

CEMENTO REFRACTARIO DE LIGA MgO:H₃PO₄. I: Relación molar 3:4 y 3:2

Nora Hipedinger

CETMIC: Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica,
Camino Centenario y 506, (1897) M.B.Gonnet, La Plata, Argentina.
Dto. Construcciones, Fac. Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata,
115 y 48, (1900) La Plata, Argentina.
E-mail: norahipe@ing.unlp.edu.ar

Introducción

Los cementos de liga química magnesia-fosfato (conocidos como MPC: magnesia-phosphate cement) se caracterizan por fraguar en pocos minutos a temperatura ambiente y por el rápido desarrollo de resistencia. Estos cementos son principalmente usados para reparaciones de estructuras de hormigón dañadas, que necesitan volver a estar en servicio en pocas horas (carreteras, puentes, muelles, pistas de aterrizaje, pisos industriales, sellado de perforaciones, etc.) [1]. Debido al alto punto de fusión de algunos fosfatos, esta liga también puede usarse en productos refractarios [2].

En este trabajo se preparó un precursor de cordierita (2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂) empleando la liga magnesia-ácido fosfórico y se estudió como afectaba la variación de sus proporciones en el desarrollo de las fases, en el tiempo de fraguado y en la resistencia a la compresión. Este cemento refractario puede ser empleado tanto para la conformación de piezas individuales como para reparaciones en servicio. Luego, por calentamiento, se generan las fases cordierita-mullita produciendo un material de buenas propiedades termomecánicas y elevada resistencia al choque térmico.

Experimental

Los precursores se prepararon a partir de una mezcla de microsílíce (Elkem Materials Inc., EMS 965), alúmina calcinada (α -Al₂O₃, Alcan, S3G) y magnesia calcinada a muerte (MgO 93,3%, tamaño de partícula < 75 μ m y superficie específica BET de 0,35 m² g⁻¹), en la proporción estequiométrica de la cordierita (SiO₂:51,4%; Al₂O₃:34,9% y MgO:13,7%). Estos sólidos fueron mezclados a temperatura ambiente (20 °C) con una solución acuosa de ácido fosfórico (H₃PO₄ 85%, densidad 1,70 g cm⁻³, Cicarelli). Se emplearon relaciones molares magnesia:ácido fosfórico de 3:4 y 3:2. La relación agua:sólidos fue de 0,49 en peso. Los diagramas de Rayos X (DRX) se realizaron en un equipo Philips PW-3710 con radiación Cu-K α . El tiempo de fraguado de las pastas fue medido con la aguja de Vicat tomando lecturas cada 1 ó 2 min. La resistencia mecánica a la compresión fue medida en un equipo J.J.Lloyd Instruments Limited, tipo T22K, en probetas cilíndricas a un día de su preparación.

Resultados

La Figura 1 muestra los diagramas de Rayos X de los precursores con relaciones molares magnesia:ácido fosfórico de 3:4 y 3:2 a un día de la preparación.

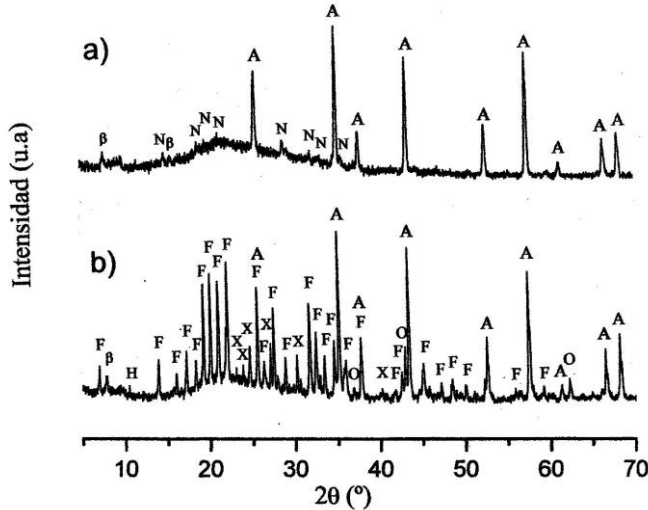


Tabla 1: Tiempo de fraguado y resistencia a la compresión de los cementos.

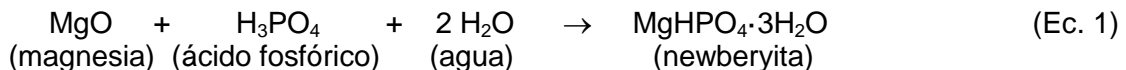
Relación MgO:H ₃ PO ₄	T _f (min)	σ _c (MPa)
3:4	No fragua	---
3:2	13,2	1,7

Fig. 1: DRX de los cementos con relación MgO:H₃PO₄ a) 3:4 y b) 3:2 .

(A=alúmina, β=β-alúmina, O=magnesia, N=newberyita, F=fosforoslerita, H=Mg₃(PO₄)₂·22H₂O, X=desconocido)

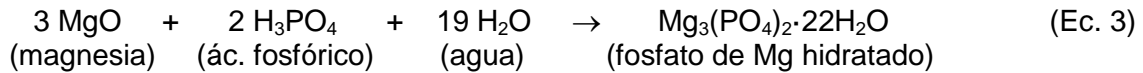
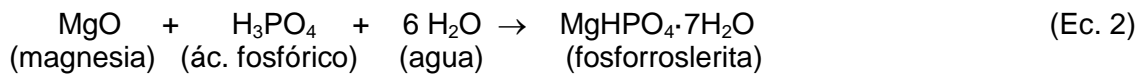
Los difractogramas muestran la coexistencia de los productos de reacción con los componentes sin reaccionar de la mezcla. Los productos formados variaron para las distintas relaciones empleadas. La magnesia reacciona con el ácido fosfórico a través de una compleja secuencia de reacciones químicas, produciendo diversos fosfatos de magnesio hidratados (cristalinos y amorfos). En estos sistemas se considera que la alúmina, por ser de tipo calcinada (α -Al₂O₃), no reacciona con el ácido fosfórico a temperatura ambiente y permanece invariable. La fase β-alúmina (Na₂O·11Al₂O₃), observada en los espectros, es una impureza que acompaña a la α-alúmina, proveniente del método de producción. La presencia de la microsíllice se manifestó a través de un ancho pico, con máximo alrededor de los 22° de 2θ.

El precursor preparado con la relación molar MgO:H₃PO₄ 3:4 no fraguó debido a la excesiva cantidad de ácido fosfórico, observándose una reacción muy violenta y con gran desprendimiento de calor, lo cual demuestra que es necesaria una mayor proporción de magnesia para que el material fragüe. En este caso, las fases cristalinas presentes (Fig.1a), a un día de la preparación, fueron alúmina (α y β) y fosfato ácido de magnesio trihidratado, llamado newberyita, generado probablemente por la Ec.1.



Para la relación molar MgO:H₃PO₄ 3:2 se observó MgO sin reaccionar (Fig. 1b). El DRX también mostró que los productos fosfáticos cristalinos eran el fosfato ácido de magnesio heptahidratado, conocido como fosforoslerita, y el Mg₃(PO₄)₂·22H₂O en muy pequeña proporción (Ec. 2-3). También se observó una fase desconocida que no pudo ser identificada con las bases ICDD. Los fosfatos de magnesio amorfos contribuyeron a la elevación del fondo entre 15 y 35 °2θ. Se cree que tanto el

compuesto no identificado como el amorfo son probablemente fosfatos ácidos de magnesio hidratados, del tipo $MgHPO_4 \cdot nH_2O$.



La Tabla 1 muestra que el cemento con relación molar $MgO:H_3PO_4$ 3:2 fraguó rápidamente a temperatura ambiente (13 minutos). Su resistencia mecánica no fue demasiado elevada (1,7 MPa) pero suficiente para las tareas de desmolde y manipulación de las piezas en verde (crudas). Por lo observado se considera que es necesario que queden granos de magnesia residual (sin reaccionar) para que actúen como núcleos (agregado fino o relleno) de la fase cementicia, resultando así un producto en el cual las partículas de magnesia están embebidas en una matriz de hidratos.

Conclusiones

Los precursores de cordierita con relación $MgO:H_3PO_4$ 3:2 fraguaron a temperatura ambiente en pocos minutos y en su composición había diversos fosfatos de magnesio hidratados (amorfo y cristalino) y un exceso de MgO sin reaccionar. La resistencia a la compresión es adecuada para este tipo de materiales, antes de ser calcinados. El precursor con relación $MgO:H_3PO_4$ 3:4 no fraguó.

Referencias

1. J.Sharp and H.Winbow, "Magnesia-phosphate cements"; Cement Research Progress, Am.Ceram.Soc., (1989), 233-264.
2. N.E.Hipedinger, "Liga química magnesia-fosfato. Desarrollo y aplicación en cementos y hormigones refractarios"; 2007, Tesis Doctoral, Fac.Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata.