

COMPARACION DE PRECURSORES DE CORDIERITA CON DISTINTOS TIPOS DE LIGA MAGNESIA-FOSFATO

Nora Hipedinger

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

Introducción

Los cementos de magnesia-fosfato (MPC) se forman por la reacción ácido-base entre ciertos compuestos de magnesio y fosfatos sólidos o en solución acuosa y son de interés en aplicaciones de pequeña escala donde los materiales basados en cementos tradicionales presentan limitaciones. Sus principales propiedades son: fraguado rápido a temperatura ambiente, desarrollo temprano de resistencia, buenas propiedades adhesivas, excelente durabilidad, buena resistencia a las altas temperaturas, etc. En este trabajo se prepararon tres cementos refractarios con diversas ligas magnesia-fosfato y se analizaron el tiempo de fraguado, la resistencia mecánica y la evolución de calor.

Experimental

Los cementos refractarios de liga química se prepararon a partir de una mezcla de microsílíce, alúmina calcinada y óxido de magnesio (calcinado a muerte) en la proporción estequiométrica de la cordierita (SiO_2 : 51,4%; Al_2O_3 : 34,9% y MgO : 13,7%). Estos sólidos fueron mezclados a temperatura ambiente con una solución acuosa de ácido fosfórico (H_3PO_4), o de fosfato de monoaluminio ($\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$) o de fosfato de monoamonio ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) denominándose los precursores P-F, P-Al y P-Am respectivamente.

El tiempo de fraguado de las pastas fue medido con la aguja de Vicat cada 1-2 minutos a 22 °C. La evolución de calor de la pasta fue medida con un calorímetro diferencial comparativo construido en el CETMIC. La resistencia a la compresión fue medida en un equipo J.J.Lloyd Instruments Limited T22K.

Resultados

La Figura 1 muestra las curvas de penetración-tiempo de los precursores, obtenidas en el ensayo de Vicat. En la Tabla 1 se presentan los valores de acidez de las distintas soluciones fosfáticas empleadas y de las pastas preparadas, como así también los tiempos de fraguado y la resistencia a la compresión de los distintos precursores. Los valores de pH indican que cuanto mayor es la acidez de la solución (< pH), mayor es la acidez de la pasta de precursor, mayor es la velocidad a la que ocurren las reacciones y menor es el tiempo de fraguado [1]. Este comportamiento era el esperado por tratarse de reacciones de tipo ácido-base. Si se requieren tiempos de fraguado breves los precursores P-F y P-Al resultan adecuados y para aplicaciones que requieran tiempos más prolongados podría emplearse el precursor P-Am o adicionar un retardador, como por ejemplo ácido bórico. En la Figura 1 se observa que una vez iniciado el fraguado, la trabajabilidad se pierde en unos pocos minutos.

En cuanto a la resistencia a la compresión, los valores más altos fueron para el precursor P-F, seguido por el precursor P-Al con valores ligeramente inferiores, aunque las diferencias eran poco significativas si se las compara con la propia

dispersión del ensayo. La resistencia alcanzada por el precursor P-Am fue alrededor de un tercio de los valores obtenidos con P-F y P-Al.

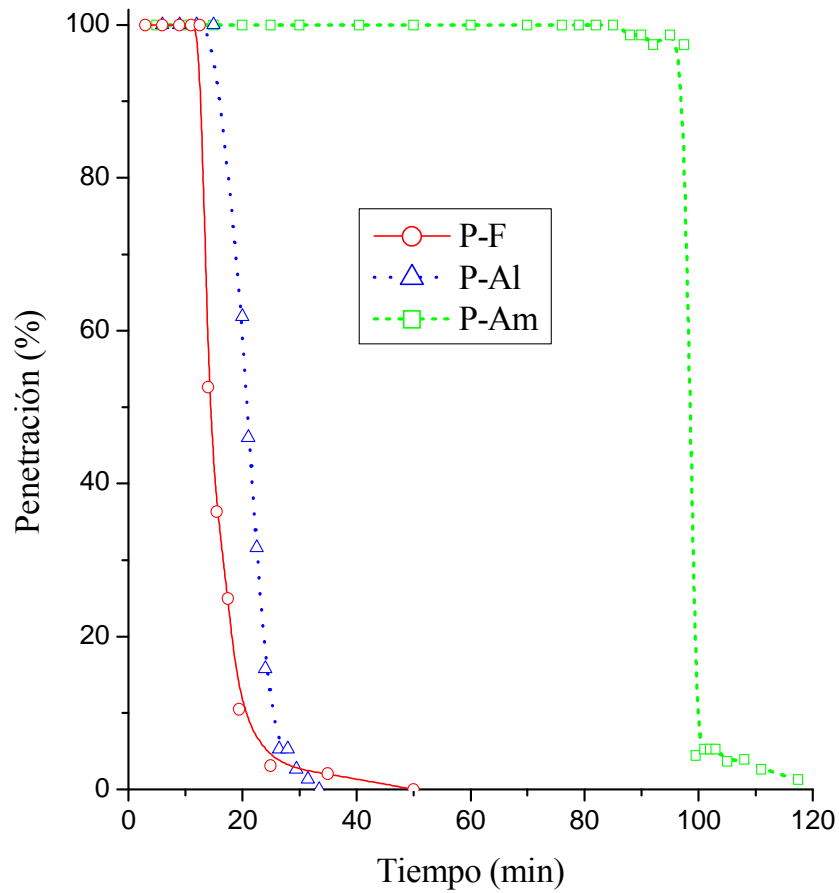


Figura 1: Curvas penetración-tiempo para los precursores P-F, P-Al y P-Am

Tabla 1: Valores de pH, tiempo de fraguado y resistencia mecánica de los precursores P-F, P-Al y P-Am

Propiedad	P-F	P-Al	P-Am
pH solución	1,0	1,5	3,5
pH pasta	2,0	2,3	3,8
Tiempo de fraguado (min)	13,8	19,6	98,0
Resistencia a la compresión (MPa)	1 día	3,5	3,1
	3 días	5,0	4,1
	110°C	3,2	3,4
		1,3	0,9
		0,9	0,9

En la Figura 2 se representan los efectos térmicos registrados por calorimetría diferencial comparativa durante las primeras cuatro horas del proceso de fraguado y endurecimiento, para los distintos precursores preparados. Se consideró probable la existencia de tres etapas: en los primeros minutos los efectos térmicos eran producidos por la reacción ácido-base (R), luego por el proceso de fraguado (F) y finalmente por la cristalización parcial de los fosfatos formados (C).

Debido a la elevada acidez de la solución de ácido fosfórico, el precursor P-F produjo un gran desprendimiento de calor en los minutos siguientes al mezclado de los reactivos. La intensidad de este efecto disminuyó notablemente para el precursor P-Al y para el precursor P-Am la evolución de calor en los primeros minutos fue muy escasa. Es decir, a medida que disminuyó la acidez de la solución, la reacción ácido-base fue menos intensa. Cuando se utiliza ácido fosfórico se hace imprescindible controlar la velocidad de dicha reacción, ya que en el caso de ser demasiado violenta, resultará un material de propiedades inadecuadas. El fraguado de los precursores produjo un efecto exotérmico adicional, debido a la formación e hidratación de fosfatos no cristalinos. En el caso del precursor P-F, este efecto se sumó al de la reacción ácido-base. Para el P-Al el efecto térmico del fraguado se superpuso con el primer efecto pero alcanza a distinguirse. Para el precursor P-Am, el efecto térmico del fraguado se superpuso con el de la cristalización de los productos de reacción. Para los precursores P-F y P-Al, la cristalización de los fosfatos amorfos ocurrió a tiempos mayores.

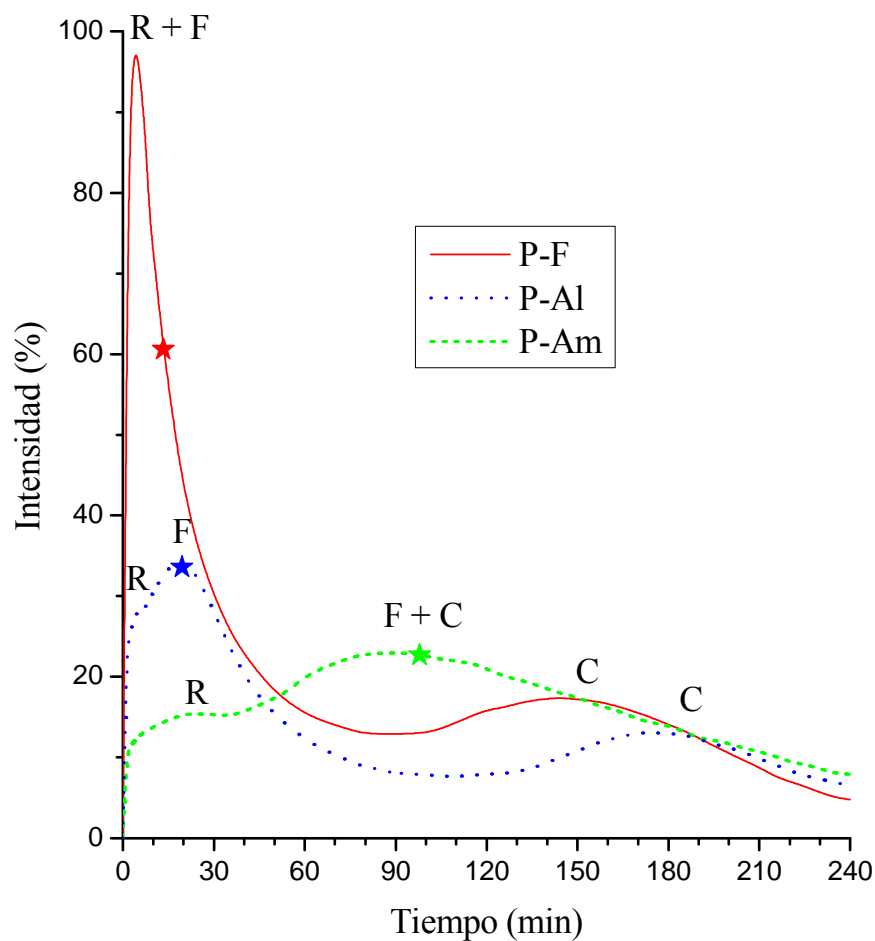


Figura 2: Evolución de calor de los precursores P-F, P-Al y P-Am. (R=reacción ácido-base, F=fraguado, C=cristalización, ★=tiempo de fraguado)

Conclusiones

- El proceso de fraguado y endurecimiento de los precursores probablemente ocurra en tres etapas: reacciones ácido-base, reacciones de hidratación que producen el fraguado y cristalización de la fase amorfa. Cada una de estas etapas (que pueden superponerse) es acompañada por desprendimiento de calor.
- Cuanto menor es la acidez de la solución fosfática ($> \text{pH}$) menos intensa es la reacción ácido-base, menor es el calor desprendido, mayor es el tiempo de fraguado y menor es la resistencia del precursor.

Referencias

[1] N.E. Hipendinger, "Liga química magnesia-fosfato. Desarrollo y aplicación en cementos y hormigones refractarios"; 2007, Tesis Doctoral, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata.