemas de enlace de sílice coloidal y cementos aluminosos, por ello, con este proyecto, la compañía pretende ampliar su línea de negocio desarrollando nuevos materiales con sistema de enlace fosfático.

Para esta investigación, el presente proyecto evaluará las propiedades que presentan dos materiales comerciales de la empresa que serán denominados como; CAC (con sistema de enlace de cemento hidratable) y CS (con sistema de enlace de sílice coloidal), con materiales nunca antes desarrollados, que son FOSF1 y FOSF2 (con sistema de enlace fosfático).

Objetivos Específicos

Para hacer el estudio comparativo antes comentado, el presente proyecto marcará los objetivos mencionados a continuación:

1. Contextualizar teóricamente todos los conceptos relacionados con los materiales refractarios. Se abordará la definición de material refractario no conformado, sus propiedades físicas, químicas y térmicas, su clasificación en base a diferentes criterios, y se incidirá en mayor profundidad en las características de los materiales refractarios monolíticos que son los protagonistas de este proyecto. Aquí se expondrán y compararán los principales sistemas de enlace para este tipo de materiales, comparando desde un punto de vista teórico sus propiedades.
2. Se diseñará la composición granulométrica de los materiales optimizando el factor de empaquetamiento estudiando los distintos modelos teóricos analizados en el proyecto. Con herramientas de cálculo propias de la compañía, se diseñará una composición granulométrica para la materia prima del material, que servirá como base en la comparación de los sistemas de enlace.
3. Se expondrán todos los ensayos siguiendo las instrucciones técnicas actualizadas de la compañía, a los que serán sometidos cada uno de los materiales para evaluar sus propiedades físicas, químicas y térmicas. Estos ensayos son:
 - Determinación de la Densidad,
 - Determinación de la Variación Lineal Permanente,
 - Mesa de fluidez,
 - Ensayo no destructivo por ultrasonidos,
 - Termografía,
 - Determinación del módulo de resistencia a flexión,
 - Determinación del módulo de resistencia a compresión,
 - Dilatometría,
 - Termogravimetría,
 - Ataque químico con álcalis,
 - Determinación de la resistencia a abrasión a temperatura ambiente.
4. Evaluación y comparación de todos los resultados de los ensayos comentados para cada uno de los materiales mencionados, comprobando la idoneidad de los mismos según la aplicación a la que se les destine.

3 INTRODUCCIÓN

3.1 Definición de Materiales Refractarios

Los materiales refractarios, por definición, son materiales capaces de resistir altas temperaturas y que además, están expuestos a diferentes grados de tensión y deformación mecánicas, tensión y deformación térmica, corrosión/erosión por parte de materiales sólidos, líquidos y gases, difusión de gases y abrasión mecánica a diversas temperaturas. Por ello se diseñan y fabrican los diferentes materiales refractarios para que sus propiedades sean las adecuadas en sus correspondientes aplicaciones.

Existen otras definiciones de material refractario como la que proporciona la norma ASTM C-71 que define los refractarios como materiales no metálicos que tienen propiedades químicas y físicas que los hacen aplicables para estructuras, o como componentes de sistemas, que están expuestos a ambientes por encima de 1.000 °F (811 K; 538 °C). [4]

Por su parte, la Normativa UNE (150 R836-68) define los materiales refractarios como aquellos materiales naturales o artificiales cuya refractariedad (resistencia pirosópica²) es igual o superior a 1500 °C. Esto último solo hace referencia a las condiciones de temperatura mínima que debe llegar a soportar el material refractario, sin tener en cuenta otro tipo de solicitaciones o condiciones. En este contexto, es importante aclarar que la resistencia pirosópica es una condición necesaria, pero no única para considerar un material como refractario, ya que, además, debe conservar a dichas temperaturas elevadas la resistencia mecánica, y la resistencia a la corrosión suficientes para el empleo al que se le destine, como se ha apuntado anteriormente.

Estos materiales deben ser química y físicamente estables a altas temperaturas. Dependiendo del entorno operativo, deben ser resistentes al choque térmico, ser químicamente inertes y/o tener rangos específicos de conductividad térmica y de coeficiente de expansión térmica.

Teniendo todo esto en cuenta, se puede considerar como la definición más completa la aportada por el Profesor Salvador De Aza, que define los materiales refractarios como “todo aquel que es capaz de soportar, a temperaturas elevadas, las condiciones del medio en que está inmerso, durante un periodo de tiempo económicamente rentable, sin deterioro de sus propiedades fisico-químicas” [5]

Como se explicará en apartados posteriores, los óxidos de aluminio, silicio y magnesio suelen ser los materiales más habituales en la fabricación de refractarios debido su alta refractariedad. También, dependiendo de las aplicaciones, se pueden encontrar otros óxidos, como el óxido de calcio o zirconio, para aquellas aplicaciones en las que el material debe soportar condiciones especiales. Además, el carburo de silicio puede encontrarse como componente de algunos materiales refractarios de solicitaciones especialmente exigentes

² Resistencia pirosópica: Capacidad de los materiales a resistir determinadas temperaturas sin llegar a fundir o reblandecer.

3.2 Propiedades de los Materiales Refractarios

Las propiedades de este tipo de materiales se pueden clasificar atendiendo a tres criterios mostrados en la **Tabla 1**:

Tabla 1. *Propiedades de los materiales refractarios.*

alfran

Propiedades	Físicas	<ul style="list-style-type: none">• Densidad• Porosidad• Resistencia• Abrasión/Erosión
	Térmicas	<ul style="list-style-type: none">• Refractariedad• Choque térmico• Conductividad térmica• Difusividad térmica
	Químicas	<ul style="list-style-type: none">• Corrosión

3.2.1 Propiedades físicas

Como se verá a continuación, las propiedades físicas de este tipo de materiales variarán en gran medida dependiendo de las sollicitaciones que se quieran en su aplicación. Por ejemplo, un material aislante no presenta las mismas propiedades físicas que un material denso, ya que se destinarán a funciones completamente distintas [6].

Estas propiedades pueden ser determinadas acorde a normas internacionales (ASTM, UNE, ISO). Lo que permite clasificarlos y caracterizarlos de acuerdo con sus propiedades físicas.

Normalmente estas propiedades son:

- Densidad y porosidad (ASTM D-20). En general en el diseño de materiales refractarios (a excepción del material aislante) se obtienen, normalmente, porosidades pequeñas, que en materiales refractarios conformados suele estar en el rango de entre un 10-15%, y para materiales no conformados suele estar entre un 12-20%.

La porosidad total en un determinado volumen de material refractario se define como la relación entre el espacio total de los poros (ya sean poros abiertos o cerrados) y su volumen. Se determina indirectamente a través de la densidad. La densidad del material (ρ) se calcula como el cociente entre la masa y el volumen, excluyendo el espacio de los poros. La densidad aparente (ρ_A) es el cociente entre la masa y el volumen que aparenta la pieza (no excluye los poros).

- Resistencia. La resistencia física, en condiciones de alta temperatura o a temperatura ambiente suelen ser medidas para caracterizar a los refractarios en función de la labor que vayan a desempeñar. La resistencia a altas temperaturas indica cómo actuará el refractario cuando se encuentre en condiciones

reales de trabajo. En el caso de los refractarios conformados, la resistencia se desarrolla durante su fabricación. Para el caso de los refractarios monolíticos, las resistencias inicialmente se desarrollan durante la instalación, y las resistencias finales se obtienen durante su puesta en servicio a alta temperatura a escala industrial. La resistencia de los materiales refractarios son medidas como resistencia a la compresión en frío, módulo de ruptura en frío y módulo de ruptura en caliente. Esta última es una mejor herramienta para evaluar el comportamiento del material refractario en las condiciones de uso.

Resistencia a la compresión en frío (ASTM C-133). La resistencia a la compresión en frío de un material refractario es una indicación de su adecuabilidad para ser utilizado en construcción. Esta medida es usada para medir la resistencia tanto de los granos como del sistema de enlace.

Módulo de ruptura en frío (ASTM C-133). El módulo de ruptura en frío de un material refractario indica la resistencia a la flexión y su adecuabilidad para uso en construcción. Esto es indicativo de la resistencia del sistema de enlace del producto refractario. Esto no proporciona información del comportamiento del refractario a elevadas temperaturas.

Módulo de ruptura en caliente (ASTM C-583). El módulo de ruptura en caliente proporciona información sobre la resistencia a la flexión del material refractario a altas temperaturas. Esto es usado como indicador de la adecuabilidad y actuación de los materiales refractarios en condiciones severas de temperatura. En los últimos años, este indicador ha sido el criterio más importante para la selección de un material refractario en las condiciones industriales.

- Resistencia a la abrasión (ASTM C-704). Esta es una medida de la resistencia de un material refractario cuando las partículas a alta velocidad desgastan la superficie del material. La necesidad de una buena resistencia a la abrasión de los materiales refractarios es más evidente en la industria petroquímica donde las partículas finas afectan a la superficie del refractario a unas condiciones moderadas de temperatura.

3.2.2 Propiedades térmicas

- Refractoriedad. Como se apuntó anteriormente, la refractoriedad es la propiedad de algunos materiales que hacen posible la resistencia de estos a condiciones severas de temperatura, o ambientes químicos y físicos muy agresivos sin sufrir una afección significativa durante un periodo de tiempo económicamente viable. Algunas de las normas donde se puede encontrar la definición aportada son la ASTM C-71 o la UNE (150 R836-68).
- Expansión térmica. Esta es una medida de la estabilidad dimensional de los materiales refractarios cuando estos son expuestos a diferentes rangos de temperatura, normalmente altas. Esto es definido como un cambio lineal permanente (ASTM C-133). La mayoría de los materiales refractarios sufren un proceso de expansión debido al incremento energético de la materia que los compone. Por tanto, al existir diferencias notables entre la temperatura de instalación y la de uso, se debe prever este fenómeno para diseñar juntas de dilatación adecuadas. Al tratarse de materiales con diferentes fases y con posibles transformaciones, el comportamiento no suele ser lineal. Por tanto, cuando los refractarios son instalados a temperatura ambiente, las estructuras suelen compactarse cuando son calentadas. Pero si las temperaturas alcanzadas son más altas que las temperaturas de reblandecimiento del material, la estructura podría alterarse o colapsar. Por tanto, los sistemas refractarios deberían ser diseñados de forma que la temperatura máxima alcanzable en el sistema sea menor que la refractoriedad del mismo. A veces se pueden observar grietas o roturas en los refractarios monolíticos en el proceso de enfriamiento, pero en la mayoría de los casos estas roturas aparecen al terminar el proceso de enfriamiento cuando el material ha sido calentado previamente.
- Choque térmico. Cuando un material es sometido a ciclos rápidos de calentamiento y enfriamiento, sin tiempo para acomodar las tensiones que se generan por cambios estructurales, se dice que está sometido a choques térmicos. Su comportamiento dependerá de su estabilidad de fases, su coeficiente de dilatación y el módulo de elasticidad, fundamentalmente. Teniendo granos similares en la estructura, la resistencia al choque térmico depende del sistema de enlace en los granos de la matriz. Además, se comprueba que aquellos refractarios que incorporan en su estructura microrroturas muestran mejores resistencias al choque térmico que los sistemas más rígidos. Hay dos métodos estandarizados para

determinar la resistencia al choque térmico de los materiales refractarios.

ASTM C-1100. “*Ribbon Thermal Shock Testing*”. Es usado para los materiales refractarios conformados, que adquieren formas específicas como ladrillos.

ASTM C-1171. Es usado para los refractarios monolíticos (no conformados).

Un ejemplo de este último es ilustrado en la **Figura 4**, donde se muestra la resistencia al choque térmico de hormigones refractarios (no conformados), en el que puede observarse la comparación de materiales del mismo porcentaje de alúmina en el que varía el sistema de enlace escogido (bajo contenido en cemento o vía sol-gel de sílice).

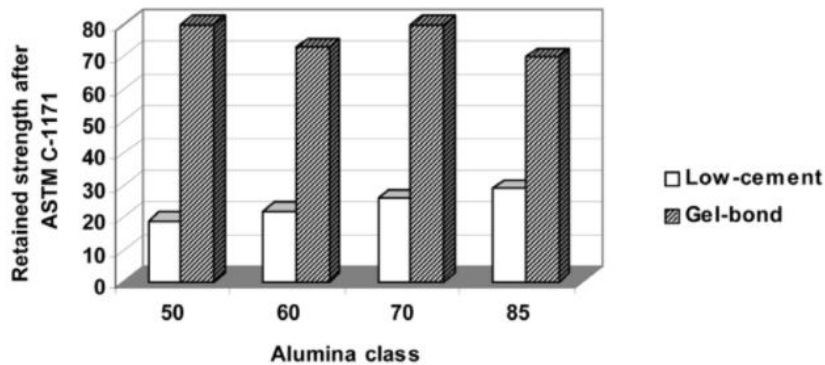


Figura 4. Prueba de la resistencia al choque térmico de un hormigón refractario con sistema de enlace de bajo cemento y con gel, con la misma proporción de alúmina en su composición según la norma ASTM C-1171. [6]

- Conductividad térmica. Es una medida de la capacidad del material refractario para conducir calor desde la cara caliente a la cara fría cuando el material es expuesto a altas temperaturas. Hay tres métodos de determinación de la conductividad térmica de materiales refractarios.

ASTM C-210. Es el método general estandarizado para determinar la conductividad térmica en materiales refractarios.

ASTM C-202. Es el método estandarizado para determinar la conductividad térmica en ladrillos refractarios.

ASTM C-1113. Es el método estandarizado para determinar la conductividad térmica de refractarios por hilos calientes.

Las pruebas realizadas para determinar la conductividad térmica son particularmente importantes para los refractarios aislantes donde los gradientes térmicos desde la cara caliente a la cara fría dictan el uso específico del material refractario.

- Difusividad térmica. Se calcula como el cociente entre la conductividad térmica y el producto del valor de su densidad y la capacidad calorífica. La propiedad de difusividad térmica es particularmente útil para materiales con contenido en carbono. La norma ASTM C-714 indica el método estandarizado para determinar la difusividad térmica del carbón o el grafito por el método de pulso térmico.

3.2.3 Propiedades químicas

Las propiedades químicas de un refractario están definidas por la composición química de los granos que componen el material, por la naturaleza del sistema de enlace, y también por la capacidad del material a resistir la acción de sustancias presentes en el ambiente cuando son expuestos a altas temperaturas. De hecho, cuando los refractarios están expuestos a líquidos corrosivos a altas temperaturas, la medida de la corrosión depende de la composición de granos en el material y del sistema de enlace del refractario, así como de la mojabilidad del mismo.

La corrosión en materiales refractarios se genera por falta de compatibilidad química a la temperatura de trabajo entre el refractario y las sustancias presentes en el medio. Es tanto más acusada cuanto mayor sea el contacto entre ambos sistemas, por lo que cobra especial relevancia cuando existen vapores o líquidos en contacto con el refractario sólido. Por varios mecanismos como el contacto con un líquido, un vapor o por las fases de una reacción sólido-líquido. Esto puede ocurrir debido a la penetración del vapor o del líquido en los poros del material. En la mayoría de los casos, la corrosión es el resultado de una combinación de todos estos factores. Por su parte, la disolución de un material refractario en un líquido puede ser calculada por su diagrama de fases en equilibrio. [6]

3.3 Clasificación de materiales refractarios

En este apartado se clasificarán los refractarios en base a diferentes criterios que se expondrán a continuación. Se citan tres criterios para poder clasificar los materiales refractarios:

1. Clasificación de materiales refractarios en base a sus propiedades ácido-base.
2. Clasificación de materiales refractarios en base a su composición química.
3. Clasificación de materiales refractarios en base a su formato.

3.3.1 Clasificación en base a sus propiedades ácido-base

Según este criterio de clasificación, que hace referencia a su comportamiento frente a escorias en, por ejemplo, el proceso siderúrgico, se pueden encontrar [7]:

- Refractarios ácidos. Los refractarios ácidos contienen cantidades substanciales de sílice (SiO_2) sin combinar, la cual puede reaccionar químicamente en presencia de temperatura, con escorias, humos, gases u otros compuestos de naturaleza básica. Los refractarios ácidos más comunes son obviamente los de sílice y los llamados silico-aluminosos. Otros componentes característicos de este tipo de refractarios son; el carburo de silicio, óxidos de circonio y silicato de circonio.
- Refractarios básicos. Los refractarios básicos tienen como sus principales componentes la cal (CaO) y la magnesita (MgO), y pueden reaccionar químicamente en presencia de temperatura con escorias, fundentes u otros componentes de naturaleza ácida. Los refractarios básicos más comunes son los de magnesita, dolomía, magnesita-cromo, cromo-magnesita y forsterita.
- Refractarios neutros. Los refractarios neutros tienen como característica no ser ni muy básicos ni muy ácidos, y que, además, dependiendo de las condiciones, pueden llegar a presentar comportamientos ácidos o básicos. Los refractarios neutros más comunes son los de alta alúmina, carburo de silicio, grafito y óxido de cromo, aunque este último, en presencia de escorias ácidas tienen un comportamiento básico.

3.3.2 Clasificación en base a su composición química

A menudo se pueden clasificar los refractarios según su composición química, ya que su capacidad para resistir a los ambientes a los que van a estar expuestos depende en gran medida de esta característica. Esta clasificación no siempre es altamente precisa, pero es muy útil. Está basada en el contenido del compuesto principal que puede ser sílice, alúmina, magnesia, etcétera. Los componentes principales de los refractarios suelen ser SiO_2 y Al_2O_3 , que según en la proporción en que estos se encuentren en el material, se pueden clasificar según lo citado en las Normas EN ISO 1081-4:2014, EN ISO 1094-1:2008 y EN ISO 1927-1:2012. [8] [9] [10]

- Refractarios de sílice. Con proporciones de entre el 93% p/p y el 97% p/p de SiO_2 . Una composición típica de un ladrillo cocido de sílice puede ser: 42% p/p de tridimita, 45% p/p de cristobalita y 0-1% p/p de cuarzo residual.
- Refractarios de semisílice. Con proporciones de Al_2O_3 menores al 15% p/p y el resto de SiO_2 hasta un máximo del 93% p/p.
- Refractarios sílico-aluminosos. Con proporciones de Al_2O_3 comprendidas entre el 15% p/p y el 32% p/p, siendo el resto fundamentalmente SiO_2 .
- Refractarios aluminosos. Con proporciones de Al_2O_3 comprendidas entre el 32% p/p y el 46% p/p, siendo el resto fundamentalmente SiO_2 .
- Refractarios de alto contenido en alúmina. Con proporciones de Al_2O_3 comprendidas entre el 46% p/p y el 58% p/p.
- Refractarios de muy alto contenido en alúmina. Con proporciones de Al_2O_3 mayores al 58% p/p. Dentro de esta división se pueden encontrar:
 - Refractarios de alúmina pura.
 - Refractarios de mullita sintética ($2 \text{SiO}_2 \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3$).
 - Refractarios del grupo de la sillimanita ($\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$).
 - Refractarios basados en el $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Trihidróxido de aluminio) y en la bauxita.
 - Refractarios de corindón.

A modo de resumen, se exponen en la **Tabla 2** los anteriores refractarios basados en SiO_2 y Al_2O_3 , con sus correspondientes puntos de fusión:

Tabla 2. Clasificación de los refractarios basados en SiO_2 y Al_2O_3 según las Normas EN ISO 1081-4:2014, EN ISO 1094-1:2008 y EN ISO 1927-1:2012.

alfran

Refractarios basados en SiO_2 y Al_2O_3	Componentes	Composición (% p/p)	T. fusión (°C)
	De Sílice	SiO_2 93% - 97% $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 1\%$	1.720
	De Semi-sílice	$(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2) < 15\%$ $\text{SiO}_2 < 93\%$	1.600-1.660
	Silico-aluminosos	$(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2)$ 15%-32%	1.550-1.630
	Aluminosos	$(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2)$ 32%-46%	1.650-1.700
	De alto contenido en alúmina	$(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2)$ 46%-58%	1.700
	De muy alto contenido en alúmina	$(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2) > 58\%$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 1\%$	1.885

Además de los refractarios basados en SiO_2 y Al_2O_3 , también existen otros componentes que pueden formar parte de los refractarios como los expuestos a continuación:

- Refractarios de magnesia. Los refractarios de magnesia presentan contenidos de MgO comprendidos entre el 90% p/p y el 97% p/p. El punto de fusión del óxido puro es de 2800°C, y su expansión térmica es considerable, lo que limita su resistencia al choque térmico. Poseen una elevada conductividad térmica (4,5 W/m·K a 1000°C).
- Refractarios de fosferita. Los refractarios de fosferita presentan contenidos de MgO próximos al 40% p/p, siendo el resto SiO_2 .
- Refractarios de dolomía. Los refractarios de dolomía tienen proporciones de $\text{CaO} + \text{MgO}$ mayores al 80% p/p.
- Refractarios de magnesia-cromo. Los refractarios de magnesia-cromo contienen proporciones de Cr_2O_3 comprendidas entre el 5% p/p y el 18% p/p.
- Refractarios de cromo-magnesia. Los refractarios de cromo-magnesia contiene proporciones de Cr_2O_3 comprendidas entre el 18% p/p y el 32% p/p.
- Refractarios de cromita. Los refractarios de cromita contiene proporciones de Cr_2O_3 superiores al 32% p/p.
- Refractarios especiales. En este grupo se pueden distinguir:
 - Refractarios de carbono base coque o antracita.
 - Refractarios de carbono base grafito. Con proporciones mayores al 30% p/p de grafito + arcilla.

- Refractarios de carburo de silicio. Con proporciones de SiC mayores al 50% p/p.
- Refractarios de circonia (ZrO_2).
- Refractarios de circón ($ZrSiO_4$).
- Refractarios base carburos (ZrC , TaC , BC , TiC , etc.).
- Refractarios base nitruros (ZrN , BN , Si_3N_4 , etc.).
- Refractarios base boruros (CrB etc.).
- Refractarios base siliciuros ($MoSi_2$, WSi_2 , etc.).
- Cermets (compuestos metalocerámicos).

A modo de resumen se muestra en la **Figura 5** una representación piramidal, en la que pueden verse los principales materiales refractarios, atendiendo a sus fases cristalinas.

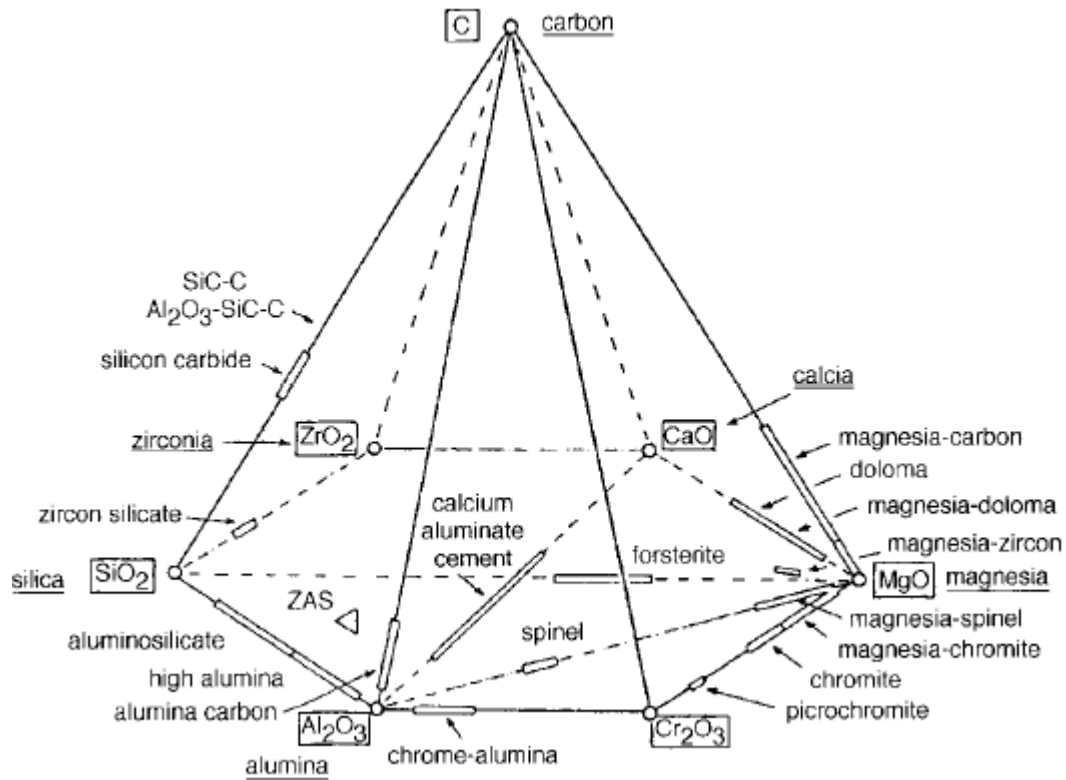


Figura 5. Esquema piramidal de los componentes prioritarios de los materiales refractarios. [11]

3.3.3 Clasificación en base a su formato

En base a este criterio de clasificación se pueden distinguir dos tipos fundamentales de materiales refractarios:

1. Refractarios conformados. Son los que tienen una forma geométrica definida, por ejemplo: ladrillos normales y en cuña, bloques o formas especiales como el mostrado en la **Figura 6**. Estos están listos para ser instalados. Suelen ser piezas refractarias obtenidas por cualquiera de los métodos de conformado, principalmente por prensado, y luego sometidas a un proceso de cocción a alta temperatura, generalmente en un horno túnel, para lograr su aglomeración cerámica. También puede llegarse a la fusión total de las materias primas en horno eléctrico, y obtener piezas refractarias electrofundidas por colado y posterior solidificación, de forma análoga a los materiales metálicos. Una forma de clasificación de estos puede ser por la liga usada en su fabricación. Se pueden tener:
 - Refractarios liga química. La unión entre los granos se logra mediante una reacción química con los reactivos específicos y se usan en hornos donde se requieren altas resistencias al choque térmico y buena estabilidad en su volumen.
 - Refractarios liga cerámica. La unión entre los granos se da por medio de los silicatos presentes en las materias primas que componen el ladrillo y se efectúa durante la sinterización. Estos ladrillos tienen una excelente resistencia a la abrasión y al ataque químico.
 - Refractarios liga directa. Este tipo de ladrillos se fabrican controlando cuidadosamente la composición de las materias primas y las condiciones de manufactura, para desarrollar un alto grado de unión (directa) entre los granos de material, siendo el contenido de impurezas bajo. Además, estos son usados mayoritariamente en la industria del cobre o del aluminio.
 - Refractarios impregnados. Se fabrican con magnesita de alta pureza y son calcinados a alta temperatura, se someten a un proceso de impregnación en autoclave con alto vacío, antes de inyectar breca a presión, estos ladrillos muestran alta resistencia al ataque químico disminuyendo la penetración de escoria, así como la alta resistencia en caliente en la industria siderúrgica.



Figura 6. Ejemplo de refractario conformado (ladrillo refractario). Refractarios alfran. Producto: Ladrillos Alfran 25/30 220x110x40.

2. Refractarios no conformados o monolíticos. Son masas plásticas, masas para apisonar, hormigones refractarios, morteros refractarios, masas proyectables neumáticamente, etcétera. Obtienen su forma final en el lugar de construcción por colado, vibración, proyección, etcétera. Estas son mezclas refractarias que pueden ser usadas directamente en el estado que son suministradas, como es el caso de las masas plásticas o bien después de la adición de un líquido apropiado, como es el caso de los hormigones refractarios. Se forman así revestimientos, sin juntas y con un espesor no discreto. Son precisamente estos en los que se incidirá en mayor profundidad en el presente proyecto.

3.4 Refractarios monolíticos.

3.4.1 Clasificación de refractarios monolíticos

La clasificación más típica de los materiales refractarios monolíticos diferencia estos materiales según su forma física y modo de instalación, tal y como puede observarse en la **Tabla 3**. [12]

Tabla 3. Clasificación de los materiales refractarios monolíticos.

Refractarios Monolíticos	1. Refractarios vibrocolados
	2. Refractarios bombeables
	3. Refractarios inyectables
	4. Refractarios plásticos
	5. Refractarios apisonables
	6. Refractarios gunitados
	7. Refractarios vibrables en seco
	8. Morteros refractarios
	9. Recubrimientos refractarios

alfran

A continuación, se explicarán los tipos de refractarios monolíticos mostrados en la **Tabla 3**:

1. **Hormigones vibrocolados.** Estos refractarios son comercializados como mezclas de materiales secos que necesitan ser combinados con agua u otro líquido, cuya mezcla es necesaria para su aplicación en el lugar de instalación. El material es aplicado por vertido en la superficie de interés, o bien por vertido seguido de vibración para hacer que el material fluya y encuentre su forma adecuada. Los hormigones defloculados, como los de bajo y ultrabajo cemento requieren por lo general vibración mientras que los tradicionales pueden ser vertidos con mayor cantidad de agua para su compactación.



Figura 7. Ejemplo de hormigón refractario. Refractarios Alfran. Producto: Alfran Cast 60.

- 2. Refractarios bombeables.** Este tipo de refractarios consiste en un material seco que es mezclado con agua o con otro líquido e instalado por bombeo. La aplicación es más rápida desde que el material mezclado es transportado directamente al lugar de instalación por una bomba, en lugar de ser transportado a través de un silo o una tolva. Los refractarios bombeables necesitan menor tiempo y mano de obra para su instalación.



Figura 8. *Ejemplo de instalación de refractario bombeable.*

- 3. Refractarios inyectables.** Son un tipo de refractario bombeable, pero inyectado directamente en grietas. Normalmente se inyecta en el interior de hornos para reparar roturas en las paredes, o en chimeneas.
- 4. Refractarios plásticos.** Están diseñados con una forma flexible para que puedan adoptar la forma deseada en el lugar de instalación. Se tratan de masas que suelen ser suministradas en forma de pastillas. Dependiendo del uso, estos pueden ser instalados por golpeo con martillos o con pistones neumáticos para conformarlos y conseguir la forma en el momento de su instalación. Dependiendo de la naturaleza del sistema de enlace, los métodos requeridos para su secado son importantes debido a que pueden aparecer deformidades debido al calentamiento rápido del material.
- 5. Refractarios apisonables.** Estos se mezclan con cantidades muy pequeñas de agua para activar los elementos ligantes que proveen el fraguado hidráulico y lograr una buena compactación, su aplicación se efectúa por medio de pistones neumáticas o manuales; antes de ponerlos en servicio deben someterse a secado y quemado lento para lograr inicialmente la eliminación de humedad y posteriormente su sinterizado.
- 6. Refractarios gunitados.** Se aplican por medio de una máquina de proyección, requiriéndose una cantidad específica de agua que se combine con el material en la punta de la lanza de proyección. Para poder obtener una proyección eficiente es necesario que el material tenga una granulometría adecuada, buena adherencia y un contenido óptimo de agua, características que permitirán obtener una superficie uniforme libre de laminaciones. Su instalación se muestra en la **Figura 9**.



Figura 9. Ejemplo de instalación de refractarios gunitados. Refractarios ALFRAN.

7. **Refractarios vibrables en seco.** Este tipo de refractarios son proporcionados como un premix seco y son instalados en seco por vibración un plato plano que está sometido a vibración. El material endurece por calentamiento a bajas temperaturas cerca de la superficie de calentamiento, mientras que la parte interior permanece sin adherencia, proporcionando al cuerpo del refractario, efectos aislantes.
8. **Morteros refractarios.** Los morteros refractarios pueden proporcionarse en forma seca y son mezclados con agua en el lugar de aplicación con un alisamiento apropiado. También pueden ser proporcionados en forma de premix con la consistencia adecuada como para permitir un alisado adecuado. Normalmente son usados como unión de ladrillos u otras formas del material refractario.
9. **Recubrimientos refractarios (coatings).** Los recubrimientos refractarios son proporcionados como lechadas que son aplicados como una fina capa por una “pistola spray”, y son calentados para formar un recubrimiento sólido.

3.4.2 Materias primas de los refractarios monolíticos

Como se comentó anteriormente, el contexto del presente proyecto se encuadra en los materiales refractarios monolíticos, es decir, aquellos que se diferencian de los refractarios conformados en que no tienen forma predeterminada. Estos, además, suelen presentar otras ventajas frente a los refractarios conformados como el ahorro energético y en mano de obra en sus procesos de fabricación, dado que no son necesarios los procesos que dan forma característica a estos materiales, ni la cocción de los mismos. [13]

Los materiales refractarios monolíticos son mezclas de materias primas con elevado punto de fusión que sirven como agregados, aglutinantes, mineralizadores, u otras propiedades deseadas en los productos finales. La combinación de estos ingredientes produce reacciones físicas y químicas, ambas cuando son instaladas. El comportamiento de cada refractario monolítico depende de las materias primas que son usadas en la formulación de los mismos. Las materias primas más usuales en los refractarios no conformados se exponen a continuación:

1. **Oxido de aluminio o Alúmina.** La mayoría de los hormigones refractarios monolíticos están compuestos por alta alúmina o materiales alumino-silícicos. Los agregados de alta alúmina usados en la formulación de refractarios monolíticos están constituidos por alúmina tabular, alúmina electrofundida, bauxita calcinada, mullita calcinada o sinterizada o alumino-silicatos que contienen más de un 50% p/p en alúmina en su composición.

- 1.1. *Alúmina tabular*. Es sintetizada del hidróxido de aluminio derivado de la bauxita tras el proceso Bayer. El hidróxido de aluminio del proceso Bayer es peletizado en esferas de 2,5 cm de diámetro. Después de pasar por un proceso de secado, las esferas son introducidas en un horno vertical y son gradualmente calentadas mientras avanzan hacia la parte baja del horno. El hidróxido de aluminio es calentado y sinterizado a alta temperatura (2035°C, un poco por debajo del punto de fusión de la alúmina). Las altas temperaturas ayudan a que los cristales grandes tapen los poros y densifique cerca de la densidad teórica.
- 1.2. *Alúmina reactiva y calcinada*. Ambas, la alúmina reactiva y la calcinada juegan un papel muy importante en la fabricación de refractarios monolíticos. Muchas variedades de alúmina calcinada están disponibles en un gran rango de tamaño de partícula. La selección de una alúmina calcinada depende de los efectos reológicos deseados. El tamaño de partícula juega un papel importante además de en la fluidez, en el enlace y la reacción química posterior en un material refractario.

La alúmina calcinada cumple múltiples propósitos en diferentes tipos de refractarios monolíticos. Por ejemplo, esta reacciona con la sílice incorporada como microsilice debido a su pequeño tamaño de partícula. Juntos forman fases mullíticas, que ofrecen alta refractariedad como enlaces fuertes. Dependiendo de lo pequeño que sea el tamaño de las partículas de alúmina y de sílice, la reacción de la mullita puede darse por debajo de la temperatura teórica de la formación de la mullita como indica su diagrama de fases. La formación de la mullita puede empezar por debajo de los 1200°C como evidencia la difracción por rayos X.

Con respecto a las propiedades mecánicas proporcionadas por la alúmina calcinada, se puede apuntar a que ofrece plasticidad en plásticos, mejores propiedades reológicas en morteros, y juega un papel esencial en la fluidez del material cuando este es sometido a vibración, o cuando lo hace por sí mismo.

- 1.3. *Corindón blanco*. Este es producido mediante fusión de la alúmina calcinada a unos 2040°C en un horno de arco eléctrico. Aunque esta es la forma más pura del corindón o alúmina electrofundida, los productos disponibles en el mercado son menos puros. Este tipo de alúmina tiene una alta refractariedad, alta resistencia a la abrasión y es químicamente inerte, aunque el precio suele ser su principal inconveniente.
- 1.4. *Corindón marrón*. Es producido a partir de la bauxita calcinada fundida en presencia de carbón para reducir el contenido en sílice y hierro. El corindón marrón está disponible en un amplio rango de pureza, los cuales dependen del contenido en silicio, titanio o hierro. Suele ser usada para trabajar con temperaturas mayores a 1650°C. Además, es un material muy denso con densidades que oscilan entre los 3,94 y 3,97 g/cm³.
2. **Bauxita calcinada**. Es un componente muy usado en los materiales refractarios ya que proporciona un gran contenido en alúmina a un precio razonable. La bauxita puede ser encontrada en dos tipos de minerales de alúmina hidratada. Gibbsita (Al₂O₃·3H₂O), y bohemita (Al₂O₃·H₂O). La bauxita puede contener diferentes proporciones de gibbsita y bohemita. Sin embargo, la bauxita usada para aplicaciones refractarias tiene un alto contenido en alúmina y bajo contenido en impurezas. Hay diferencias significativas entre los dos tipos de bauxitas disponibles en el mercado, que son la sudamericana y la china. La sudamericana está principalmente compuesta de gibbsita y tienen densidades que oscilan entre los 3,15-3,28 g/cm³.
3. **Andalucita**. Es un material alumino-silicato que aparece en la naturaleza como grandes cristales ortorrombóticos de diferentes colores. La principal fuente de andalucita es Sudáfrica, Rusia, Francia y España. Este se disocia en mullita y sílice a 1400°C. Además, la andalucita tiene una fuerte presencia en refractarios alumino-silicatos debido a su bajo coste y por su alta refractariedad particularmente después de su conversión a mullita.
4. **Cinaita**. Tiene la misma composición química que la andalucita y la sillimanita, pero difiere en la estructura de sus cristales y sus propiedades físicas. Es típica de India, África y EEUU El uso de la cinaita está muy extendido tanto en los refractarios conformados como los no conformados debido a su alta expansión térmica (22%-23%) durante la conversión a mullita.
5. **Sillimanita**. Tiene una composición química similar, pero distinta densidad a la andalucita y la cinaita. Esta es convertida a mullita y sílice a unos 1.535°C-1.545°C, con una expansión asociada de 12-13%. Su uso es más limitado en los refractarios monolíticos que la andalucita o la cinaita.

A modo de resumen se muestran en la **Tabla 4** los rangos de composiciones típicas de la andalucita, cinaita y sillimanita.

Tabla 4. Composiciones típicas de la andalucita, cinaita y sillimanita.

alfran

Composición (% p/p)	Andalucita	Cinaita	Sillimanita
Al_2O_3	54,00 – 61,30	56,10 – 31,30	61,10 – 71,10
SiO_2	37,40 – 43,80	37,40 – 41,00	22,50 – 31,50
Fe_2O_3	0,48 – 1,70	0,52 – 0,60	0,50 – 1,62
TiO_2	0,25 – 0,30	0,10 – 1,30	0,90 – 3,00
CaO	0,10 – 0,20	0,10 – 0,20	0,06 – 0,10
MgO	0,11 – 0,20	0,20 – 0,25	0,05 – 0,08
K_2O	0,10 – 0,20	0,02 – 0,08	0,05 – 0,08
Na_2O	0,08 – 0,10	0,02 – 0,05	0,06 – 0,08

6. Arcillas. Entre las arcillas más destacadas se encuentran:

6.1. *Arcillas caoliníticas.* Incluyen minerales como la caolinita, hallosita, nacrita y dickita. Estos materiales tienen la misma fórmula química $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, excepto la hallosita que tiene más agua en sus moléculas. Cuando es calentado el caolín cambia a meta-caolín y finalmente se convierte en mullita a unos 1200°C. Su proceso de deshidratación es endotérmico.

6.2. *Bentonita.* La montmorillonita es el principal componente de la bentonita. Su fórmula es $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Las arcillas bentoníticas son usadas en función del uso de los correspondientes refractarios monolíticos. Por ejemplo, para composiciones plásticas son adecuadas aquellas arcillas que contienen mayor cantidad de montmorillonita debido a sus propiedades plásticas, mientras que en las mezclas proyectables contienen menos cantidades de montmorillonita.

7. Arcillas calcinadas. Las arcillas caoliníticas en forma calcinada proporcionan una mayor fuente de baja-alúmina en refractarios monolíticos. Las arcillas caoliníticas son a veces mezcladas con bauxita de bajo grado y después calcinadas en granos densos de alto grado. Estos granos poseen una gran densidad y baja porosidad con alta refractariedad. El contenido en alúmina de estos granos varía en un rango de 47-70% p/p con porosidades en el rango de 3-6%.

8. Mullita. Su fórmula química es $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Tiene una temperatura de ablandamiento de 1650°C y se disocia en corindón y sílice en 1810°C. Esta no se suele encontrar de forma natural habitualmente, excepto en la Isla de Mull en la costa este de Escocia. Sin embargo, la mullita sintética es obtenida a partir de cianita, coalín bauxítico y bauxita.

9. Sílice. Es el material mayoritario en la corteza terrestre (supone un 60% del total). La sílice más usada en

materiales refractarios monolíticos incluye el cuarzo, arena silícica, tierra de diatomeas y cristales de sílice fundidos. Hoy en día este material es ampliamente usado para la fabricación de muchos tipos de refractarios, tanto en morteros, inyectables, hormigones, etcétera.

- 10. Vermiculita.** Es un grupo de micas como los minerales aluminio-silicatos-ferro-magnésicos. La mayoría de la vermiculita comercial ha sido formada geológicamente por la alteración de la mica biotita o la phlogopita. La vermiculita tiene la capacidad de expandirse desde 16 a 20 veces cuando es calentada rápidamente a altas temperaturas. Esto es llevado a cabo en hornos verticales con cortos tiempos de residencia a una temperatura de unos 900°C.
- 11. Perlita.** Es un silicato aluminoso metaestable amorfo que expande cuando es sometido a un calentamiento rápido, expulsando el agua de sus estructuras, incrementando su volumen consiguiendo valores bajos de densidad. La perlita es muy usada en materiales refractarios aislantes, los cuales pueden soportar temperaturas que exceden los 1400°C.
- 12. Carburo de silicio.** Los carburos de silicios comerciales son producidos en hornos eléctricos a partir de una mezcla de coque y arena de sílice (>99,4 % p/p SiO₂) a unos 2.200-2.400°C. Tras el proceso de horneado que puede tardar desde 2 a 20 días, se obtendrán diferentes purezas del producto. En refractarios monolíticos se suele usar SiC de baja pureza (90% p/p). Aunque para refractarios proyectables y plásticos se suele usar purezas del SiC por encima del 97-98% p/p.
- 13. Humo de sílice.** Es un subproducto obtenido del proceso de producción del silicio y ferrosilicio. El silicio y el ferrosilicio son producidos en un gran horno eléctrico por reducción de sílice a 2000°C. Las materias primas consisten en cuarzo y carbón. Las partículas de humo de sílice son esféricas y tienen un diámetro de partícula que oscila entre unos 0,02-0,45 µm y tiene un área superficial de unos 15-25 m²/g.
- 14. Magnesita.** Aunque la magnesita es un mineral (MgCO₃), en la industria de los refractarios, el término magnesita es identificado como MgO (magnesia). La magnesia es producida bien por calcinación del mineral magnesita, o bien por extracción del agua de mar. En la naturaleza se suele encontrar la magnesia asociada a la dolomita, talco, clorita, etcétera. El proceso de producción de magnesia a partir del agua de mares por precipitación de hidróxido de magnesio por adición de una base fuerte. Para aplicaciones refractarias, es usada la magnesia calcinada (>1400°C). En la naturaleza la magnesia calcinada suele estar asociada a grandes cantidades de silicio y hierro, mientras que las naturalezas sintéticas son obtenidas controlando sus cantidades en silicio y calcio para conseguir altas densidades.
- 15. Olivino.** Este es un término general usado para indicar un grupo de minerales ortosilicatos con forsterita (2MgO·SiO₂) y fayalita (2FeO·SiO₂). Algunas de sus propiedades son; su punto de fusión de 1800°C, baja conductividad térmica, altos niveles de refractariedad (1760°C), naturaleza inerte, densidad aparente entre 1,5-2,0 g/cm³.
- 16. Grafito.** Es una forma de carbón que puede ser encontrada en la naturaleza. Ese cristaliza en un sistema hexagonal con una simetría romboidal. El grafito natural es usualmente descrito en tres términos: cristalino, en escamas y altamente cristalino. Por su parte el grafito amorfo, se suele encontrar en áreas similares a los depósitos de carbón, de hecho, su contenido en carbón puede variar entre los 75-90% p/p. Por su parte los grafitos comerciales son producidos por calcinación de coque de petróleo calentado a temperaturas mayores a 2800°C. Los más usados en refractarios monolíticos es el grafito amorfo, ya que el grafito cristalino y en escamas tiene a impedir que el material fluya.
- 17. Brea.** Puede ser proveniente del alquitrán del petróleo o del carbón, y ambos son usados como componentes de refractarios monolíticos, con el objetivo de proporcionar un contenido adecuado de carbón al material refractario. Se encuentra en forma amorfa en la naturaleza, y es usado de forma pulverizada o pelletizada. La ventaja de usar brea sobre otras formas de carbón como el grafito es que la brea funde a menores temperaturas y tiende a cubrir los granos del material proporcionando una capa protectora la cual resiste a la corrosión por escorias.

3.4.3 Agentes ligantes en los refractarios monolíticos

Los agentes ligantes en los refractarios monolíticos están formado por materiales artificiales pulverulentos de naturaleza inorgánica que reaccionan con agua normalmente, dando lugar a un producto sólido, resistente y estable, tanto en el aire como en el agua.

Existen diferentes tipos de agentes ligantes: cementos aluminosos, alúminas hidratables, silicato sódico o potásico, ácido fosfórico y, recientemente, sílice coloidal.

Otro ejemplo es el lignosulfonato sódico, que es un líquido denso que suele ser usado como aglomerante de masas prensadas.

Por su parte el silicato sódico se fabrica por vía seca fundiendo sílice y carbonato sódico a unos 1.200°C. La relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ determina las propiedades que tendrá el silicato sódico. Cuando se usan como agentes ligantes de refractarios se usan los que tienen una relación entre 2 y 3,3 y su viscosidad dependerá de esa relación y de la temperatura. Es un material que cristaliza entre 500 y 800°C y vitrifica cerca se los 1000°C, también se usa como acelerante de fraguado de hormigones.

El ácido ortofosfórico tiene como reacción más habitual:



Pero varios óxidos pueden llegar a reaccionar con el ácido ortofosfórico a baja temperatura, da lugar a la denominada aglomeración química, y es un material que con MgO reacciona de manera exotérmica.

El fosfato de aluminio se comercializa como líquido (disolución al 50% p/p en agua), no endurece a temperatura ambiente, se deshidrata a partir de 100°C y se estabiliza (deja de ser higroscópico) por encima de 350°C. Cuando se usa como agente ligante junto con el MgO da lugar a una reacción muy exotérmica. El tiempo de fraguado depende de la temperatura ambiente, de la cristalinidad y del tamaño de partícula de MgO.

El fosfato sódico, por su parte, presenta muchos tipos de condensación, se suministra habitualmente como un polvo blanco higroscópico, también se utiliza como ligante y como agente dispersante en los productos no conformados.

Los cementos aluminosos fueron desarrollados a finales del siglo XIX para hormigones resistentes a los sulfatos, encontraron aplicación para fines militares durante la primera guerra mundial debido a sus bajos tiempos de fraguado.

Las alúminas hidratables endurecen por coagulación de partículas en contacto con el agua de amasado.

La sílice coloidal es una dispersión coloidal acuosa de nanopartículas de sílice amorfa, el coloide se gelifica y se transforma en sólido por varios mecanismos, eliminando el agua por aumento de la temperatura, modificando el pH, o añadiendo un aditivo iónico adecuado. [12]

Como se ha explicado anteriormente, el presente proyecto evaluará las propiedades de los refractarios monolíticos que sean sintetizados usando como agente ligante el ácido fosfórico y fosfato de aluminio, en comparación con los más usados actualmente por la compañía *Refractarios alfran*, que son; la sílice coloidal y los aglutinantes hidráulicos. A continuación, se expondrá en qué consiste estos agentes ligantes.

3.4.3.1 Aglutinantes hidráulicos

Los más importantes en este grupo de agentes ligantes son los cementos calcico-aluminosos (CACs) y la Alúmina hidratable (HA).

- **Cementos calcico-aluminosos (CACs)**

A pesar de que, con el paso de tiempo la cantidad de cemento usada en hormigones refractarios es cada vez menor, los CACs siguen siendo los aglutinantes hidráulicos más usados en aplicaciones industriales debido a sus rápidos tiempos de fraguado y habilidad para proveer al material de altas resistencias mecánicas y de resistencias a ataques químicos de ambientes agresivos.

Estos materiales pueden ser producidos tanto por reacción a alta temperatura de carbonato de calcio (CaCO_3) y alúmina (Al_2O_3), como por la sinterización en el proceso de fusión de clinker. Para este último método, las materias primas seleccionadas son fundidas a temperaturas entre 1450-1550°C. El producto fundido obtenido puede ser manipulado, enfriado y triturado. Además, se pueden llevar a cabo cambios en su composición por la adición de alúmina calcinada u otros aditivos con el objetivo de ajustar su contenido en alúmina, que suele oscilar entre 50-80% p/p.

Sin embargo, la sinterización en hornos rotativos a unos 1315-1425°C se ha probado como la opción más factible, debido a la obtención de productos con una mayor pureza y estabilidad.

Durante el proceso de fusión y sinterización, las materias primas reaccionan dando lugar a distintas fases ricas en alúmina a medida que aumenta la temperatura en el horno. Tanto la proporción de $\text{CaCO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, como la temperatura definen el tipo de aluminato cálcico formado durante el proceso. Esto se puede observar en el diagrama binario de fases del CaO y Al_2O_3 mostrado en la **Figura 10**.

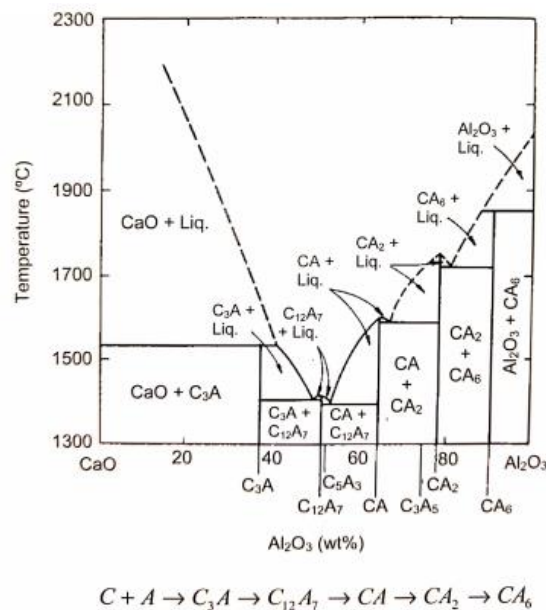


Figura 10. Diagrama de fases binario $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $C = \text{CaO}$, $A = \text{Al}_2\text{O}_3$ [14]

Además, en la **Tabla 5** se puede observar los rangos de composición de diferentes CAC, de los cuales los productos de media y alta alúmina son los más usados en la fabricación de hormigones refractarios. En ella se puede ver que la sílice, los óxidos de hierro, el óxido de titanio y otros óxidos alcalinos pueden afectar a los componentes de clinker reactivo formado en el proceso de sinterización, y por tanto a la actuación del cemento final. Las altas cantidades de SiO_2 y TiO_2 , por ejemplo, pueden conllevar la generación de geles no hidratados como C_2AS ($C = \text{CaO}$, $A = \text{Al}_2\text{O}_3$ y $S = \text{SiO}_2$) y titanato de calcio (CT, donde $C = \text{CaO}$ y $T = \text{TiO}_2$). Por otro lado, los compuestos férricos dan lugar a fraguados lentos debido por ejemplo a la formación de C_4AF ($C = \text{CaO}$, $A = \text{Al}_2\text{O}_3$ y $F = \text{Fe}_2\text{O}_3$), o directamente a estados no fraguados debido a la aparición de especies como C_2F . Además, la presencia de impurezas en el clinker reduce la cantidad de cemento sílico-aluminoso disponible para una adecuada hidratación del cemento.

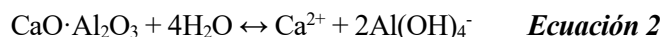
Tabla 5. Rangos de composición en % p/p de los cementos sílico-aluminosos. [14]

alfran

Composición	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃ + FeO	TiO ₂	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Baja alúmina	36-42	36-42	3-8	12-20	< 2	1	0,1	0,15
Baja alúmina, bajo hierro	48-60	36-42	3-8	1-3	< 2	0,1	0,1	0,05
Media alúmina	65-75	25-35	< 0,5	< 0,5	< 0,05	0,1	< 0,3	0,05
Alta alúmina	> 80	< 20	< 0,2	< 0,2	< 0,05	< 0,1	< 0,2	0,05

Pese a que este tipo de aglutinantes hidráulicos son el más usado en hormigones refractarios, las transformaciones químicas que tienen lugar en su proceso de hidratación no han sido completamente entendidas debido a su complejidad. Se han identificado tres pasos distintos en la reacción de hidratación del CAC con agua; disolución, nucleación y precipitación.

La hidratación empieza con la hidroxilación de las partículas de la superficie del cemento, seguida por su disolución, liberando iones Ca²⁺ y Al(OH)₄⁻ al medio líquido.



Los iones Al(OH)₄⁻ formados se disocian en iones Al³⁺ y OH⁻ y establecen equilibrio químico con la constante Kb definida a continuación:



$$K_p = \frac{[\text{OH}^-]^4 \cdot [\text{Al}^{3+}]}{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]} = 1,8 \cdot 10^{-2} \quad \text{Ecuación 4}$$

La reacción continua del cemento con el agua hace que se incremente la concentración de iones Ca²⁺ y Al(OH)₄⁻ en la solución. Después de un cierto tiempo la solución llega a su punto de saturación, de manera que un lento proceso de nucleación precede a la precipitación de las fases hidratadas. Este escenario conocido como “periodo de inducción” continúa hasta que es formado el primer núcleo cristalino hidratado. Después de esto, la cristalización es rápida llevándose a cabo debido al crecimiento de los cristales.

Durante el proceso de nucleación, los iones de calcio y de aluminio, además de las moléculas de agua están en constante movimiento, y la frecuencia de colisión entre ellas con la temperatura y la concentración de los iones. Además, los enlaces formados entre ellos tienen lugar de forma aleatoria, siendo formados y deformados constantemente hasta que el primer núcleo hidratado estable es formado. Este estado corresponde a la energía requerida para superar la barrera de energía de activación (E_a). Esto es presentado de forma esquemática en la **Figura 11**.

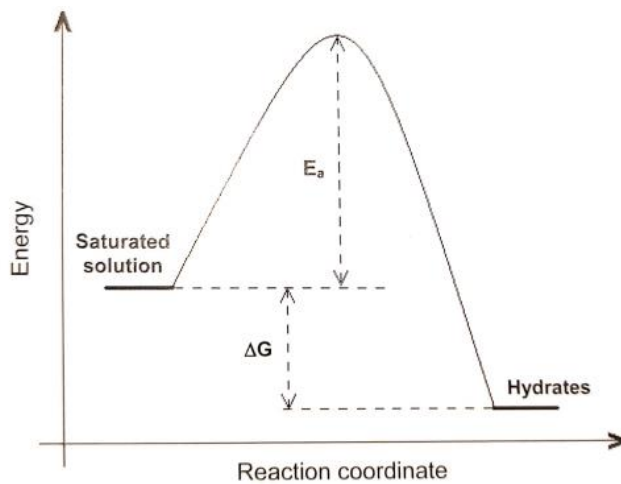


Figura 11. Diagrama que representa los estados energéticos en la reacción de hidratación del CAC, donde E_a es la energía de activación de la formación de los hidratos, y ΔG es el cambio de energía libre de Gibbs.

Por tanto, la hidratación está seguida del crecimiento de los núcleos formados con un consumo adicional de iones Ca^{2+} y $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ de la solución, favoreciendo la disolución de las partículas del cemento, y finalmente la precipitación de los hidratos. Después de eso, la reacción de las fases anhidras con agua empieza de nuevo y el ciclo es repetido hasta que todas las partículas del cemento y el agua son consumidas.

Estas transformaciones pueden ser representadas por el ciclo de Le Chatelier tal y como se muestra en la **Figura 12**. Es importante mencionar que la fuerza impulsora para la hidratación del cemento es la baja solubilidad de los hidratos en el medio acuoso comparada con las especies anhidras.

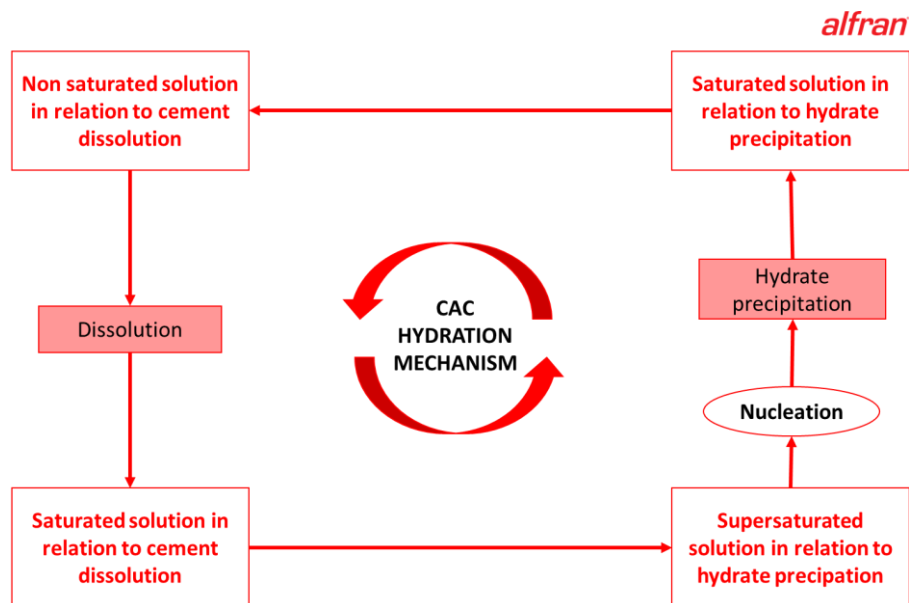
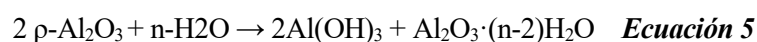


Figura 12. Ciclo de Le Chatelier para la hidratación de un CAC. [15]

- **Alúmina hidratable**

Es otro tipo de aglutinante hidráulico comúnmente usado en los hormigones sin contenido cálcico. Es producido por la rápida calcinación de la gibbsita, resultando principalmente $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ (> 88% p/p), además de otras fases de transición. Esta alúmina reactiva presenta alta superficie específica (en un rango de 100-200 m^2/g), baja cristalinidad, y en presencia de agua hidrata tal y como muestra la siguiente ecuación [16]:



En las primeras etapas de la hidratación, una fina capa de gel Al_2O_3 es convertida en bohemita $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1-2)\text{H}_2\text{O}$ y principalmente convertido a bayerita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Los cristales interconectados de bayerita y los componentes de gel usualmente proporcionan al material gran resistencia mecánica. Además, estas transformaciones dan lugar a estructuras cristalinas que conectan los granos con los componentes de la matriz en los hormigones refractarios.

El agua es esencial para la hidratación de los agentes aglutinantes CAC y la HA, y para lubricar los polvos secos con el objetivo de poder dar forma a los hormigones refractarios. Pero hay que tener en cuenta que una excesiva cantidad de líquido podría reducir la resistencia de los materiales monolíticos e incrementar la contracción estructural del material. Algunos inconvenientes del uso de las HA son:

- Altos tiempos de mezclado.
- El riesgo de añadir más agua de la recomendada para obtener una adecuada fluidez del material.
- La baja permeabilidad de los refractarios instalados, los cuales requieren atención extra durante la primera etapa de calentamiento.

3.4.3.2 Sílice coloidal

Las fuentes silícicas han sido ampliamente usadas en la formulación de revestimientos, catalizadores, etcétera. Las rutas de producción disponibles pueden dar lugar productos con distintas concentraciones, tamaños de partícula, formas y pH. Además, el uso de una óptima cantidad de sales es usualmente requerida para lograr suspensiones con una adecuada estabilización y viscosidad.

Además, con respecto a los mecanismos de coagulación, hay muchos procedimientos que pueden ser usados para aplicarlos en la consolidación de enlaces coloidales en materiales cerámicos. Sin embargo, la formación de geles induce la generación de cadenas cohesivas, que es el método más apropiado para transformar una suspensión con una alta carga de sólido en piezas con adecuada resistencia mecánica.

R.K Iler [17] investigó sobre la estructura interna de las partículas de sílice, las cuales son formadas por enlace siloxano (-Si-O-Si-), mientras que las capas superficiales son convertidas por grupos silanol (-SiOH) e hidroxilos (-OH). La formación de un gel es mostrada en la **Figura 13**, es conseguida por la colisión de dos partículas de SiO_2 , que resultan en un enlace siloxano, el cual debería permanecer estable debido a la irreversibilidad del enlace formado, como se ve en la siguiente reacción:



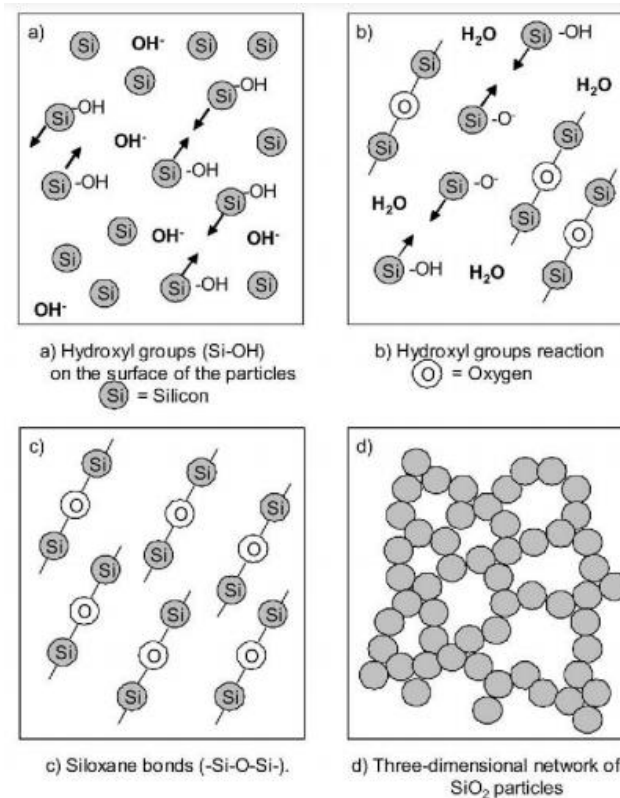


Figura 13. Mecanismo de gelificación de la sílice coloidal [18].

Por otro lado, la floculación de los sistemas que contienen CS puede ser generada cuando un aditivo ayuda a formar puentes entre las partículas resultando en una masa correctamente empaquetada. Ambos mecanismos, tanto la gelificación, como la floculación son afectados tanto por cambios en el pH, como por el agente de ajuste.

Con respecto al agente de ajuste la magnesia calcinada en estado muerto (MgO) ha sido frecuentemente evaluada como el principal agente de ajuste en sistemas con enlace CS en hormigones. El MgO favorece la generación de Mg(OH)₂ en suspensiones acuosas y la retirada del iones hidrógeno de los grupos Si-OH, lo cual favorece a la formación de enlaces siloxanos y a una gelificación más rápida. Además, durante el mezclado, las partículas de sílice pueden gelificar alrededor del MgO formando una capa externa impermeable que aglomera adecuadamente la suspensión de polvos sólidos. Además, la selección de la fuente de magnesia, la cantidad y el tamaño de partícula son esenciales para obtener los adecuados valores de fluidez y trabajabilidad deseados en el material.

En la **Figura 14** se muestra una representación gráfica de la consolidación del sistema aglutinante basado en sílice coloidal (CS). (a) Muestra la superficie de las partículas de CS, (b) muestra la adición de MgO favoreciendo la formación de Mg(OH)₂ en suspensiones acuosas retirando los iones de hidrógeno de los grupos Si-OH induciendo la mayor formación de enlaces siloxanos (-Si-OH-Si-).

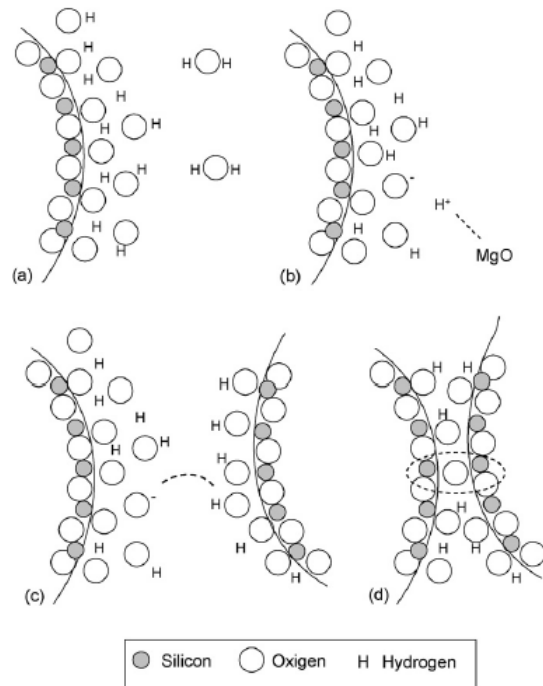


Figura 14. Sistema aglutinante basado en sílice coloidal con adición de MgO.

Teniendo esto en cuenta se puede afirmar que, en los óxidos básicos la consolidación del enlace silícico por el mecanismo de gelidificación es debido a su naturaleza química. De hecho Anjos et al. [19] evaluó varios agentes de ajuste como MgO, CaO, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, MgCl₂, MgSO₄, CaCl₂, etcétera. Este estudio demostró que, como agente de ajuste, el CaO es un óxido básico más fuerte que el MgO, pero este último es menos soluble en agua, lo que se traduce en una mayor velocidad de reacción, potenciando el proceso de gelificación.

En la **Figura 15** se muestra una representación esquemática de la consolidación de la sílice coloidal por el mecanismo de coagulación: (a) partículas de sílice coloidal y adición de sales de magnesio, (b) reacción entre el catión y la superficie de sílice, (c) Mg²⁺ actúa como puente por reacción de dos partículas.

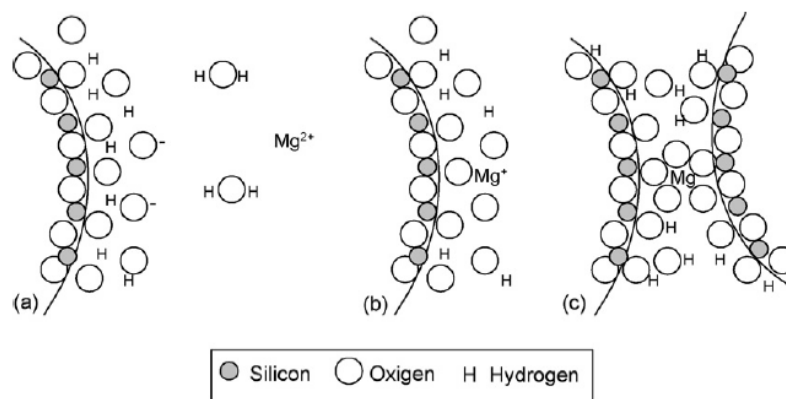


Figura 15. Consolidación de la sílice coloidal por el mecanismo de coagulación por adición de MgO.

3.4.3.3 Enlace fosfático

Como se ha comentado anteriormente, el principal objeto de estudio del presente proyecto será evaluar los hormigones refractarios diseñados usando agentes ligantes distintos, es decir, aquellos que usan agentes ligantes más tradicionales como el cemento aluminoso y la sílice coloidal, con otro menos usado por la compañía *Refractarios alfran* (enlace fosfático), para poder comparar sus propiedades físicas, químicas y térmicas, para así constatar si este último puede constituir una línea de negocio interesante para dicha compañía.

Este enlace se puede conseguir tanto por la adición de ácido ortofosfórico, más comúnmente conocido como ácido fosfórico (H_3PO_4), o por la incorporación de fosfatos ácidos como el dihidrógeno fosfato de aluminio ($Al(H_2PO_4)_3$).

La adición de los compuestos anteriormente citados a los agregados constituyentes de los refractarios monolíticos no es suficiente para conseguir las adecuadas propiedades de los materiales. Las fases de transformación química deben involucrar una velocidad de organización/acomodación de los productos para formar microestructuras cohesivas. Una de las opciones para abordar esto último suele ser la adición de un material oxidico que proporcione al hormigón refractario mejores propiedades mecánicas a temperatura ambiente. Para las aplicaciones en refractarios, Mg^{2+} y Al^{3+} son los cationes más adecuados entre los óxidos usados, tal y como se muestra en la **Tabla 6**.

Tabla 6. Efecto de los cationes en el enlace fosfático.

alfran

Cation	Basicity	Ionic Radius (a.u.)	Effect on bond strength
Be^{2+}	Amphoteric	0,31	Increase
Al^{3+}	Amphoteric	0,50	Increase
Fe^{3+}	Weak base	0,60	Increase
Mg^{2+}	Weak base	0,65	Increase
Ca^{2+}	Strong base	0,99	Decrease
Th^{3+}	Weak base	1,10	Decrease
Ba^{2+}	Strong base	1,35	Decrease

En la **Figura 16** se muestra la resistencia mecánica del enlace fosfático producido con materias primas del 90% p/p en alúmina calcinada y un 10% p/p de caolin enlazado con fosfato de aluminio. Las pruebas fueron medidas a temperatura ambiente después de estar a 110°C durante 24h. La proporción molar en la que se añadieron los cationes es: $Al_2O_3 \cdot 3P_2O_5$, $MgO \cdot 1,1P_2O_5$, $BeO \cdot 2,5P_2O_5$, $Fe_2O_3 \cdot 7,6P_2O_5$, $BaO \cdot 2,6P_2O_5$, $CaO \cdot 1,6P_2O_5$, $ThO_2 \cdot 8,4P_2O_5$.

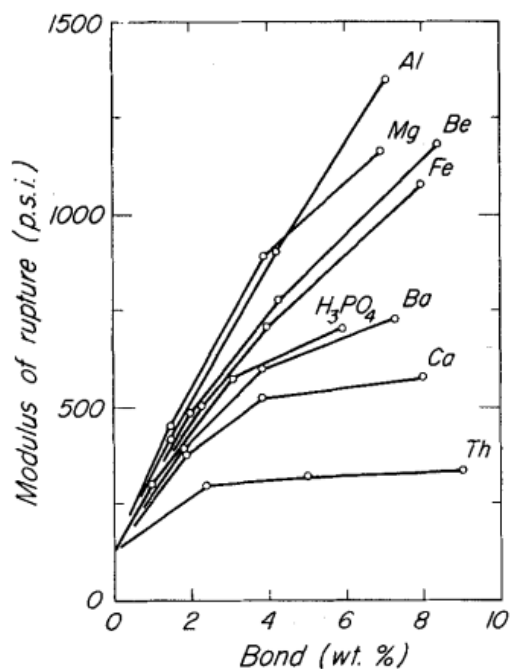
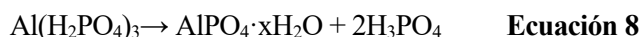
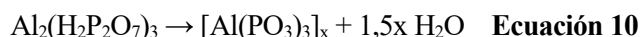
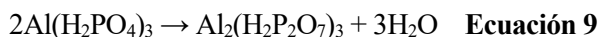


Figura 16. Resistencia a flexión de distintos materiales con la misma composición de materias primas pero distintos agentes basados en diferentes cationes. [16]

El enlace refractario se forma por la adición o generación “*in situ*” de fosfatos. Por ejemplo, el ácido fosfórico (H₃PO₄) o el fosfato monoaluminoso (Al(H₂PO₄)₃) o MAP pueden ser usados como agentes aglutinantes en materiales refractarios. De acuerdo con el mecanismo propuesto por la literatura, esta solución ácida reacciona con el Al₂O₃ (sobre 127°C) o Al(OH)₃ a temperatura ambiente resultando en Al(H₂PO₄)₃. Después de esto, la descomposición del MAP, seguida de una precipitación de AlPO₄·xH₂O (en fase amorfa) que conduce a la pérdida de flexibilidad y por lo tanto la pérdida de trabajabilidad observada durante el proceso de formación de enlaces en los materiales de alta-alúmina.



Hoy en día, hay numerosos compuestos de fosfatos monoaluminosos comerciales. Sin embargo, MAP es señalado por varios estudios como el más ampliamente usado en el contexto de los materiales refractarios debido a su solubilidad en agua, la fortaleza de enlace y la reacción con materias primas básicas y anfóteras a bajas temperaturas. La descomposición térmica del MAP da lugar a compuestos insolubles alrededor de 300°C de acuerdo con las siguientes ecuaciones:



Además, el metafosfato de aluminio cristalino, $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, debería continuamente formarse y crecer en un amplio rango de temperatura, incrementando el número de enlaces en la microestructura. Kingery [16] que la adición de metafosfato a la composición del refractario permite mejorar la resistencia de enlace. En presencia de Al_2O_3 , el $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ puede ser convertido a ortofosfato de aluminio (AlPO_4) a unos 800-1000 °C. En la **Figura 17** se muestran los principales cambios que el metafosfato de aluminio sufre durante su calentamiento. Una característica importante de la fase AlPO_4 es que es parecida a la sílice en su estructura.

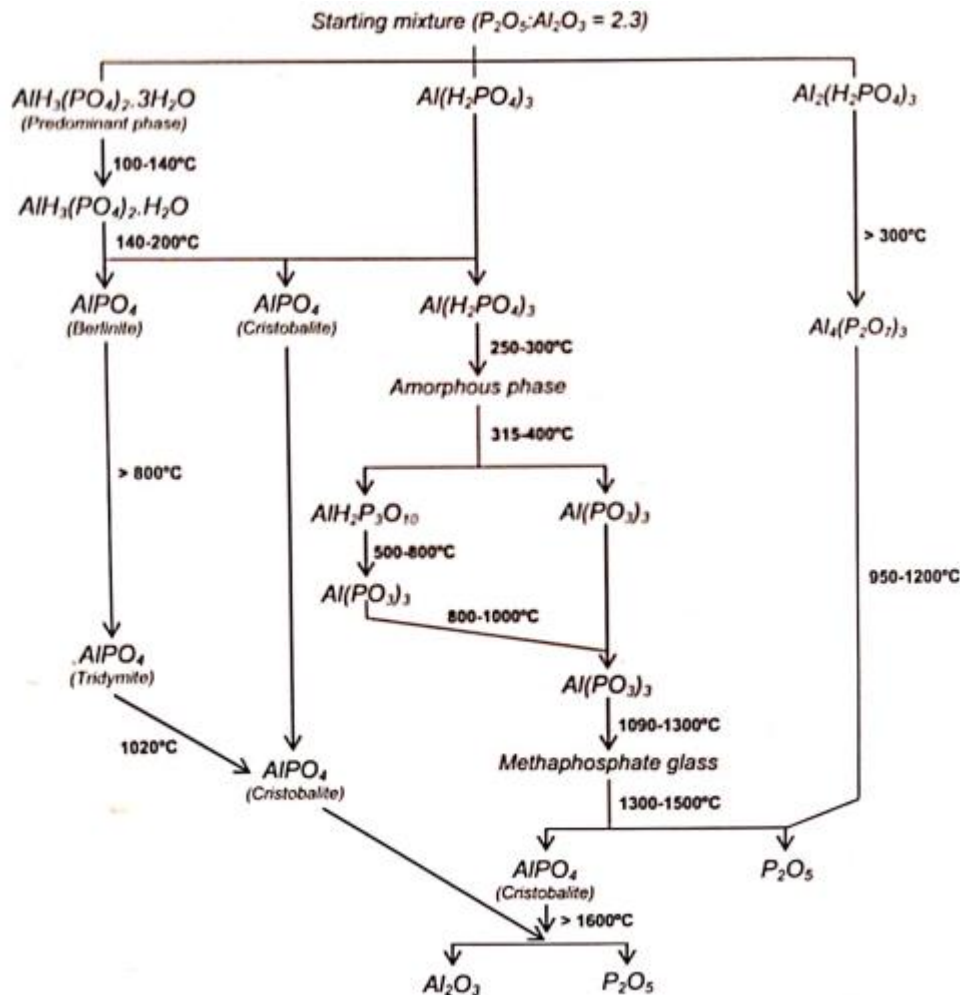


Figura 17. Efecto del tratamiento térmico del fosfato de aluminio.

Con el objetivo de incrementar la velocidad de la transformación de las fases del fosfato monoaluminoso en su interacción con el resto de las materias primas de los materiales refractarios, suele ser necesaria la adición de algunos agentes ligantes, por ejemplo; MgO, CaO, aluminatos de calcio, etcétera. La más destacable es la reacción entre el MAP y el MgO, la cual se caracteriza por ser altamente exotérmica. Además, la velocidad de reacción no solo depende de la cantidad de MgO, también depende del grado de cristalinidad y el tamaño de grano, para que la reacción adquiriera la velocidad adecuada y el material resulte tener la resistencia mecánica esperada. Según la literatura [16], las transformaciones que tienen lugar entre el MAP y el MgO:

- a) Formación de $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ como resultado de la reacción, con la composición de $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}) = 1$ a temperatura ambiente. La secuencia se muestra en la **Figura 18**.

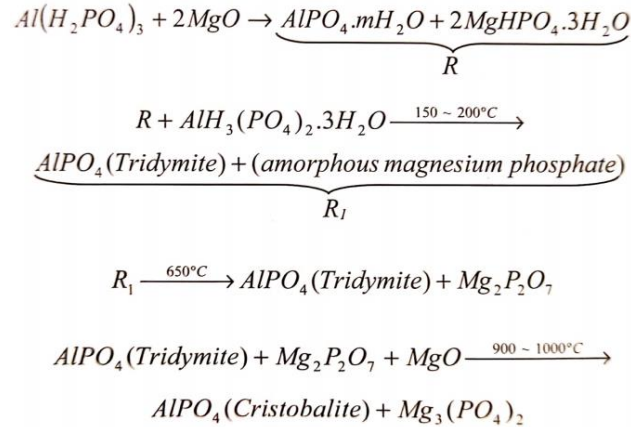


Figura 18. Secuencia de reacción de MAP y MgO con la relación $P_2O_5/(Al_2O_3+MgO) = 1$ a temperatura ambiente.

- b) Formación de $Mg(H_2PO_4)_2$ como resultado de la reacción, con la composición de $P_2O_5/(Al_2O_3 + MgO) = 1,5$ a temperatura ambiente. La secuencia se muestra en la **Figura 19**.

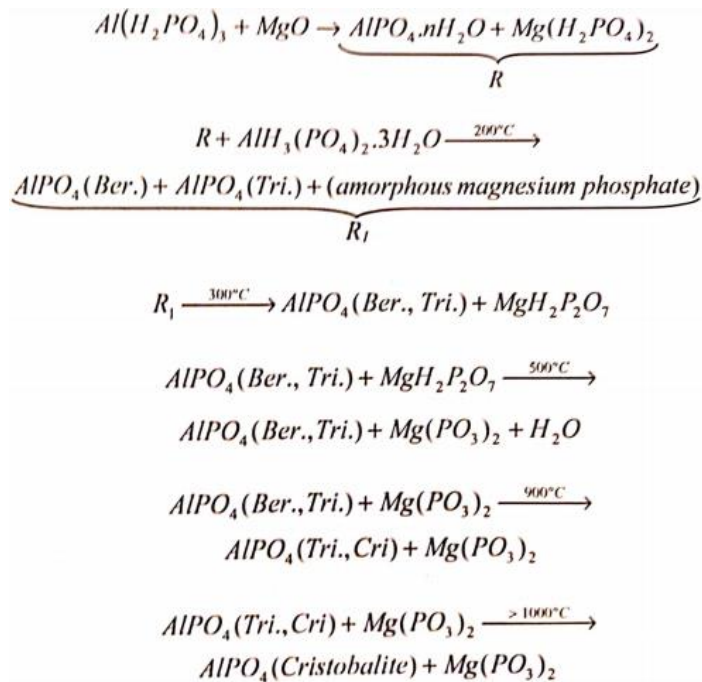
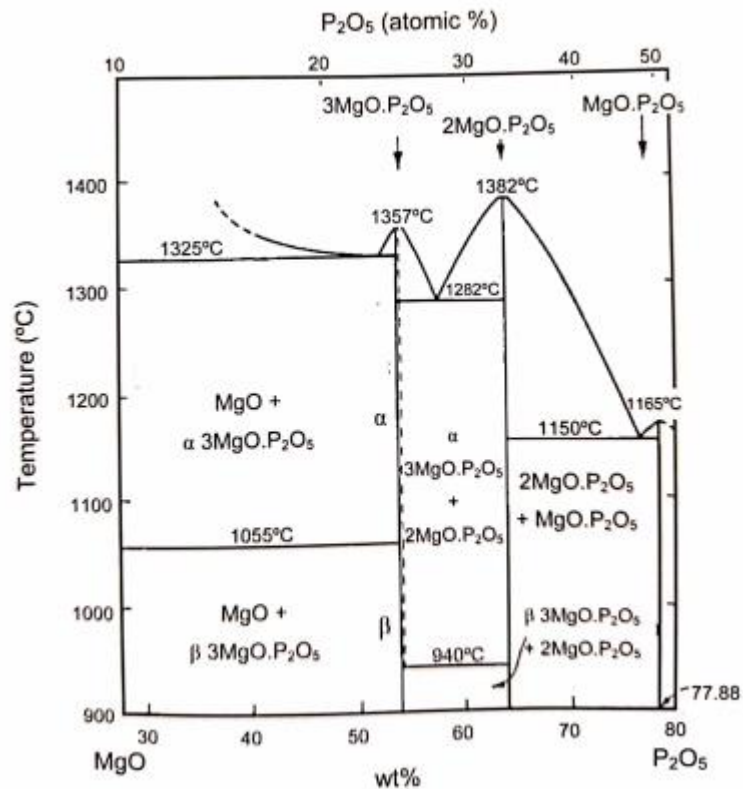


Figura 19. Secuencia de reacción de MAP y MgO con la relación $P_2O_5/(Al_2O_3+MgO) = 1,5$ a temperatura ambiente.

Una desventaja de usar MAP y MgO como fuentes aglomerantes en productos refractarios es la generación de compuestos de bajos puntos de fusión como $Mg_3(PO_4)_2$ y $Mg(PO_3)_2$. Por su parte, el MgO puede llegar a romper los enlaces tridimensionales que posee el MAP, haciendo que el material adquiera menor resistencia mecánica.

Así, mientras el Mg^{2+} puede resultar en una estructura con enlaces fuertes a baja temperatura, la presencia de este catión puede afectar a las resistencias mecánicas a las altas temperaturas del material refractario.

De acuerdo con Allaire et al. [16] la resistencia mecánica alcanzada en los hormigones con enlace fosfático debería ser obtenida por la adecuada selección de los agentes de ajuste (MgO y CaO), agentes aglutinantes, y otros aditivos como el SiO_2 y algunos silicatos. En la **Figura 20** se muestra el diagrama de equilibrio entre el MgO y el P_2O_5 .



+

Figura 20. Diagramas de equilibrio de fases entre el P_2O_5 y el MgO .

3.4.3.4 Comparativa de los sistemas de enlace

En el contexto del presente proyecto es importante comentar las diferencias que marcan el uso de un agente aglutinante frente a otro. Por esa razón, se hará una comparativa de los agentes aglutinantes basado en sus respectivas ventajas e inconvenientes, las cuales involucran las propiedades físicas, químicas y térmicas de cada agente. En la **Tabla 7** se muestra dicha comparativa.

Tabla 7. Comparativa de los distintos agentes ligantes de los hormigones refractarios monolíticos. [16]

alfran

Ventajas	Inconvenientes
Cemento Aluminato Cálcico (CAC)	
<ul style="list-style-type: none"> • Flexibilidad en la formulación y posibilidad de ser usado en productos convencionales o más sofisticados como hormigones ULCC. • Adaptabilidad a todos los métodos de instalación y fácil de usar. • Robustez y fiabilidad. • Flexibilidad para ser usado tanto en formulaciones basadas en SiO₂-Al₂O₃ o Al₂O₃ exclusivamente. 	<ul style="list-style-type: none"> • Presencia de CaO, el cual puede ser perjudicial en ciertas aplicaciones, además de limitar las propiedades de resistencia termo-mecánicas del material. • Velocidad de secado de ciertos productos. • Envejecimiento de los sistemas de bajo cemento. • Malas propiedades a partir de 1000°C.
Alúmina Hidratable (HA)	
<ul style="list-style-type: none"> • Propiedades termomecánicas por encima de los 1400°C. • Propiedades de fluencia y módulo de ruptura en caliente en las formulaciones de sílice. • Resistencia al choque térmico. • Resistencia a la corrosión. 	<ul style="list-style-type: none"> • Características de fraguado y endurecimiento. • Susceptibilidad en su vida útil (envejecimiento). • Extrema susceptibilidad en el secado, típicamente más del doble que en los hormigones con agente CAC. • Bajas propiedades mecánicas por debajo de los 1000°C.
Sílice Coloidal (CS)	
<ul style="list-style-type: none"> • Alta permeabilidad y rápida migración del agua, resultando en secados rápidos. • Precursor para formar mullita, mejorando la resistencia al choque térmico y propiedades mecánicas en caliente. • No dependencia sobre la calidad del agua. • Efectos lubricantes para bombeado/shotcreting húmedo. • Resistencia a los ácidos. • Pocos rebotes en el gunitado. 	<ul style="list-style-type: none"> • Compleja logística debido al almacenamiento adicional de líquido. • Los tiempos de fraguados pueden ser sensibles a bajas temperaturas. • Baja resistencia mecánica en crudo. • Pocos suministradores de sílice coloidal. • La presencia de sílice puede excluirlos de ciertas aplicaciones.
Enlace Fosfórico	
<ul style="list-style-type: none"> • Adhesión en caliente. • Instalación en caliente por parcheado/gunitado. • Propiedades mecánicas entre 250°C y 1000°C. • Ciclo térmico. 	<ul style="list-style-type: none"> • Toxicidad de algunos sistemas ácido-base. • Trabajabilidad y sensibilidad a la adición del agua. • Control en el tiempo de fraguado. • Refractariedad. • Propiedades mecánicas a partir de 1000°C.

3.4.4 Aditivos en refractarios monoliticos

Desde el punto de vista de la trabajabilidad, y teniendo en cuenta su instalación, en ciertas ocasiones es necesario usar aditivos para variar las características iniciales del hormigón. Existen diferentes tipos de aditivos que tienen diferentes funciones y que se añaden a las fórmulas para cambiar algunas de las características iniciales del hormigón.

- *Acelerantes*

Los acelerantes tienen dos propósitos fundamentales: disminuir los tiempos de fraguado (estado del hormigón fresco) e incrementar las resistencias tempranas (hormigón ya endurecido). Esto sería necesario en los casos en los que existe la necesidad de desencofrar rápido, o cuando las temperaturas frías ralentizan el fraguado. Los beneficios en el uso de acelerantes son: acelerar el acabado para superficies, reducir la presión que ejerce el hormigón sobre los encofrados cuando se encuentra en estado fresco, permite realizar desencofrados de elementos no estructurales de forma más temprana.

- *Retardantes*

Los retardantes realizan el efecto contrario a los acelerantes, son aquellos cuya función principal es retrasar el tiempo de fraguado, esto es importante en zonas de obra donde se resiste mayor tiempo o bien, cuando las temperaturas aceleran el proceso. Las aplicaciones principales del retardante están en aquellos hormigones que: se colocan en grandes volúmenes para evitar una elevación considerable de la temperatura debida al calor de hidratación, tengan que ser transportados a largas distancias ya que aumenta el tiempo de puesta en obra del hormigón y su manejabilidad, tengan unas condiciones de colocación que sean lentas por dificultades de acceso o encofrados con formas complicadas, se coloquen con temperaturas ambientales altas ya que compensa la caída rápida de trabajabilidad y en los que tengas que revibrarse, para evitar fisuras o deformaciones del encofrado.

- *Fluidificantes*

Los fluidificantes, comúnmente llamados reductores de agua, son aditivos que, por sus características, pueden producir las siguientes funciones: aumentar la docilidad sin incrementar la cantidad de agua de amasado, disminuir el contenido de agua para la misma trabajabilidad, reducir la tendencia a segregarse el hormigón durante el transporte y disminuir la exudación, mejorar la adherencia a las armaduras, incrementar la resistencia a compresión al permitir reducir el agua de amasado, aumentar la durabilidad y resistencia a la abrasión, retardar ligeramente el fraguado.

- *Plastificantes*

Se utilizan para mejorar la manejabilidad del hormigón. La resistencia del hormigón es inversamente proporcional a la cantidad de agua añadida o al coeficiente de la relación agua cemento por este motivo, a la hora de producir hormigones más resistentes, se reduce la cantidad de agua añadida, lo que tiene como resultado mezclas de difícil manejo, por tanto, se hace necesario el uso de plastificantes.

- *Fibras [7]*

Las fibras para hormigones son un producto que refuerza las mezclas, lo que reduce la formación de fisuras y grietas, aumenta la tenacidad y la durabilidad y disminuye la permeabilidad a temperatura ambiente. Las fibras para hormigón están destinadas a: mejorar la resistencia a la flexo-tracción y la cortante, reduce la fisurabilidad por retracción en elementos superficiales, mejora la resistencia a la erosión, incrementa la resistencia a la abrasión, mejora el comportamiento del hormigón a impactos dinámicos, en algunos casos, evita la colocación de mallazo de reparto obligado en recubrimientos superiores a 50 mm y mejora la resistencia del hormigón al choque térmico.

Las fibras metálicas se utilizan con diferentes geometrías, y su función es reforzar la estructura del hormigón aumentando la resistencia al choque térmico y a los esfuerzos mecánicos. La incorporación de este tipo de fibras también tiene los siguientes efectos: reducción de la fluidez, aumento de la resistencia mecánica a tracción, aumento de la resistencia al choque térmico y aumento de la expansión térmica.

En cuanto a las fibras orgánicas las más usadas son las de propileno, y su función es quemarse y generar canales de evacuación del agua en el secado de los hormigones refractarios, su eficiencia suele mejorar al aumentar la longitud y disminuir el diámetro de la fibra (son valores habituales 6-12 mm de longitud y 10-30 μm).

4 MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Selección de la materia prima

En los últimos años se ha investigado sobre el concepto de durabilidad de los hormigones y su relación con las propiedades de densidad, porosidad y permeabilidad. Según Hearn, Hooton y Nokken (2006) los poros en el material pueden ejercer su influencia en las propiedades de los hormigones en diversas formas. Respecto a la resistencia mecánica y elasticidad del hormigón, el volumen total de poros es el factor más importante, no su tamaño o continuidad. Sin embargo, la durabilidad se ve influenciada por la permeabilidad que, a su vez, depende del tamaño y continuidad de los poros.

Por tanto, la durabilidad del hormigón depende en gran medida de la facilidad con la que los fluidos, tanto líquidos como gaseosos, puedan penetrar en el hormigón y desplazarse por él. El tamaño, volumen y continuidad de los poros, junto con la comprensión del mecanismo de transporte de los agentes agresivos dentro del material son factores importantes al momento de estimar la vida útil y asegurar la calidad de las estructuras del hormigón.

El objetivo de este apartado será optimizar las características específicas del hormigón en términos de su durabilidad y propiedades basándose en el término de empaquetamiento de las partículas definido a continuación.

Para definir esto, se debe tener en cuenta las diferentes formas y tamaños de las partículas constituyentes de los materiales refractarios. En este contexto, las partículas son consideradas como granos, polvos minerales, metálicos o químicos, moléculas, poros o piedras. Por lo tanto, el comportamiento de dichos materiales depende en parte de las propiedades de sus componentes y parcialmente, de las interacciones entre ellos (Stroeven et al., 1999a).

El flujo inicial de las suspensiones concentradas como el hormigón depende de consideraciones físicas, por ejemplo, de la distribución del tamaño de las partículas, del índice de tamaño y de la textura superficial de las partículas. El diseño de la distribución del tamaño de las partículas es fundamental, ya que promueve el empaquetamiento y, junto con el fluido, define las propiedades reológicas del material durante el proceso de mezclado y durante su estado fresco. Gracias al uso simultáneo de aditivos químicos y adiciones minerales ha sido posible producir hormigones de alto desempeño, que no solo tienen una alta resistencia mecánica, sino también características tales como un mayor módulo de elasticidad, menor exudación, menor fluencia lenta y retracción, y mayor durabilidad. Recientemente se ha descubierto el concepto de alta densidad de empaquetamiento como el parámetro clave para obtener materiales cementicios con mejor comportamiento mecánico y mayor durabilidad.

El estudio del empaquetamiento de las partículas se puede definir como el problema de seleccionar tamaño y dosificación adecuados de los materiales particulados, de modo que los grandes vacíos sean rellenados por partículas más pequeñas, cuyos vacíos vuelvan a ser rellenados con partículas más pequeñas, y así sucesivamente. (Oliveira et al. 2000).

Debido a esto, se han propuesto a lo largo de los años algunos modelos de empaquetamiento de las partículas como herramientas para calcular la densidad del empaquetamiento de las partículas, y de ese modo, optimizar los materiales particulados del hormigón. [20]

Modelo de Furnas

Furnas propone una relación matemática para dos tipos de escenarios. La primera hasta con cuatro tamaños diferentes de partículas, es un modelo de empaquetamiento discreto y el segundo, está basado en un modelo de empaquetamiento continuo sin ningún hueco en la estructura empaquetada del material.

Como antecedentes a este modelo, Mac-Zura et al. publicó que el modelo de empaquetamiento discreto daba

mejores valores de densidad de empaquetamiento, pero conllevaba a una trabajabilidad y fluidez limitadas, mientras que el modelo de empaquetamiento continuo resultaba en una mejor trabajabilidad y fluidez del material con bajos contenidos en humedad, y con grandes resistencias mecánicas y compactación. Sin embargo, el modelo de Furnas para distribuciones continuas de partículas es solo una extensión para distribuciones discretas de partículas en sistema multicomponente. De acuerdo con el modelo de Furnas, el empaquetamiento óptimo de las partículas se da cuando las partículas más finas rellenan perfectamente los huecos que dejan las partículas gruesas al compactarse.

Modelo de Andreasen

Andreasen también trabajó en paralelo en el mismo problema, pero con un enfoque distinto. Su trabajo estaba basado en evidencias empíricas. Esta es la razón por la que su trabajo no se acepta como teoría. Sin embargo, él propuso un modelo simple para calcular la distribución continua del tamaño de partícula.

Básicamente, el modelo para distribuciones continuas de tamaños de partículas estaba basado en la condición de similitud. Para el concepto de condición de similitud, Andreasen definió una imagen de granulación de partículas y detalló que las imágenes de granulación de las partículas de diferentes tamaños en la distribución son similares. Por tanto, la matriz de partículas que rodean a todas las partículas presentes en la distribución, independientemente de su tamaño, es exactamente igual. Además, esta condición de similitud es un requisito fundamental en la formación de fractales. Se define como fractal el conjunto matemático que tiene una dimensión fractal que excede sus dimensiones topológicas. Los fractales son, por tanto, patrones típicamente “auto-similares” que significa que son “lo mismo de cerca que de lejos”. Esto implica que, al aumentar la escala, la imagen no cambia, por tanto, no se distingue el cambio de escala. Ejemplo de ello es el triángulo de Sierpinski mostrado en la **Figura 21**.

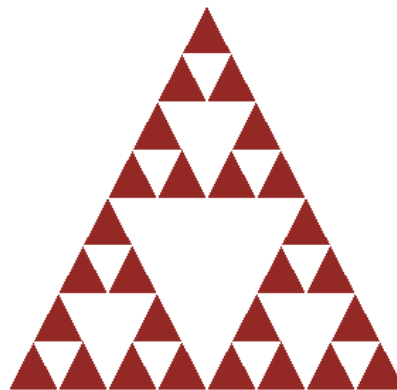


Figura 21. Triángulo de Sierpinski como ejemplo de fractal auto-similar.

Por tanto, Andreasen proponía que; en una distribución continua del tamaño de partícula, un *zoom* a cualquier escala dará como resultado entornos de tamaño de partícula y disposiciones de partículas empaquetadas similares a las correspondientes a escalas menores. Andreasen asumió que esta condición de similitud se desarrolla en un sistema de distribución de tamaño de partícula continuo y propuso una relación lineal que representa puntos del porcentaje acumulado más fino que (CPFT) frente al tamaño de partícula.

$$\frac{CPFT}{100} = \left(\frac{D}{D_L}\right)^q \quad \text{Ecuación 11}$$

Donde:

- D es el tamaño de partícula. Diámetro (mm).
- D_L es el mayor tamaño de partícula. Diámetro (mm).
- q es el coeficiente de distribución o factor de empaquetamiento.

La condición de similitud es una característica de cualquier distribución de tamaño de partículas que siga la ecuación anterior. Además, Andreasen concluyó que el factor q juega un papel fundamental en la definición de los diferentes tamaños de partículas que componen un material. Andreasen propone que los valores de q que dan la densidad óptima de empaquetamiento oscilan entre 0,33 y 0,5.

El inconveniente del enfoque de Andreasen es que no reconoce el efecto de los tamaños de partículas más pequeños. Lo cual hace que este modelo no goce de gran popularidad. [20]

Después del análisis de los dos modelos básicos propuestos (Furnas y Andreasen), se comprobó que ambos modelos convergían matemáticamente en una misma ecuación:

$$CPFT (\%) = 100 \cdot \left(\frac{D^q - D_S^q}{D_L^q - D_S^q} \right) \quad \text{Ecuación 12}$$

Donde:

- CPFT es el porcentaje menores al diámetro D .
- D es el tamaño de partícula. Diámetro (mm).
- D_L es el mayor tamaño de partícula. Diámetro (mm).
- D_S es el menor tamaño de partícula. Diámetro (mm).
- q es el coeficiente de distribución.

Conocido comúnmente como el modelo de Alfred, es un perfeccionamiento de los modelos anteriores y demostró que, de hecho, el modelo de Furnas (discreto) y el modelo de Andreasen (continuo) podían considerarse como dos formas distintas de expresar la misma cosa. Además de introducir el concepto de tamaño mínimo en la ecuación de Andreasen, también incluye una revisión matemática del modelo de Furnas.

Usando simulaciones computacionales se verificó que los valores de q menores o iguales a 0,37 pueden favorecer el límite máximo de empaquetamiento para distribuciones infinitas, mientras que para los valores mayores a 0,37 siempre existe una porosidad residual. Para que una mezcla tenga una buena fluidez, el valor del coeficiente de distribución debería ser menor a 0,30; por lo tanto, la consideración de los valores q cercanos a 0,30 favorecen la producción de hormigón compactado por vibración, mientras que los valores menores a 0,25 dan como resultado mezclas autocompactantes. El resultado de disminuir el valor del coeficiente de distribución ocurre cuando aumenta el contenido de las partículas finas que influye en la interacción entre las partículas.

En general, el empaquetamiento al azar de monodispersiones esféricas siempre tiene como resultado el mismo factor de empaquetamiento (entre 0,60 y 0,64), pero la forma de las partículas de los materiales particulados encontrados normalmente en los hormigones está lejos de ser esférica y, por tanto, varios factores pueden alterar el empaquetamiento de algunos conjuntos de esas partículas.

Lo primero que se debe considerar es la existencia de partículas con diferente distribución de tamaño, lo cual cambia la condición de dispersión inicial. El otro factor es la forma de la partícula., puesto que cuanto menos esférica sea la partícula, menor es la densidad de empaquetamiento de la distribución que la contiene, ya que se produce fricción entre las partículas debido al contacto superficial irregular.

La porosidad interna de la partícula también cambia la densidad de un material. Para obtener un empaquetamiento de densidad máxima, considerando una distribución de tamaño de las partículas, las partículas que tienen una porosidad cerrada son similares a las densas, pero tienen como resultado mezclas con mayor densidad, en cambio las partículas con porosidad abierta alteran el empaquetamiento debido a su forma irregular y además producen mezclas con menores densidades de empaquetamiento.

Al analizar la influencia de la distribución del tamaño de las partículas en la densidad de empacamiento y en el grado de hidratación de un material en base a cemento, se comprueba que se busca una distribución continua de las partículas para el estado de empacamiento, mientras que una distribución heterogénea es más adecuada para la tasa de hidratación. De manera que los dos efectos son exactamente opuestos; sin embargo, para las propiedades de los materiales, deben ser considerados simultáneamente. Por una parte, se requiere una mayor densidad de empacamiento, y, por otra, es deseable un mayor grado de hidratación.

El estado de dispersión de las partículas también debería ser considerado al buscar un empacamiento máximo. Una dispersión inadecuada de las partículas (formación de aglomerados) puede cambiar la curva de distribución del tamaño de las partículas entregada originalmente, aumentando el diámetro mínimo efectivo de la composición y, en consecuencia, reducir la densidad de empacamiento. Además, los aglomerantes formados son equivalentes a las partículas vacías que originan los poros en la microestructura, afectando al comportamiento mecánico del material.

Entonces, para desarrollar hormigones con mejor comportamiento mecánico y mayor durabilidad, las características del empacamiento de las partículas son fundamentales. De hecho, estos hormigones se consideran como materiales con alta densidad de empacamiento y la idea detrás de este concepto es tratar de reconstruir una roca sólida a partir de elementos que tengan tamaños complementarios de partículas. [20]

Una vez definidos los criterios en los que se basará el diseño del material refractario desde el punto de vista de su empaquetamiento, es necesario definir con qué tipos de materias primas se conseguirá ese empaquetamiento. En el caso del presente proyecto, el objetivo es evaluar la influencia del sistema de enlace en materiales cuya materia prima sea la misma. Conviene, por tanto, que esta materia prima tenga las menores interferencias posibles a alta temperatura, con los compuestos que conformarán el sistema de enlace, es decir, que estos compuestos no formen especies que hagan comprometer la refractariedad del material. Por ello se decide trabajar con alta alúmina, es decir, materias primas con altos puntos de fusión que no crán fases intermedias con los compuestos del sistema de enlace. Para ello, de acuerdo con las características expuestas en el apartado ***Materias primas de los refractarios monolíticos***, se escogerán mayormente alúmina tabular y reactiva, además de una pequeña porción de microsílíce (no mayor de 2,5 % p/p) que favorece el empaquetamiento.

Tabla 8. *Materiales escogidos como materia prima para los materiales no conformados de alta alúmina.*

alfran

Material	Diámetros
Alúmina tabular	5-10 mm
Alúmina tabular	3-6 mm
Alúmina tabular	1-3 mm
Alúmina tabular	0,5-1 mm
Alúmina tabular	0,1-0,3 mm
Alúmina tabular	< 0,045 mm
Alúmina calcinada	< 0,051 mm
Alúmina reactiva	< 0,036 mm
Microsílica	< 0,103 mm
Otros (en función del sistema de enlace)	
MgO	< 0,103 mm
Cemento (SECAR 712)	< 0,173 mm

Tras escoger los componentes de la materia prima, se debe calcular la composición de cada uno de ellos en la mezcla. Esto se determinará según el modelo de empaquetamiento de Andreasen, que aporta gran precisión y facilidad en los cálculos.

Para esto, se han definido distintas CPFT en función del parámetro q . Los valores que entre los que se encontrará serán 0,26 a 0,30, que, según Andreasen, son los valores apropiados para tener un empaquetamiento adecuado en los materiales refractarios monolíticos que se estudian en el presente proyecto. Con los valores de 0,26, 0,28 y 0,30 y con la expresión de Andreasen se determinan las curvas CPTF en cada caso.

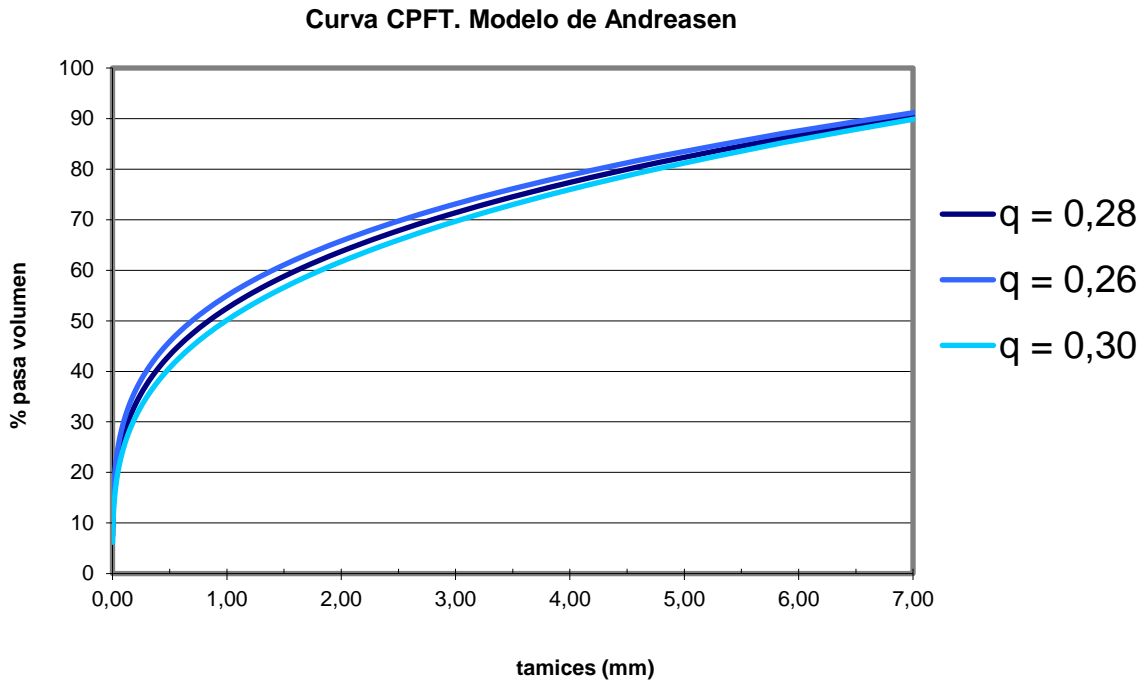


Figura 22. CPFT del Modelo de Andreasen.

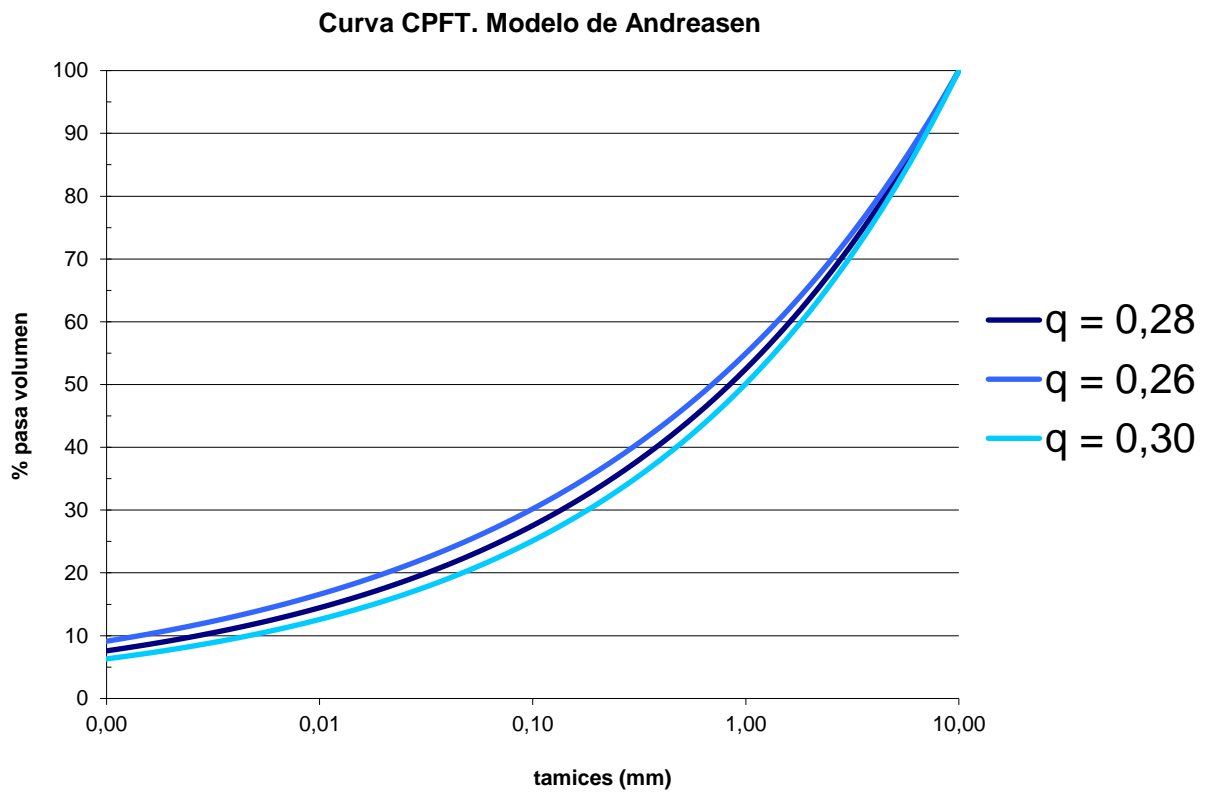


Figura 23. Curvas Modelo de Andreasen.

Tras obtener las curvas CPTF con los distintos valores de q, se deberá obtener una CPFT media con los materiales dados anteriormente. Para ello, se hará uso de la distribución granulométrica de cada una de las materias primas comentadas anteriormente

El procedimiento de cálculo se ha realizado con la herramienta *Solver* de *Excel*. En primer lugar, se debe calcular el error cuadrático que se comete para cada tamaño de partícula con los que proporciona el Modelo de Andreasen mostrados en las curvas. Como valor de referencia para calcular este error se tomará la curva CPFT con q=0,28. Para calcular este error cuadrático se usa:

$$e_{D,i} = \frac{(X_{m,i} - X_{q=0,28,i})^2}{100} \quad \text{Ecuación 13}$$

Donde:

- $e_{D,i}$ es el error cuadrático de la composición para el diámetro i.
- $X_{m,i}$ es la composición media de todas las materias primas para el diámetro i.
- $X_{q=0,28,i}$ es la composición que proporciona el Modelo de Andreasen para la q = 0,28 para el diámetro i.

Una vez obtenido el error cuadrático para cada diámetro, se plantea la ecuación del error total (e_T) como suma de los errores calculados anteriormente.

$$e_T = \sum e_{D,i} \quad \text{Ecuación 14}$$

Una vez planteado el error total respecto de la curva CPTF, se puede usar la herramienta *Solver* estableciendo como función objetivo este error para ser minimizado. Así la herramienta devolverá la composición óptima que debería tener las materias primas para parecerse lo máximo posible a la curva CPFT de q = 0,28. Además, al ser un problema de optimización, este sujeto a distintas restricciones, entre ellas:

- Contenido de microsilíce $\leq 2,5\%$ p/p. Aunque puede ser entendido como impureza o como material que forma fases que reblandecen a baja temperatura, se añade ya que mejora el empaquetamiento del material, lo cual implica una menor demanda de líquido para su instalación, y por tanto, mejores prestaciones finales.
- Contenido en CAC $\leq 1,5\%$. Esta restricción se añadió para considerar el efecto que tendría el cemento, aunque la composición real será aplicada en aquel material que use como sistema de enlace CACs.
- Contenido en MgO $\leq 2,5\%$, establecemos el máximo marcado por bibliografía sobre todo en la constitución del enlace fosfático y sílice coloidal.

El resultado fue el siguiente:

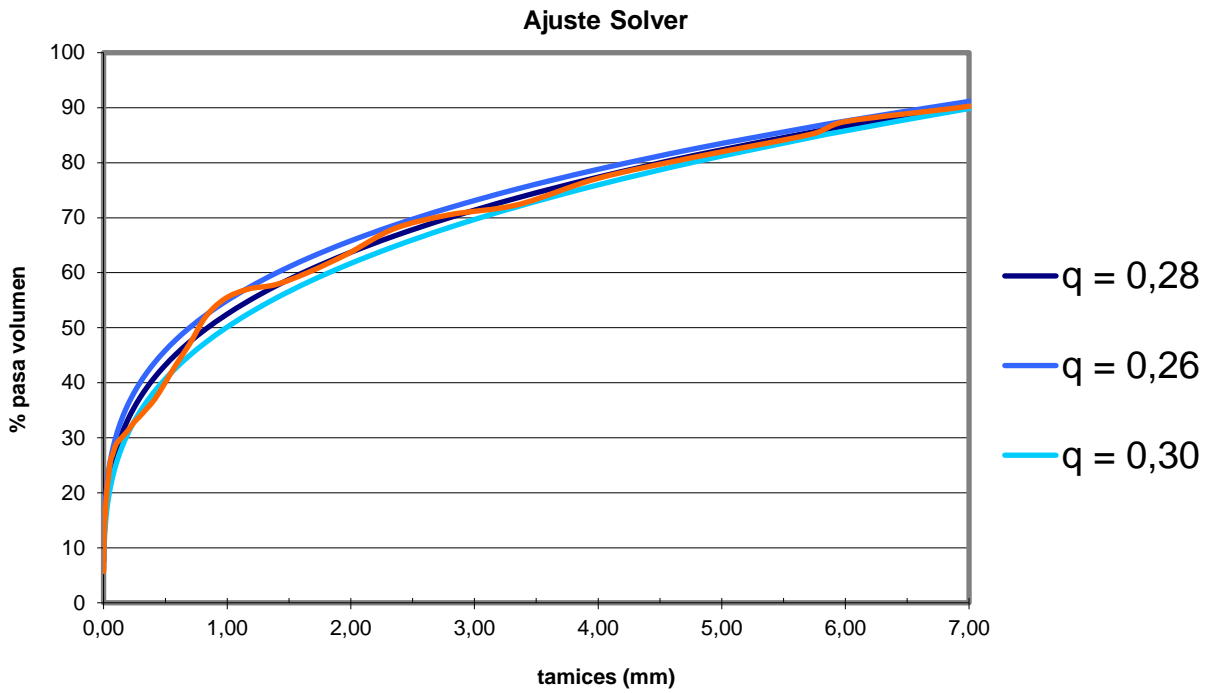


Figura 24. Ajuste con Solver de la CPFT del material real con las CPTF del Modelo de Andreasen.

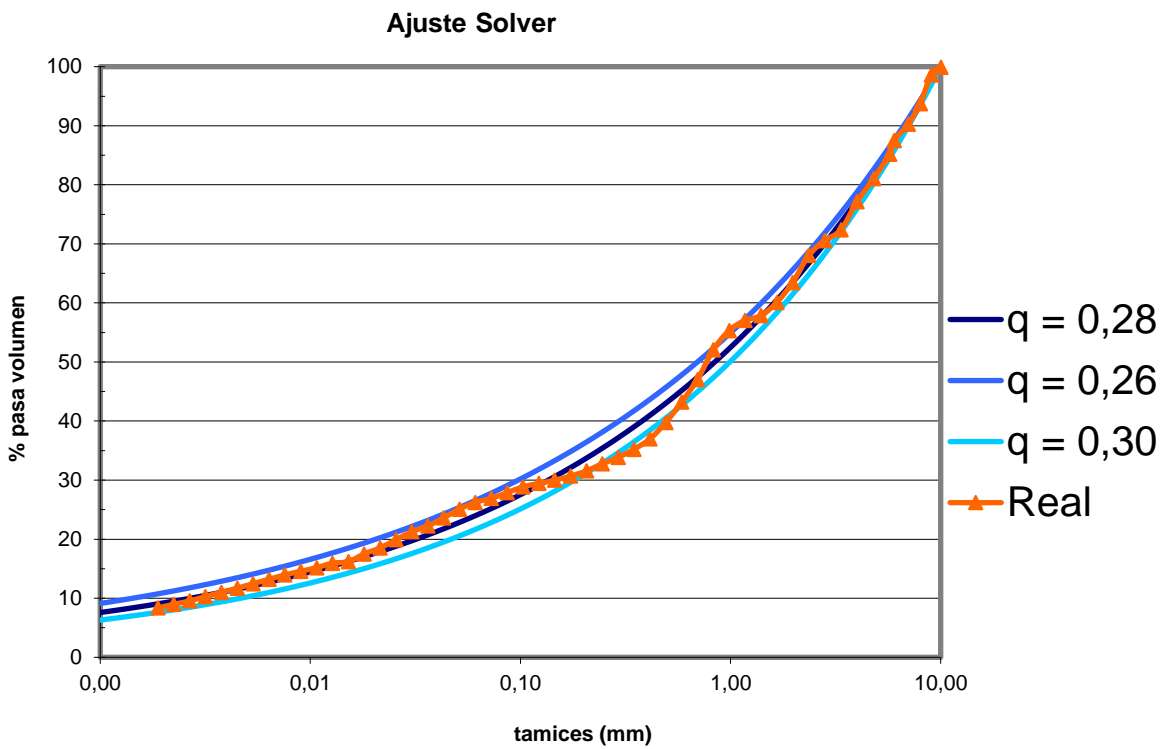


Figura 25. Ajuste con Solver de la distribución granulométrica del material real con las curvas del Modelo de Andreasen.

Tras estos cálculos se obtuvo la composición de la materia prima que será usada en el presente proyecto.

Tabla 9. Composición de la materia prima calculada con Solver.

alfran

Material	Diámetros	Composición (% p/p)
Alúmina tabular	5-10 mm	14,2
Alúmina tabular	3-6 mm	14,8
Alúmina tabular	1-3 mm	15,28
Alúmina tabular	0,5-1 mm	35,39
Alúmina tabular	< 0,045 mm	1,76
Alúmina reactiva	< 0,036 mm	12,63
Microsílice	< 0,103 mm	2,50
Otros (en función del sistema de enlace)		
MgO	< 0,103 mm	2,50
Cemento (SECAR 712)	< 0,173 mm	1,50

4.2 Materiales y ensayos

En esta sección se explicará toda la aparatología usada para llevar a cabo los ensayos necesarios para la caracterización de los materiales estudiados.

- Ensayo no destructivo con ultrasonidos

La Velocidad de Pulso Ultrasónica (UTC) es un método efectivo de ensayos no destructivos (END) para el control de calidad de materiales de hormigón y la detección de daños en componentes estructurales. Los métodos UTC se han usado tradicionalmente para el control de calidad de materiales, principalmente materiales heterogéneos tales como metales y conexiones soldadas. Con el reciente avance de la tecnología de transductores, compuestos con elementos piezoeléctricos capaces de convertir impulsos mecánicos en eléctricos y viceversa, el método ha sido ampliamente aceptado en la prueba de materiales de hormigón, existiendo además normativa. La prueba ultrasónica en el hormigón es una manera eficaz para la evaluación y uniformidad de la calidad, y la estimación de la profundidad de una posible grieta o rotura. Es importante indicar que en Europa las normas referentes a esta prueba son: Detereminación de la velocidad de propagación de impulsos ultrasónicos (UNE 83308/86-UNE 83308/93).

El concepto detrás de la tecnología es la medición del tiempo de recorrido de ondas ultrasónicas en un medio, y correlacionarlas con las propiedades elásticas y la densidad del material. El tiempo de recorrido de las ondas ultrasónicas refleja la condición interna del área de prueba. Una vez que la onda ultrasónica se propaga dentro del área de prueba, la onda se refleja en el límite de las anomalías, dando un mayor tiempo de recorrido.

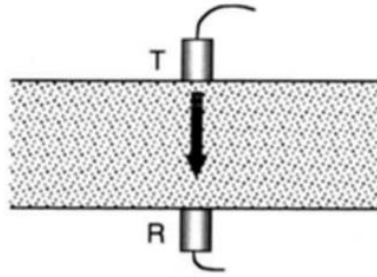


Figura 26. Receptor y transmisor (Ultrasonidos).

En el caso del presente proyecto, se usará esta técnica para comprobar el tiempo de fraguado de aquellos materiales que no tengan una reacción exotérmica durante su fraguado, ya que para ellos la compañía *alfran* tiene determinada la relación entre el tiempo de fraguado con la velocidad a la que viajan las ondas de ultrasonidos por el material. En la **Figura 27**, se muestra la instrumentación con la que se trabaja en esta técnica.

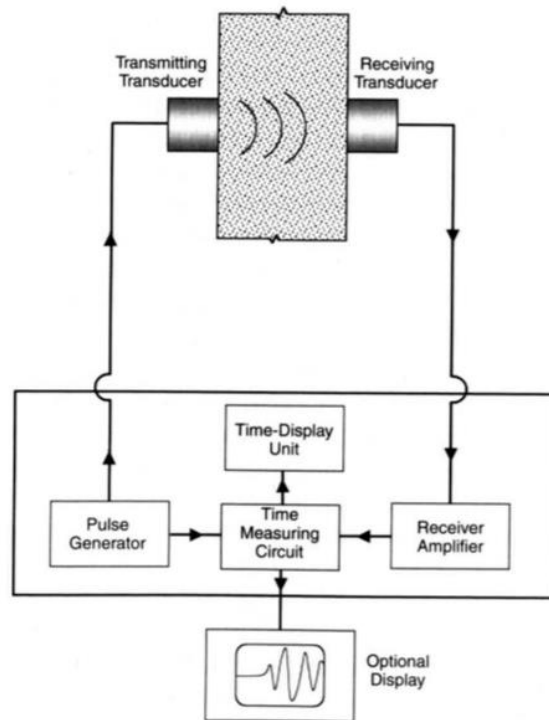


Figura 27. Esquema de la instrumentación del ensayo por ultrasonidos.

- Mesa de fluidez

La mesa de fluidez, mostrada en la **Figura 28**, consiste en un cono en el que se deposita el material para poder determinar la fluidez del mismo. Este ensayo se normaliza por la norma ASTM C230. En el caso de *alfran* se usa el modelo manual equipado con una rueda de mano para forzar las caídas del material concretadas en la norma. Este instrumento consta de una mesa de latón, y tiene un diámetro de 254 mm, además de con un molde troncocónico de 100 mm de diámetro en su base y 70 mm de diámetro en la parte superior. La altura del tronco de cono es de 50 mm. Una vez se realizan las caídas se determinan las dimensiones del cono, siendo estas dimensiones las usadas para comprobar la fluencia del material.



Figura 28. Mesa de fluidez.

Con respecto a las caídas en la norma se indica que para materiales no conformados:

- Se forzarán tres caídas para ajustar el material a la forma del cono.
- Una vez se ajusta la forma del material, se libera el cono, y se dejará circular el material por la mesa forzando 15 caídas seguidas, para posteriormente, medir el diámetro de la masa de material resultante.

- Moldes

Los moldes son usados para conformar los materiales con medidas estandarizadas para llevar a cabo los ensayos térmicos, químicos y mecánicos. En primer lugar, se moldearán con tres probetas de 230x65x55 cm. Cada una de las probetas se llevarán a estufa (a 110°C) una vez el material ha fraguado. A cada una de ellas se les caracterizará con el número 1, 2 o 3 y con el nombre del material, que, en el caso del presente proyecto, será el sistema de enlace usado para cada una de ellas. A continuación, se expondrán las medidas y ensayos a las que serán sometidas cada probeta.

1. La probeta 1 será medida y pesada para determinar sus dimensiones y su densidad en crudo. A continuación, se llevarán a estufa a 110°C durante 24 horas. Tras esto se medirá las dimensiones y el peso de la probeta. para calcular sus dimensiones, densidad y Variación Lineal Permanente. Después se llevarán a ensayos mecánicos de flexión y compresión.
2. La probeta 2 será medida y pesada para determinar sus dimensiones y su densidad en crudo. A continuación, se llevarán a estufa a 110°C durante 24 horas. Tras esto, se llevarán a cocción en un horno a 1000°C con velocidades de calentamiento estandarizadas y apropiadas para materiales no conformados densos. A continuación, se determinan sus dimensiones, densidad y coeficiente de variación lineal con respecto a las medidas en crudo. Por último, se llevarán a cabo ensayos mecánicos

de flexión y compresión.

3. La probeta 3 será medida y pesada para determinar sus dimensiones y su densidad en crudo. A continuación, se llevarán a estufa a 110°C durante 24 horas. Tras esto, se llevarán a cocción en un horno a 1300°C. A continuación, se determinan sus dimensiones, densidad y coeficiente de variación lineal con respecto a las medidas en crudo. Por último, se llevarán a ensayos mecánicos de flexión y compresión.



Figura 29. Moldes con medidas 230x65x55 cm.

También, se deben destacar los moldes usados para las pruebas de dilatometría, mostrados en la **Figura 30**. Estos moldes son más pequeños con medidas normalizadas para dicha prueba, que se explicará más adelante en este apartado.

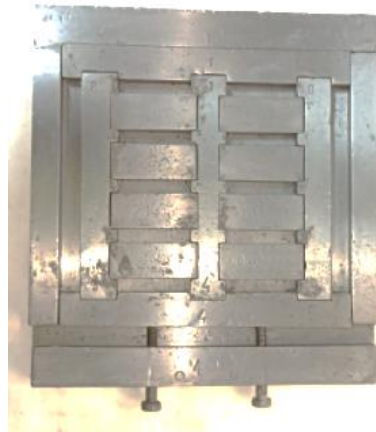


Figura 30. Moldes usados para las pruebas de dilatometría.

Por último, se usaron moldes para las pruebas de abrasión, mostrados en la **Figura 31**, que serán explicadas más adelante en este apartado.

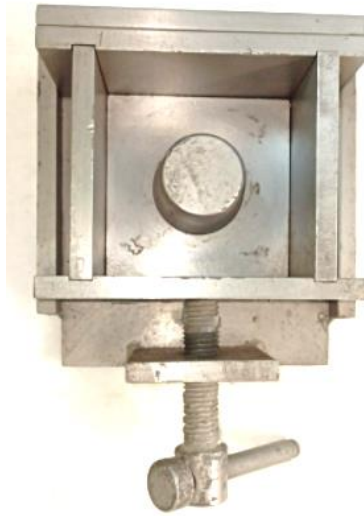


Figura 31. Moldes usados para las pruebas de ataque químico.

- Prueba de resistencia a flexión.

Esta técnica es usada para determinar el módulo de resistencia a flexión del material no conformado. En ella la probeta es soportada por dos soportes cilíndricos regulables colocados paralelos entre sí y en el mismo plano horizontal. El punto de carga superior tiene la misma forma y dimensiones que los soportes de apoyo. El punto de carga (fuerza aplicada) está localizada centralmente y paralela a los soportes de apoyo.

La instrucción técnica del instrumento de *alfran* está diseñada según los puntos 8.2.4 “Seguimiento y medición del producto” de la norma ISO 9001:2008. También esta medición se apoya en la norma ISO 1927-6:2012 “Monolithic refractory products -Part 6: *Measurement of physical properties*”.

Durante su uso se debe abrir el programa GOLIAT, el cual es un software vinculado al ensayo que calculará la fuerza máxima, y en el cual se debe escoger la opción de medición de materiales densos ya que el programa realiza la medición de acuerdo con las velocidades de incremento de cargas estandarizadas. En el caso de los materiales densos no conformados la velocidad es de $0,15 \pm 0,015 \text{ MPa} \cdot \text{s}^{-1}$ ($53,7 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$).

Una vez se ha registrado la fuerza máxima se calcula el módulo de Resistencia a flexión con la siguiente expresión:

$$\sigma_f = \left(\frac{3}{2}\right) \cdot \left(\frac{F_{max} \cdot L_s}{b \cdot h^2}\right) \quad \text{Ecuación 15}$$

Donde:

- σ_f es el módulo de resistencia a flexión (kgf/cm^2).
- F_{max} es la fuerza máxima registrada (kgf).
- L_s es la distancia entre los soportes de apoyo (18 cm) (cm).
- b es la anchura de la probeta (cm).
- h es la altura de la probeta (cm).



Figura 32. Instrumento usado por alfran para medir la resistencia a la flexión en frío

- Prueba de resistencia a compresión

La instrucción técnica diseñada por la compañía *alfran* para determinar la resistencia a la compresión en frío de los materiales no conformados está diseñada según los puntos 8.2.4 “Seguimiento y medición del producto” de la norma ISO 9001:2008. También esta medición se apoya en la norma ISO 1927-6:2012 “Monolithic refractory products -Part 6: Measurement of physical properties”. Según esta se ensayarán los trozos resultantes de la realización del ensayo de resistencia a flexión, sobre la probeta normalizada del material refractario no conformado.

Considerados cada trozo como una probeta, se mide el alto (H) de cada una en cm y se toma el ancho fijo de la superficie de rotura (6,40 cm). A continuación, se coloca la probeta centrada sobre la placa de asiento de la prensa. La placa posee uno de los platos montados sobre rótula y un sistema de medida que permite precisar el esfuerzo ejercido sobre la probeta con un error de un $\pm 1\%$, de tal manera que la aplicación de la carga se efectúe en la misma dirección de la presión del modelo de la pieza, ya que la resistencia a la compresión es una característica vectorial.

Una vez colocada la probeta se selecciona la velocidad. Para materiales densos no conformados se somete a un esfuerzo continuado de compresión a razón de $1,0 \pm 0,1 \text{ MPa}\cdot\text{s}^{-1}$ ($424 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$).

Anotada la fuerza máxima, se calcula el módulo de resistencia a compresión en frío mediante la siguiente expresión:

$$\sigma_f = \frac{F_{max}}{A} \quad \text{Ecuación 16}$$

Donde:

- σ_f es el módulo de resistencia a la compresión en frío (kg/cm^2).
- F_{max} es la fuerza máxima registrada (kg).
- A es el área de la muestra calculada como $6,4 \times H$ (cm).



Figura 33. Instrumento usado por *alfran* para medir la resistencia a la compresión en frío.

- Dilatometría

El dilatómetro usado por *alfran* es el equipo DIL 402 PC Netzsch. La instrucción técnica para esta prueba está confeccionada de acuerdo con los puntos 8.2.4. “*Seguimiento y medición del producto*” de la norma ISO 9001:2008. Esta técnica permite registrar, en forma continua, la variación de longitud (contracción o expansión) de una muestra conformada como probeta prismática, la cual es sometida a calentamiento o enfriamiento en condiciones controladas. De esta forma puede definirse un coeficiente medio de expansión térmica lineal:

$$\alpha_{\Delta T} = \frac{\Delta l}{l_0 \cdot \Delta T} \quad \text{Ecuación 17}$$

Donde:

- $\alpha_{\Delta T}$ es el coeficiente medio de expansión térmica lineal ($^{\circ}\text{C}^{-1}$).
- Δl es la variación de la longitud (cm).
- l_0 es la longitud inicial (cm).
- ΔT es la diferencia de temperatura ($^{\circ}\text{C}$).

Comúnmente estos coeficientes representan el valor promedio entre 25°C y 1000°C y se expresan en unidades de $^{\circ}\text{C}^{-1}$. La expansión cúbica puede obtenerse por cálculo, siendo aproximadamente el triple de la lineal.

La compañía *alfran* usa el dilatómetro Netzsch, mostrado en la **Figura 34**, al que se le impuso velocidades de calentamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, desde temperatura ambiente hasta 1300°C . Las probetas empleadas fueron prismáticas rectangulares con sus caras externas pulidas, planas y paralelas. El dilatómetro consiste en un horno cilíndrico adaptable a un cilindro más pequeño en el que se posiciona la probeta. Junto a la probeta se incorpora un termopar con el objetivo de tener controlada en todo momento la temperatura del horno durante el ensayo.

Este ensayo es particularmente importante, ya que se debe tener en cuenta que todos los materiales tienen un coeficiente de dilatación, es decir, en función de la variación de temperatura el material puede llegar a contraer o dilatar, por tanto, se debe prever una zona donde estas grandes tensiones puedan absorberse, y esas son las juntas de dilatación. Con este ensayo se puede determinar la magnitud de estas juntas de dilatación en el momento de su instalación y, por tanto, evitar fuerzas de compresión y tensión que superen las resistencias determinadas anteriormente de los materiales refractarios. Con ello se evitarán fisuras, grietas, desprendimientos o desconches durante la operación para la que hayan sido destinados los materiales.



Figura 34. Dilatómetro.

- Termogravimetría

La instrucción técnica en la que está fundamentada esta técnica se basa en los puntos 8.2.4. 2 “*Seguimiento y medición del producto*” de la norma ISO 9001:2008. Esta técnica se basa en la modificación en el peso que experimenta una muestra durante un proceso de calentamiento/enfriamiento controlado dentro de un horno. La muestra se deposita en una termobalanza en una atmósfera controlada y es sometido a una rampa térmica. De esta manera es posible registrar las pérdidas de masas debidas a la evaporación de agua o descomposiciones. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica. El esquema de funcionamiento de este ensayo es mostrado en la **Figura 35**.

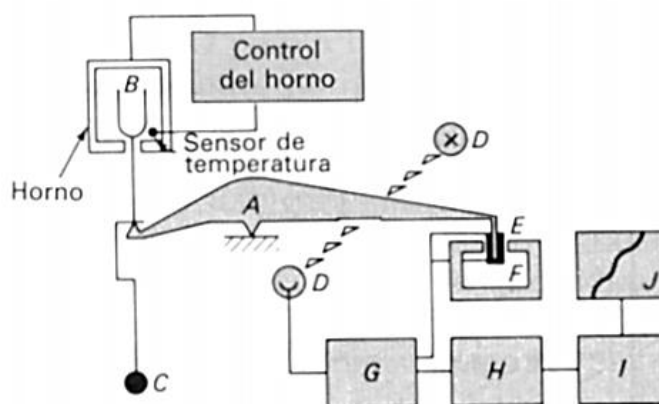


Figura 35. Esquema de funcionamiento de la termogravimetría.

La operación se basa en la preparación de una probeta de 100 mm de diámetro y 125 mm de alto, con un orificio en el centro, que se realiza con una varilla metálica previamente aceitada cuando el material todavía no ha fraguado. Una vez el material ha fraguado, se desmoldea la probeta y se saca la varilla metálica, para posteriormente meter en ese hueco el termopar de medida. Además, el equipo contará con dos termopares, uno que medirá la temperatura del horno (exterior de la probeta), y otro que tomará la temperatura interna de la muestra. A continuación, se coloca la muestra en el horno, tal y como se muestra en la **Figura 36**.

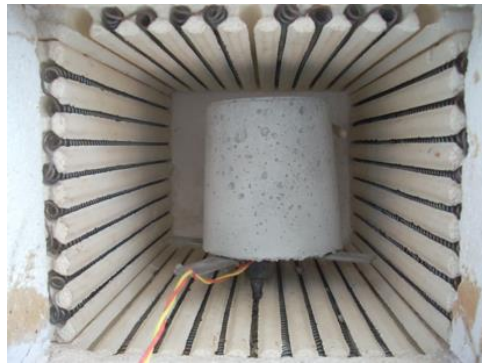


Figura 36. *Probeta de termogravimetría.*

Por último, tras el encendido del software asociado, se registrarán los resultados de la prueba que estarán vinculados a una hoja Excel.

- Ataque con álcalis

La instrucción técnica en la que está fundamentada esta técnica se basa en los puntos 8.2.4. 2 “*Seguimiento y medición del producto*” de la norma ISO 9001:2008, y la ASTM C 454-10 “*Desintegration of Carbon Refractories by Alkali*”

La resistencia al ataque de álcalis viene determinada por el grado de ataque químico del K_2O , obtenido por la descomposición del K_2CO_3 introducido en un crisol de un material refractario a temperatura elevada.

Se preparan probetas de 100 cm de largo por 100 cm de ancho y un hueco en el centro de la pieza, que será el lugar donde se coloca el compuesto alcalino. Una vez estas probetas han sido moldeadas se secan a $110^\circ C$, para la eliminación del líquido usado en su preparación.

Una vez se hace esto, se llena la cavidad de las probetas con unos 30 g de K_2CO_3 , en el caso de los materiales no conformados. A continuación, se cierra el crisol, y se somete a $1000^\circ C$ durante unas 5 h.

Una vez se sacan las probetas y se enfrían, se cortan por la mitad y se observa de manera cualitativa el ataque sufrido.

Tras esto, puede existir una clasificación en función del resultado de las probetas:

- No afectado: si no se aprecian fisuras (< 1 mm).
- Atacado sin fisuras: ha mojado y tacado el material, no hay fisuras.
- Fisurado: si existen grietas superficiales (1-4 mm).
- Agrietado: Si las grietas son mayores que 4 mm.
- Desintegrado: Si la probeta está rota.

- Resistencia a la abrasión a temperatura ambiente

La instrucción técnica en la que está fundamentada esta técnica se basa en los puntos 8.2.4. 2 “*Seguimiento y medición del producto*” de la norma ISO 9001:2008, y la UNE EN 993-20:2004 “*Métodos de ensayo para productos refractarios conformados densos. Parte 20: “Determinación de la resistencia a la abrasión a temperatura ambiente”*”.

Se entiende como resistencia a la abrasión aquella resistencia de las probetas refractarias al desgaste provocado en su superficie por la acción mecánica de un sólido en movimiento. El principio de este ensayo se basa en la determinación del volumen del material erosionado de una superficie plana de la probeta colocada perpendicular a una boquilla a través de la cual se inyectan mediante aire 1000 g de carburo de silicio de un tamaño determinado a 450 kPa.

Los elementos que componen el equipo de determinación de la resistencia a abrasión son:

- a) Pistola de proyección. Consta de un cuerpo con forma de pistola, con una boquilla que suministre aire al interior de la pistola, la cual actúa como un venturi aspirando el medio abrasivo por un lateral. Se puede utilizar cualquier pistola similar a la especificada en la norma.
- b) Boquilla. La boquilla es para dirigir el medio abrasivo contra la probeta, y debe de constar con un tubo de vidrio con una longitud de 115 mm, con un diámetro exterior de 7 mm y con una pared nominal de 1,1 mm. Este tubo de vidrio se une a la pistola y se mantiene perpendicular a la probeta a través de un tubo de acero inoxidable.
- c) Suministro de aire comprimido. Proporciona a la pistola la presión deseada a través de un regulador y un manómetro con una escala de medida, montado lo más cerca de la pistola como sea posible.
- d) Sistema de alimentación. Recipiente capaz de suministrar a la pistola 100 g del medio abrasivo en 450 ± 15 s.
- e) Cámara de ensayo. Consta de un recinto cerrado herméticamente con una puerta que permite montar y retirar las probetas. La pistola se monta en posición vertical en la parte superior de la cámara realizando un orificio de forma que la corriente descendente del medio abrasivo se desplace 203 ± 1 mm desde la punta del tubo de vidrio hasta la superficie de la probeta. La cámara está equipada con una chimenea de escape y una válvula de mariposa para regular la presión en la cámara durante el ensayo. Se utiliza una bolsa de tela de capacidad adecuada para la recogida de polvo en el extremo de la chimenea de escape. La parte superior de la cámara debe estar también equipada con una llave de paso que permita la conexión con un manómetro.
- f) Manómetro. El manómetro puede medir hasta 400 Pa para la medida de la presión en el interior de la cámara durante el ensayo.
- g) Vacuómetro. El vacuómetro puede medir hasta 750 mm de mercurio para comprobar la presión en la boquilla media de entrada de la pistola.
- h) Medio abrasivo. El medio abrasivo será carburo de silicio con una distribución de tamaño de partícula como el indicado en la **Tabla 10. Tabla 10. Análisis granulométrico del medio abrasivo (SiC) usado en la determinación de la resistencia a abrasión.**

Tabla 10. Análisis granulométrico del medio abrasivo (SiC) usado en la determinación de la resistencia a abrasión.

alfran

Aberturas (μm) (ISO 565- R 40/3)	Retenido (% p/p)
850	Traza
600	20 ± 2
300	80 ± 3
212	2 máx.
< 212	Traza

En la **Figura 37** se muestran todos los elementos que componen el equipo.

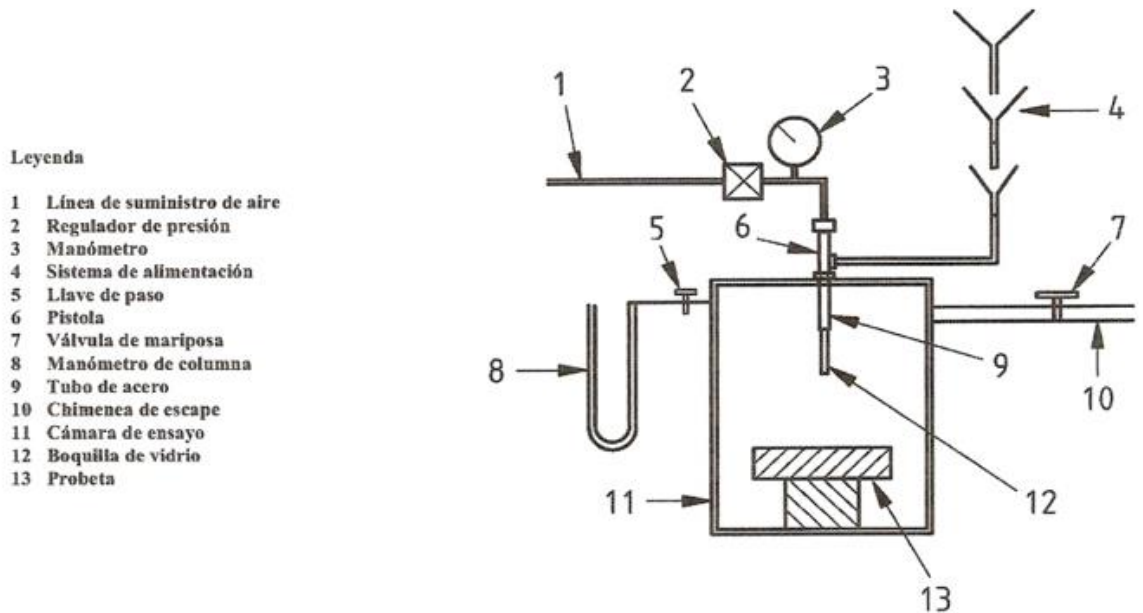


Figura 37. Elementos del equipo de determinación de resistencia a abrasión.

El procedimiento seguido para este ensayo consta de los siguientes pasos:

- Se determina el volumen del material no conformado.
- Se ajustan las presiones en el equipo, tanto en el compresor como en el manómetro de agua. Estas presiones son: Vacuómetro $\leq - 0,5$ bar, Manómetro de la pistola = 4,5 bar y Manómetro de agua = 32 mm de columna de agua.
- Se introduce la probeta moldeada mirando a la pistola de proyección.
- Se procede a verter en el sistema de alimentación el medio abrasivo seco en una cantidad de 1000 ± 5 g. Cuando comience a descender el medio abrasivo por el embudo se conecta el cronómetro. Hay que asegurarse antes de realizar el ensayo que el embudo está ajustado para que tarde en caer en su totalidad 450 ± 15 s tal como se indicó anteriormente.
- Tras sacar la probeta, esta se pesa para calcular la cantidad de material que se ha perdido por la abrasión de cada probeta A en centímetros cúbicos del siguiente modo:

$$A = \frac{m_1 - m_2}{\rho} = \frac{m}{\rho} \quad \text{Ecuación 18}$$

Donde:

- A es el área (cm^3).
- m_1 es la masa de la probeta antes del ensayo (g).
- m_2 es la masa de la probeta después del ensayo (g).
- m es la pérdida de la probeta (g).
- ρ es la densidad de la probeta (g/cm^3).

- Leyenda
- 1 Pistola
 - 2 Regulador de la presión del aire
 - 3 Tubo de vidrio y casquillo metálico de sujeción
 - 4 Probeta
 - 5 Plataforma ajustable

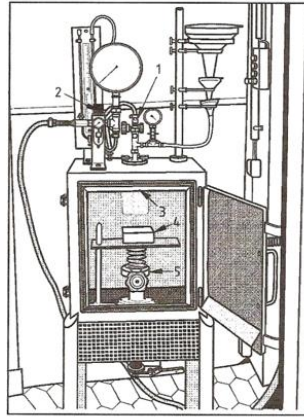


Figura 38. Esquema y fotografía del equipo de determinación de la resistencia a abrasión.

4.3 Pruebas con distintos sistemas de enlace

En este apartado se presentarán las composiciones de cada uno de los materiales creados a partir de la materia prima seleccionada anteriormente con los distintos sistemas de enlaces propuestos.

4.3.1 Material con sistema de enlace de cemento aluminoso (CAC).

Las proporciones de este material han sido seleccionadas según materiales comerciales de la compañía *alfran*. En la mezcla se añadirá cemento aluminoso con un 70% en Al_2O_3 (SECAR 712), que constituirá el sistema de enlace para la presente prueba. Además, se añadirá como dispersante hexametáfosfato de sodio.

Tabla 11. Composición del material con el sistema de enlace basado en CAC.

alfran

CAC	
Sólidos	% p/p
Premix	98,71
CAC 70% (SECAR 712)	1,24
Hexametáfosfato de sodio	0,05
Líquido	% vol/total de sólidos
Agua	5,70



Figura 39. Probetas de CAC para ensayos térmicos y mecánico



Figura 40. Probeta para ataque químico (Izquierda). Probetas para abrasión (Derecha). CAC.

4.3.2 Material con sistema de enlace de sílice coloidal (CS).

Las proporciones de este material han sido seleccionadas según materiales comerciales de la compañía *alfran*. Además del Premix, se añadirá alúmina calcinada, MgO y el líquido de sílice coloidal en las proporciones mostradas en la **Tabla 12**.

Tabla 12. Composición del material con el sistema de enlace basado en CS.

<i>alfran</i>	
CS	
Sólidos	% p/p
Premix	96,88
Alúmina calcinada	3,00
MgO	0,12
Líquido	% vol/total de sólidos
Sílice coloidal	6,50



Figura 41. *Probetas de CS para ensayos térmicos y mecánicos.*



Figura 42. *Probeta para ataque químico (Izquierda). Probetas para abrasión (Derecha). CS.*

4.3.3 Material con sistema de enlace fosfático.

Como se ha explicado anteriormente, hay múltiples formas de establecer el enlace fosfático en materiales refractarios no conformados. La opción escogida en el presente proyecto es la que usa ácido fosfórico en su composición. La razón es que la opción que contempla al MAP como fuente de fosfato resulta ser muy cara debido al elevado precio del monofosfato de aluminio líquido comercial. De hecho, en el artículo “*High-alumina phosphate-bonded refractory castables: Al(OH)₃ sources and their effects.*” Ana Paula Da Luz, Daniel Gomes y Victor Pandolfelli. Abril 2015, se estudiaba soluciones de H₃PO₄ con distintas concentraciones del ácido en agua (35, 40 y 48% p/p). El artículo concluye que; en unas condiciones concretas, el tiempo de fraguado del material puede llegar a ser corto para la concentración de 35%, lo que parece factible desde el punto de vista económico ya que, a menor concentración del ácido, más barato resultará ser el material. Además, esta concentración del ácido se conseguirá a partir del ácido fosfórico agrícola, que inicialmente tiene una composición del 55% p/p.



Figura 43. *Ácido fosfórico agrícola comercial usado como fuente de fósforo para el sistema de enlace fosfático.*

Además, en el anterior artículo, también se detallaba la cantidad de MgO adecuada para usar como agente ligante, esta podía ubicarse en el rango de 0,9-1,4% p/p de los sólidos totales usados. También, este artículo pretendía discutir con evidencias empíricas, en qué forma afectaba a las propiedades del material, la adición o no de $\text{Al}(\text{OH})_3$. En el caso del presente proyecto, se usará un producto comercial como fuente de hidróxido de aluminio conocido como Alhabond 300. Por tanto, se harán dos pruebas para comprobar la viabilidad del enlace fosfático, una que incorpore en su composición el hidróxido de aluminio, y otra en la que no. Sus nombres serán FOSF 1 y FOSF 2 respectivamente. La razón principal del planteamiento de incorporar $\text{Al}(\text{OH})_3$ en uno de los materiales (FOSF 1) es la comparación del material que induce el enlace fosfático sólo con el MgO y el H_3PO_4 y un material que además de esto, incorpore una fase muy reactiva en su composición, como es el *Alhabond 300*.

Además, en el artículo “*Self-flowing high-alumina phosphate-bonded refractory castables*”. Simone Lopes, Ana Paula Da Luz, Daniel Gomes y Victor Pandoldeflli. Febrero 2017, se discutía sobre la viabilidad de la incorporación de un agente dispersante a la mezcla. En él se llega a la conclusión que la adición de dispersantes que contienen polifosfato de sodio cuyos nombres comerciales son; Budit 3H y Budit 6H, ayudarían a incrementar la fluidez del material debido a la generación de iones fosfatos con corta longitud de las cadenas como consecuencia del proceso de hidrólisis que provoca la incorporación del dispersante en la composición. Este artículo recomienda que la cantidad de Budit 6H añadida sea 0,5% p/p de los sólidos totales.

En la **Tabla 13** y la **Tabla 14** se muestran las composiciones de los materiales FOS 1 (con $\text{Al}(\text{OH})_3$) y FOSF 2 (sin $\text{Al}(\text{OH})_3$). [21] [22]

Tabla 13. *Composición del material con el sistema de enlace fosfático con Alhabond 300.*

alfran

FOSF 1	
Sólidos	% p/p
Premix	93,87
Alúmina calcinada	2,90
Alhabond 300	1,40
MgO	1,35
Budit 6H	0,48
Líquido	% vol/total de sólidos
H_3PO_4 (35% p/p)	6,70



Figura 44. Probetas de FOSF 1 para ensayos térmicos y mecánicos.



Figura 45. Probeta para ataque químico (Izquierda). Probetas para abrasión (Derecha). FOSF 1.

Tabla 14. Composición del material con el sistema de enlace fosfático sin Alhabond 300.

alfran

FOSF 2	
Sólidos	% p/p
Premix	95,20
Alúmina calcinada	2,94
Alhabond 300	0,00
MgO	1,37
Budit 6H	0,49
Líquido	%vol/total de sólidos
H ₃ PO ₄ (35% p/p)	6,70



Figura 46. Probetas de FOSF 2 para ensayos térmicos y mecánicos.



Figura 47. Probeta para ataque químico (Izquierda). Probetas para abrasión (Derecha). FOSF 2.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se expondrán todos los resultados de los ensayos anteriormente comentados. Se estudiarán las medidas del cono en la mesa de fluidez, la temperatura y tiempo de fraguado, la densidad a las distintas temperaturas de tratamiento, además de la resistencia a flexión y compresión de los materiales. Además, se mostrarán los resultados de las pruebas de termopar y pruebas de ultrasonidos, dilatometría, termogravimetría, resultados del ataque químico y los resultados de las pruebas de resistencia a la abrasión. Esto se discutirá para todos los materiales, es decir, CAC, CS, FOSF 1 y FOSF 2.

5.1 Resultados de los ensayos del material con sistema de enlace cemento aluminoso (CAC)

5.1.1 Resultados de ensayos mecánicos de CAC

Tabla 15. Resultados de ensayos mecánicos CAC.

alfran

CAC				
Cono de fluidez	cm x cm	200 x 200		
Temperatura de fraguado	°C	20		
Tiempo de fraguado	h, min	2 h aprox		
PROBETAS		1	2	3
Medidas a Temperatura Ambiente				
Densidad en crudo	g/cm ³	3,11	3,11	3,09
Medidas Temperatura 110 °C				
Densidad 110°C	g/cm ³	2,92	-	-
VLP	%	-0,20	-	-
Resistencia a Flexión (RF)	MPa	2,90	-	-
Resistencia a Compresión (RC)	MPa	29,60	-	-
Medidas Temperatura 1000 °C				
Densidad 1000 °C	g/cm ³	-	2,96	-
VLP	%	-	-0,20	-
Resistencia a Flexión (RF)	MPa	-	22,80	-
Resistencia a Compresión (RC)	MPa	-	173,40	-
Medidas Temperatura 1300 °C				
Densidad 1300C (g/cm ³)	g/cm ³	-	-	2,94
VLP (%)	%	-	-	-0,20

Resistencia a Flexión (RF)	MPa	-	-	> 22
Resistencia a Compresión (RC)	MPa	-	-	183,20

Tras la constitución del hormigón, se llevó este a la mesa de fluidez para comprobar las dimensiones del cono. Las dimensiones son 200 x 200 cm, esto quiere decir que el material tiene buena fluidez, lo cual facilita la instalación de este. Al situarlo en la mesa vibradora, se comprueba que el material vibra perfectamente y es fácil conformarlo en los moldes. Con respecto al tiempo de fraguado, se debe tener en cuenta, que la temperatura media del ambiente de trabajo es de 20°C. Este parámetro se puede ver en la **Figura 48**. Según los expertos, en este tipo de materiales, este material experimenta el fraguado cuando la curva del termopar experimenta su primer máximo. De aquí se deduce que su tiempo de fraguado es de 2 horas.

Con respecto a la VLP (%), se comprueba que el material sufre contracciones a medida que aumenta la temperatura, del 0,2%. También, se evalúan las propiedades mecánicas a 110°C, 1000°C y 1300°C. Se puede observar que tras el calentamiento a 110°C, el material cuenta con resistencia mecánica moderada, suficiente para su instalación, aunque tras ser sometidos a procesos de cocción a altas temperaturas, la resistencia a flexión y compresión del material mejoran mucho.

Tiempo de Fraguado CAC

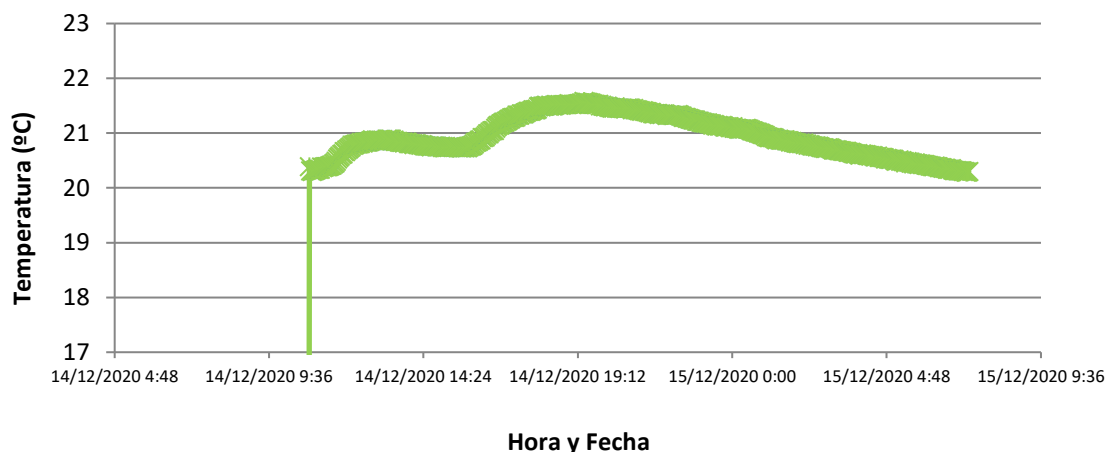
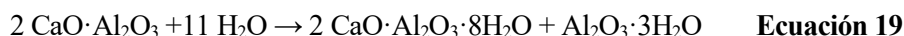


Figura 48. Tiempo de fraguado CAC. Termopar.

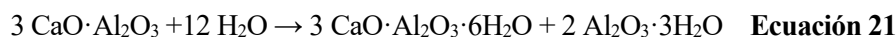
5.1.2 Resultados de dilatometría de CAC

Los resultados de dilatometría del material CAC están determinados, entre otros, por los mecanismos de hidratación del cemento cálcico aluminoso. A continuación, se mostrarán las reacciones que dan lugar a la hidratación de estos cementos y que permiten explicar los cambios en la variación lineal respecto de la temperatura que presentan el material CAC.

Se sabe que en las condiciones de temperatura de entre 10°C y 35°C, se dan las siguientes reacciones de hidratación:



A partir de los 45°C, se da la reacción:



Ante aumentos de temperatura, se dan las reacciones:



Estos cambios podrían perdurar como especies químicas estables hasta los 385°C. Esto explica que en la **Figura 49** no hay cambios significativos en la pendiente de VL desde la temperatura de 45°C hasta aproximadamente los 350°C.

Además, a partir de los 700°C se observa una disminución en la pendiente de la curva hasta aproximadamente los 850°C, que es debida al efecto que causa la presencia de la microsíllice en la composición del material. Esta tiene una temperatura de reblandecimiento cercana a los 700°C, lo cual implicaría una evidente nueva reordenación de los granos en el material que se constata en la figura. También, a partir de esta temperatura hasta los 1200°C en la que se programa el final del ensayo vuelve a haber una pendiente de la curva mayor.

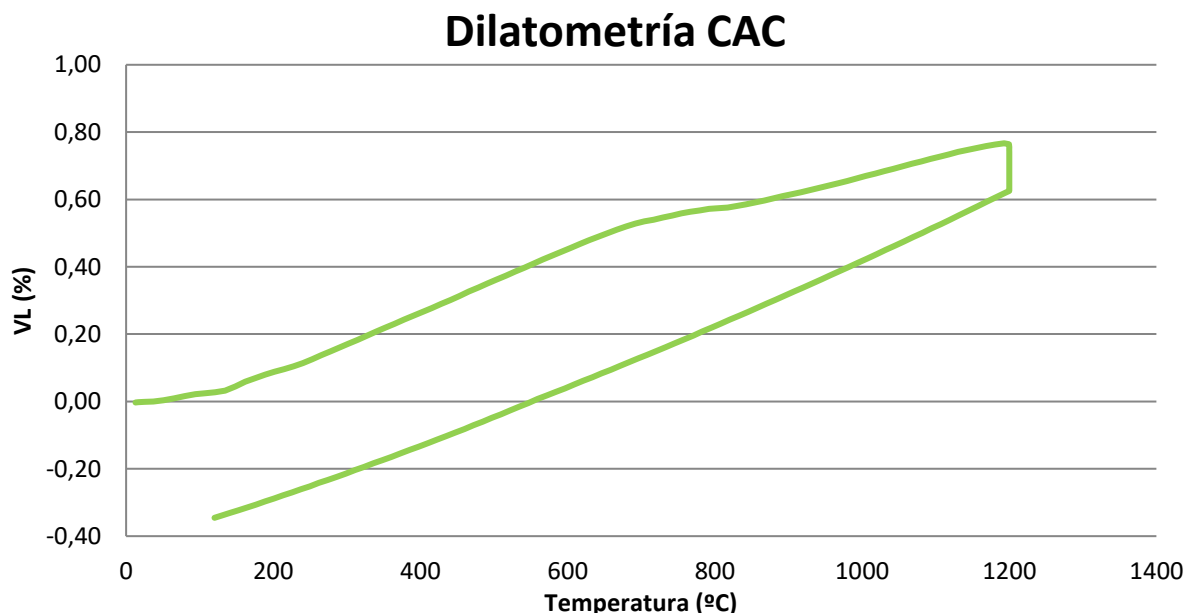


Figura 49. Resultados de dilatometría, que muestran la variación de la VL con la temperatura para el material CAC.

En la **Figura 50** se puede comprobar que el material tiene distintas velocidades de dilatación de la probeta hasta el valor de VL de 0,78 % aproximadamente, punto en el cual, se llega a la temperatura programada como el final del ensayo a 1200°C, en la que se puede comprobar que a esa temperatura se dan reacciones químicas creando una fase líquida transitoria en el material que implica una clara contracción en su estructura, cerrando porosidad y mejorando las propiedades mecánicas de éste tras el enfriamiento a temperatura ambiente. Esto se puede ver en la **Figura 50**, que muestra la evolución de la curva que toman los valores de abscisas entre el 0,78 y el 0,6, tras haber alcanzado los 1200°C de temperatura, mostrando un comportamiento asintótico de la VL frente al

tiempo, constatando la estabilización de la estructura en equilibrio a esta temperatura

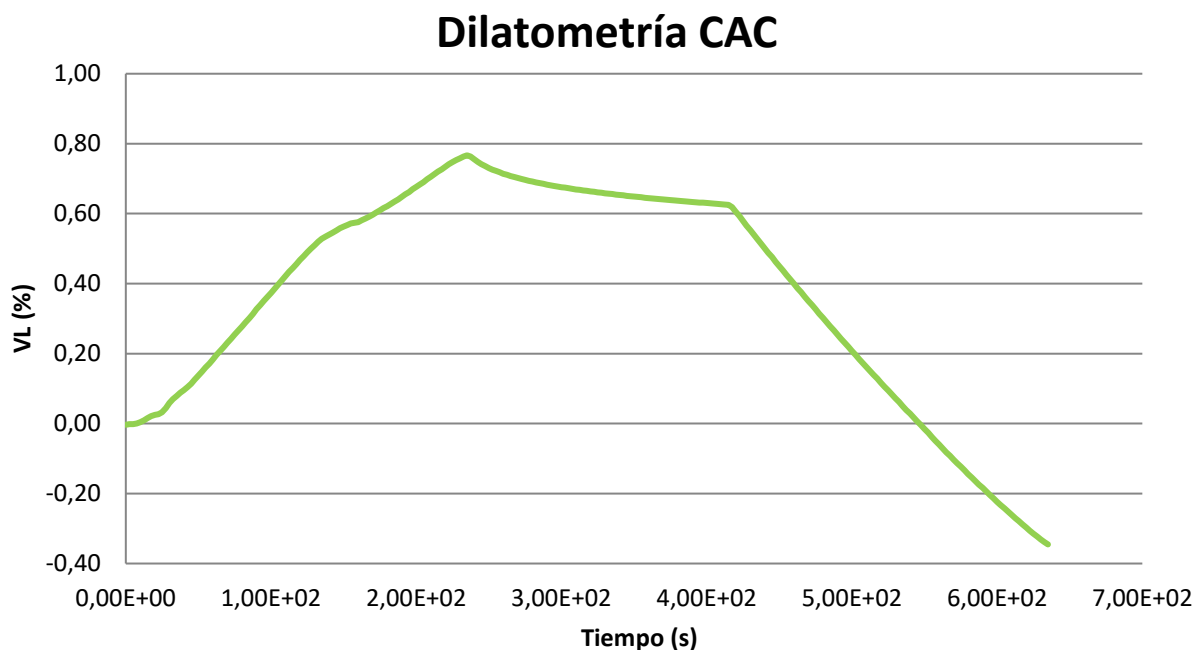


Figura 50. Resultados de dilatometría, que muestran la variación de la VL con el tiempo para el material CAC.

Además, se debe aclarar que los cambios observados en el calentamiento no son reversibles. Esto quiere decir que las especies químicas formadas hasta la temperatura de 1200°C permanecen inalteradas durante todo el proceso de enfriamiento. Esta irreversibilidad en los cambios químicos y estructurales del material pueden observarse en la **Figura 50**, ya que la curva de enfriamiento se muestra con la misma pendiente desde la temperatura de 1200°C hasta la temperatura con la que se inició el ensayo (temperatura ambiente).

5.1.3 Resultados de termogravimetría de CAC

A continuación, se muestran los resultados del ensayo de termogravimetría para el material CAC:

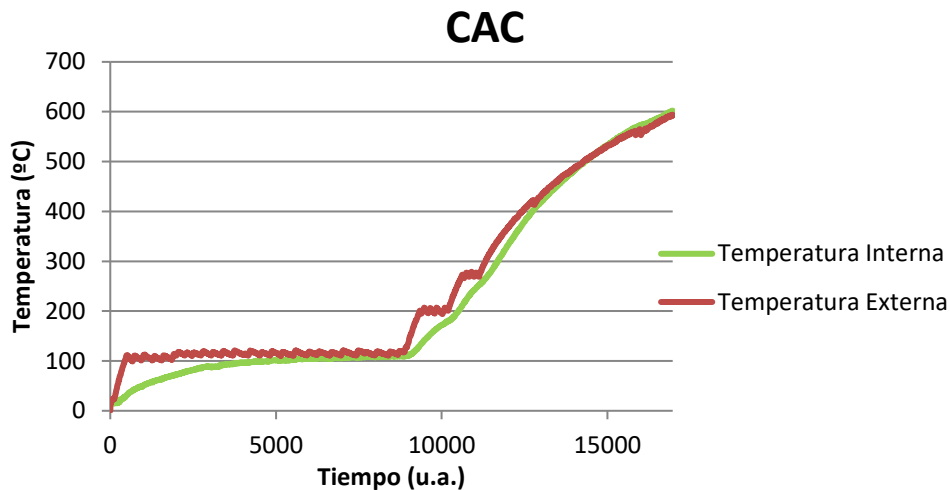


Figura 51. Comparación de la temperatura superficial (horno) e interna (de la probeta) para el material CAC.

En la **Figura 51** se muestra la temperatura externa (del horno) e interna (del interior de la probeta). Se puede comprobar que ambas temperaturas evolucionan de la misma forma. Es coherente que la temperatura interna sea algo inferior en el ensayo que la temperatura externa debido al proceso de transmisión de calor en todo el material ensayado. Como se puede comprobar en este gráfico, una gran parte del tiempo, el ensayo está a una temperatura de 100°C. Esto es debido a que la balanza en la que se coloca la probeta detecta una pérdida de peso muy importante como se mostrará a continuación. También se puede comprobar que hay evidentes pérdidas de peso durante un tiempo a las temperaturas de 200°C y 269°C. Esta gráfica es importante desde el punto de vista de instalación del material a escala industrial, ya que, al llevar a cabo la instalación del material, y la cocción inicial de este, se debe tener en cuenta que el agua libre u otros volátiles se deben volatilizar a la temperatura correspondiente a las condiciones atmosféricas, es decir, se debe mantener, por ejemplo, a 100°C la temperatura del equipo durante el tiempo correspondiente para eliminar toda el agua libre del material, ya que, si la velocidad de calentamiento del equipo no reparara en la cantidad de volátiles, podría producir una sobrepresión de esta agua o volátiles en el interior de los materiales por la expansión de estos, provocando el colapso de la estructura.

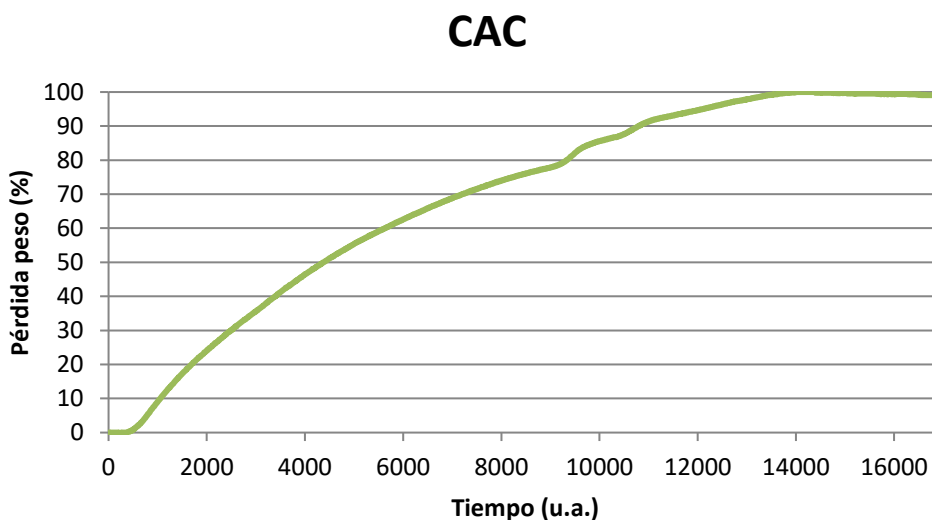


Figura 52. Pérdida de peso frente al tiempo en material CAC.

En la **Figura 52** se muestra el tiempo que necesario para alcanzar la pérdida de peso máxima posible. En este caso se puede comprobar que se requieren 14.000 u.a. aproximadamente.

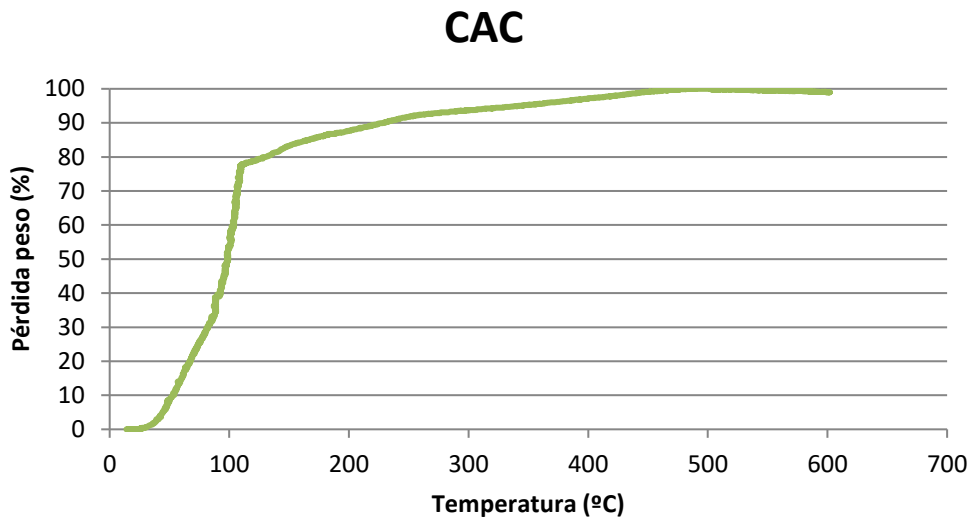


Figura 53. *Pérdida de peso frente a la temperatura en material CAC.*

En la **Figura 53**, se muestra las temperaturas a las que se consigue el porcentaje de pérdidas relativo a la pérdida de peso total. Por ejemplo, se puede observar que un gran porcentaje de la pérdida (80 %) se da a la temperatura de 100°C y que la pérdida total se da a la temperatura de 485°C.

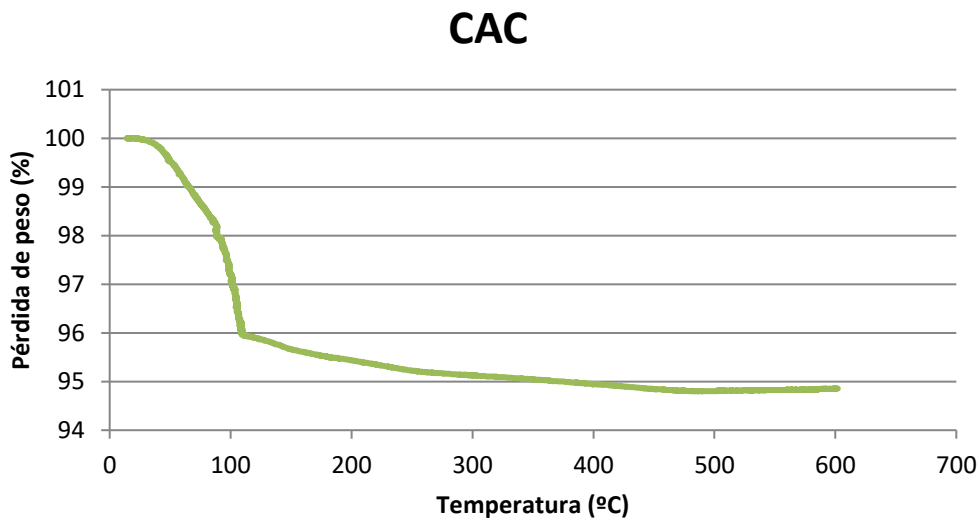


Figura 54. *Pérdida de peso frente a la temperatura en material CAC relativizado a la cantidad de peso perdida.*

En la **Figura 54** se puede ver resultados parecidos a la **Figura 53**, con la diferencia que esta gráfica representa la pérdida de peso con respecto al peso de la probeta total. Se puede observar fácilmente en este gráfico que la pérdida total de peso en todo el proceso de gravimetría es de 5,12% p/p del total de la probeta.

5.1.4 Resultados del ataque químico con álcalis al material CAC

Para evaluar el grado de ataque químico con K_2CO_3 que ha experimentado el material CAC se examinará el aspecto externo e interno de las probetas.

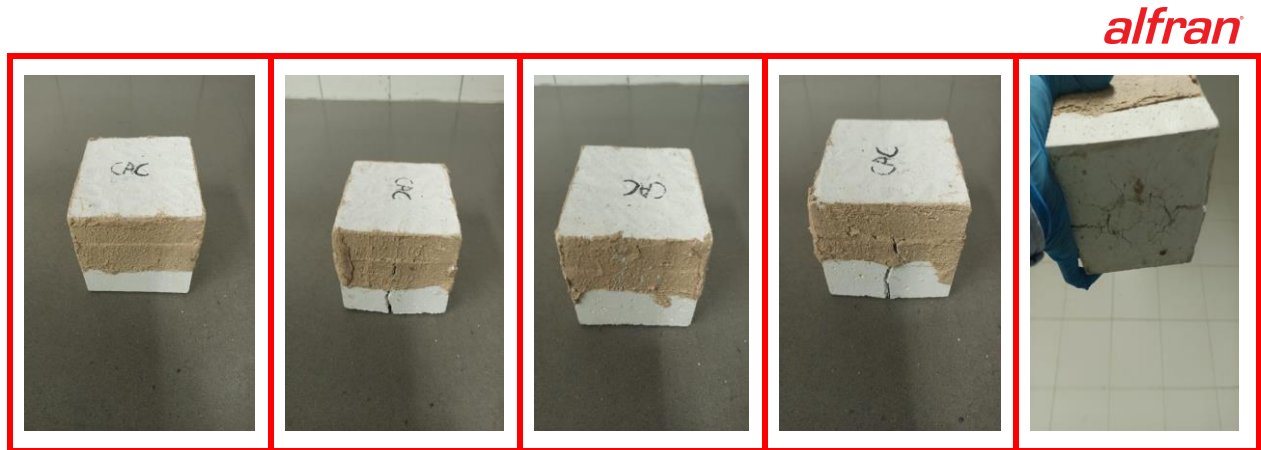


Figura 55. Aspecto externo de las probetas de ataque químico con álcalis del material CAC.

Con respecto al aspecto exterior (cuando terminó la cocción a $1000^{\circ}C$) de las probetas se puede ver perfectamente el alto grado de ataque químico que sufre el material CAC debido a las grietas que aparecen en los laterales y el fondo de la probeta. Según los grados de ataque que están definidos en la instrucción técnica de *alfran* (explicados en el apartado 4.2 del presente proyecto) se puede concluir que; al aparecer grietas y roturas, la probeta está desintegrada.

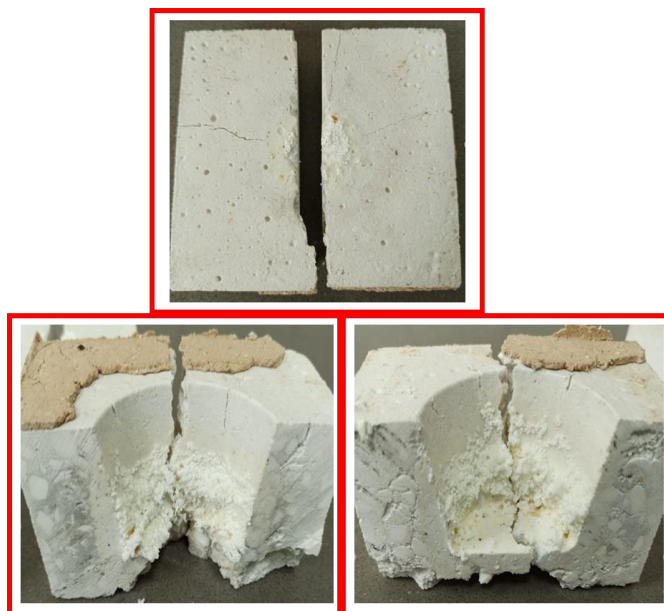


Figura 56. Aspecto interno de las probetas de ataque químico con álcalis del material CAC.

En general, el grado de afección de los materiales suele determinarse al ver las probetas cortadas. Como se puede comprobar, el material está totalmente desintegrado. Comenzando por la figura superior, se comprueba que el material tiene grietas en la tapa sellada con mortero. Además, puede observarse un leve cambio de color en la zona que ha llegado a impregnar el K_2CO_3 . Esto implica que el material no solo ha sufrido ataque físico, si no que ha experimentado ataque químico, ya que el carbonato ha conseguido impregnar el material CAC. También,

se pueden observar en las figuras inferiores, grietas y roturas totales de la probeta por ambas caras. Esto es debido a que, probablemente, el carbonato de potasio ha reaccionado con el material CAC, provocando la aparición de fases expansivas que han dado lugar a las roturas y grietas en el material antes comentadas.

5.1.5 Resultados del ensayo de resistencia a la abrasión a temperatura ambiente del material CAC

Se mostrarán para el material CAC, los resultados de las dimensiones de las probetas medidas antes del ensayo, el tiempo de ensayo, el peso de la probeta anterior y posterior al ensayo y como resultado; el volumen perdido de la misma. Los resultados se muestran en la **Tabla 16**.

Tabla 16. Resultados de ensayo de resistencia a abrasión. Material CAC.

Largo (mm)	Alto (mm)	Ancho (mm)	Peso anterior al ensayo (g)	Densidad anterior a ensayo (g/cm ³)	Peso posterior al ensayo (g)	Tiempo de ensayo (s)	Volumen perdido (cm ³)
100,26	24,91	100,29	739,1	2,95	728,9	453	3,5

En la **Figura 57** se muestra la probeta del material CAC posterior al ensayo de abrasión.

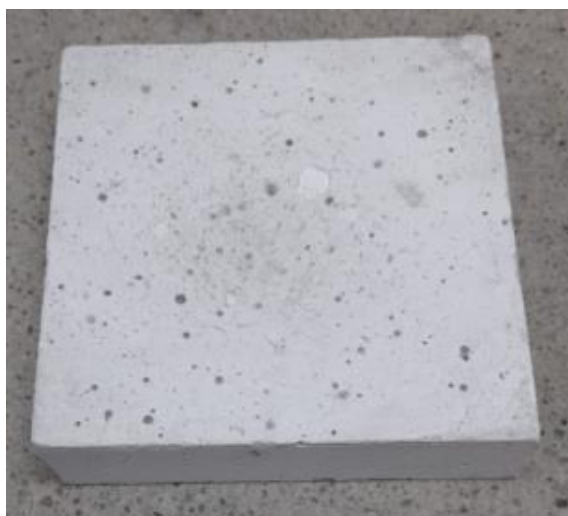


Figura 57. Estado de la probeta de material CAC tras ensayo de resistencia a la abrasión.

5.1.6 Análisis de los resultados para la puesta en servicio e instalación del material CAC

Las variables analizadas anteriormente no pueden ser estudiadas de forma aislada, debido a que, los materiales descritos en el presente estudio pretenden ser instalados en un futuro por la compañía. Debido a esto, se deben agrupar las variables descritas de manera que se pueda analizar si el material es adecuado tanto para su uso, como para su puesta en servicio en ciertas instalaciones industriales. Atendiendo a esto, se abordará el estudio de las variables de interés de acuerdo con cuatro grupos básicos que servirán para dotar a estos materiales de una visión más amplia y realista desde el punto de vista de su aplicación real. Estos grupos son:

- Refractariedad. Se analizarán conjuntamente tanto los resultados de variación lineal permanente, como los resultados obtenidos del ensayo de dilatometría. De esta variable se podría obtener la temperatura máxima de uso, que será una variable fundamental en la futura aplicación del material.
- Resistencia mecánica. Se relacionarán los resultados de la densidad, resistencia a flexión, resistencia a compresión y resistencia a abrasión.
- Resistencia a ataque químico. Se analizará el resultado del ensayo de ataque con álcalis.
- Adecuabilidad para instalación en obra. Se estudiarán y relacionarán las variables de mesa de fluidez, tiempo de fraguado y resultados de termogravimetría para comprobar que es un material viable en su instalación. Esta parte es esencial para poder satisfacer las necesidades requeridas por el cliente.

En esta sección se abordará el estudio de estas variables para el material CAC.

1) Refractariedad.

Como se puede ver anteriormente, la variación lineal permanente, siempre medida frente al material en crudo, presenta valores pequeños en este material.

Tabla 17. Variación Lineal Permanente del material CAC.

alfran

Variación Lineal Permanente (%) CAC	
Temperatura (°C)	Valores
110°C	-0,20
1000°C	-0,20
1300°C	-0,20

Como se ha apuntado anteriormente, estos valores son medidos frente al material en crudo, así que se puede concluir que este material no sufriría más contracciones después de haber sido sometido al ensayo a 110°C. Esto indica que el material presenta una alta estabilidad estructural ante un aumento de la temperatura.

Los resultados de dilatometría indican algo parecido que el análisis de la Variación Lineal Permanente. En la **Figura 49** y **Figura 50** se puede observar que, pese a que existe una fase líquida transitoria que implica que se llegue al enlace cerámico deseado, no hay cambios bruscos en la tendencia del material respecto a su VL (%), lo que implica que este material pueda ser usado en aplicaciones que requieran muy alta temperatura sin problemas. Debido a esto, se puede concluir que el material presenta una alta refractariedad, y que su temperatura máxima de uso puede encontrarse entre los 1200°C y 1300°C. Probablemente este material pueda ser usado en condiciones de temperaturas mayores, pero en el presente proyecto solo se ha ensayado hasta estas temperaturas.

2) Resistencia mecánica

El primer parámetro que se analizará es la densidad:

Tabla 18. Densidad del material CAC.

alfran

Densidad (g/cm ³) CAC	
Temperatura (°C)	Valores
110°C	2,92
1000°C	2,96
1300°C	2,94

Como se puede comprobar en la **Tabla 18**, el material CAC presenta una alta densidad y los valores son prácticamente idénticos tras los ensayos a distintas temperaturas, esto soporta la idea comentada en el apartado de refractariedad, ya que, se puede comprobar que el material presenta alta estabilidad estructural ante el aumento de temperatura.

Respecto a los ensayos de resistencia a Flexión y Compresión a temperatura ambiente tras los ensayos a temperaturas de 110°C, 1000°C y 1300°C

Tabla 19. Resistencia a Compresión y Flexión del material CAC.

alfran

Resistencias mecánicas (MPa) CAC		
Temperatura (°C)	Resistencia a Flexión	Resistencia a compresión
110°C	2,90	29,60
1000°C	22,80	173,40
1300°C	> 30	183,20

Se puede observar que este material presenta unas muy buenas propiedades mecánicas en frío sobre todo tras ser ensayados a 1000°C. Esto puede ser debido a los cambios vistos en la dilatometría a partir de 900°C, donde puede verse que el material presenta un cambio de fase que probablemente provoque cambios químicos y el

cierre de porosidad, lo cual conlleva una mejora de sus propiedades mecánicas en frío. Además, esto se consigue sin cambios abruptos en su estructura, tal y como se ha visto en los resultados de densidad y VLP.

Por último, en esta variable se analizará la resistencia a abrasión por carburo de silicio. Como se ha explicado anteriormente, el ensayo fue realizado tras someter la probeta a un calentamiento a 1000°C. Se puede comprobar cualitativamente en la **Figura 57**, que el material no se encuentra muy atacado. Además, los valores de volumen perdido en el ensayo, en el tiempo que duró el mismo, se encuentran en el rango aceptable para poder concluir que el material muestra una buena resistencia a abrasión a temperatura ambiente tras el ensayo a 1000°C. Esto es coherente dados los resultados de resistencia a compresión y flexión anteriores. Es evidente que cuanto mejores resistencias mecánicas presente el material, mejor se comporta el mismo frente al ataque de agentes abrasivos como el carburo de silicio.

3) Resistencia a ataque químico.

En esta variable solo se incidirá en los comentarios anteriores sobre la resistencia del material al ser atacados por agentes alcalinos. Se comentó que el material presenta un alto grado de ataque en este ambiente, y que no es apropiado para ser aplicado en ambientes alcalinos.

4) Adecuabilidad para instalación en obra

Para comprobar si la instalación es suficientemente viable para su instalación, se debe atender a varias variables. En primer lugar, el cono de fluidez. Este material presenta dimensiones del cono de fluidez de 200x200 mm, lo que según la norma ASTM ya comentada, sería un excelente dato de fluidez para un material que, en un futuro, va a ser instalado por vibrocolado.

Además, debe tenerse en cuenta el tiempo de fraguado del material, ya que, un material que va a ser instalado por vibrocolado, no puede fraguar demasiado rápido, debido a que esto implicaría un endurecimiento prematuro del material, antes de que este fuera instalado completamente. Tampoco puede ser demasiado alto, ya que, a mayor tiempo de fraguado, implicaría que el desencofrado se ralentizara, lo cual conllevaría a un retraso en la puesta en marcha del equipo del cliente, redundando, por tanto, en una pérdida inminente de recursos por ambas partes. El tiempo de fraguado de este material es de algo más de dos horas, valores totalmente aceptables en el rango de un material apropiado para ser instalado por vibrocolado, que suele ser de 2 a 4 horas.

Otra variable a tener en cuenta en el proceso de instalación del material es el tiempo de secado, además de las temperaturas necesarias para el mismo. En el caso del material CAC, se debe instalar siguiendo estos tiempos a las temperaturas indicadas:

1. 8.900 u.a. a 118°C
2. 1.300 u.a. a 206°C
3. 910 u.a. a 270 °C

Por tanto, la instalación del material en el equipo solo conllevaría un gasto de energía correspondiente al nivel térmico de 270°C, con una duración de 11.110 u.a.. Estos valores son aceptables con respecto a la instalación de materiales vibrocolados, aunque no ideal debido a la cantidad de saltos térmicos necesarios en el equipo para su secado.

Por tanto, se puede comprobar que, en general, es un material fácil de instalar atendiendo a las variables de fluidez, tiempo y temperaturas requeridas.

En resumen, estudiando las propiedades del material CAC, se puede concluir que este material presenta buenas propiedades para ser instalado en aquellas aplicaciones que requieran el vibrado, tanto por su tiempo de fraguado, como por sus datos de fluidez. Este material no sería recomendable para aquellas instalaciones en las que no haya un exhaustivo control de la temperatura respecto a la puesta en marcha del equipo debido a las dificultades que presenta su secado. Por otro lado, el material presenta excelentes propiedades mecánicas a alta temperatura, lo que lo hace idóneo para aquellas aplicaciones donde el refractario debe soportar grandes esfuerzos mecánicos, como por ejemplo, en la parte más baja de calderas y recatores de lecho fluidizado, o de equipos en los que se tratan fundiciones o aleaciones, que en fondo debe soportar una gran presión hidráulica. Además, se puede comprobar gracias a los resultados del ensayo de ataque químico con álcalis, que el material no es recomendable para aquellos equipos de la industria que traten con agentes alcalinos

5.2 Resultados de los ensayos del material con sistema de enlace sílice coloidal (CS)

5.2.1 Resultados de ensayos mecánicos de CS

Tabla 20. Resultados de ensayos mecánicos CS.

alfran

CS				
Cono de fluidez	cm x cm	140 x 147		
Temperatura de fraguado	°C	T amb		
Tiempo de fraguado	h, min	4 h 30 min		
PROBETAS		1	2	3
Medidas a Temperatura Ambiente				
Densidad en crudo	g/cm ³	2,86	3,06	3,13
Medidas Temperatura 110 °C				
Densidad 110°C	g/cm ³	2,89	-	-
VLP	%	-0,2	-	-
Resistencia a Flexión (RF)	MPa	4,9	-	-
Resistencia a Compresión (RC)	MPa	67,2	-	-
Medidas Temperatura 1000 °C				
Densidad 1000 °C	g/cm ³	-	2,97	-
VLP	%	-	-0,5	-
Resistencia a Flexión (RF)	MPa	-	17,3	-
Resistencia a Compresión (RC)	MPa	-	173,2	-
Medidas Temperatura 1300 °C				
Densidad 1300C (g/cm ³)	g/cm ³	-	-	2,93
VLP (%)	%	-	-	-0,5
Resistencia a Flexión (RF)	MPa	-	-	17,3
Resistencia a Compresión (RC)	MPa	-	-	182,2

Tras la constitución del hormigón con el sistema de enlace sílice coloidal, se llevó a la mesa de fluidez para evaluar las dimensiones del cono, las cuales resultaron 140 x 147 cm, esto quiere decir que el material tiene buena fluidez. Al situarlo en la mesa vibradora, se comprobó que el material vibraba bien, y era fácil conformarlo en los moldes. Con respecto al tiempo de fraguado, se debe tener en cuenta la **Figura 58**, que representa la velocidad a la que se transmiten las ondas de ultrasonidos, a medida que va pasando el tiempo, y el material va endureciendo. Según los expertos en este tipo de materiales, este material experimenta el fraguado cuando la velocidad de propagación de las ondas llega a 1.000 m/s, es decir unas 4 horas. El tiempo de fraguado se evalúa por ultrasonidos debido a que la reacción no es exotérmica, por tanto, no se percibe cambio en el registro del termopar.

Con respecto a la VLP (%), se comprueba que el material sufre contracciones a medida que aumenta la temperatura, del 0,5%. También, se evalúan las propiedades mecánicas a 110°C, 1000°C y 1300°C. Se puede observar que el material tiene aumento de las resistencias a compresión y flexión conforme aumenta la temperatura. En general, el material posee excelentes propiedades mecánicas.

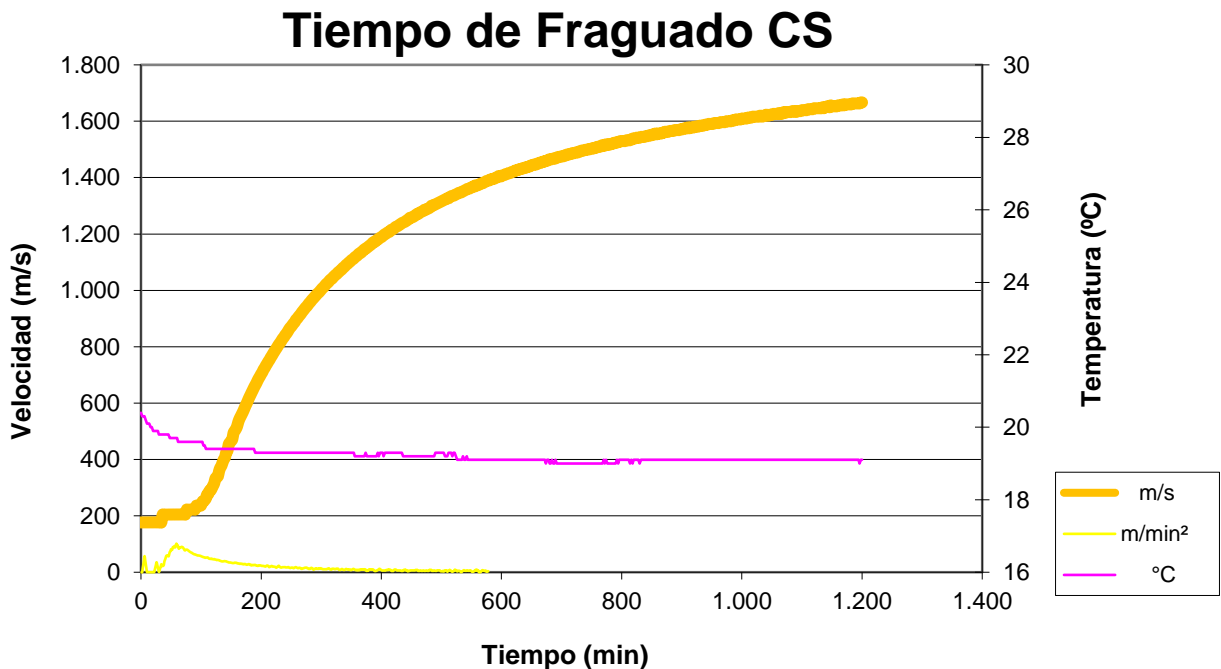


Figura 58. *Tiempo de fraguado CS. Ultrasonidos.*

5.2.2 Resultados de dilatometría de CS

Los resultados de dilatometría de este material muestran las contracciones y dilataciones que sufre al elevar su temperatura. Además, tal y como se apuntó en apartados anteriores, la composición del material CS está basada en muy alta alúmina (Al_2O_3), MgO como agente polimerizante y SiO_2 . Esta última especie es debida a la microsilíce que se incorpora en su composición para su correcto empaquetamiento, además de a la sílice coloidal que está compuesta por grupos sinaol (-Si-OH).

Se debe apuntar que todos los cambios estructurales y químicos que presente el material con la evolución de la temperatura deberán estar representados en el diagrama de equilibrio mostrado en la **Figura 59**.

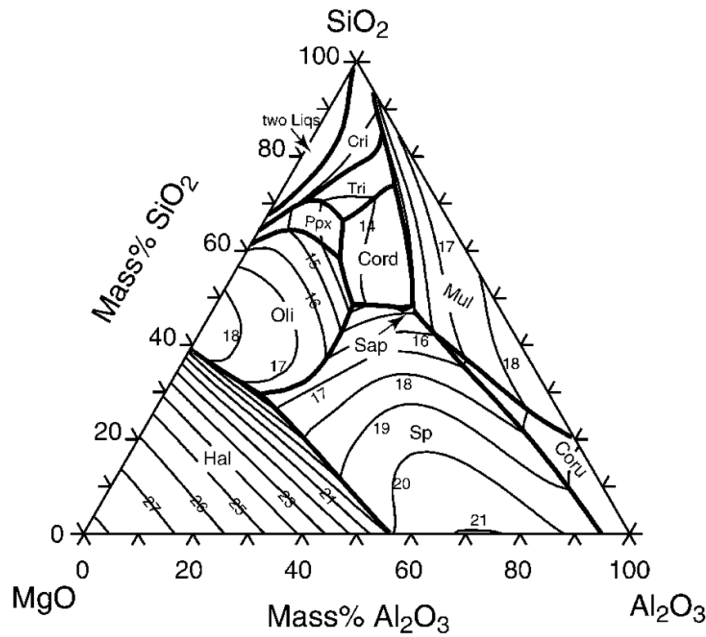


Figura 59. Diagrama de equilibrio $MgO-SiO_2-Al_2O_3$. [23]

De acuerdo con el diagrama de equilibrio, sabiendo que la composición del material es de casi un 97% en alúmina, no se deberían apreciar cambios hasta muy altas temperaturas (entorno $1460^{\circ}C$) debido a la formación de mullita. Aun así, este ensayo solo se ha realizado hasta la temperatura de $1200^{\circ}C$, antes de la cual no se deberían ver cambios estructurales importantes. Véase la **Figura 60**.

Dilatometría CS

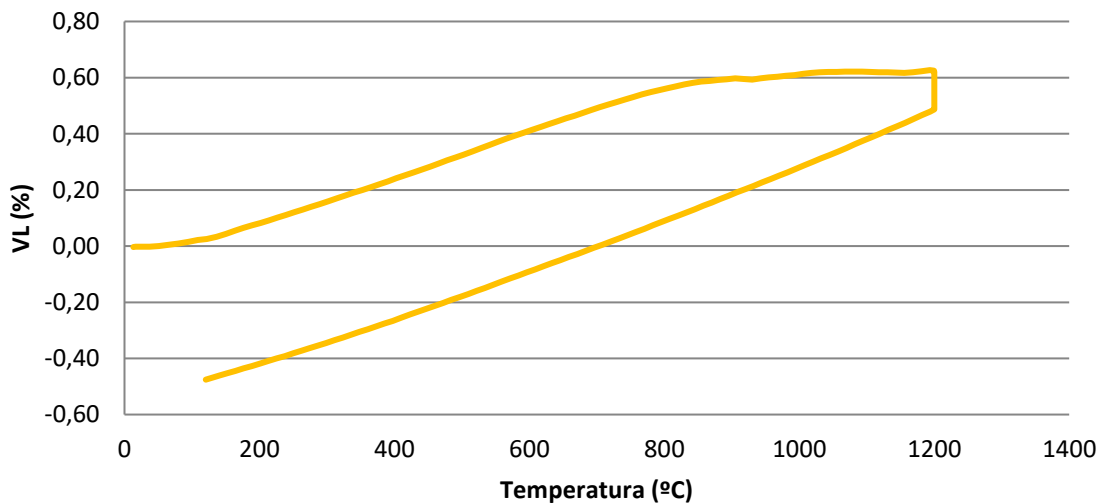


Figura 60. Resultados de dilatometría, que muestran la variación de la VL con la temperatura para el material CS.

A pesar de lo comentado anteriormente, aunque el material presenta una tendencia en su variación lineal constante durante el ensayo, se observa que a los $850^{\circ}C$ aproximadamente, se dan cambios en la composición

del material haciendo que la pendiente en la curva de cambio en la variación lineal sea menor. Esto podría explicarse debido a que el material consta de impurezas en su composición como la microsílíce u otras contenidas en la suspensión de sílice coloidal que reaccionarían a alta temperatura [24].

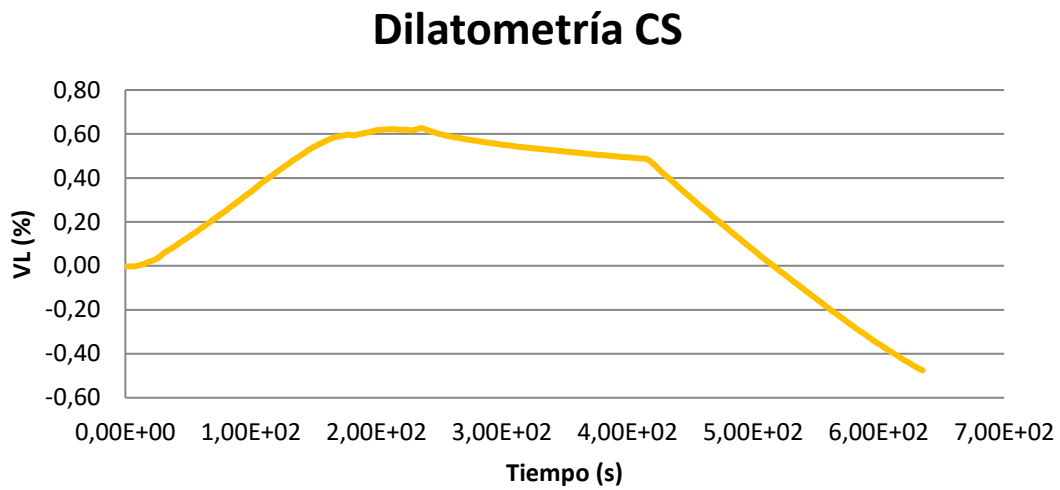


Figura 61. Resultados de dilatometría, que muestran la variación de la VL con el tiempo para el material CS.

Lo comentado anteriormente también se puede comprobar en la **Figura 61**, en esta figura se puede observar que el material tiene un ritmo de dilatación de la probeta constante hasta el valor de VL de 0,6 % aproximadamente, punto en el cual empieza a cambiar la pendiente, hasta llegar al final del ensayo a 1200°C, en el que se puede comprobar que a esa temperatura se dan reacciones químicas creando una fase líquida en el material que implica una clara contracción en su estructura. Esto se puede ver en la **Figura 61** en la evolución de la curva que toman los valores de abscisas entre el 0,65 y el 0,45, tras haber alcanzado los 1200°C de temperatura.

Además, se debe aclarar que los cambios observados en el calentamiento no son reversibles. Esto quiere decir que las especies químicas formadas hasta la temperatura de 1200°C permanecen inalteradas durante todo el proceso de enfriamiento. Esta irreversibilidad en los cambios químicos y estructurales del material pueden observarse en la **Figura 60**, ya que la curva de enfriamiento se muestra con la misma pendiente desde la temperatura de 1200°C hasta la temperatura con la que se inició el ensayo.

5.2.3 Resultados de termogravimetría de CS

A continuación, se muestran los resultados del ensayo de gravimetría para el material CS:

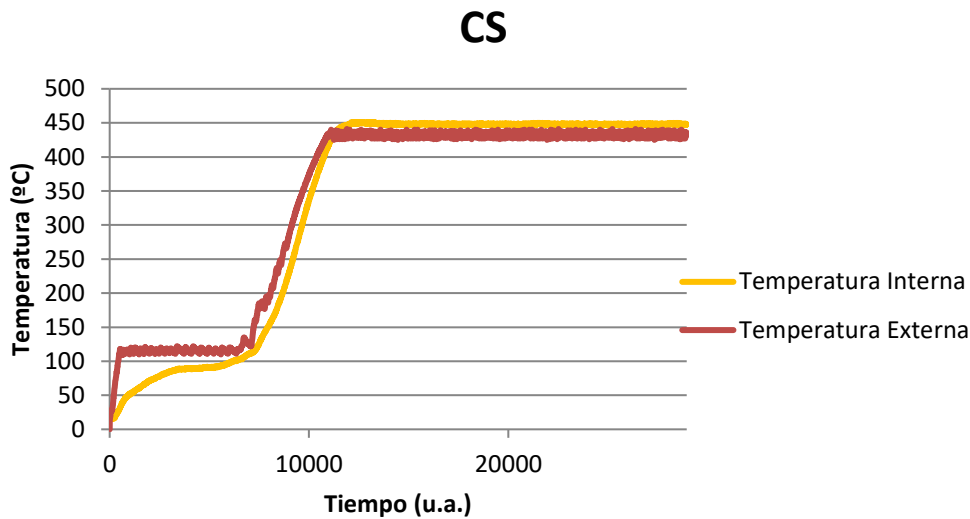


Figura 62. Comparación de la temperatura superficial (horno) e interna (de la probeta) para el material CS.

En la **Figura 62** se muestra que no hay resultados incongruentes respecto a la evolución de las temperaturas externas e internas de la probeta. En este caso se puede observar que se producen pérdidas significativas en la temperatura de 116°C, correspondiente al agua libre. Tras haber transcurrido 6.500 u.a., se puede observar que vuelve a aumentar la velocidad de calentamiento, ya que no se detectan más pérdidas de peso a ninguna temperatura.

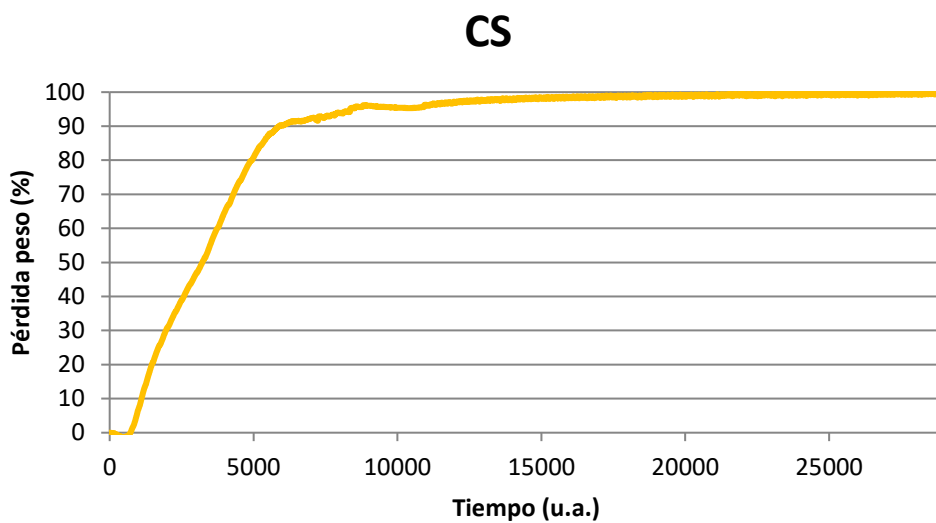


Figura 63. Pérdida de peso frente al tiempo en material CS.

En la **Figura 63** se muestra que prácticamente el 90 % de las pérdidas se producen a las 6.500 u.a. que coincide con el valor de 100°C de temperatura como se observó en la **Figura 62**. Durante las próximas horas también tiene lugar pérdidas de masa menos importantes hasta aproximadamente 20.000 u.a. después del inicio del

ensayo, valor de tiempo en el cual se alcanza el 100% de las pérdidas totales.

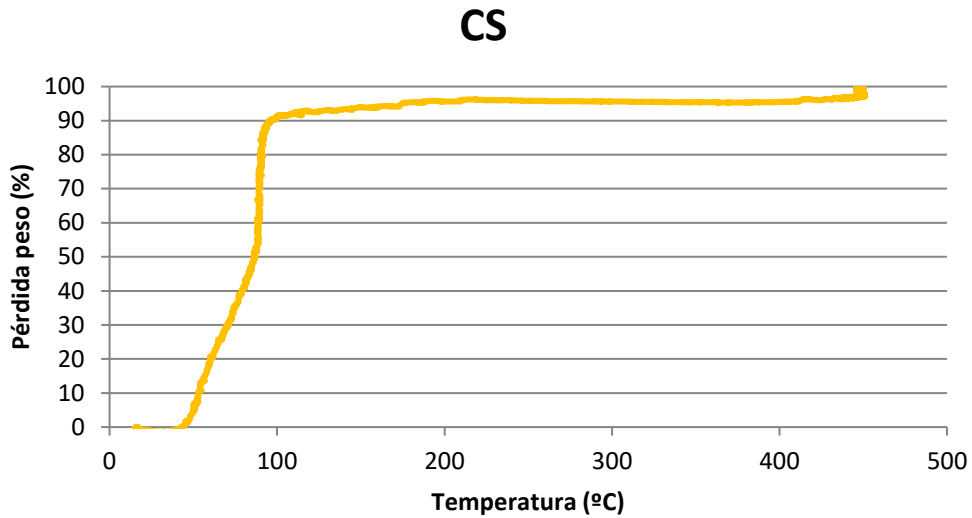


Figura 64. Pérdida de peso frente a la temperatura en material CS.

En la **Figura 63** se observa claramente los resultados ya comentados. La mayor pérdida de masa en el material CS se distingue hasta los 100°C de temperatura, que corresponde al agua libre que hay en el material. Se puede comprobar que, a partir de esa temperatura, la pérdida de peso es muy poco sensible a los cambios de temperatura.

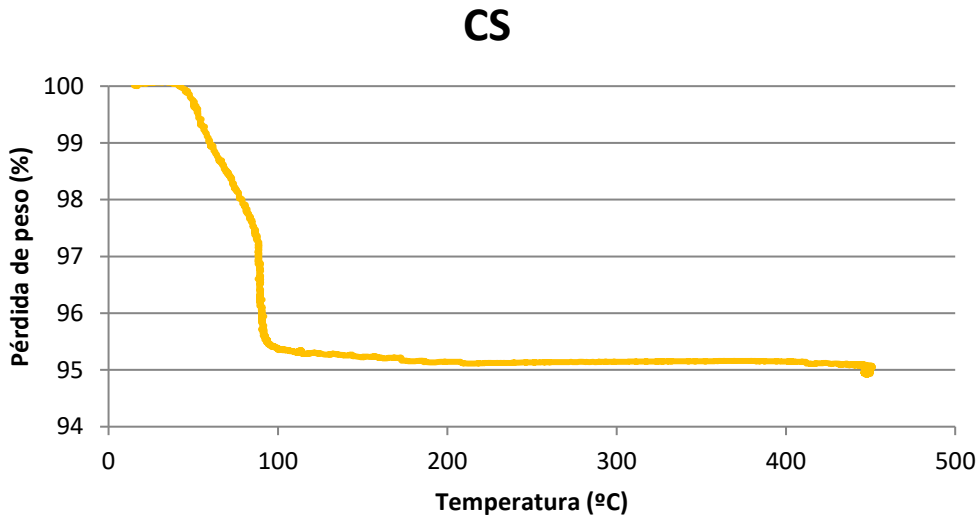


Figura 65. Pérdida de peso frente a la temperatura en material CS relativizado a la cantidad de peso perdida.

Por último, en la **Figura 65** se muestra lo mismo que en la **Figura 64**, pero en base a la pérdida total. Se puede ver claramente que la pérdida total de peso del material CS durante su secado es de 5,08% p/p del peso total de la probeta.

5.2.4 Resultados del ataque químico con álcalis al material CS

Para evaluar el grado de ataque químico con K_2CO_3 que ha experimentado el material CS se examinará el aspecto externo e interno de las probetas.



Figura 66. *Aspecto externo de las probetas de ataque químico con álcalis del material CS.*

Respecto al exterior que provoca el carbonato en el material CS, se puede concluir que el material presenta algunas fisuras en la cara base de la probeta. También se observa claramente el ataque químico que ha sufrido esta cara. Con respecto a las demás caras exteriores, no se observa afección alguna, es decir, no hay grietas, roturas ni despegue del mortero debido a la expansión del K_2CO_3 por experimentar cambio de fase a las temperaturas requeridas en el ensayo.

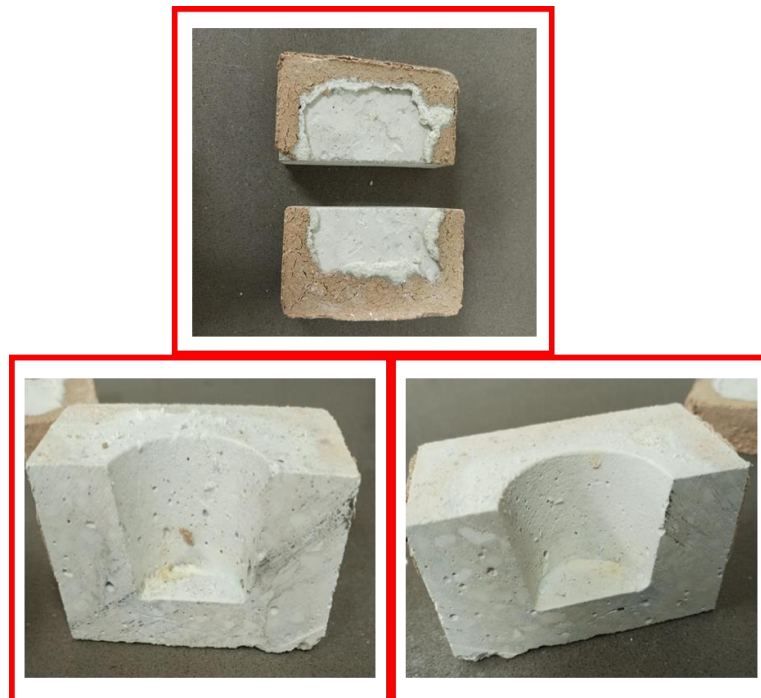


Figura 67. *Aspecto interno de las probetas de ataque químico con álcalis del material CS.*

Posterior al corte se puede comprobar en las tres fotografías mostradas en la **Figura 67**, que no presenta afección física alguna, es decir, no existen grietas o roturas en el material. Con respecto a la penetración química de las

moléculas de K_2CO_3 , se puede observar un leve cambio de color en las zonas cercanas al hueco donde se deposita el agente atacante. Estas zonas presentan un color azulado, que indican una impregnación física del líquido formado con el carbonato potásico. Esta impregnación es posible por la porosidad abierta que presenta el material CS. Tal y como se comentó en el caso del material CAC, el cambio de color no es muy evidente ya que los materiales están basados en muy alta alúmina. Se observa por tanto, que no hay reacciones químicas, ya que, si estas hubiesen tenido lugar, se observarían desgastes en la parte más fina del material, debido a que es más reactiva que los constituyentes gruesos del mismo.

El resultado obtenido del ataque químico de este material es sorprendente, ya que, los materiales con alta composición en alúmina son muy susceptibles a ser atacados por sustancias alcalinas en general. Se puede comprobar que el material CS no presenta un alto grado de afección ante este agente, y que, por tanto, es un material interesante para aquellos ambientes químicamente agresivos basados en componentes alcalinos.

5.2.5 Resultados del ensayo de resistencia a la abrasión a temperatura ambiente del material CS

Se mostrarán para el material CS, los resultados de las dimensiones de las probetas medidas antes del ensayo, el tiempo de ensayo, el peso de la probeta anterior y posterior al ensayo y como resultado; el volumen perdido de la misma. Los resultados se muestran en la **Tabla 21**.

Tabla 21. Resultados de ensayo de resistencia a abrasión. Material CS.

Largo (mm)	Alto (mm)	Ancho (mm)	Peso anterior al ensayo (g)	Densidad anterior a ensayo (g/cm ³)	Peso posterior al ensayo (g)	Tiempo de ensayo (s)	Volumen perdido (cm ³)
100,01	25,8	99,22	735,2	2,94	727,5	444	2,6

En la **Figura 68** se muestra la probeta del material CS posterior al ensayo de abrasión.



Figura 68. Estado de la probeta de material CS tras ensayo de resistencia a la abrasión.

5.2.6 Análisis de los resultados para la puesta en servicio e instalación del material CS

A continuación, se analizarán los resultados obtenidos respecto a las variables que determinan la idoneidad del material desde un punto de vista comercial:

1) Refractoriedad.

Se estudiarán los valores de Variación Lineal Permanente y los resultados obtenidos del ensayo de dilatometría.

Tabla 22. Variación Lineal Permanente del material CS.

alfran

Variación Lineal Permanente (%) CS	
Temperatura (°C)	Valores
110°C	-0,20
1000°C	-0,50
1300°C	-0,50

Estos valores son medidos frente al material en crudo. Se puede comprobar que el material CS presenta mayores contracciones tras su ensayo a 1000°C. A partir de ahí el material tiene una estabilidad estructural evidente ante los cambios de temperatura. Aunque el material tenga contracciones en su estructura hasta 1000°C, debe aclararse que son pequeñas, y que por tanto no sufriría cambios significativos desde el punto de vista de su composición química.

Los resultados de dilatometría indican algo parecido respecto al análisis de la Variación Lineal Permanente. En la **Figura 60** y **Figura 61** se puede observar que, pese a que existe una fase líquida transitoria que implica que se llegue al enlace cerámico deseado, no hay cambios bruscos en la tendencia del material respecto a su VL (%), lo que implica que este material pueda ser usado en aplicaciones que requieran muy alta temperatura sin problemas. Tras los 900°C se observan cambios en la tendencia, que pueden ser explicados por la aparición de fases químicas distintas, debido a las impurezas finas y reactivas que contiene la materia prima, que pueden tener una reactividad a las temperaturas indicadas, lo que se traduce en un cambio estructural que queda reflejado en la Variación Lineal Permanente y la dilatometría a los 1000°C. Pese a estos cambios químicos en la composición del material, se puede concluir que el material presenta bastante estabilidad estructural con el aumento de temperatura y por tanto se puede decir que el material tiene una alta refractoriedad, y que su temperatura máxima de uso puede encontrarse entre los 1200°C y 1300°C. Probablemente este material pueda ser usado en condiciones de temperaturas mayores, como en el caso del CAC, pero en el presente proyecto solo se ha ensayado hasta estas temperaturas.

2) Resistencia mecánica

El primer parámetro que se analizará es la densidad:

Tabla 23. Densidad del material CS.

alfran

Densidad (g/cm ³) CS	
Temperatura (°C)	Valores
110°C	2,89
1000°C	2,97
1300°C	2,93

Como se puede comprobar en la **Tabla 23**, el material CS presenta una alta densidad y los valores son muy parecidos, siendo los valores de densidad a partir de 1000°C algo mayores que en crudo o tratados a 110°C. Esto es coherente debido a lo que se comentó en el apartado de refractariedad, ya que se puede comprobar que el material presenta alta estabilidad estructural ante el aumento de temperatura, aunque se aprecia una mayor contracción a partir de 1000°C, lo que podría reflejarse en una mayor densidad.

También se analizarán los ensayos de resistencia a Flexión y Compresión a temperatura ambiente tras ensayos a temperaturas de 110°C, 1000°C y 1300°C

Tabla 24. Resistencia a Compresión y Flexión del material CS.

alfran

Resistencias mecánicas (MPa) CS		
Temperatura (°C)	Resistencia a Flexión	Resistencia a compresión
110°C	4,90	67,20
1000°C	17,30	173,20
1300°C	17,30	182,20

Se puede comprobar que este material presenta unas muy buenas propiedades mecánicas en frío sobre todo tras ser ensayados a 1000°C. Esto puede ser debido a los cambios vistos en la dilatometría a partir de 900°C, donde puede observarse que el material presenta un cambio de fase que probablemente provoque cambios químicos y el cierre de porosidad, lo cual conlleva una mejora de sus propiedades mecánicas en frío. Además, esto se consigue sin cambios abruptos en su estabilidad dimensional, tal y como se ha visto en los resultados de densidad y VLP.

Por último, en esta variable se analizará la resistencia a abrasión por carburo de silicio. Como se ha explicado anteriormente, el ensayo fue realizado tras someter la probeta a un calentamiento a 1000°C. Se puede comprobar cualitativamente en la **Figura 68**, que el material no se encuentra muy atacado. Además, los valores de volumen perdido en el ensayo se encuentran en el rango aceptable para poder concluir que el material muestra una buena resistencia a la abrasión a temperatura ambiente tras el ensayo a 1000°C por carburo de silicio. Esto es coherente dados los resultados de resistencia a compresión y flexión anteriores. Es evidente que cuanto mejores resistencias mecánicas presente el material CS, mejor se comporta el mismo frente al ataque de agentes abrasivos como el carburo de silicio.

