

## 31º CONGRESO ARGENTINO DE QUIMICA

### Sección 05: Química Industrial, Química Tecnológica y Ciencia de los Materiales

#### MECANISMO DE FRAGUADO DE CERAMICO DE LIGA QUIMICA

Nora Hipedinger, Alberto Scian y Esteban Aglietti

CETMIC: Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica,  
C.C. N°49, (1897)-M.B.Gonnet, La Plata.

Dto.Construcciones, Fac.Ingeniería, Univ.Nac.La Plata, 115 y 48, (1900)-La Plata.  
norahipe@ing.unlp.edu.ar

#### Introducción

Los cementos de fraguado rápido basados en la liga entre la magnesia y el fosfato diácido de amonio suelen ser utilizados en aplicaciones a temperatura ambiente, particularmente como material de reparación de estructuras de hormigón dañadas. En este trabajo se preparó un cemento refractario basado en esta liga que al reaccionar forma struvita (fosfato doble de amonio y magnesio hexahidratado). Normalmente el fraguado ocurre a temperatura ambiente y de manera muy rápida (minutos). A fin de facilitar la aplicación de este cemento se utilizó magnesia calcinada a muerte con lo que se prolongó considerablemente el tiempo de fraguado (más de una hora). Posteriormente este precursor se sometió a 1350°C para generar las fases cordierita-mullita que producen un cerámico de buen comportamiento termomecánico y resistencia al choque térmico.

#### Experimental

El precursor se preparó con microsílce, alúmina calcinada y magnesia en la proporción estequiométrica de la cordierita ( $\text{SiO}_2$ :51,4%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :34,9% y  $\text{MgO}$ :13,7%). La magnesia empleada fue 93,3%  $\text{MgO}$ , calcinada a 1500°C, tamaño de partícula < 75  $\mu\text{m}$  y superficie específica BET de 0,35  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . A esta mezcla se agregó solución de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  al 24,9%. Relación molar  $\text{MgO}/\text{P}_2\text{O}_5=4,5$  y agua/precursor=0,49. pH solución=3,5 y pH pasta=3,8. Tiempo de fraguado medido con aguja de Vicat (lecturas cada 1-2 minutos).

#### Resultados

La Fig.1 muestra la curva de penetración vs tiempo del precursor preparado. El tiempo de fraguado (inicial) fue de 98 minutos, con una abrupta pérdida de penetración. Los tiempos de fraguado reportados en la bibliografía son entre 10 y 20 minutos. E.Soudée y J.Péra [1] estudiaron el mecanismo de fraguado de una mezcla formada por  $\text{MgO}:\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ :arena (proporciones en peso 1:1:2 y relación líquido:sólido de 1:4) y propusieron un esquema de la disolución de la magnesia y del desarrollo de la red de struvita, mostrado en la Fig.2.

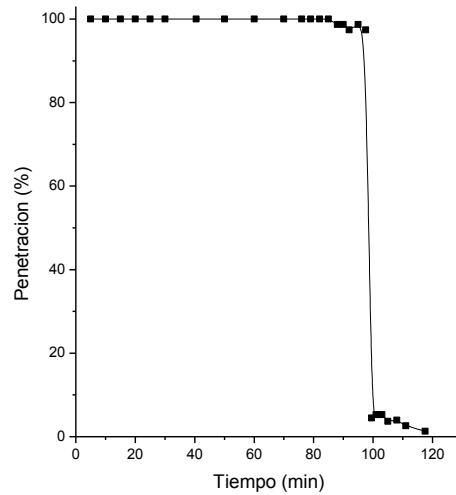


Fig.1: Curva penetración-tiempo (ensayo de Vicat, 22°C)

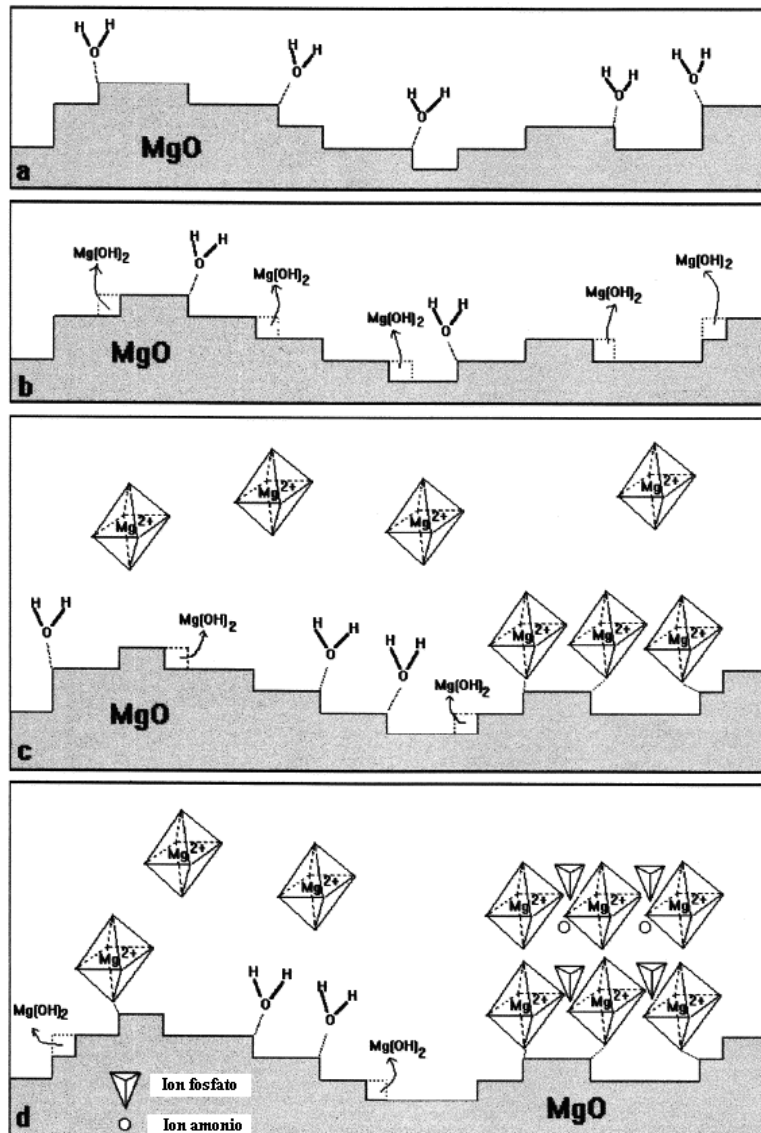
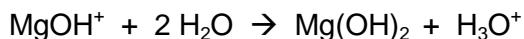
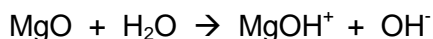


