

# EVOLUCION DE FASES CON LA TEMPERATURA DE TRES CEMENTOS REFRACTARIOS DE LIGA QUIMICA

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 liga química magnesia-fosfato (MPC) presentan las características de fraguado rápido a temperatura ambiente y buena resistencia inicial. Estos cementos son principalmente usados para reparaciones de estructuras de hormigón dañadas (carreteras, puentes, muelles, pistas de aterrizaje, pisos industriales). Debido al alto punto de fusión de algunos fosfatos, esta liga puede usarse también en productos refractarios.

En este trabajo se prepararon tres cementos refractarios con diversas ligas magnesia-fosfato para ser empleados en la conformación de piezas individuales o para reparaciones en servicio. Se analizó la evolución de las fases durante el tratamiento térmico hasta 1350 °C por DRX y ATD-TG. La fase cordierita-mullita generada por el calentamiento le confiere al material buenas propiedades termomecánicas y resistencia al choque térmico.

## Experimental

Los cementos refractarios de liga química se prepararon a partir de una mezcla de microsilíce, alúmina calcinada y óxido de magnesio (calcinado a muerte) 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%). Estos sólidos fueron mezclados a temperatura ambiente con una solución acuosa de ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), 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. Se emplearon relaciones molares  $\text{MgO}/\text{P}_2\text{O}_5=4,5$  y  $\text{agua}/\text{precursor}=0,49$ . Los diagramas de Rayos X (DRX) se realizaron en un equipo Philips PW-3710. El análisis diferencial termogravimétrico simultáneo (ATD-TG) se realizó en un equipo Netzsch STA 409 a  $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  como referencia).

## Resultados

En la Tabla 1 se resumen las principales fases cristalinas observadas por DRX para los precursores de cordierita sometidos a tratamiento térmico hasta 1350 °C. A pesar que las fases presentes a temperatura ambiente no eran las mismas para los tres precursores fosfáticos, la evolución con la temperatura hasta 1350 °C fue muy similar [1, 2]. Entre 70 °C y 700 °C los fosfatos se deshidrataron y permanecieron en estado amorfo. Alrededor de los 750 °C cristalizó el pirofosfato de magnesio y luego reaccionó para dar fosfatos de magnesio y de aluminio. A los 1100 °C cristalizó la microsilíce en forma de tridimita y cristobalita. Luego reaccionaron la sílice, la magnesia y la alúmina, encontrándose finalmente a 1350 °C las fases deseadas: cordierita y mullita, acompañadas de una fase vítrea.

Tabla 1: Fases cristalinas de los precursores P-F, P-Al y P-Am a varias temperaturas.

| Temperatura      | P-F  | P-Al   | P-Am   |
|------------------|--|--|--|
| 20 °C (240 días) | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>MgO<br>MgHPO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>MgO<br>MgHPO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>MgO<br>NH <sub>4</sub> MgPO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O<br>Desconocido   |
| 110 °C           | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>MgO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>MgO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>MgO  |
| 750 °C           | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>MgO<br>Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub><br>Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub><br><i>t</i> -SiO <sub>2</sub> / <i>t</i> -AlPO <sub>4</sub>            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>MgO<br>Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub><br>Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub><br><i>t</i> -SiO <sub>2</sub> / <i>t</i> -AlPO <sub>4</sub>            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>MgO<br>Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub><br>Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub><br><i>t</i> -SiO <sub>2</sub> / <i>t</i> -AlPO <sub>4</sub>            |
| 1100 °C          | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>MgO<br>Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub><br><i>t</i> -SiO <sub>2</sub> / <i>t</i> -AlPO <sub>4</sub><br><i>c</i> -SiO <sub>2</sub> / <i>c</i> -AlPO <sub>4</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>MgO<br>Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub><br><i>t</i> -SiO <sub>2</sub> / <i>t</i> -AlPO <sub>4</sub><br><i>c</i> -SiO <sub>2</sub> / <i>c</i> -AlPO <sub>4</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>MgO<br>Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub><br><i>t</i> -SiO <sub>2</sub> / <i>t</i> -AlPO <sub>4</sub><br><i>c</i> -SiO <sub>2</sub> / <i>c</i> -AlPO <sub>4</sub> |
| 1350 °C          | 2MgO·2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5SiO <sub>2</sub><br>3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub><br>Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub><br><i>c</i> -AlPO <sub>4</sub>                  | 2MgO·2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5SiO <sub>2</sub><br>3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub><br>Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub><br><i>c</i> -AlPO <sub>4</sub>                  | 2MgO·2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5SiO <sub>2</sub><br>3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub><br>Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub><br><i>c</i> -AlPO <sub>4</sub>                  |

La Figura 1 permite comparar las curvas de ATD en función de la temperatura para los tres precursores fosfáticos. Las curvas para P-F y P-Al fueron muy similares: un importante pico endotérmico alrededor de 165 °C, correspondiente a la descomposición del MgHPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O, y una secuencia de efectos térmicos atribuidos a los fosfatos de la fase amorfa que culmina con la cristalización del Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (pico exotérmico ≅ 700 °C). Para el precursor P-Al se observó un pico endotérmico alrededor de los 100 °C, atribuido a la deshidratación de los fosfatos amorfos, ya que la proporción de esta fase habría sido incrementada por la contribución de fosfato de aluminio amorfo (adicionado con la solución de fosfato de monoaluminio). Para el precursor P-Am, el gran pico endotérmico a 130 °C fue atribuido principalmente a la descomposición del NH<sub>4</sub>MgPO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O. Este pico es notablemente mayor al de los precursores P-F y P-Al a causa de la mayor pérdida de agua de cristalización. El pico endotérmico a 230 °C fue asignado a la descomposición de la fase amorfa que contenía amoníaco y lógicamente no se detectó en los precursores P-F y P-Al. Las fases amorfas de los tres precursores cristalizan como Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> alrededor de los 700 °C. La cordierita comenzó a formarse muy lentamente a partir de los 1000 °C y el efecto endotérmico alrededor de los 1200 °C podría atribuirse a su formación.

La Figura 2 compara las curvas de TG en función de la temperatura para los tres precursores fosfáticos estudiados. Las pérdidas de peso de P-F y P-Al fueron similares y alrededor de 10% debido a la deshidratación de los fosfatos. La pérdida de peso de P-Am fue alrededor de 16% a causa de la deshidratación de los fosfatos y el desprendimiento de amoníaco. Después de la cristalización del Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> alrededor de los 700 °C (acompañada por pérdida de agua de constitución) no se produjeron más variaciones de masa en los tres precursores.

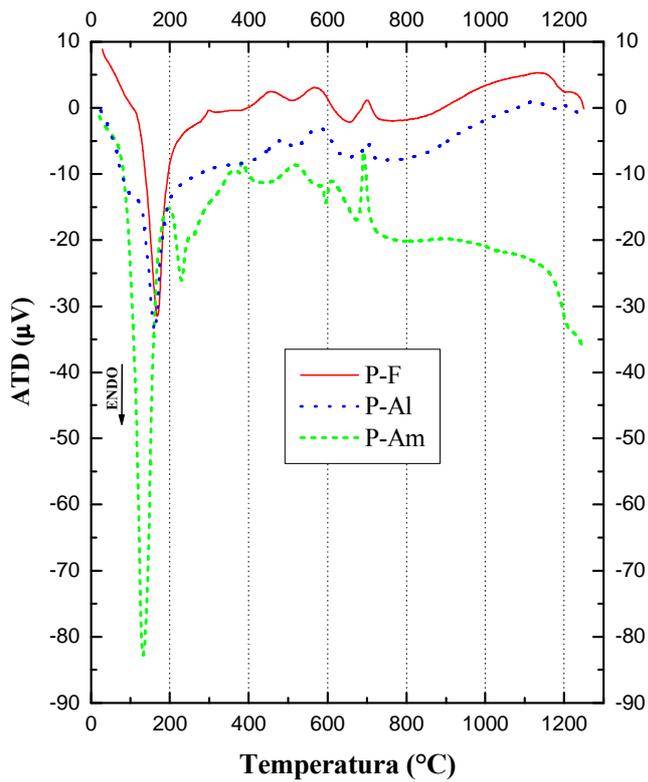


Figura 1: Análisis térmico diferencial de los precursores fosfáticos P-F, P-Al y P-Am.

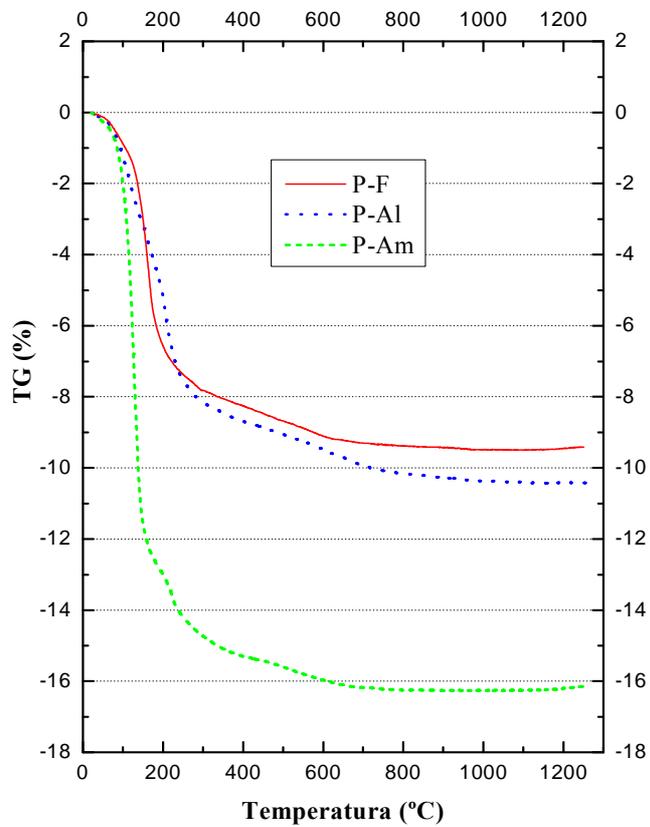


Figura 2: Análisis térmico gravimétrico de los precursores fosfáticos P-F, P-Al y P-Am.

### Conclusiones

- Para los tres precursores de cordierita con liga química, los fosfatos hidratados formados a temperatura ambiente se deshidrataron con el calentamiento (entre 50 y 300 °C) y se transformaron en amorfos. Con el progreso del tratamiento térmico se produjo la cristalización de la sílice y de los fosfatos de magnesio y de aluminio. Finalmente, por encima de los 1200 °C, se generó la cordierita.
- La liga magnesia-fosfato de monoamonio no sería conveniente para uso refractario a causa del desprendimiento de amoníaco producido durante el tratamiento térmico.

### Referencias

- [1] N.E. Hipedinger, "Liga química magnesia-fosfato. Desarrollo y aplicación en cementos y hormigones refractarios"; 2007, Tesis Doctoral, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata.
- [2] J. Sharp y H. Winbow, Cement Research Progress (1989) 233-264.