En resumen, se puede decir que a partir de 1000°C el material tiene excelentes propiedades mecánicas y estabilidad estructural.

3) Resistencia a ataque químico

En esta variable solo se incidirá en los comentarios anteriores sobre la resistencia del material a ser atacado por agentes alcalinos. Se comentó que el material no presenta un alto grado de ataque en este ambiente, y que puede llegar a ser apropiado para ser aplicado en atmósferas alcalinas. Es importante aclarar que, aunque el material CS no presente un alto grado de ataque, esto no es lo normal en los materiales basados en muy alta alúmina, de hecho, estos materiales no suelen ser usados en atmósferas alcalinas debido a la alta incompatibilidad química existentes entre ambos medios.

4) Adecuabilidad para instalación en obra

Para comprobar si la instalación es suficientemente viable para su instalación, se debe atender a varias variables. En primer lugar, el cono de fluidez. Este material presenta dimensiones del cono de fluidez de 140 x147 mm. Este resultado sería un muy buen dato de fluidez para un material que será instalado por vibrocolado.

Además, con respecto al tiempo de fraguado del material (4,5 horas), tiene valores totalmente aceptables en el rango de un material apropiado para ser instalado por vibrocolado.

Otra variable para tener en cuenta es el tiempo necesario para la instalación del material es el tiempo de secado además de las temperaturas necesarias para el mismo. En el caso del material CS, se debe instalar siguiendo el resultado del ensayo de termogravimetría a la temperatura y tiempo indicado:

1. 6.500 u.a. a 116°C

Por tanto, la instalación del material en el equipo solo conllevaría un gasto de energía correspondiente al nivel térmico de 116°C, con una duración de 6.500 u.a. aproximadamente. Estos valores son bastante buenos con respecto a la instalación de materiales vibrocolados.

Por tanto, se puede comprobar que, en general, es un material fácil de instalar atendiendo a las variables de fluidez, tiempo y temperaturas requeridas.

En resumen, este material puede ser usado en aquellas aplicaciones que requieran condiciones severas de temperatura, ya que su temperatura máxima de uso puede ser mayor a 1300°C. Además, este material presenta excelentes propiedades respecto a su instalación por vibrocolado, debido sus datos de fluidez y tiempo de fraguado. Además, dado los datos obtenidos sobre la temperatura máxima de secado y tiempo de secado, se concluye que este material puede ser instalado en equipos de la industria química en los cuales el control de temperatura sea complejo. También, se puede comprobar que este material presenta excelentes propiedades mecánicas y resistencia a la abrasión, lo cual lo hace idóneo para ser usado en hornos de lecho fluidizado o circulante. Por último, se debe destacar que este material presenta muy buena resistencia al ataque químico por agentes alcalinos, de modo que este material es recomendable para aquellos tipos de ambientes o equipos en la industria química que presenten impurezas alcalinas.

5.3 Resultados de los ensayos del material con sistema de enlace fosfático con $\text{Al}(\text{OH})_3$ (FOSF 1)

5.3.1 Resultados de ensayos mecánicos de FOSF 1

Tabla 25. Resultados de ensayos mecánicos FOSF 1.

alfran

FOSF 1				
Cono de fluidez	cm x cm	124 x 124		
Temperatura de fraguado	°C	20		
Tiempo de fraguado	h, min	1 h y 20 min		
PROBETAS		1	2	3
Medidas a Temperatura Ambiente				
Densidad en crudo	g/cm ³	2,88	2,92	2,92
Medidas Temperatura 110 °C				
Densidad 110°C	g/cm ³	2,74	-	-
VLP	%	-0,10	-	-
Resistencia a Flexión (RF)	MPa	2,40	-	-
Resistencia a Compresión (RC)	MPa	37,20	-	-
Medidas Temperatura 1000 °C				
Densidad 1000 °C	g/cm ³	-	2,76	-
VLP	%	-	0,00	-
Resistencia a Flexión (RF)	MPa	-	6,10	-
Resistencia a Compresión (RC)	MPa	-	65,30	-
Medidas Temperatura 1300 °C				
Densidad 1300C (g/cm ³)	g/cm ³	-	-	2,90
VLP (%)	%	-	-	-1,60
Resistencia a Flexión (RF)	MPa	-	-	21,90
Resistencia a Compresión (RC)	MPa	-	-	188,30

Tras la formulación del hormigón con el sistema de enlace fosfático incluyendo en su composición $\text{Al}(\text{OH})_3$, se llevó a la mesa de fluidez para evaluar las dimensiones del cono, las cuales resultaron 124 x 124 cm, esto quiere decir que el material tiene fluidez moderada. Al situarlo en la mesa vibradora, se comprueba que el material presenta resistencia a ser conformado en los moldes, es decir, no vibra de forma adecuada como en los casos anteriores. Con respecto al tiempo de fraguado, se debe tener en cuenta la **Figura 69**. La reacción es muy exotérmica, lo cual quiere decir que los valores registrados por el termopar indican un cambio significativo en la evolución de la temperatura en la muestra. Este material nunca ha sido trabajado por la compañía *alfran*, de manera que, debieron hacerse comprobaciones manuales del fraguado del material paralelamente, para ver en qué punto de la curva el material ha fraguado. Tras esto, se comprobó que el material estaba totalmente fraguado en un punto algo posterior al máximo de la curva de temperatura, por lo que el material tardó aproximadamente 1 hora y 20 minutos en fraguar.

Con respecto a la VLP (%), se comprueba que el material sufre contracciones a medida que aumenta la temperatura. Esto no es muy evidente hasta la temperatura de 1000°C. Aunque se comprueba que tras la cocción a 1.300°C, el material sufre una gran contracción. También, se evalúan las propiedades mecánicas a 110°C, 1000°C y 1300°C. Se puede observar que el material experimenta aumentos de las resistencias a compresión y flexión conforme aumenta la temperatura. En general, el material posee excelentes propiedades mecánicas a partir de 1.300°C.

Tiempo de Fraguado FOSF 1

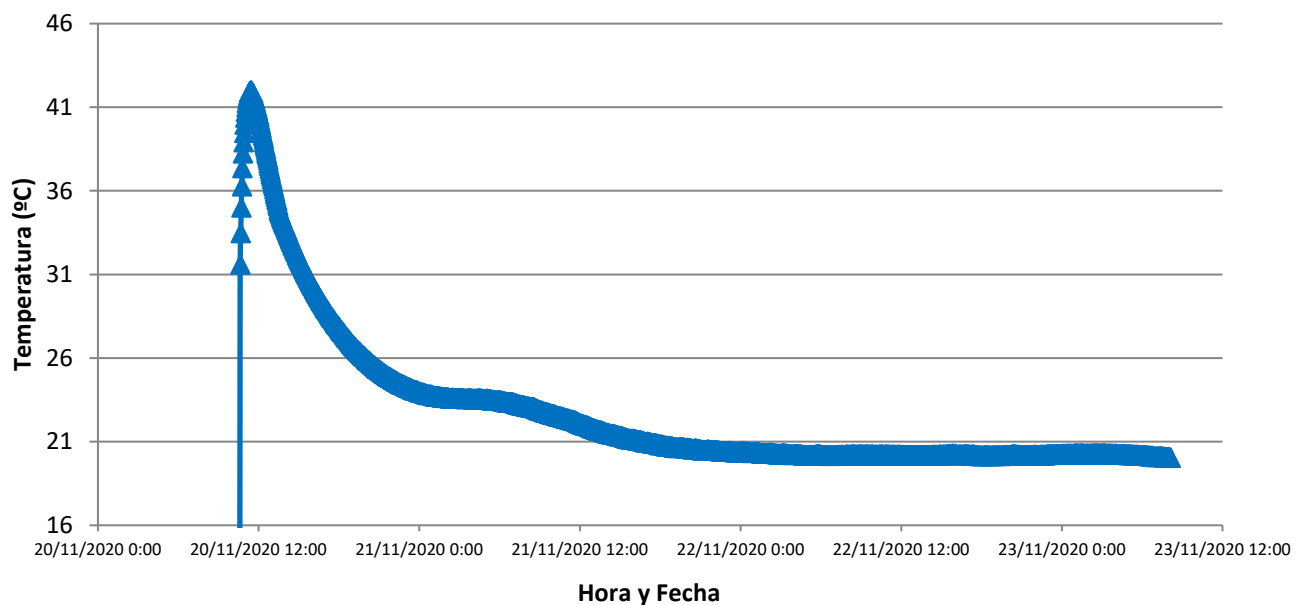


Figura 69. Tiempo de fraguado FOSF 1. Termopar.

5.3.2 Resultados de dilatometría de FOSF 1

En las **Figura 70** y **Figura 71** se muestran los resultados de dilatometría del material FOSF 1.

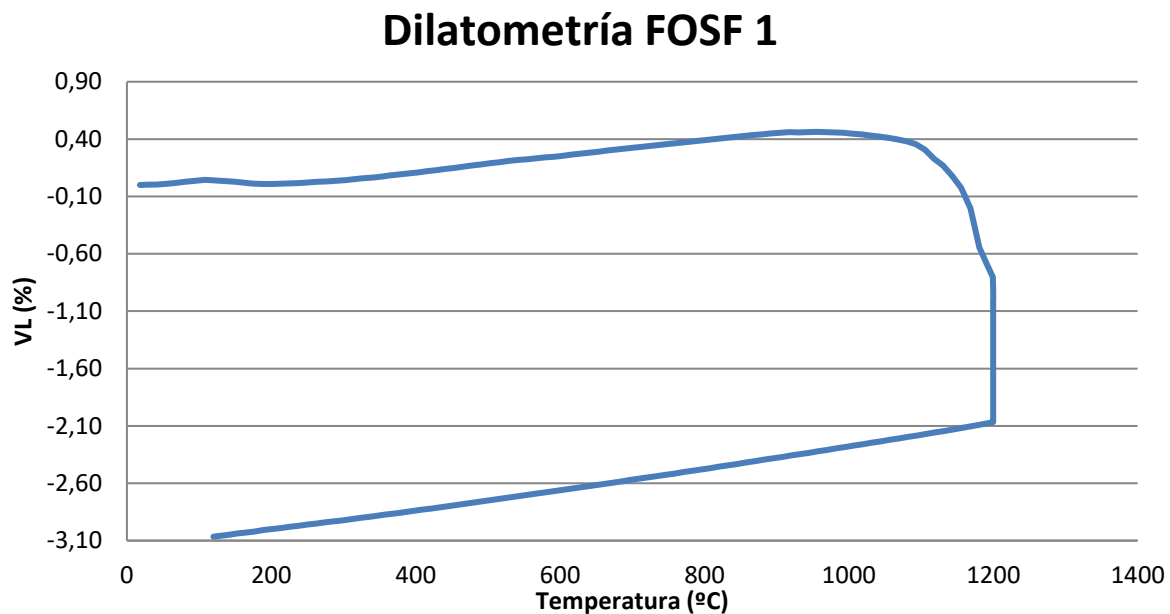


Figura 70. Resultados de dilatometría, que muestran la variación de la VL con la temperatura para el material FOSF 1.

Como se puede comprobar, la curva VL frente a temperatura sufre cambios de tendencia, que suponen cambios en la estructura del material. Tras una leve expansión, se produce una leve contracción en dicha estructura. En la **Figura 71**, se muestra claramente que, tras este cambio hasta los 200°C, en la curva VL frente al tiempo se llega a un comportamiento asintótico que significa que se han producido las reacciones correspondientes. Este cambio se produce cuando el MAP, $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, reacciona con el MgO, previo a la temperatura de 200°C para formar $\text{AlPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ y $\text{AlH}_3(\text{PO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Esto explica el punto de inflexión que aparece aproximadamente a los 120°C. Se comprueba, que a la temperatura de 200°C se produce otra reordenación de las partículas o reacción química que implica una contracción del material en términos de variación lineal. Este cambio coincide con las reacciones dadas a 200°C de los compuestos anteriores para dar lugar a AlPO_4 (Berlinita), AlPO_4 (Tridimita) y a la formación de algunos fosfatos de magnesio amorfos. Este cambio de tendencia continúa hasta los 300°C, en el que se observa un cambio en la tendencia, lo cual implica la formación de fosfatos de magnesio cuyo origen son los fosfatos de magnesio amorfos anteriormente comentados. Esta reacción da lugar a AlPO_4 (Berlinita), AlPO_4 (Tridimita) y $\text{MgH}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Esta tendencia sigue hasta aproximadamente los 500°C, donde se aprecia un leve cambio de pendiente en la recta ascendente de la VL frente a la temperatura. Esto se debe a la formación de nuevas especies a esa temperatura. Las especies son de carácter químico similar a las anteriores, con cambios sólo en los fosfatos de magnesio originados, dando también lugar a la formación de agua libre que se pierde a estas temperaturas. Los compuestos formados a esta temperatura son AlPO_4 (Berlinita), AlPO_4 (Tridimita), $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ y H_2O . A continuación, a partir de 900°C la pendiente se vuelve cero. Esto último implica un cambio químico en la composición del material. A esta temperatura ocurre una reordenación atómica en la estructura del AlPO_4 . Se crean los compuestos AlPO_4 (Cristobalita), AlPO_4 (Tridimita), $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$. Por último, se aprecian cambios en la pendiente a temperaturas cercanas a 1000°C, que implican una contracción reflejada en la disminución de la VL frente a la temperatura. Esto es debido probablemente a más cambios en la reordenación atómica del AlPO_4 , formando así AlPO_4 (Cristobalita) y $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$. Esto implica el incremento en la rigidez de la estructura tras el enfriamiento, y el último cambio en la tendencia de la curva VL frente a la temperatura hasta la temperatura de 1200°C.

También, se puede comprobar que las reacciones involucradas en el proceso no son reversibles durante su enfriamiento. Esto se puede comprobar gracias a la forma de la recta de enfriamiento, la cual no sufre ningún cambio en su pendiente. Esto quiere decir que, el material sigue estando compuesto de las especies químicas que se han dado lugar tras la última reacción a temperatura máxima de 1200°C.

Dilatometría FOSF 1

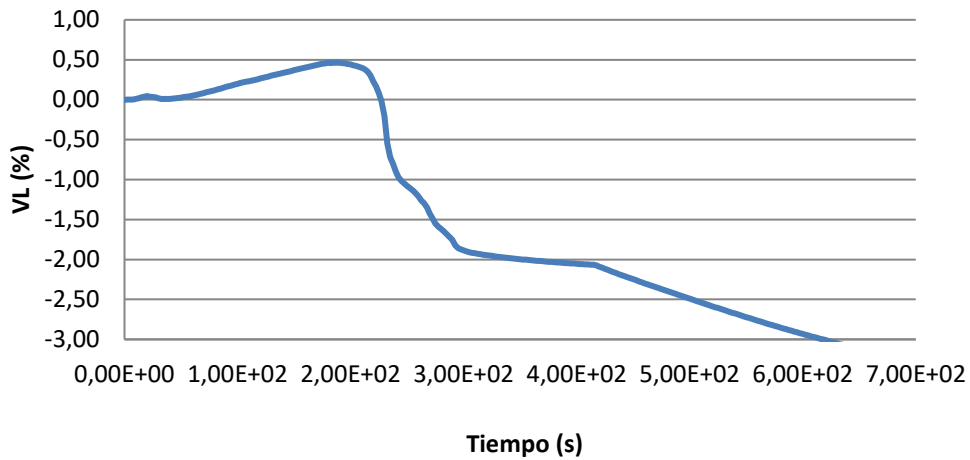


Figura 71. Resultados de dilatometría, que muestran la variación de la VL con el tiempo para el material FOSF 1.

5.3.3 Resultados de termogravimetría de FOSF 1

A continuación, se muestran los resultados del ensayo de gravimetría para el material FOSF 1:

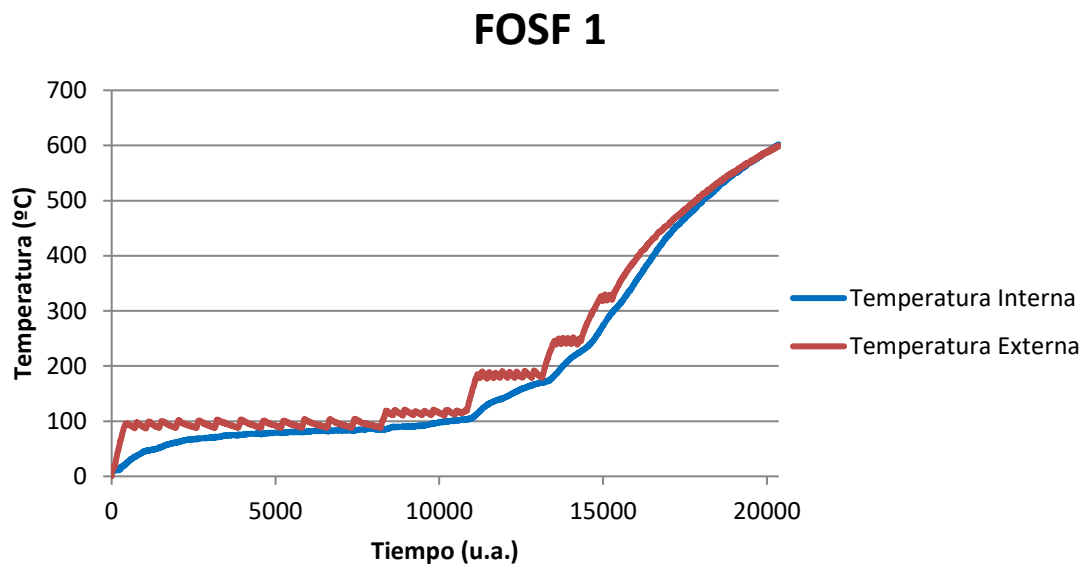


Figura 72. Comparación de la temperatura superficial (horno) e interna (de la probeta) para el material FOSF 1.

Como se puede comprobar en la **Figura 72**, la temperatura externa e interna de la probeta en el horno evolucionan de forma coherente, lo cual implica que al principio del ensayo la temperatura interna de la probeta sea menor que la temperatura externa debido al tiempo que conllevan los mecanismos de transmisión térmica

por conducción en la probeta. Además, en este gráfico se puede observar que el material reporta pérdidas de peso a diferentes temperaturas:

- A 105°C durante 8.300 u.a.. Se debe a la liberación del agua libre en la estructura.
- A 118°C durante 2.500 u.a.. Se debe a cambios en la composición química debida a la interacción entre el MgO y el $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ formado a su vez por la reacción entre el H_3PO_4 y el $\text{Al}(\text{OH})_3$ o la parte de Al_2O_3 más fina y reactiva. Esta interacción provoca antes de llegar a los 200°C de temperatura; componentes como el $\text{AlPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ y $\text{AlH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.
- A 190°C durante 2.400 u.a.. Idem. a la explicación para la temperatura de 114°C debido a que son cambio que se producen anterior a los 200°C.
- A 245°C durante 1.100 u.a.. Este cambio puede explicarse debido a las reacciones que ocurren a temperaturas cercanas a los 200°C, en la que se forman compuestos como AlPO_4 (Berlinita), AlPO_4 (Tridimita) y otros fosfatos de magnesio amorfos.
- A 325°C durante 1.000 u.a.. Por último, se debe apuntar que tras superar la barrera de los 300°C se dan reacciones que pueden reportar en pérdidas en peso del material, formándose compuestos como AlPO_4 (Berlinita), AlPO_4 (Tridimita) y $\text{MgH}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

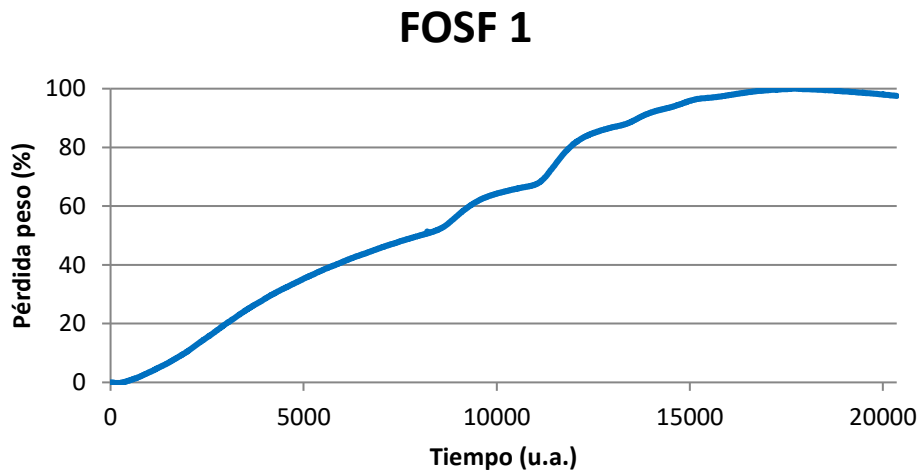


Figura 73. Pérdida de peso frente al tiempo en material FOSF 1.

En la **Figura 73** se puede comprobar que las pérdidas descritas con anterioridad a las diferentes temperaturas coinciden perfectamente con lo mostrado por este gráfico, en el que se puede comprobar que, una parte importante de las pérdidas (50%) se producen transcurrido un tiempo de unas 1.000 u.a. que coinciden con los 100°C de temperatura. Asimismo, se comprueba que las pérdidas producidas a mayores temperaturas también se registran pérdidas significativas.

FOSF 1

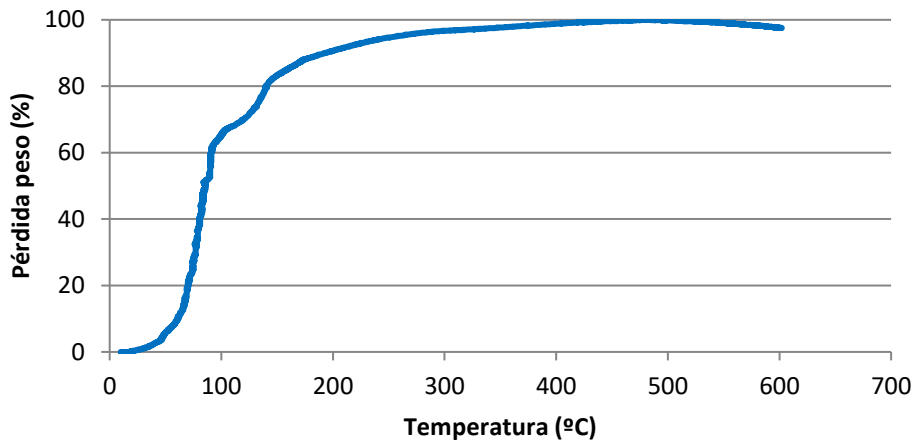


Figura 74. Pérdida de peso frente a la temperatura en material FOSF 1.

Se puede comprobar que en la **Figura 74**, se muestra la evolución de la pérdida de peso total con la temperatura. En el gráfico se puede corroborar lo comentado anteriormente. El 50% p/p de todas las pérdidas se dan a temperaturas menores o iguales a 100°C. A partir de esta temperatura se observa menor pendiente en la velocidad a la que se producen las pérdidas con la temperatura, pero aun así se producen pérdidas de masa hasta los 332°C. A partir de esa temperatura, se puede comprobar que se ha alcanzado el 100% p/p de las pérdidas de las producidas hasta los 600°C que trabaja el horno del ensayo de termogravimetría.

FOSF 1

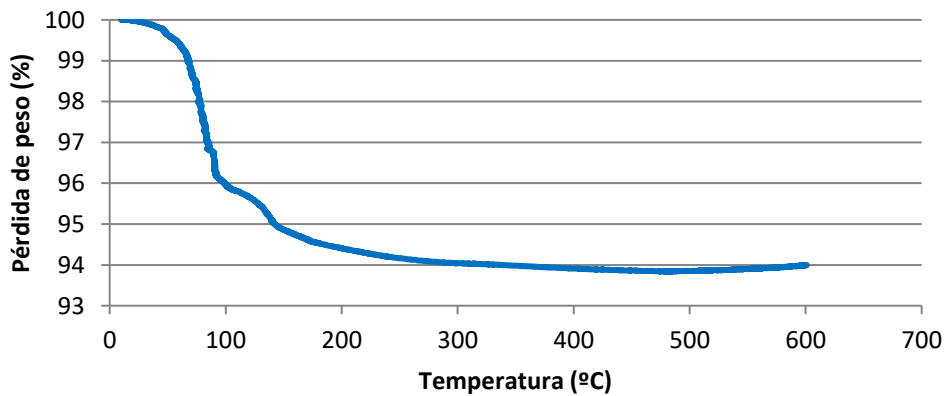


Figura 75. Pérdida de peso frente a la temperatura en material FOSF 1 relativizado a la cantidad de peso perdida.

En la **Figura 75**, se puede observar las pérdidas frente a la temperatura como en el caso de la **Figura 74**, pero se muestra las pérdidas totales en el peso total de la probeta. Se muestra claramente en esta gráfica que la cantidad total pérdida es de 6,16% p/p del peso de la probeta hasta los 600°C.

5.3.4 Resultados del ataque químico con álcalis al material FOSF 1

Para evaluar el grado de ataque químico con K_2CO_3 que ha experimentado el material FOSF 1 se examinará el aspecto externo e interno de las probetas preparadas para este ensayo.



Figura 76. Aspecto externo de las probetas de ataque químico con álcalis del material FOSF 1.

Con respecto al aspecto exterior de las probetas se puede comprobar que hay un alto grado de afección tras el ensayo. Lo primero que se observa es que la probeta está totalmente fracturada, lo cual significa que estaría en el estado de “desintegrada” según la norma y la instrucción técnica previamente comentada. Se puede comprobar que, debido a la expansión del carbonato de potasio, en la tapa de la probeta llega a despegarse y a fracturar la capa de mortero. Además, en la cara base de la probeta se aprecia claramente grietas que se extienden por toda la base. Lo cual, lleva a concluir que al menos exteriormente, el material ha sido atacado.



Figura 77. Aspecto interno de las probetas de ataque químico con álcalis del material FOSF 1.

Con respecto al aspecto interior de la probeta, se comprueba claramente el alto grado de afección que ha tenido el material FOSF 1. En primer lugar, se puede observar la fotografía superior de la **Figura 77**, en la que se puede

ver como el carbonato ha reaccionado con el material dando lugar a una fase expansiva que hace fracturar y agrietar el mismo. Además, al observar el cambio de color en las áreas cercanas al hueco donde se coloca el carbonato, y en la tapa, las cuales acogen un color más verdoso, indica que hay penetración química y reacción con el carbonato en dicha área. Probablemente debido a que el mortero ha sido despegado, el gas producido intenta migrar de la probeta impregnando físicamente las áreas con las que está en contacto. Esto explicaría el cambio de color de la tapa de la probeta y las áreas cercanas al hueco.

5.3.5 Resultados de ensayo de resistencia a abrasión a temperatura ambiente del material FOSF1

Se mostrarán para el material FOSF1, los resultados de las dimensiones de las probetas medidas antes del ensayo, el tiempo de ensayo, el peso de la probeta anterior y posterior al ensayo, y como resultado; el volumen perdido de la misma. Los resultados se muestran en la **Tabla 26**.

Tabla 26. Resultados de ensayo de resistencia a abrasión. Material FOSF1.

Largo (mm)	Alto (mm)	Ancho (mm)	Peso anterior al ensayo (g)	Densidad anterior a ensayo (g/cm ³)	Peso posterior al ensayo (g)	Tiempo de ensayo (s)	Volumen perdido (cm ³)
100,37	27,11	101,69	759,70	2,74	740,70	448,00	7

En la **Figura 78** se muestra la probeta del material FOSF1 posterior al ensayo de abrasión.



Figura 78. Estado de la probeta de material FOSF1 tras ensayo de resistencia a la abrasión.

5.3.6 Análisis de los resultados para la puesta en servicio e instalación del material FOSF 1.

A continuación, se analizarán los resultados obtenidos respecto a las variables que determinan la idoneidad del material FOSF 1 desde un punto de vista comercial:

1) Refractariedad.

Se estudiarán los valores de Variación Lineal Permanente y los resultados obtenidos del ensayo de dilatometría.

Tabla 27. Variación Lineal Permanente del material FOSF1.

alfran

Variación Lineal Permanente (%) FOSF1	
Temperatura (°C)	Valores
110°C	-0,10
1000°C	0,00
1300°C	-1,60

Estos valores son medidos frente al material en crudo. Se puede comprobar que el material FOSF 1 presenta buena estabilidad estructural hasta los 1000°C. Sin embargo, se observa que tras el ensayo a 1300°C da lugar una gran contracción en la estructura que alcanza valores de la Variación Lineal Permanente de -1,6%, que deberá ser analizado en los resultados de dilatometría para comprobar que implicaciones tiene en la refractariedad del material.

Los resultados de dilatometría indican algo parecido que el análisis de la Variación Lineal Permanente. En la **Figura 70** y **Figura 71** se observa claramente que hasta los 1000°C la curva VL (%) frente a la temperatura no existen cambios significativos en la pendiente. Sin embargo, a partir de los 1000°C, un claro cambio de pendiente en la curva que implica una gran contracción en la estructura. Esto es aun más evidente en la curva VL (%) frente a tiempo (s), en el que se observa la gran contracción de la estructura a partir de 1000°C. Esto parece indicar la aparición de una fase líquida que comprometería el uso del material a esas temperaturas. Básicamente esta fase líquida dominante, implicaría problemas en la aplicación del material en esas condiciones, ya que el material no tendría estabilidad física/estructural suficiente para poder ser usado como material refractario.

En resumen, se puede concluir con este conjunto de datos, que el material FOSF 1 tiene una temperatura máxima de uso de unos 1000°C, ya que a temperaturas mayores el material presenta fases líquidas dominantes que harían degradarlo estructuralmente.

2) Resistencia mecánica

El primer parámetro que se analizará es la densidad:

Tabla 28. Densidad del material FOSF1.

alfran

Densidad (g/cm ³) FOSF1	
Temperatura (°C)	Valores
110°C	2,74
1000°C	2,76
1300°C	2,90

Como se puede comprobar en la **Tabla 28**, el material FOSF 1 presenta una alta densidad, y los valores son muy parecidos a las distintas temperaturas ensayadas, excepto a 1300°C, donde se observan valores de densidad mayores. Esto es coherente debido a lo que se comentó en el apartado de refractariedad, ya que se puede comprobar que el material presenta alta estabilidad estructural solo hasta los 1000°C. Este último dato de 2,90 g/cm³ a 1300°C, probablemente es debido a la aparición de esa fase líquida que, al enfriarse y solidificar, cierra porosidad y compacta la estructura, reflejándose en un aumento claro del valor de densidad tras este tratamiento térmico.

También se analizarán los ensayos de resistencia a Flexión y Compresión a temperatura ambiente tras ensayos a temperaturas de 110°C, 1000°C y 1300°C

Tabla 29. Resistencia a Compresión y Flexión del material FOSF1.

alfran

Resistencias mecánicas (MPa) FOSF1		
Temperatura (°C)	Resistencia a Flexión	Resistencia a compresión
110°C	2,40	37,20
1000°C	6,10	65,30
1300°C	21,90	188,30

Estos resultados no pueden analizarse sin atender a los analizados anteriormente en base a la temperatura máxima de uso o refractariedad. En este caso se puede observar que el material FOSF 1 presenta excelentes prestaciones mecánicas tras los ensayos a temperatura ambiente después de ser tratados a 1300°C. Sin embargo, se comentó que la temperatura máxima de uso de este material se situaría en 1000°C debido a la fase líquida dominante comentada anteriormente. Estos datos deben ser estudiados como ensayos a temperatura ambiente, en los que el material al densificarse y compactarse presenta propiedades físicas excelentes, pero no cumple la condición básica de un refractario monolítico; que sea estable física y químicamente a altas temperaturas. Además, hasta su temperatura máxima de uso el material presenta modestas propiedades mecánicas, aunque relativamente aceptables para aplicaciones en las que el material no deba soportar grandes tensiones mecánicas.

Con respecto a la resistencia a la abrasión por carburo de silicio, se debe destacar que el porcentaje de volumen presenta valores demasiado altos (7). Además, en la **Figura 78**, se ve de forma cualitativa que el material se encuentra atacado tras el ensayo de abrasión a temperatura ambiente. Esto es coherente, ya que, después del ensayo a 1000°C, la resistencia a flexión y compresión presenta valores moderados.

3) Resistencia a ataque químico

En esta variable solo se incidirá en los comentarios anteriores sobre la resistencia del material al ser atacado por agentes alcalinos. Se comentó que el material FOSF1 presenta un alto grado de ataque en ambientes alcalinos.

4) Adecuabilidad para instalación en obra

Para comprobar si la instalación es suficientemente viable para su instalación, se debe atender a varias variables.

En primer lugar, el cono de fluidez. Este material presenta dimensiones del cono de fluidez de 124x124 mm. Este resultado sería un resultado moderado de fluidez para un material que será instalado por vibrocolado.

Además, con respecto al tiempo de fraguado del material (1h y 20 min), tiene valores demasiado pequeños para ser instalado por vibrocolado. Esto implicaría que el operario no tendría tiempo a instalar completamente el material en la instalación, cuando partes del material, ya estaría fraguado.

Otras variables a tener en cuenta en la instalación del material es el tiempo de secado, además de las temperaturas necesarias para el mismo. En el caso del material FOSF1, se debe instalar siguiendo estos tiempos a las temperaturas indicadas:

1. 8.300 u.a. a 105°C
2. 2.500 u.a. a 118°C
3. 2.400 u.a. a 190°C
4. 1.100 u.a. a 245°C
5. 1.000 u.a. a 325°C

Por tanto, la instalación del material en el equipo solo conllevaría un gasto de energía correspondiente al nivel térmico de 325°C, con una duración 15.300 u.a. aproximadamente. Estos valores son bastante grandes para la instalación de materiales vibrocolados. Esto implicaría una gran pérdida de energía para el cliente debido a que debería llegar hasta una temperatura de 325°C, y además, el secado implicaría un tiempo mucho mayor, que el que suele ser ofertado por proveedores de refractarios <3.000 u.a.

Por tanto, se puede comprobar que, en general, es un material difícil y costoso para ser instalado, sobre todo por su corto tiempo de fraguado y sus alto tiempo de secado a temperaturas mayores a 100°C, lo cual implica un gran gasto energético.

En resumen, este material tiene muchas limitaciones en torno a las condiciones en que puede ser útil para ser usado en la industria química. Por ejemplo, no puede ser instalado en equipos que puedan requerir temperaturas más altas de 1000°C, debido a la aparición de la fase líquida ya comentada. Además, su resistencia mecánica a 1000°C, presenta valores relativamente bajos como para poder ser instalados en equipos de la industria química con exigentes condiciones mecánicas a alta temperatura, como por ejemplo, cucharas de colada o de trasvase o tundish del proceso de acería, hornos de clinker, claderas de gasificación de RSU, etc. Además, se ha comprobado mediante los ensayos experimentales que su instalación es muy poco eficiente respecto al tiempo y al gasto energético que debería afrontar el cliente en la instalación y desde el punto de vista del exigente control de temperatura que es necesario en el equipo. Pese a esto se ha comprobado que su alta resistencia al ataque químico en ambientes alcalinos lo convierten en un material con un gran potencial comercial en equipos con impurezas alcalinas. Por último, se debe comentar que, aunque este material tiene buenos datos de fluidez, su corto tiempo de fraguado implicaría una incómoda instalación de este material. Esto hace que este material no fuera adecuado en ambientes muy calurosos, o en ciertas estaciones del año en que la temperatura del medio fuera alta, ya que, a mayor temperatura, el tiempo de fraguado de este tipo de materiales se acortaría, complicando aún más su instalación.

5.4 Resultados de los ensayos del material con sistema de enlace fosfático sin $\text{Al}(\text{OH})_3$ (FOSF 2)

5.4.1 Resultados de ensayos mecánicos de FOSF 2

Tabla 30. Resultados de ensayos mecánicos FOSF 2.

alfran

FOSF 2				
Cono de fluidez	cm x cm	110 x 114		
Temperatura de fraguado	°C	20		
Tiempo de fraguado	h, min	6 h		
PROBETAS		1	2	3
Medidas a Temperatura Ambiente				
Densidad en crudo	g/cm ³	2,99	3,01	2,94
Medidas Temperatura 110 °C				
Densidad 110°C	g/cm ³	2,86	-	-
VLP	%	-0,20	-	-
Resistencia a Flexión (RF)	MPa	4,10	-	-
Resistencia a Compresión (RC)	MPa	48,50	-	--
Medidas Temperatura 1000 °C				
Densidad 1000 °C	g/cm ³	-	2,82	-
VLP	%	-	-0,40	-
Resistencia a Flexión (RF)	MPa	-	8,30	-
Resistencia a Compresión (RC)	MPa	-	91,90	-
Medidas Temperatura 1300 °C				
Densidad 1300C (g/cm ³)	g/cm ³	-	-	2,90
VLP (%)	%	-	-	-1,60
Resistencia a Flexión (RF)	MPa	-	-	>30
Resistencia a Compresión (RC)	MPa	-	-	189,20

Tras la constitución del hormigón con el sistema de enlace fosfático sin $\text{Al}(\text{OH})_3$, se llevó a la mesa de fluidez para evaluar las dimensiones del cono, las cuales resultaron 110 x 114 cm, esto quiere decir que el material tiene fluidez baja. Al situarlo en la mesa vibradora, se comprueba que el material presenta mucha resistencia a ser conformado en los moldes, es decir, no vibra como en los casos anteriores. Con respecto al tiempo de fraguado, se debe tener en cuenta la **Figura 79**. La reacción es muy exotérmica, lo cual quiere decir que en el termopar se registró un cambio significativo en la evolución de la temperatura en la muestra. Este material nunca ha sido trabajado por la compañía *alfran*, de manera que se hizo un control manual del tiempo de fraguado, lo cual se comparó con el registro del termopar, para ver en qué punto de la curva el material ha fraguado. Tras esto se comprobó que el material estaba totalmente fraguado en un punto posterior al máximo de la curva de temperatura, y anterior al punto intermedio de la bajada, por lo que el material tardó aproximadamente 6 horas en fraguar.

Con respecto a la VLP (%), se comprueba que el material sufre contracciones a medida que aumenta la temperatura. Esto no es muy evidente hasta la temperatura de 1000°C. Aunque se comprueba que tras la cocción a 1.300°C, el material sufre una gran contracción. También, se evalúan las propiedades mecánicas a 110°C, 1.000°C y 1.300°C. Se puede observar que el material experimenta aumentos de las resistencias a compresión y flexión en frío a medida que aumenta la temperatura del ensayo. En general, el material posee excelentes propiedades mecánicas en frío a partir de 1.000°C.

Tiempo de Fraguado FOSF 2

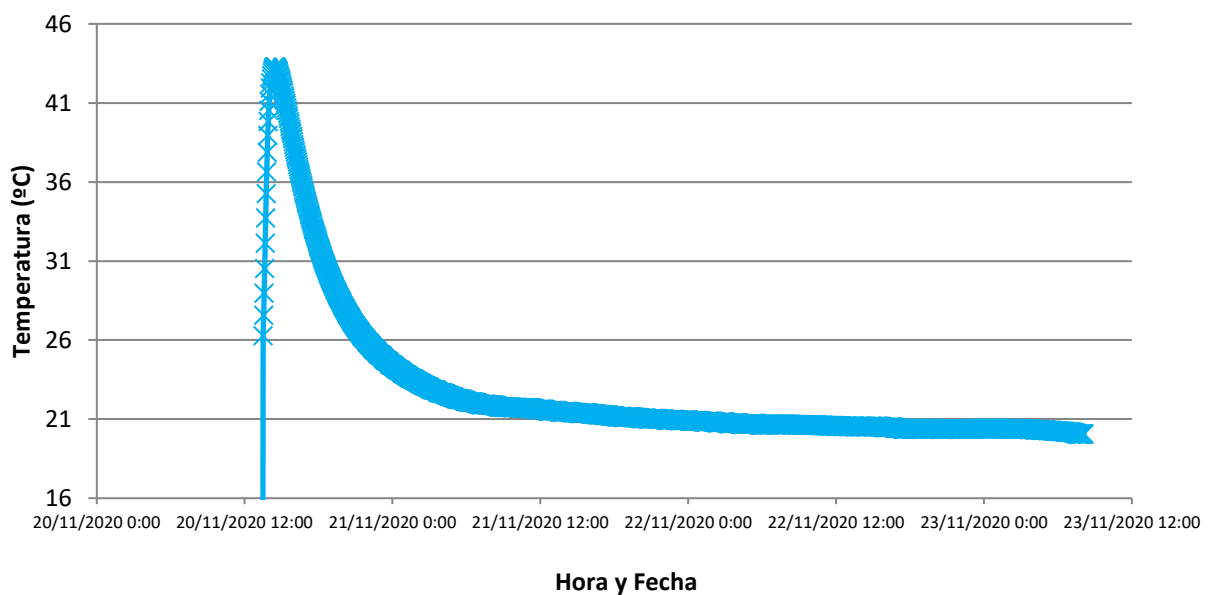


Figura 79. Tiempo de fraguado FOSF 2. Termopar.

5.4.2 Resultados de dilatometría de FOSF 2

En las **Figura 80** y **Figura 81** se muestran los resultados de dilatometría del material FOSF 2.

Dilatometría FOSF 2

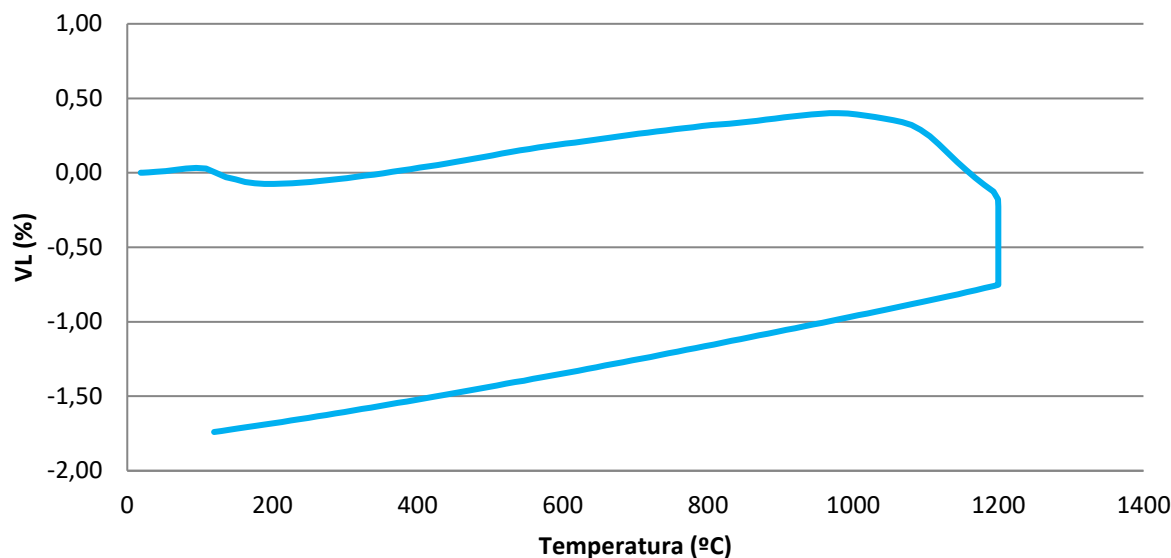


Figura 80. Resultados de dilatometría, que muestran la variación de la VL con la temperatura para el material FOSF 2.