Fig.2: Disolución de MgO y desarrollo de cristales de struvita.

Al agregar agua a la mezcla de sólidos, el  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  se disuelve rápidamente hasta alcanzar la saturación. Esto produce una caída brusca del pH en los primeros minutos. La magnesia es ligeramente soluble en agua y se disocia así:



La magnesia debe adsorber en su superficie primero una molécula de agua y luego dos para permitir que el  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  deje la estructura (Fig.2.a y b) e inmediatamente se descompone en iones  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{OH}^-$ . Estos iones  $\text{OH}^-$  provocan un aumento progresivo del pH. La disociación requiere de un mojado previo y la cinética depende de la superficie de la magnesia, principalmente de su temperatura de calcinación. Cuando la magnesia es calcinada a  $1100^\circ\text{C}$  presenta una estructura desordenada, con muchos defectos superficiales. A  $1500^\circ\text{C}$ , las partículas más finas de la magnesia se aglomeran y sinterizan, formando partículas más gruesas y de estructura bien cristalina. La adsorción de agua es más difícil sobre una superficie limpia y lisa, lo cual explica el mayor mojado de la magnesia calcinada a  $1100^\circ\text{C}$ . Esta magnesia también se disolvió más, conduciendo a tiempos de fraguado menores. Es decir, el proceso de calcinación de la magnesia limita su reactividad, influyendo notablemente en la velocidad de fraguado. El control de la magnesia (tamaño de grano, estado superficial, reactividad, etc.) es esencial para alcanzar tiempos de fraguado adecuados para la aplicación específica. La alta exotermia del proceso acelera la cinética y el tiempo de fraguado inicial coincide prácticamente con el de fraguado final (Fig.1). La disolución de la magnesia depende, además del mojado, de la cantidad de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  presente en la solución (a mayor concentración, mayor disociación). Por lo tanto, la disolución de la magnesia es una reacción ácido-base entre la superficie básica del  $\text{MgO}$  y la solución ácida de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . Una vez en solución, los iones  $\text{Mg}^{2+}$  forman un complejo  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$  donde generalmente  $n=6$ . Estos compuestos pueden sustituir a moléculas de agua durante la adsorción sobre la superficie de la magnesia, principalmente cuando su concentración aumenta. Estos complejos permanecen unidos a la superficie y su tamaño impide que nuevas moléculas de agua se acerquen a la superficie para alcanzar la disociación del  $\text{MgO}$ . Varios complejos adsorbidos pueden presentar sitios para la cristalización (Fig.2.c). La superficie de la magnesia se encuentra parcialmente recubierta por complejos  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  (octaedros), y los iones  $\text{PO}_4^{3-}$  (tetraedros) y  $\text{NH}_4^+$  presentes en la solución pueden acercarse y, debido a enlaces de puente hidrógeno, desarrollar una red de struvita,  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Fig.2.d). Los cristales crecen alrededor de los granos de magnesia y se conectan, cubriendo los granos de relleno y desarrollando una matriz cementicia. La reacción se detiene cuando los granos de magnesia son enteramente cubiertos por hidratos y no pueden disolverse más. El desarrollo de los hidratos ocurre sin nucleación y la reacción involucra la superficie de la magnesia. Posteriormente E.Soudée y J.Péra [2] completaron su estudio utilizando diversas clases de magnesia. En este trabajo [3] se empleó una magnesia de tamaño de grano relativamente grueso, sin carbonatos superficiales y de estructura muy cristalina como consecuencia de la elevada temperatura de calcinación ( $1500^\circ\text{C}$ ). Estas características justificaron el mayor tiempo de fraguado de los precursores preparados (98 min) con respecto a los de bibliografía (10-20 min).

# XXXI Congreso Argentino de Química

25 al 28 de Octubre de 2016 Asociación Química Argentina

Sánchez de Bustamante 1749 – Ciudad de Buenos Aires – Argentina

The Journal of The Argentine Chemical Society Vol. 103 (1-2) January – December 2016 ISSN: 1852 -1207

Anales de la Asociación Química Argentina AAQAE 095 - 196

## Conclusiones

El empleo de una magnesia calcinada a muerte y de tamaño de grano relativamente grueso permitió prolongar considerablemente el tiempo de fraguado del cemento preparado.

## Referencias

1. Soudée E., Péra J. "Mechanism of setting reaction in magnesia-phosphate cements". Cement and Concrete Research 30 (2), 315-321 (2000).
2. Soudée E., Péra J. "Influence of magnesia surface on the setting time of magnesia-phosphate cement". Cement and Concrete Research 32 (1), 153-157 (2002).
3. Hipedinger N. "Liga química magnesia-fosfato. Desarrollo y aplicación en cementos y hormigones refractarios". Tesis Doctoral, Fac.Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata (2007).