La dilatometría del material FOSF 2, se puede comprobar que sufre los mismos cambios estructurales y en su composición química que el material FOSF 1. En primer lugar, se observa que hasta la temperatura de 100°C, el material sufre una leve expansión, debida a la pérdida de agua libre en su estructura. Tras esta expansión se produce una leve contracción. En la **Figura 71**, se muestra claramente que, tras este cambio hasta los 200°C, en la curva VL frente al tiempo se llega a un comportamiento asintótico que significa que se han producido las reacciones correspondientes. Este cambio se produce cuando el MAP, $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, se une a MgO anterior a la temperatura de 200°C para formar $\text{AlPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ y $\text{AlH}_3(\text{PO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Esto explica el punto de inflexión que aparece aproximadamente a los 120°C. Se comprueba, que a la temperatura de 200°C se produce otra reordenación de las partículas o reacción química que implica una contracción del material en términos de variación lineal. Este cambio coincide con las reacciones que se dan a 200°C de los compuestos anteriores para dar lugar a AlPO_4 (Berlinita), AlPO_4 (Tridimita) y a la formación de algunos fosfatos de magnesio amorfos. Este cambio de tendencia continúa hasta los 300°C en el que se observa un cambio en la tendencia, lo cual implica la formación de fosfatos de magnesio cuyo origen son los fosfatos de magnesio amorfos anteriormente comentados. Esta reacción da lugar a AlPO_4 (Berlinita), AlPO_4 (Tridimita) y $\text{MgH}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Esta tendencia sigue hasta aproximadamente los 500°C, donde se aprecia un leve cambio de pendiente en la recta ascendente de la VL frente a la temperatura. Esto se debe a la formación de nuevas especies a esa temperatura. Las especies son de carácter químico similar a las anteriores, con cambios sólo en los fosfatos de magnesio originados, dando también lugar a la formación de agua libre que se pierde a estas temperaturas. Los compuestos formados a esta temperatura son AlPO_4 (Berlinita), AlPO_4 (Tridimita), $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ y H_2O . A continuación, a partir de 900°C pendiente se vuelve cero. Esto implica un cambio químico en la composición del material. A esta temperatura ocurre una reordenación atómica en la estructura del AlPO_4 . Se crean los compuestos AlPO_4 (Cristobalita), AlPO_4 (Tridimita), $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$. Por último, se aprecian cambios en la pendiente a temperaturas cercanas a 1000°C, que implican una contracción reflejada en la disminución de la VL frente a la temperatura. Esto es debido probablemente a más cambios en la reordenación atómica del AlPO_4 , formando así AlPO_4 (Cristobalita) y $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$. Esto implica el incremento en la rigidez de la estructura y el último cambio en la tendencia de la curva VL frente a la temperatura hasta la temperatura de 1200°C.

También, se puede comprobar que las reacciones involucradas en el proceso no son reversibles durante su enfriamiento. Esto se puede constatar gracias a la forma de la recta de enfriamiento, la cual no sufre ningún cambio en su pendiente. Esto quiere decir que el material sigue estando compuesto de las especies químicas que se han dado lugar tras la última reacción a temperatura máxima de 1200°C.

Dilatometría FOSF 2

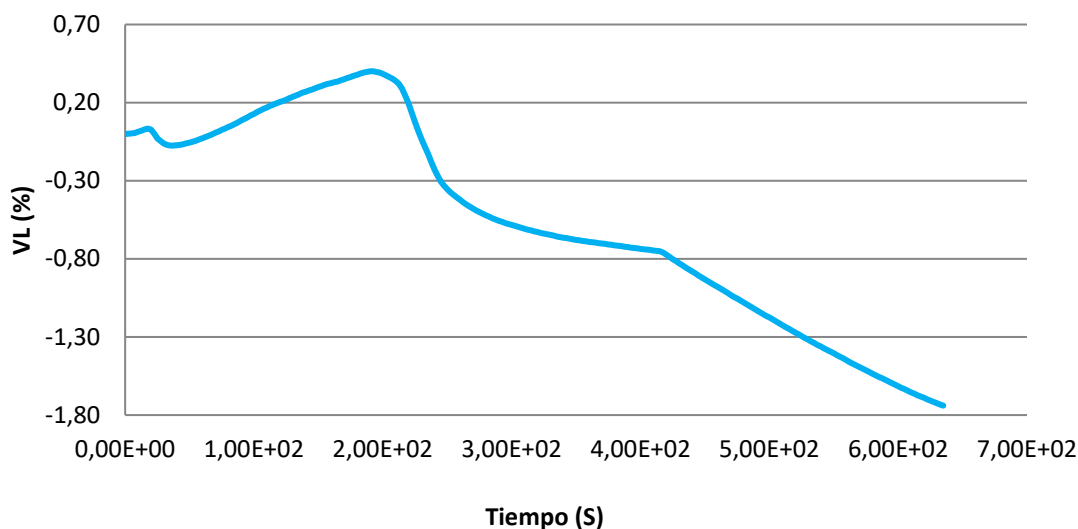


Figura 81. Resultados de dilatometría, que muestran la variación de la VL con el tiempo para el material FOSF 2.

5.4.3 Resultados de termogravimetría de FOSF 2

A continuación, se muestran los resultados del ensayo de gravimetría para el material FOSF 2:

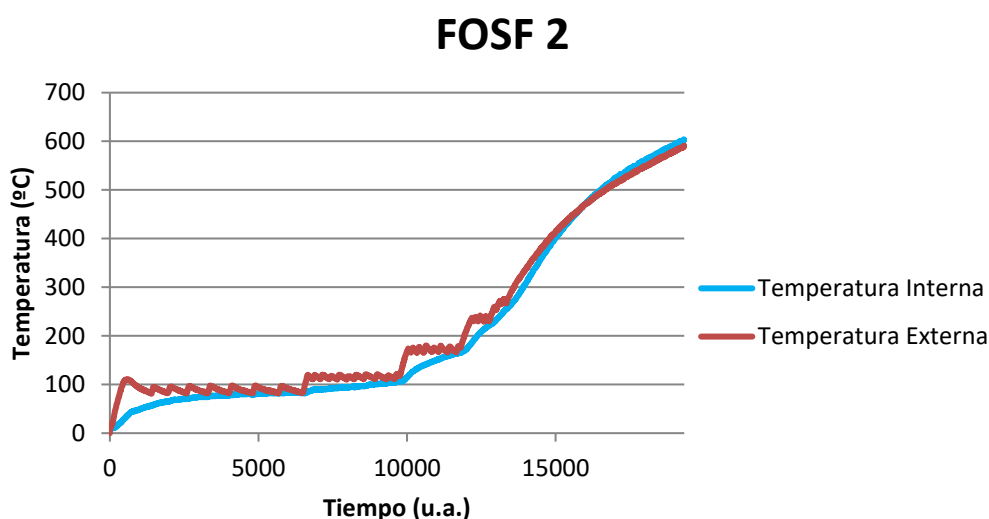


Figura 82. Comparación de la temperatura externa (horno) e interna (hueco de la probeta) para el material FOSF2.

Como se puede comprobar en la **Figura 82**, la temperatura externa e interna de la probeta en el horno evolucionan de forma coherente, siendo al principio del ensayo menor la temperatura interna de la probeta que la exterior. Además, se puede comprobar que la evolución es parecida a las experimentadas con el material FOSF 1. En este gráfico se puede observar que el material reporta pérdidas de peso a diferentes temperaturas:

- A 100°C durante 6.500 u.a.. Se debe a la liberación del agua libre en la estructura.
- A 120°C durante 3.280 u.a.. Se debe a la reacción química entre el MgO y el $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$. Esta interacción provoca antes de llegar a los 200°C de temperatura componentes como el $\text{AlPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ y $\text{AlH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.
- A 175°C durante 2.0000 u.a.. Idem. a la explicación para la temperatura de 114°C debido a que son cambio que se producen anterior a los 200°C.
- A 230°C durante 980 u.a.. Este cambio puede explicarse debido a las reacciones que ocurren a temperaturas cercanas a los 200°C, en la que se forman compuestos como AlPO_4 (Belinita), AlPO_4 (Tridimita) y otros fosfatos de magnesios amorfos.

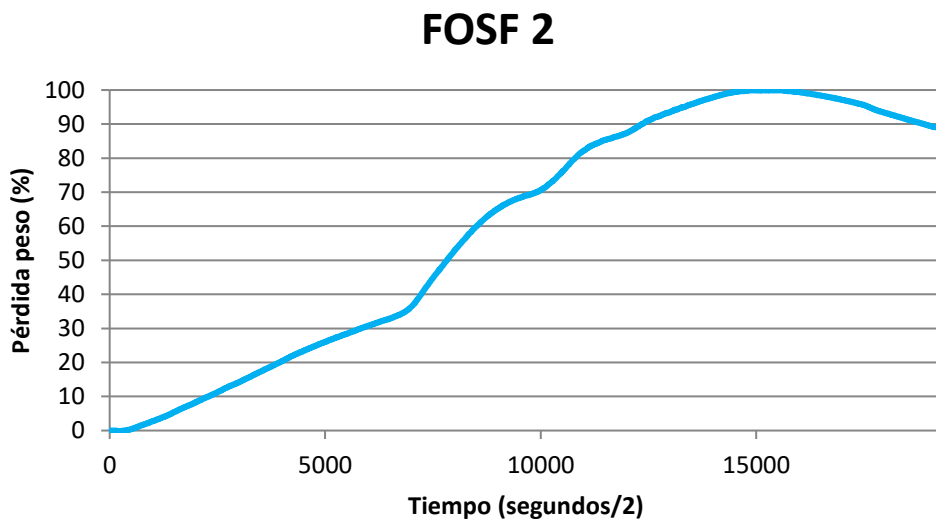


Figura 83. *Pérdida de peso frente al tiempo en material FOSF 2.*

En la **Figura 83** se puede comprobar que las pérdidas descritas con anterioridad a las diferentes temperaturas coinciden perfectamente con lo mostrado por este gráfico, en el que se puede comprobar que una parte importante de las pérdidas (35%) se producen en unas 7.000 u.a. de tiempo, que coinciden con los 100°C de temperatura. Así mismo, se comprueba que las pérdidas producidas a mayores temperaturas también se registran pérdidas significativas.

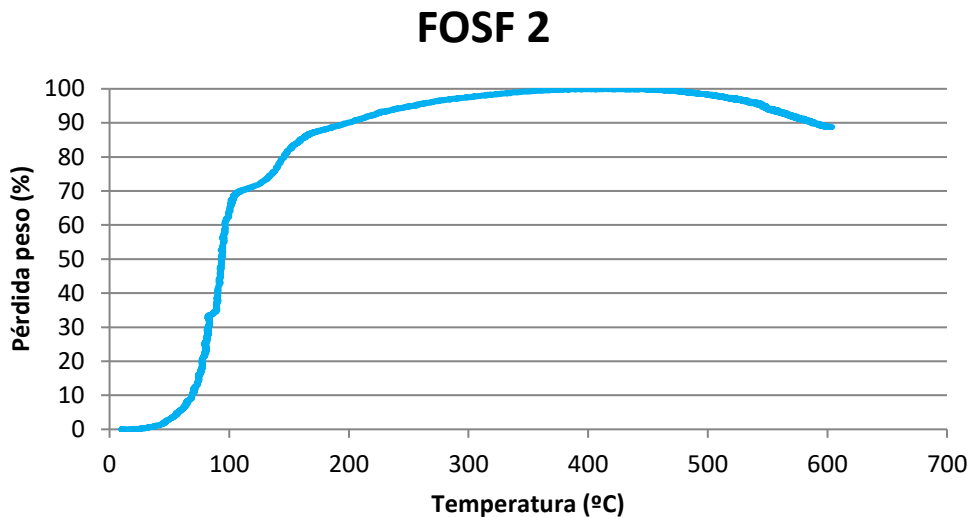


Figura 84. Pérdida de peso frente a la temperatura en material FOSF 2.

En la **Figura 84** se observa que a los 100°C se dan que el 70% p/p de las pérdidas. El resto de las pérdidas se dan hasta los 400°C. En este gráfico quedan representadas las pérdidas como el 100% de la masa.

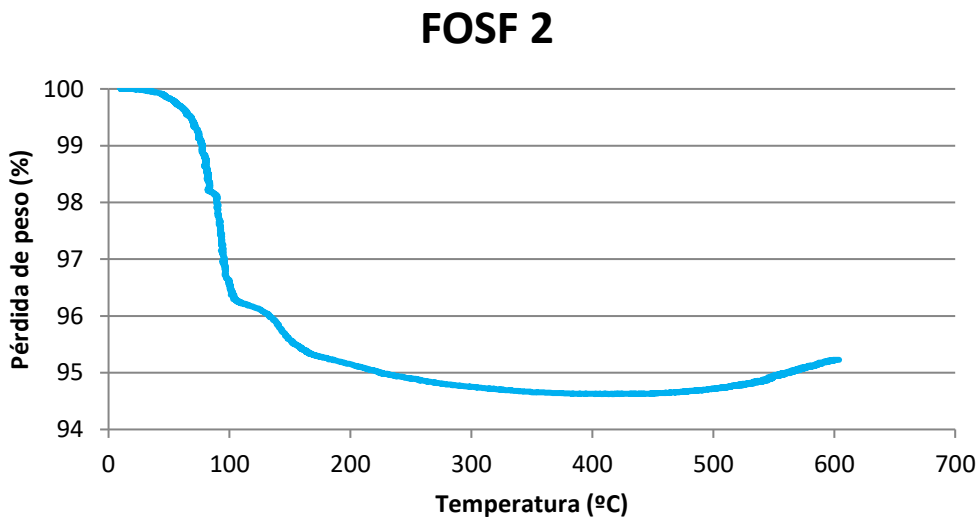


Figura 85. Pérdida de peso frente a la temperatura en material FOSF 2 relativizado a la cantidad de peso perdida.

En la **Figura 85** se representa de forma análoga que en la **Figura 84** las pérdidas frente a la temperatura alcanzada en el horno. Aunque se representan estas pérdidas considerando la masa de la probeta en la proporción 100%. Por tanto, se puede sacar de este gráfico que la cantidad de pérdidas totales es del 5,38% p/p de la masa inicial de la probeta.

5.4.4 Resultados del ataque químico con álcalis al material FOSF 2

Para evaluar el grado de ataque químico con K_2CO_3 que ha experimentado el material FOSF 2 se examinará el aspecto externo e interno de las probetas.



Figura 86. Aspecto externo de las probetas de ataque químico con álcalis del material FOSF 2.

Con respecto al aspecto exterior de las probetas se puede comprobar que hay un alto grado de afección tras el ensayo. Se observa es que la probeta está fracturada en uno de los laterales, lo cual significa que estaría en el estado de “desintegrada” según la inspección técnica citada en el apartado 4.2. Se puede observar que la expansión del carbonato de potasio provoca que la tapa de la probeta llegue a despegarse y a fracturar la capa de mortero. Además, en la cara base de la probeta se aprecia claramente fracturas y grietas que se extienden por toda la base. Por tanto, se puede comprobar el gran grado de afección ante un medio alcalino del material FOSF 2, en su aspecto exterior.



Figura 87. Aspecto interno de las probetas de ataque químico con álcalis del material FOSF 2.

Con respecto al aspecto interior de la probeta, se comprueba claramente el alto grado de ataque que ha sufrido el material FOSF 2. En primer lugar, se puede observar la fotografía superior de la **Figura 87** el cambio de color que produce el carbonato de potasio en la tapa, lo cual indica un gran grado de ataque en el material FOSF 2. Algo parecido ocurre al observar el cambio de color en las áreas cercanas al hueco donde se coloca el carbonato. Estas áreas adquieren un color más verdoso, lo cual indica que hay penetración del vapor del carbonato al migrar de la probeta una vez de despega la tapa tal y como se vió en la **Figura 86**. Se comprueba también que no hay reacción química que den lugar a especies lo suficientemente expansivas como para que se de una desintegración del material.

5.4.5 Resultados del ensayo de resistencia a abrasión a temperatura ambiente del material FOSF2

Se mostrarán para el material FOSF2, los resultados de las dimensiones de las probetas medidas antes del ensayo, el tiempo de ensayo, el peso de la probeta anterior y posterior al ensayo y como resultado; el volumen perdido de la misma. Los resultados se muestran en la **Tabla 31**.

Tabla 31. Resultados de ensayo de resistencia a abrasión. Material FOSF2.

Largo (mm)	Alto (mm)	Ancho (mm)	Peso anterior al ensayo (g)	Densidad anterior a ensayo (g/cm ³)	Peso posterior al ensayo (g)	Tiempo de ensayo (s)	Volumen perdido (cm ³)
100,42	26,81	100,28	746,80	2,77	734,6	459	4,4

En la **Figura 88** se muestra la probeta del material FOSF2 posterior al ensayo de abrasión.



Figura 88. Estado de la probeta de material FOSF2 tras ensayo de resistencia a la abrasión.

5.4.6 Análisis de los resultados para la puesta en servicio e instalación del material FOSF2

A continuación, se analizarán los resultados obtenidos respecto a las variables que determinan la idoneidad del material FOSF2 desde un punto de vista comercial:

1) Refractariedad.

Se estudiarán los valores de Variación Lineal Permanente y los resultados obtenidos del ensayo de dilatometría.

Tabla 32. Variación Lineal Permanente del material FOSF2.

alfran

Variación Lineal Permanente (%) FOSF2	
Temperatura (°C)	Valores
110°C	-0,20
1000°C	-0,40
1300°C	-1,60

Estos valores son medidos frente al material en crudo. Se puede comprobar que el material FOSF 2 presenta una gran estabilidad estructural hasta los 1000°C. Sin embargo, se observa que tras el ensayo a 1300°C se da una gran contracción en su estructura que alcanza valores de la Variación Lineal Permanente de -1,6%, que deberá ser analizado en los resultados de dilatometría para comprobar que implicaciones tiene en la refractariedad del material.

Los resultados de dilatometría indican algo parecido que el análisis de la Variación Lineal Permanente. En la **Figura 80** y **Figura 81** se observa claramente que hasta los 1000°C la curva VL (%) frente a la temperatura no existen cambios significativos en la pendiente. Sin embargo, a partir de los 1000°C, un claro cambio de pendiente en la curva que implica una gran contracción en la estructura. Esto es aún más evidente en la curva VL (%) frente a tiempo (s) en el que se puede observar la gran contracción de la estructura a partir de 1000°C. Esto parece indicar la aparición de una fase líquida evidente que comprometería el uso del material a esas temperaturas. Básicamente esta fase líquida dominante, implicaría problemas en la aplicación del material en esas condiciones, ya que el material no tendría estabilidad física/estructural suficiente para poder ser usado como material refractario.

En resumen, se puede concluir con este conjunto de datos, que el material FOSF 2 tiene una temperatura máxima de uso de unos 1000°C, ya que a temperaturas mayores el material presenta fases líquidas demasiado dominantes que harían degradarlo estructuralmente.

2) Resistencia mecánica

El primer parámetro que se analizará es la densidad:

Tabla 33. Densidad del material FOSF2.

alfran

Densidad (g/cm ³) FOSF2	
Temperatura (°C)	Valores
110°C	2,86
1000°C	2,82
1300°C	2,90

Como se puede comprobar en la **Tabla 33**, el material FOSF 2 presenta una alta densidad y los valores son muy parecidos, siendo los valores de densidad a partir de 1300°C algo mayores. Esto es coherente debido a lo que se comentó en el apartado de refractariedad, ya que, se puede comprobar que el material presenta alta estabilidad estructural solo hasta los 1000°C. Este último dato de 2,90 g/cm³, probablemente es debido a la aparición de esa fase líquida, que, al enfriarse y solidificar, cierra porosidad y compacta la estructura, reflejándose en un aumento claro del valor de densidad a temperatura ambiente, aunque en este caso, ese aumento de densidad es menos evidente que en el material FOSF1.

También se analizarán los ensayos de resistencia a Flexión y Compresión a temperatura ambiente tras ensayos a temperaturas de 110°C, 1000°C y 1300°C

Tabla 34. Resistencia a Compresión y Flexión del material FOSF2.

alfran

Resistencias mecánicas (MPa) FOSF2		
Temperatura (°C)	Resistencia a Flexión	Resistencia a compresión
110°C	4,10	48,50
1000°C	8,30	91,90
1300°C	>30	189,20

Estos resultados no pueden analizarse sin atender a los analizados anteriormente en base a la temperatura máxima de uso o refractariedad. En este caso se puede observar que el material FOSF 2 presenta excelentes prestaciones mecánicas tras los ensayos a temperatura ambiente tras ser tratados a 1300°C. Sin embargo, se comentó que la temperatura máxima de uso de este material se situaría en 1000°C, debido a la fase líquida dominante comentada anteriormente. Estos datos deben ser estudiados de forma conjunta a los resultados de dilatometría, en los que se muestra que, el material, al densificarse y compactarse a 1300°C, presenta propiedades físicas excelentes, pero no cumple la condición básica de un refractario monolítico; que sea estable física y químicamente a altas temperaturas. Además, hasta su temperatura máxima de uso, el material presenta modestas propiedades mecánicas.

Con respecto a la resistencia a la abrasión por carburo de silicio se debe destacar que el porcentaje de volumen presenta valores demasiado altos 4,4. Además, en la **Figura 88**, se ve de forma cualitativa que el material se

encuentra muy atacado tras el ensayo de abrasión a temperatura ambiente. Esto es coherente, ya que, después del ensayo a 1000°C, la resistencia a flexión y compresión en frío presenta valores moderados.

3) Resistencia a ataque químico

En esta variable solo se incidirá en los comentarios anteriores sobre la resistencia del material al ser atacados por agentes alcalinos. Se comentó que el material FOSF2 presenta un alto grado de ataque en ambientes alcalinos.

4) Adecuabilidad para instalación en obra

Para comprobar si la instalación es suficientemente viable para su instalación, se debe atender a varias variables. En primer lugar, el cono de fluidez. Este material presenta dimensiones del cono de fluidez de 110 x 114 mm. Este resultado sería un resultado pequeño de fluidez para un material que será instalado por vibrocolado.

Además, con respecto al tiempo de fraguado del material (6 horas), tiene valores demasiado grandes para ser instalado por vibrocolado. Esto implicaría que el desencofrado se retrasara demasiado, implicando mayor tiempo de instalación del material.

Otra variable para tener en cuenta es el tiempo necesario para la instalación del material es el tiempo de secado además de las temperaturas necesarias para el mismo. En el caso del material FOSF1, se debe instalar siguiendo estos tiempos a las temperaturas indicadas:

1. 6.500 u.a. a 100°C
2. 3.280 u.a. a 120°C
3. 2.000 u.a. a 183°C
4. 980 u.a. a 175°C

Por tanto, la instalación del material en el equipo solo conllevaría un gasto de energía correspondiente al nivel térmico de 288°C, con una duración de 15.000 u.a. de tiempo. Estos valores son bastante grandes para la instalación de materiales vibrocolados. Esto implicaría una gran pérdida de energía para el cliente debido a que debería llegar hasta una temperatura de 288°C.

Por tanto, se puede comprobar que, en general, es un material difícil y costoso para ser instalado, sobre todo por su gran tiempo de fraguado y sus grandes tiempos de secados a temperaturas mayores a 100°C, lo cual implica un gran gasto energético.

En resumen, este material presenta numerosas limitaciones para ser usado en numerosos equipos de la industria química. Por ejemplo, no puede ser instalado en equipos que puedan requerir temperaturas más altas de 1000°C, debido a la aparición de la fase líquida ya comentada. Además, tampoco presenta prestaciones favorables para su instalación por vibrocolado debido a su baja fluidez y su alto tiempo de fraguado. Respecto a su resistencia mecánica a 1000°C, presenta valores bajos como para poder ser instalados en equipos de la industria química con exigentes condiciones mecánicas a alta temperatura, como por ejemplo, cucharas de colada o de trasvase o tundish del proceso de acería, hornos de clinker, claderas de gasificación de RSU, etc. También, se ha comprobado mediante los ensayos experimentales que su instalación es muy poco eficiente respecto al tiempo y al gasto energético que debería afrontar el cliente en la instalación y desde el punto de vista del exigente control de temperatura que es necesario en el equipo respecto al secado del material. Por último, se ha comprobado que su resistencia a ataque químico lo hace inviable en aquellas aplicaciones de la industria química donde existan impurezas de naturaleza alcalina.

5.5 Comparación de propiedades de los materiales

En este apartado se compararán las propiedades de cada uno de los materiales en relación con su adecuabilidad para su instalación en obra. Para ellos se evaluarán las propiedades comentada para cada uno de los materiales:

- Refractariedad
- Resistencia mecánica
- Resistencia al ataque químico
- Adecuabilidad para instalación en obra

5.5.1 Comparación de los materiales en función de su refractariedad

Para ello se evaluará el cambio en la Variación Lineal Permanente y la temperatura máxima de uso obtenida del ensayo de dilatometría.

Con respecto a la Variación Lineal Permanente, se muestran los resultados de cada uno de los materiales tras someterlos a procesos de calentamiento a 110°C, 1000°C y 1300°C y a un enfriamiento posterior hasta condiciones ambientes. Véase la **Figura 89**.

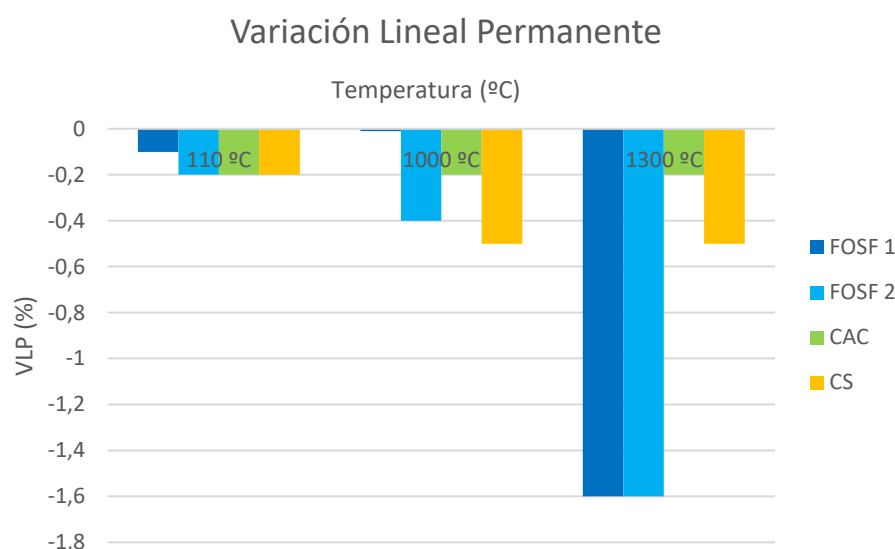


Figura 89. Comparación de la VLP de los materiales a después del calentamiento a 110°C, 1000°C y 1300°C con posterior enfriamiento a temperatura ambiente.

En la anterior figura se pueden observar los cambios en la Variación Lineal Permanente, que se encuentra normalizada en la norma ISO 1927-6:2012. Estos cambios son debidos a una reordenación de las partículas del material, o a los cambios de fases que acontecen a medida que aumenta la temperatura. Como se puede observar, en la figura, todos los materiales sufren contracción tras los tratamientos térmicos comentados.

Con respecto al calentamiento a 110°C durante 24 horas, se ve que los materiales no presentan grandes contracciones. Entre ellas, el material FOSF 1 y CS son los que presentan menores VLP, siendo FOSF 2 y CAC presentando mayores contracciones.

Tras la cocción a 1000 °C, y su posterior enfriamiento a temperatura ambiente, se comprueba que los materiales no sufren grandes contracciones.

Por último, tras la cocción a 1300°C, se puede comprobar que los materiales con el sistema de enlace fosfático presentan contracciones elevadas. Esto es importante, ya que, puede llegar a limitar la aplicación industrial de estos materiales. Probablemente esta contracción sea debida que en el rango de temperaturas 1.000-1.300°C se produce una fase líquida en gran medida, que hace que la estructura cierre poros y se compacte. Como se ha

indicado, esto implicaría que los materiales pueden no ser adecuados para su uso industrial a temperaturas mayores a 1000°C debido a la existencia de una fase líquida dominante. Esto puede explicar las excelentes propiedades mecánicas que presentan los materiales FOSF 1 y FOSF 2 tras la cocción a 1.300°C y su posterior enfriamiento a temperatura ambiente. Con respecto a la contracción de los materiales CAC y CS, se comprueba que son valores idénticos a aquellos de los ensayos de la cocción a 1.000°C tras su posterior enfriamiento.

Según lo ya analizado en apartados anteriores, los ensayos de dilatometría muestran, junto a la Variación Lineal Permanente, la temperatura máxima de uso de cada uno de los materiales. Estos resultados pueden ser resumidos en la **Figura 90**.

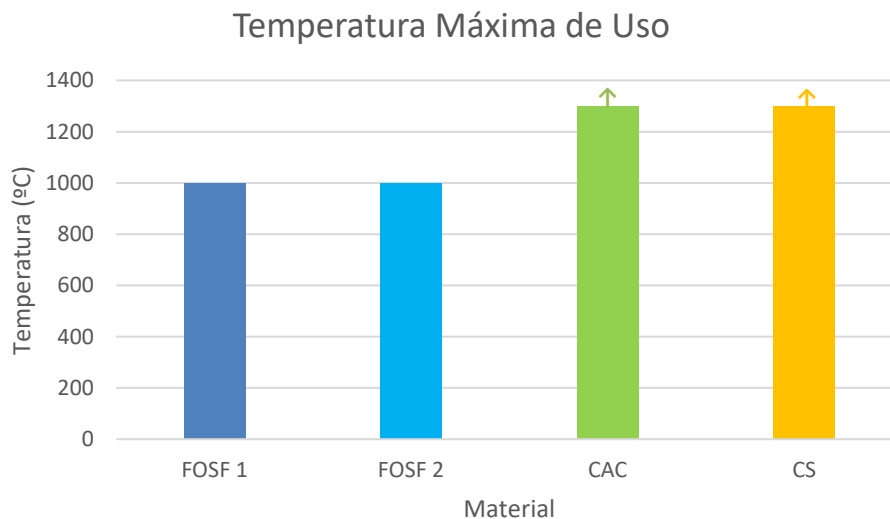


Figura 90. Temperatura máxima de uso de los materiales.

En el gráfico se puede observar que para el material CAC y CS, la temperatura máxima de uso se sitúa en unos 1300°C debido a que se ha comprobado en los ensayos de dilatometría que estos materiales no presentan a esas temperaturas fases que comprometan su uso. Sin embargo, en el caso de los materiales FOSF1 y FOSF2 se aprecia que sus temperaturas máximas de uso son 1000°C, debido a que los resultados de dilatometría y Variación lineal permanente muestran la aparición de una fase líquida que afecta a la estabilidad estructural del material a partir de esa temperatura.

Esto hace que, tanto el material CAC, como el material CS sean materiales altamente refractarios debido a las altas temperaturas que pueden llegar a soportar, en comparación con los materiales FOSF1 y FOSF 2.

5.5.2 Comparación de los materiales en función de sus propiedades mecánicas

En este caso se evaluarán los datos de densidad, de resistencia a flexión en frío, resistencia a compresión en frío y abrasión a temperatura ambiente por carburo de silicio.

Con respecto a la densidad, se muestran los resultados en la **Figura 91**.

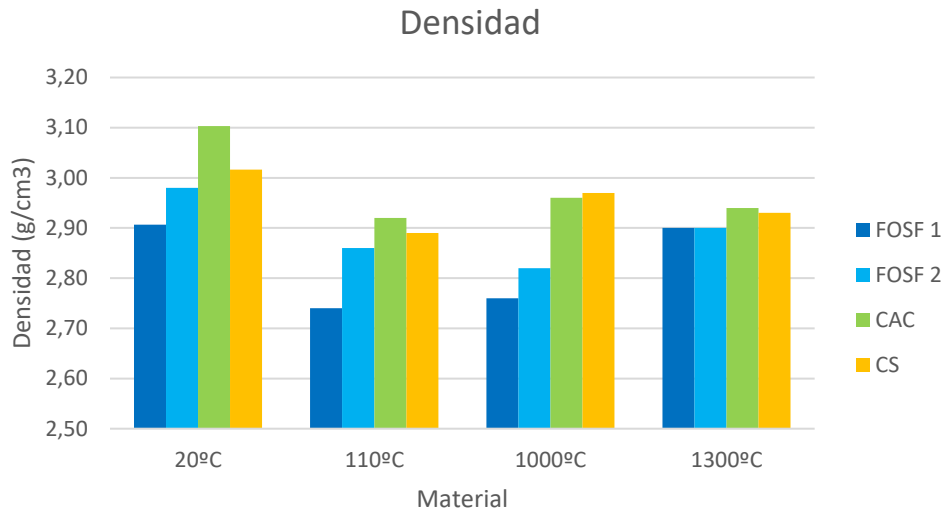


Figura 91. Densidad de los materiales tras el enfriamiento después de los ensayos a 110°C, 1000°C y 1300°C.

En la anterior figura se constata lo comentado anteriormente en el apartado de refractariedad. Se observa que los materiales CAC y CS presentan valores de densidad parecidos tras los ensayos a 110°C, 1000°C y 1300°C, lo que demuestra, su gran estabilidad química y estructural ante condiciones severas de temperatura. Sin embargo, se ve que los materiales FOSF1 y FOSF2 tienen una alta densificación a partir de los 1000°C debido a la aparición de esa fase líquida antes comentada, que se refleja en las medidas tras los ensayos a 1300°C. Esto confirma que son materiales que no pueden ser utilizados a partir de 1000°C temperatura.

A continuación, se mostrarán los resultados de la resistencia a flexión en frío de cada uno de los materiales tras someterlos a procesos de calentamiento a 110°C, 1000°C y 1300°C. Véase la **Figura 92**.

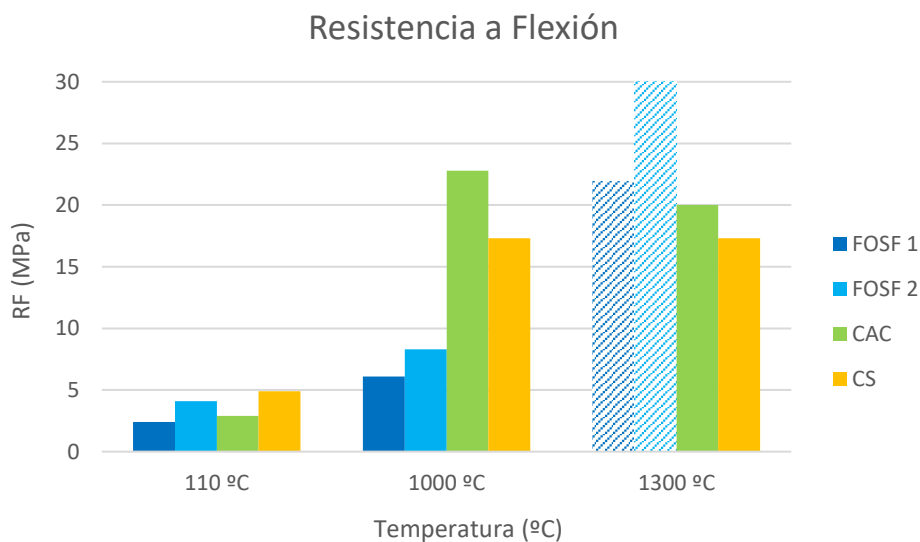


Figura 92. Comparación de la RF de los materiales a después del calentamiento a 110°C, 1000°C y 1300°C, con posterior enfriamiento a temperatura ambiente.

Para estudiar correctamente estos resultados, se evaluarán en base a la temperatura a las que son expuestos en los ensayos.

Con respecto a los ensayos de los materiales sometidos a 110°C durante 24 horas, se puede comprobar que todos presentan bajos módulos de flexión en frío, cuyos valores se encuentran en el intervalo de 2,5 a 5 MPa.

Las diferencias empiezan a ser notables al someter el material a la cocción a 1000°C. Este ensayo muestra que los materiales CAC y CS presentan excelentes propiedades respecto a la flexión en frío frente a los materiales con enlace fosfático (FOSF 1 y FOSF 2).

Las diferencias son más evidentes tras los ensayos a cocción 1300°C, en los que los materiales con enlace fosfático (FOSF 1 y FOSF 2) presentan excelentes valores del módulo de resistencia a la flexión en frío, con valores que oscilan en el rango de los 21,9 y 30 MPa. En este punto es imprescindible comentar que los datos obtenidos de resistencia a flexión de los materiales FOSF1 y FOSF2, aunque excelentes, no son útiles, ya que, como se ha comentado con anterioridad, la temperatura máxima de uso de estos es 1000°C.

Estos resultados de resistencia mecánica para los materiales con sistema de enlace fosfático eran previsibles, ya que, la densificación, que presentan debido a la fase líquida generada en su estructura a partir de 1000°C, implicaría el cierre de la porosidad y la compactación en la estructura, haciendo que el material, una vez enfriado, tenga módulos de resistencia a los esfuerzos mecánicos excelentes. Debido a esto, no tendría sentido comparar la resistencia a esfuerzos flectores a 1300°C con los materiales FOSF1 y FOSF2, aunque si a 1000°C, donde los materiales CAC y CS, son muy superiores.

Esto hace indicar que, si se evalúa la resistencia a flexión a 1000°C, el material que presenta mejores prestaciones sería el CAC con un módulo de resistencia a flexión de 22,8 MPa. Le sigue el material CS con 17,3 MPa. Los materiales con sistemas de enlace fosfático, en cambio, presentan a esta temperatura módulos de resistencia a flexión bastante inferiores (6,1 MPa para el material FOSF 1 y 8,3 MPa para el material FOSF2).

Con respecto a los resultados de la resistencia a compresión de cada uno los trozos resultantes de la prueba de resistencia a flexión, se obtiene el gráfico mostrado en la **Figura 93**.

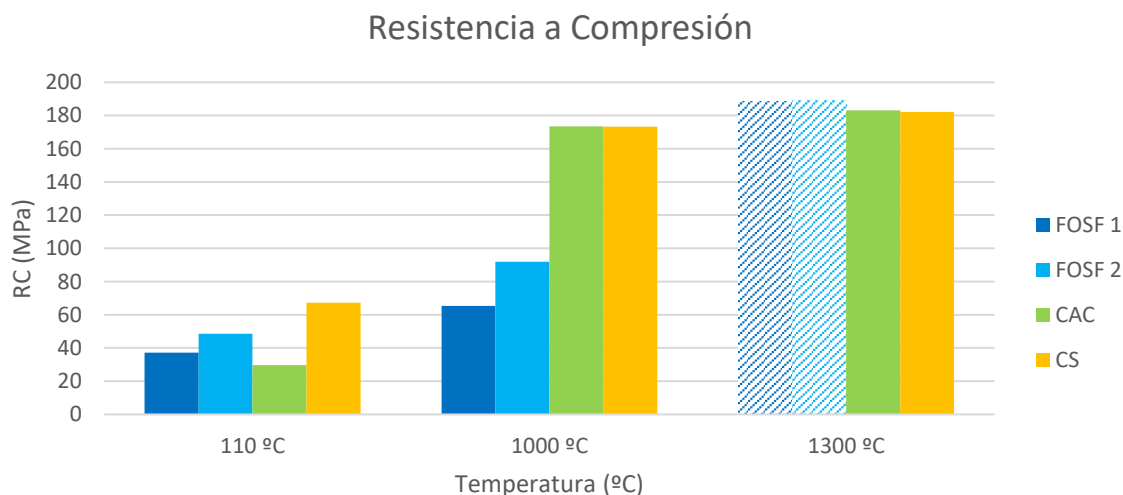


Figura 93. Evolución del módulo de resistencia a compresión en frío de FOSF 1 y FOSF 2 en función de la temperatura de ensayo

La tendencia en los resultados del ensayo de resistencia a compresión en frío es muy parecida a la tendencia que presentan los datos de resistencia a flexión explicados anteriormente.

Como se puede comprobar, la resistencia a compresión después del calentamiento a 110°C durante 24 horas, tanto en los materiales con enlace fosfático, como el CS y el CAC presentan valores pequeños. Entre ellos el CAC presenta el menor valor (29,6 MPa), mientras que el material con mayor módulo de resistencia a compresión en frío lo obtiene el CS (67,2 MPa).

Tras el tratamiento a 1000°C se puede observar que los materiales FOSF 1 (65,3 MPa) y FOSF 2 (91,9 MPa), presentan valores muy bajos respecto a CS (173,2 MPa) o a CAC (173,4 MPa).

Además, como se ha comentado anteriormente, no tendría sentido comparar los datos de resistencia a compresión tras el calentamiento a 1300°C, ya que, excede la temperatura máxima de uso de los materiales FOSF1 y FOSF2, aunque los resultados de este ensayo para ambos materiales sean excelentes.

La última variable a tener en cuenta en el estudio de las propiedades mecánicas de los materiales es la resistencia a abrasión a temperatura ambiente. Se muestra en la **Figura 94** la pérdida de volumen de las probetas usadas en este ensayo:

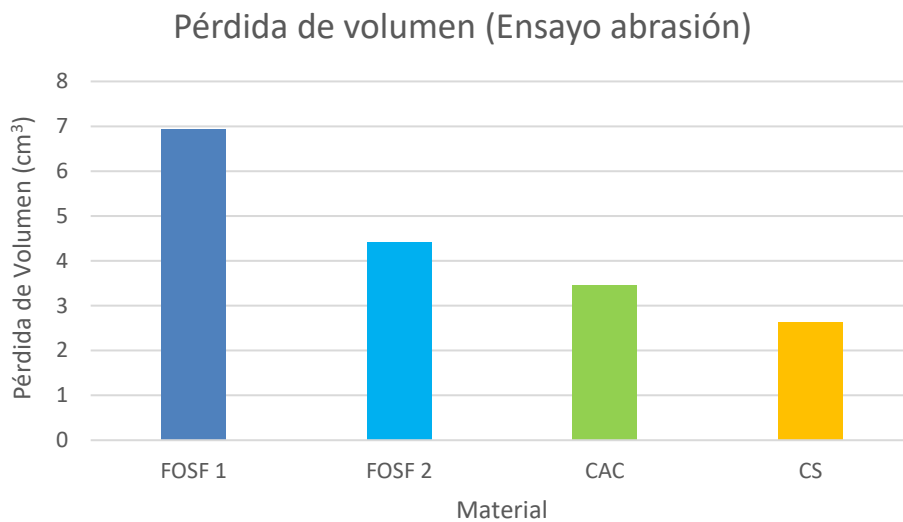


Figura 94. Resultados de pérdida volumétrica en ensayos de abrasión a temperatura ambiente.

Para el análisis de estos resultados, se debe destacar que los expertos en alfran consideran valores de pérdidas volumétricas adecuadas para ambientes exigentes en la probeta, entre 2 y 4 cm³. Debido a esto, se puede comprobar que, los materiales FOSF1 y FOSF2 presentan valores de 7 y 4,4 respectivamente. Esto hace que estos materiales presenten resistencias a la abrasión a temperatura ambiente mucho peores que los materiales CAC y CS, que presentan valores de volumen perdido de 3,4 y 2,6 respectivamente.

Esto también se puede concluir cualitativamente viendo el estado de cada una de las probetas tras el ensayo. Véase la **Figura 95**.

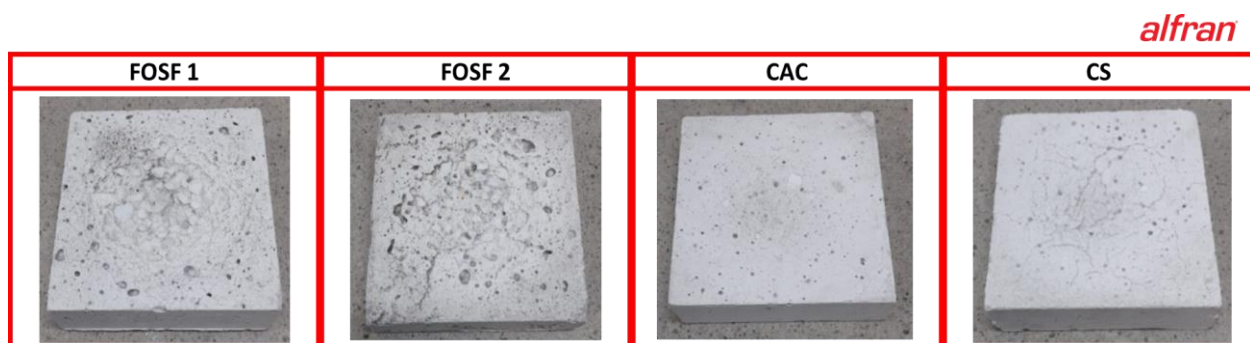


Figura 95. Comparación de aspecto de probetas tras los ensayos de abrasión a temperatura ambiente.

Como se puede observar, el aspecto de las probetas coincide con los resultados obtenidos cuantitativamente. Se constata que los materiales FOSF1 y FOSF2 resultan ser más atacados que los materiales CAC y CS. Cabe

destacar que en todas las probetas se ve un claro desgaste en la fracción más fina que constituyen los materiales, ya que, se aprecia claramente que las fracciones de material más gruesas permanecen en la probeta tras el ensayo.

5.5.3 Comparación de los materiales en función de la resistencia al ataque químico de vapores alcalinos

En la **Figura 96** se muestra a modo de resumen el grado de afección con el agente alcalino K_2CO_3 en los materiales CAC, CS, FOSF 1 y FOSF 2. A continuación, se expone qué material ha resultado atacado en mayor y menor medida.

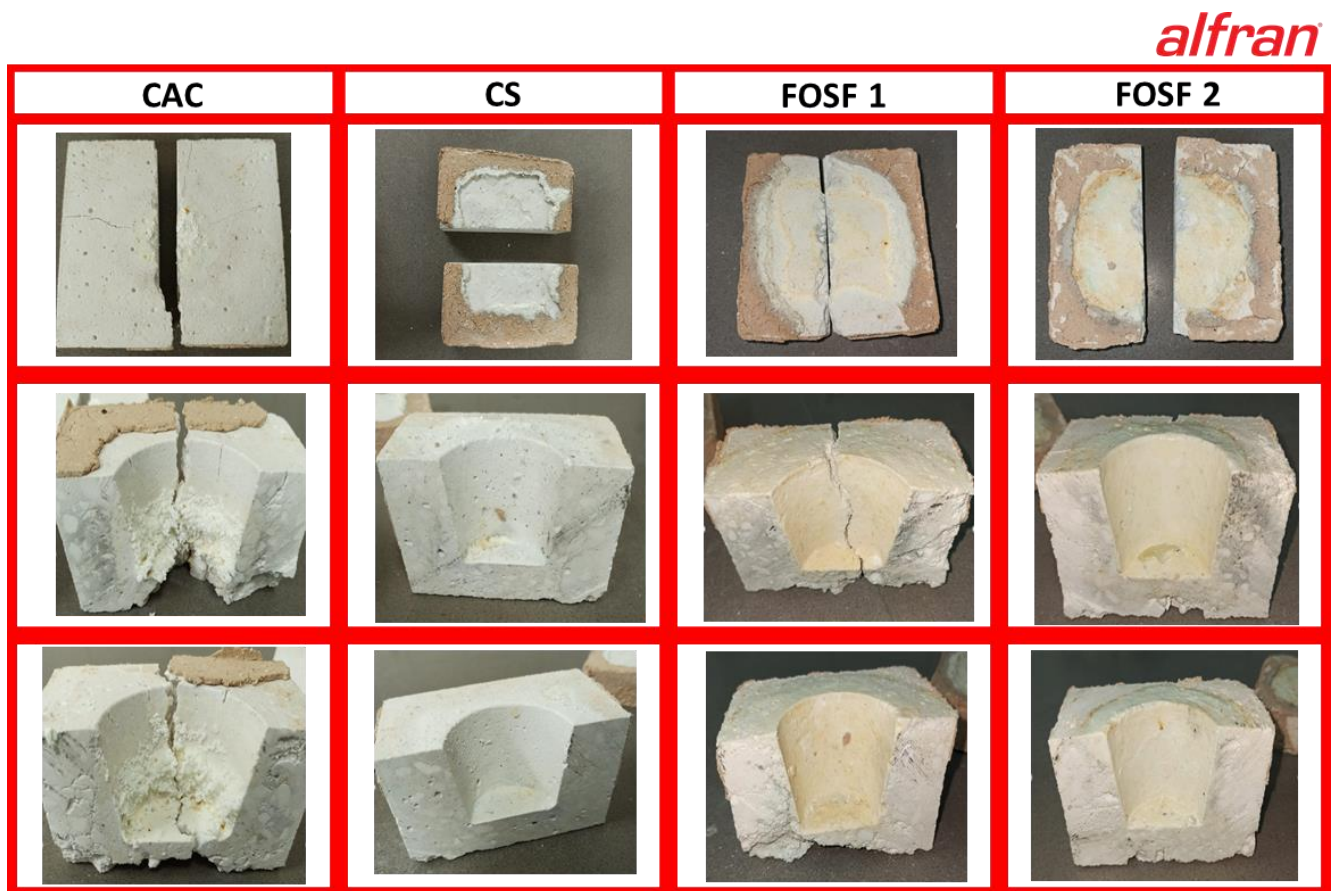


Figura 96. Comparación del grado de afección con el agente álcalis en los materiales CAC, CS, FOSF 1 y FOSF 2.

En la **Figura 96** se puede observar que el material que presenta menos afección al ataque químico con álcalis es el CS. De hecho, en este material no se aprecia ninguna grieta o fractura. Esto último significa que la estructura soporta la expansión del K_2CO_3 cuando ocurre el cambio de fase. Sin embargo, se puede ver un pequeño grado de penetración química en la estructura, pero esta es insignificante frente a la que existe en los demás materiales. Por otro lado, el segundo material menos atacado químicamente por álcalis es el FOSF 2. Esto se puede

comprobar gracias que no hay fracturas ni grietas en la estructura de la probeta, como en el caso del CAC o el FOSF 1. Como se comentó anteriormente, este material sí presenta impregnación química de los vapores producidos del K_2CO_3 . Esto se puede constatar debido al cambio de color en diversas zonas de la superficie de la probeta, además de la afección que presenta en su base.

El siguiente material más atacado químicamente es el FOSF 1. Se observa que, aunque el material se fractura en el ensayo, se crea una franja de color amarillento alrededor del hueco que indica el alto grado de penetración que tiene el K_2CO_3 en la estructura de este tipo de materiales en condiciones de operación menores a $1.000^\circ C$.

Finalmente, el material más atacado químicamente por álcalis es el material CAC. Esto es evidente debido al alto grado de desintegración que presenta la estructura. Las fases expansivas formadas durante el ensayo han destruido totalmente la probeta, lo cual hace que este material sea muy poco apropiado para su operación a altas temperaturas en ambientes con alto contenido en agentes alcalinos.

5.5.4 Comparación de los materiales en función de su adecuabilidad para la instalación en obra

Se evaluarán las variables fluidez, tiempo de fraguado, además de tiempo y temperatura máxima de secado.

Con respecto a las medidas medias de la mesa de fluidez, en la **Figura 97** se muestra un valor medio de los dos diámetros medidos en ésta, para cada uno de los materiales. Esto supone una medida cuantitativa de lo que el material es capaz de fluir cuando es mezclado y vibrado.

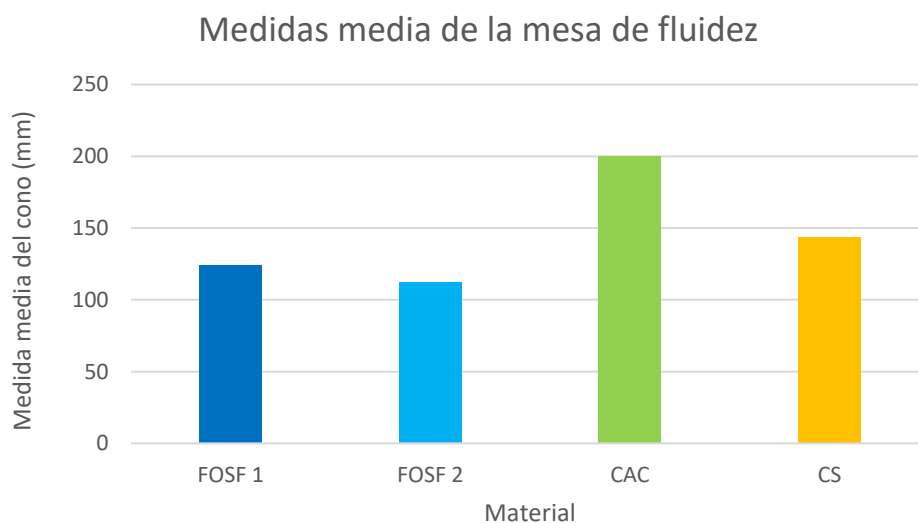


Figura 97. Comparación de las medidas de la mesa de fluidez.

Como se puede comprobar en el gráfico anterior, los materiales con sistema de enlace fosfático presentan peores datos con respecto a las medidas del cono de fluidez, ya que en la práctica la medida mínima de cono se debería situar en unos 130 mm para que este fuera instalable por vibrocolado. Ambos datos son parecidos debido a que su composición en sólidos y porcentaje de líquido añadido son prácticamente iguales. Podría mejorarse aumentando la cantidad de líquido en su composición, pero esto podría afectar negativamente a sus propiedades mecánicas. Se comprueba también, que el material con sistema de enlace basado en sílice coloidal (CS) presenta buenos resultados de fluidez, aunque el material que presenta mejores prestaciones respecto a este parámetro es el CAC. Esto afecta directamente a la forma en que los materiales vibran en la mesa de vibrado, lo cual compromete la facilidad de poder conformar el material en los moldes. De hecho, los materiales FOSF 1 y FOSF 2 tienden a vibrar peor y mostrar una mayor resistencia a ser moldeados.

Por otra parte, los materiales CAC y CS tienden a vibrar mejor, y no muestran resistencia alguna cuando son

conformados en los moldes en la mesa de vibrado. Siendo el CAC el que mejor fluidez muestra. Una forma en la que se puede comprobar cualitativamente la fluidez es la tendencia a rellenar los huecos que tiene el material cuando es vibrado. Tras realizar esta comprobación, se concluye que los materiales que mejor tienden a rellenar los huecos son el CAC y CS frente a los materiales con sistema de enlace fosfático, lo cual confirma lo mostrado en el gráfico de forma cuantitativa.

Esto indica que el mejor material para ser instalado por vibrocolado sería el material CAC, seguido del material CS.

Para evaluar qué material conlleva una instalación más sencilla, debe atenderse al parámetro de tiempo de fraguado de cada uno de los materiales. Véase la **Figura 98**.

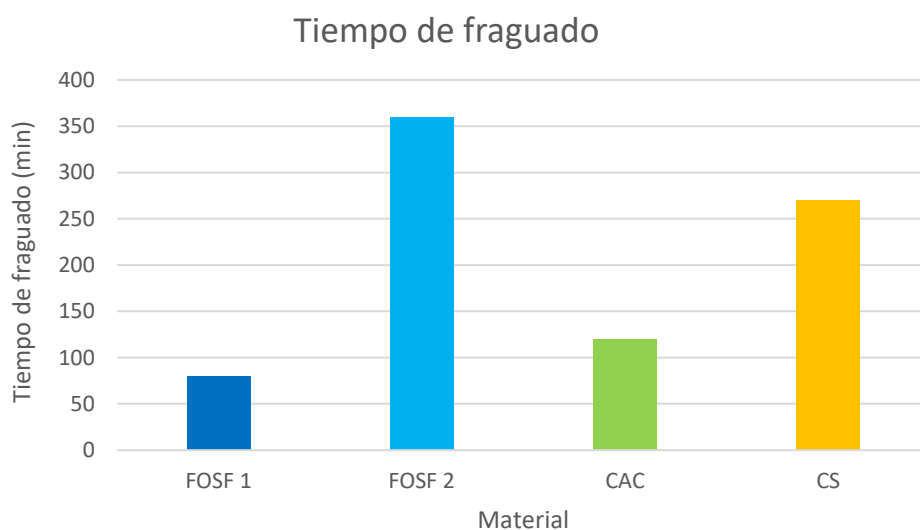


Figura 98. Comparación de los tiempos de fraguado.

En la figura se muestra que el material que presenta un fraguado más rápido es el FOSF 1, frente al que presenta el mayor tiempo de fraguado, siendo este el FOSF 2. Esto puede ser debido al efecto que provoca el $\text{Al}(\text{OH})_3$ a baja temperatura. Hay que tener en cuenta que este hidróxido es soluble en el agua libre que hay en la solución de H_3PO_4 al 35% p/p. Aunque otro efecto a tener en cuenta es que el $\text{Al}(\text{OH})_3$ reacciona con el H_3PO_4 formando las especies mostradas en la siguiente ecuación:



La formación y la precipitación de la especie $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ conduce a la pérdida de flexibilidad, y por tanto a una pérdida de trabajabilidad en los materiales de alta alúmina, tal y como se comentó en el apartado de introducción. Esta es la razón por la que el material FOSF 1 presenta un tiempo de fraguado tan corto, frente al tiempo de fraguado del material FOSF 2, el cual no tiene $\text{Al}(\text{OH})_3$ en su composición.

Además, hay que añadir que el tiempo de fraguado del material FOSF 1 (1 hora y 20 minutos), es demasiado corto para facilitar una instalación a escala industrial adecuada. Siguiendo el razonamiento anterior, probablemente el tiempo de fraguado podría ampliarse disminuyendo la cantidad de hidróxido en su composición. Esto implicaría no tener que bajar la cantidad de MgO , lo cual conllevaría a comprometer negativamente las propiedades mecánicas debido a que se limita la aparición de las sales de magnesio que dan

rigidez a la estructura a alta temperatura. Por otra parte, el material FOSF 2 tiene un tiempo de fraguado demasiado alto (6 horas) desde el punto de vista de la instalación del material a escala industrial. También, se deben comentar los materiales que presentan tiempos de fraguado intermedio, el CAC y el CS. Estos tienen tiempos de fraguado de 2 horas y 4 horas y 30 min respectivamente. Estos tiempos de fraguado son más apropiados para la instalación por vibrocolado de materiales a escala industrial.

Por último, como ya se ha comentado, es esencial comparar los tiempos de secado necesarios además de las temperaturas alcanzadas en este proceso a nivel industrial. Será por tanto más óptimo el material que requiera menor tiempo de parada en el secado, y un menor nivel térmico para poder instalar satisfactoriamente los refractarios en el equipo. Por ello, en la **Figura 99** se muestra la comparativa entre los distintos tiempos de secado de los materiales, además de, el nivel térmico máximo al que hay que llegar en cada caso para poder llevar a cabo su secado completo.

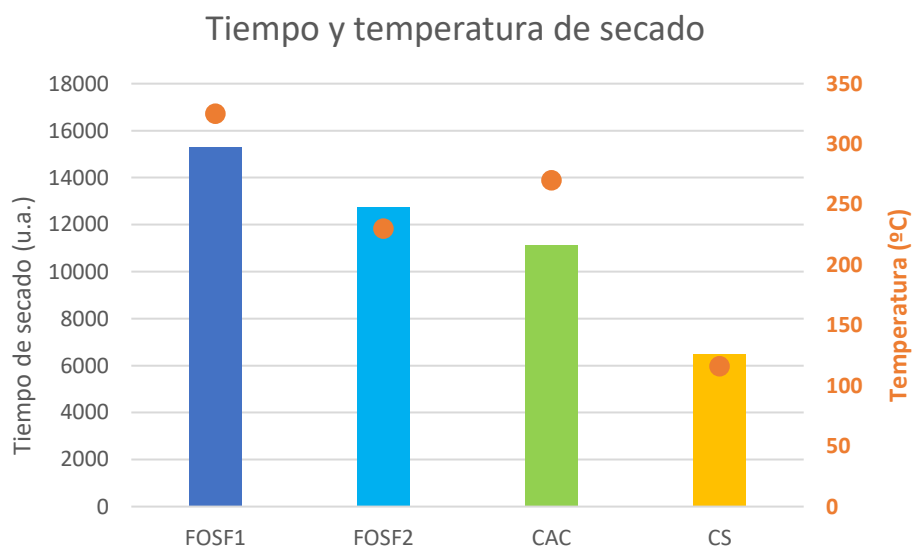


Figura 99. Comparación de las temperaturas máximas alcanzadas en el secado y de tiempos de secado.

En la **Figura 99**, se aprecia claramente que el material que menor tiempo y temperatura requiere para su instalación es el CS, con valores de tiempo de 6.500 u.a. a una temperatura máxima de 116°C. Le sigue el material CAC, cuyo tiempo de secado se sitúa en 11110 u.a. debiendo alcanzar temperaturas de hasta 270°C. Con mucha diferencia les siguen los materiales FOSF 1 y FOSF 2. En el caso del material FOSF 2, el tiempo asciende hasta 12.760 u.a. debiendo alcanzar temperaturas máximas de secado de hasta 230°C, mientras que el material que conlleva mayor retraso de instalación debido a su alto tiempo de secado (15.300 u.a.) y mayor gasto energético debido a las altas temperaturas a alcanzar (325°C) es el material FOSF 1.

Se puede concluir por tanto, que el material que implica menos problemas en la operación de secado previa a su pleno funcionamiento en el equipo es el material CS. Siendo el peor desde el punto de vista de su secado el material FOSF1, ya que, como se ha comentado anteriormente, es el que requiere mayor gasto energético en el equipo además de un mayor tiempo en dicha operación.

6 CONCLUSIONES

A modo de conclusión se propondrá una comparación conjunta de todos los resultados obtenidos de los ensayos de los cuatro materiales ensayados.

Para esto se mostrarán cuatro gráficos radiales en los que se podrán visualizar los siguientes resultados:

- Temperatura máxima de uso. Esta variable indicará cual es la temperatura que como máximo debe alcanzar la instalación en la que es aplicado el material. A partir de esta temperatura, no sería seguro la operación en el equipo por posibles degradaciones mecánicas del refractario, o porque en el presente proyecto no se ha llegado a ensayar a temperaturas mayores dichos materiales.
- Cono de fluidez. Esta variable será la media de los dos diámetros recogidos de laboratorio. Como se comentó anteriormente, un cono de fluidez que tenga como medida media 125-130 mm tendría una fluidez apropiada para su instalación por vibrocolado.
- Resistencia a flexión a temperatura ambiente tras calentamiento a 1000°C.
- Resistencia a compresión a temperatura ambiente tras calentamiento a 1000°C.
- Resistencia a la abrasión a temperatura ambiente tras calentamiento de la probeta a 1000°C.
- Resistencia al ataque químico con álcalis.
- Tiempo de fraguado.
- Rapidez del secado. Está relacionado con el tiempo que conlleva la etapa de secado una vez el material es instalado. Esto es crítico desde el punto de vista de la puesta en marcha de la instalación.
- Gasto energético en el secado. Esto está relacionado con la temperatura máxima alcanzada en el proceso de secado del material una vez ha sido instalado a escala industrial.

La evaluación semicuantitativa de estas variables se mostrará en los diagramas tomando valores de 1 a 5. Esto quiere decir que el 1 será la situación más desfavorable, mientras que el valor 5 se corresponderá con la situación más favorable. Con esta evaluación, será el material con mejores prestaciones, aquel que presenta más área encerrada en la curva de los diagramas radiales que se muestran a continuación.

Los criterios para la puntuación de cada una de las variables en el rango de valores de 1 a 5, se mostrarán en el **ANEXO A**. En él se detallarán aquellos valores óptimos de cada una de las variables, que se corresponderían con los valores más cercanos a 5, mientras que los valores que más se acerquen a 1, se corresponderán con aquellos valores de las variables que muestran peores prestaciones de los materiales.

En la **Figura 100**, se muestran todas las propiedades descritas para el material CAC.

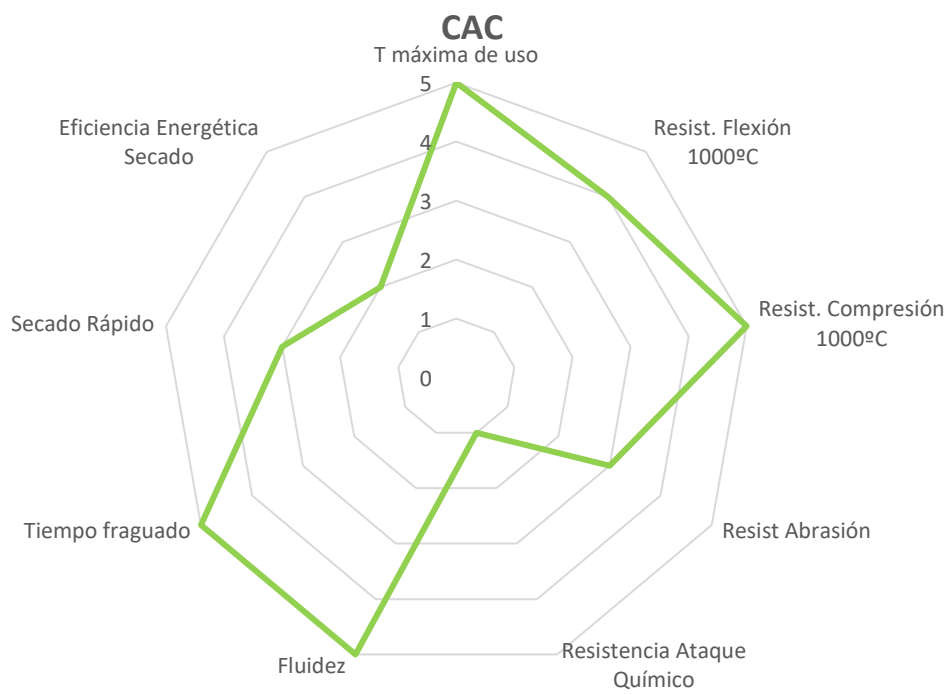


Figura 100. *Propiedades del material CAC.*

En la **Figura 101** se muestran todas las propiedades descritas para el material CS.

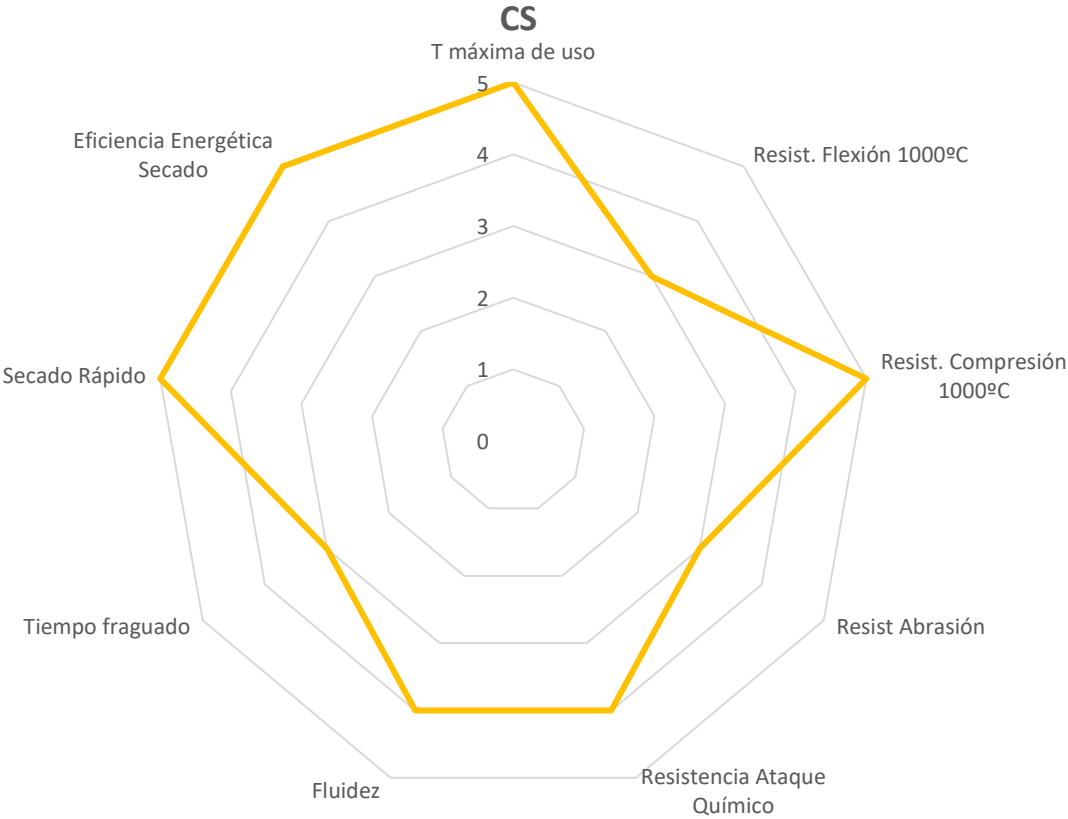


Figura 101. *Propiedades del material CS.*

En la **Figura 102**, se muestran todas las propiedades descritas para el material FOSF1.

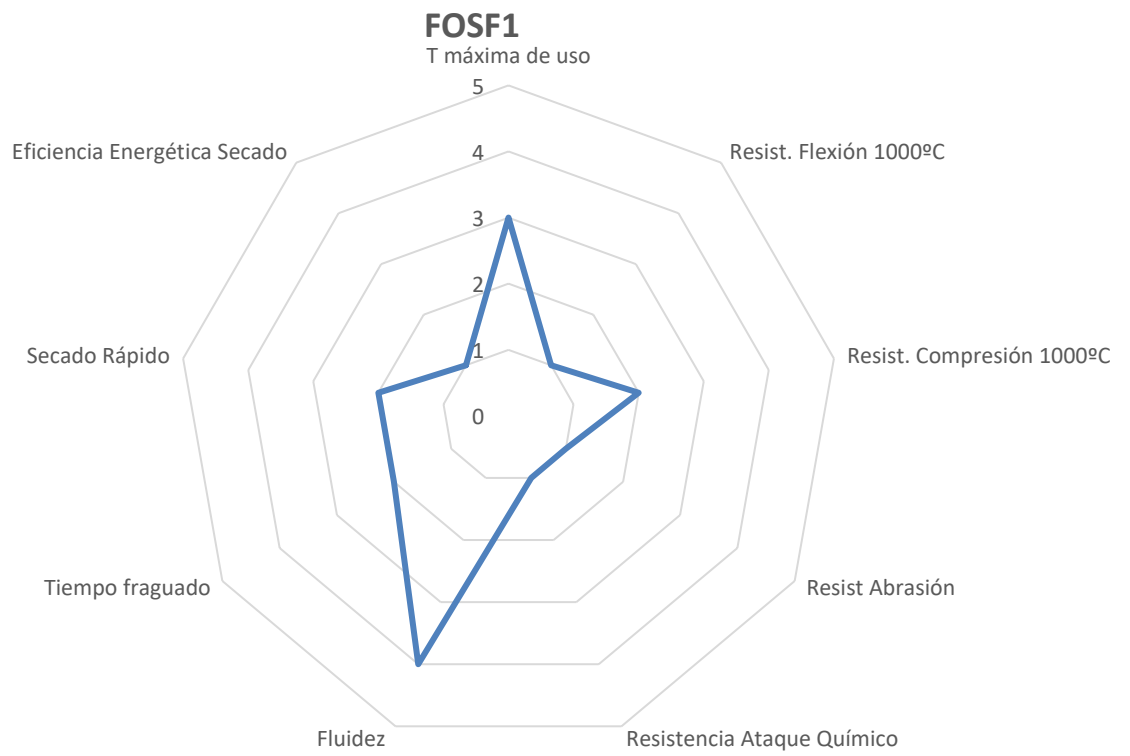


Figura 102. *Propiedades del material FOSF1.*

En la **Figura 103**, se muestran todas las propiedades descritas para el material FOSF2.

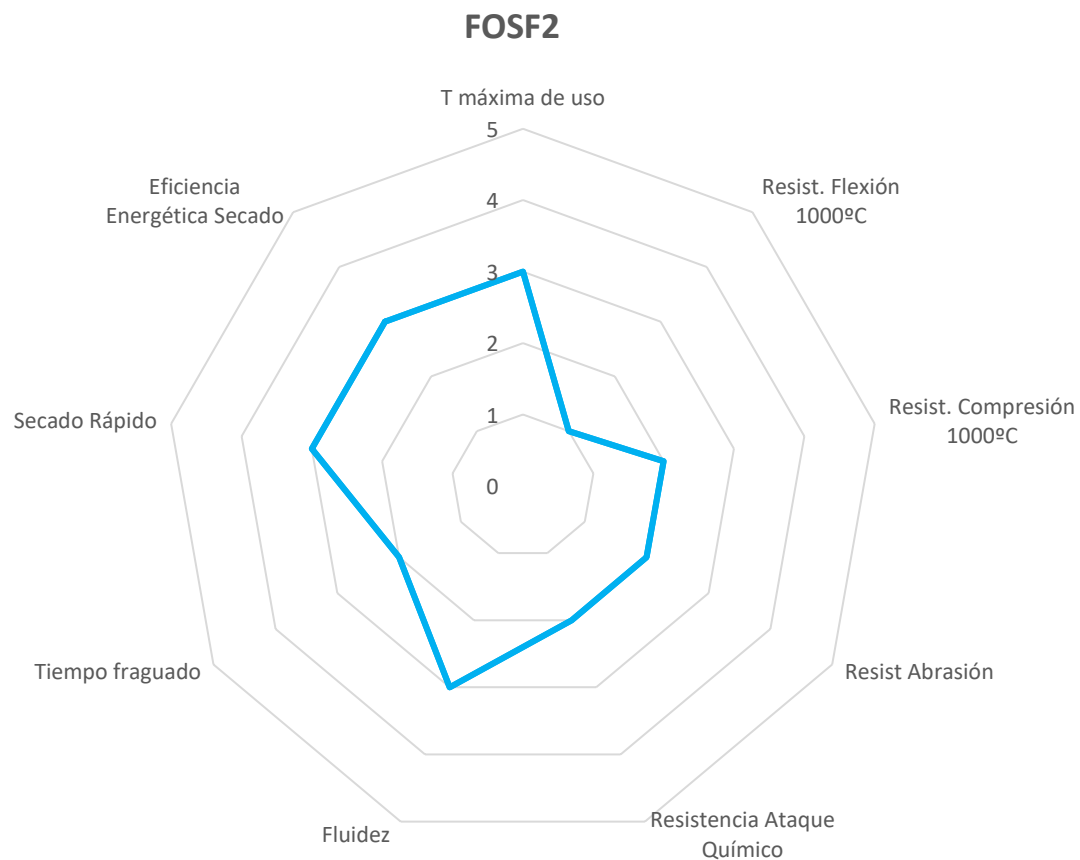


Figura 103. *Propiedades del material FOSF2.*

En las anteriores figuras puede observarse que los materiales FOSF1 y FOSF2, ofrecen en general, peores prestaciones que los materiales CS y CAC, ya que sus áreas encerradas bajo las curvas son mayores en los gráficos radiales.

Como se ha explicado anteriormente, los CAC y CS presentan mejores propiedades con respecto a la temperatura máxima de uso (refractariedad), propiedades mecánicas, resistencia a ataque químico y una puesta en servicio más favorable.

Por tanto, a lo largo del desarrollo del presente estudio, se ha podido comprobar que los materiales diseñados con sistema de enlace fosfático deben mejorarse con el objetivo de que estos puedan presentar características competitivas frente a los materiales diseñados con sistema de enlace sílice coloidal y cemento cálcico aluminoso.

Además, otra conclusión que puede sacarse del estudio realizado a los materiales que incorporan en sus formulaciones el enlace fosfático, es que la adición de $\text{Al}(\text{OH})_3$ no se traduce en ninguna ventaja significativa en las propiedades finales de los materiales, excepto en la fluidez del material, variable en la cual, el material FOSF1 presenta mejores prestaciones que el FOSF2. Por tanto, con respecto a las variables relacionadas con la temperatura máxima de uso, las propiedades mecánicas en frío, la resistencia al ataque químico y la facilidad con la que el material es secado en las diferentes instalaciones industriales, el material FOSF2 (sin $\text{Al}(\text{OH})_3$) presenta mejores perspectivas comerciales que el material FOSF1.

Con respecto a las vías de mejora de estos materiales pueden abrirse líneas de investigación vinculadas a la forma en que se presenta el precursor del enlace fosfático. Como se ha explicado durante el desarrollo de la memoria justificativa, se conseguirá el enlace fosfático debido a la reacción de una fuente de alúmina reactiva con la cantidad estequiométrica de H_3PO_4 , para así, conseguir $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$. Aun así, este compuesto puede encontrarse comercialmente de forma sólida y líquida (en forma de suspensión acuosa). Podría ser objetivo

futuro de estudio, la búsqueda de la formulación de materiales refractarios monolíticos con enlace fosfático que incorporen el $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ en suspensión acuosa y/o en estado sólido.

De hecho, se han buscado estos productos a nivel comercial. El $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ en suspensión acuosa podría ser el producto *Fosbind 152* de la empresa *PRAYON*, además del *FFB 716* en estado sólido de la empresa *Budenheim*. Cabe destacar que pese a que estos compuestos pueden presentar una posible alternativa en la mejora de las prestaciones de los materiales refractarios diseñados con enlace fosfático, esto implicaría sobrecostos frente a los materiales con otros sistemas de enlace que los harían menos atractivos preliminarmente a nivel industrial, además de tener mayores desventajas desde el punto de vista de la salud y la seguridad del trabajador que instala el material, aunque estos aspectos quedan fuera del alcance del presente proyecto.

7 ANEXOS

ANEXO A: Criterios de puntuación para la construcción de los diagramas radiales en base a los valores óptimos de las variables analizadas.

Variable	Valores/Rango de valores	Puntuación (1-5) Diagrama radial	Comentarios
Temperatura máxima de uso	$\geq 1300^{\circ}\text{C}$	5	En este caso, se evalúa la refractariedad. De manera que aquellos materiales que soprtan temperaturas mayores pueden ser aplicados en un espectro de instalaciones mucho mayor, lo que reportaría importantes beneficios a la compañía.
	1200°C – 1300°C	4	
	1000°C - 1200°C	3	
	800°C – 1000°C	2	
	$\leq 800^{\circ}\text{C}$	1	
Resistencia a Flexión a temperatura ambiente tras calentamiento a 1000°C	≥ 25 MPa	5	Se evalúa la resistencia a esfuerzos flectores tras el ensayo a 1000°C, ya que es la temperatura máxima de uso de alguno de los materiales evaluados en el presente proyecto.
	20 MPa - 25 MPa	4	
	15 MPa - 20 MPa	3	
	15 MPa - 15 MPa	2	
	≤ 10 MPa	1	
Resistencia a Compresión a temperatura ambiente tras calentamiento a 1000°C	≥ 140 MPa	5	Se evalúa la resistencia a esfuerzos de compresión tras el ensayo a 1000°C, ya que es la temperatura máxima de uso de alguno de los materiales evaluados en el presente proyecto.
	120 MPa - 140 MPa	4	
	100 MPa - 120 MPa	3	
	60 MPa - 100 MPa	2	
	≤ 60 MPa	1	
Resistencia a Abrasión a temperatura ambiente tras calentamiento a 1000°C	≤ 1 cm ³	5	Se evalúa la resistencia a abrasión por carburo de silicio tras el ensayo a 1000°C, ya que es la temperatura máxima de uso de alguno de los materiales evaluados en el presente proyecto. La puntuación de 1 a 5 será asignada por el volumen perdido en la probeta. De manera que, si el volumen de probeta perdida es pequeño implicaría una alta resistencia a la abrasión por carburo de silicio, por ello a esta situación favorable le correspondería valores cercanos a 5, mientras que aquellos ensayos que tienen altos valores de pérdidas de volumen le corresponderían la puntuación cercana a 1.
	1 cm ³ – 2 cm ³	4	
	2 cm ³ – 4 cm ³	3	
	4 cm ³ – 6 cm ³	2	
	≥ 6 cm ³	1	
Resistencia al	No afectado	5	Se evalúa la resistencia al ataque químico tras el

ataque químico con álcalis	Ligeramente impregnado	4	ensayo a 1000°C, ya que es la temperatura máxima de uso de alguno de los materiales evaluados en el presente proyecto. Además, se asignará la puntuación en el rango de 1 a 5 tras una evaluación visual de las probetas cortadas. De manera que el menor grado de afección será asignado al número, y el mayor grado de afección se se asignará al número 1.
	Impregnado	3	
	Fisurado	2	
	Fracturado	1	
Fluidez	≥ 150 mm	5	La puntuación más alta (cercana a 5) será asignada a los mayores datos de fluidez. Estos valores son los que se suelen obtener al trabajar con materiales que serán instalados por vibrocolado. La peor puntuación será para aquellos materiales que tengan datos de fluidez cercana a las dimensiones normalizadas del cono de fluidez estandarizado en la norma ASTM C230, ya que esto implicaría que tras el ensayo el material no se habría extendido por la mesa de fluidez.
	120 mm - 150 mm	4	
	110 mm - 120 mm	3	
	100 mm - 110 mm	2	
	≤ 100 mm	1	
Tiempo de fraguado	2-3 horas	5	En este caso, se propone un rango óptimo para la instalación óptima de los materiales. En el rango de 2 a 4 horas el fraguado se situaría en valores adecuados, mientras que tiempos por debajo y por encima de los comentados podrían implicar problemas físicos o de retraso en la instalación de los materiales.
	3-4 horas	4	
	4-5 horas	3	
	≥ 5 horas	2	
	≤ 2 horas	1	
Secado rápido	≤ 7.000 u.a.	5	En este caso será mejor valorados aquellos secados que impliquen menor tiempo de secado, ya que implicaría menor retraso en la puesta en marcha del equipo, y menor gasto energético.
	7.000 u.a.- 10.000 u.a.	4	
	10.000 u.a. - 13.000 u.a.	3	
	13.000 u.a. - 16.000 u.a.	2	
	≥ 16.000 u.a.	1	
Eficiencia energética Secado	≤ 150°C	5	En este caso será mejor valorados aquellos secados que tengan menor temperatura máxima de secado, ya que implicaría menor gasto energético en la instalación del cliente.
	150°C – 200°C	4	
	200°C – 250°C	3	
	250°C – 300°C	2	
	≥ 300°C	1	

REFERENCIAS

- [1] «<https://www.marketsandmarkets.com/>,» [En línea]. [Último acceso: 20 Agosto 2021].
- [2] «<http://www.pre.eu/>,» European Refractories Producers Federation, 2018. [En línea]. [Último acceso: 13 Enero 2021].
- [3] «<https://www.worldrefractories.org/>,» World Refractories Association, 2018. [En línea]. [Último acceso: 03 Abril 2021].
- [4] ASTM C71- Standard Terminology Relating to Refractories.
- [5] De Aza, Antonio; Pena, Pilar; Cuesta Caballero, Ángel; Aza Pendas, Salvador, «Los diagramas de equilibrio de fases como una herramienta para el diseño y comprensión del comportamiento en servicio de los materiales refractarios,» *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 2011.
- [6] Schacht, Charles A., Refractories Handbook, CRC Press, 2004.
- [7] Leal, Lubding Conrado Martinez, «Clasificación y Utilización de Materiales Refractarios en la Industria del Acero,» *Universidad de San Carlos de Guatemala*, 1998.
- [8] «EN ISO 1081-4:2014 - Clasificación de los productos refractarios conformados densos. Parte 4: Productos especiales. (ISO 10081-4:2014),» p. (Ratificada por AENOR en noviembre de 2014.).
- [9] «UNE EN 1094-1:2008 - Productos refractarios aislantes. Parte 1: Terminología, clasificación y métodos de ensayo para productos de lana aislante de alta temperatura.,» (Ratificada por AENOR en septiembre de 2008.).
- [10] «EN ISO 1927-2:2012 - Productos refractarios monolíticos (no conformados). Parte 2: Toma de muestras para ensayo,» (Ratificada por AENOR en enero de 2013.).
- [11] Emad Mohammed, M. Ewais, «Carbon Based Refractories,» *Journal of the Ceramics Society of Japan*, 2004.
- [12] Pineda, Juan Diego Quintero, «Desarrollo Técnico-Comercial del Sector del Ladrillo Refractario en Colombia durante los últimos 30 años,» *Universidad Pontificia Bolivariana*, 2014.
- [13] Banerjee, Subrata, «Monolithic Refractories. A Comprehensive Handbook,» *The American Ceramic Society*, 1998.
- [14] Scrivener, Karen, «Calcium Aluminate Cements,» *Lea's Chemistry of Cements and Concretes, 4th. Ed*, pp. 441-430, 1998.
- [15] George, C.M., «Aspects of calcium aluminae cements (CAC) hydratation,» *Proceedings of 30th Symposium on Refractories Symposium*, pp. 1-21, 1994.

- [16] Ana Paula da Luz, Mariana A.L. Braulio, Victor C. Pandolfelli, *Refractory Castable Engineering*, Baden-Baden, Germany: Groller Verlag, 2015.
- [17] Iler, R.K., «Chemistry of silica, solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry,» pp. 800-900, 1979.
- [18] M.R. Ismael, R.D. Anjos, Rafael Salomão, Victor C Pandolfelli, «Colloidal silica as a nanostructured binder for refractory castables,» *Tailoring the microstructure and thermo-mechanical properties of high-alumina refractory castables*, 2015.
- [19] R. D. dos Anjos, M.R. Ismael, I.R. de Oliveira, V.C. Pandol, «Workability and setting parametres evaluation of colloidal silica bonded refractory suspensions,» *Federal University of Sao Carlos*, 9 May 2006 Federal University.
- [20] A. Castro, F. Ferreira, «Effect of particle packing in the durability of high performance concretes,» *Universidad Pontificia Católica de Chile*, 2016.
- [21] Ana Paula Da Luz, Daniel Gomes y Victor Pandolfelli, «High-alumina phosphate-bonded refractory castables: Al(OH)₃ sources and their effects,» *Ceramics International*, Abril 2015.
- [22] Simone Lopes, Ana Paula Da Luz, Daniel Gomes y Victor Pandoldeflli, «Self-flowing high-alumina phosphate-bonded refractory castables,» *Ceramics International*, Febrero 2017.
- [23] Huahai Mao, Olga Fabrichnaya, Malin Selleby, Bo Sundman, «Thermodynamic assessment of the MgO–Al₂O₃–SiO₂ system,» *Cambridge University Press*, 01 April 2005.
- [24] Olga Burgos Montes, Margarita Álvarez, Antonio H. de Aza, Pilar Pena, Carmen Baudín, «The main role of silica—Based cement free binders on the microstructural evolution and mechanical behaviour of high alumina castables,» *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, Madrid.
- [25] «https://es.wikipedia.org/wiki/Tasa_de_crecimiento_anual_compuesto,» 14 Abril 2020. [En línea]. [Último acceso: 26 Febrero 2021].