

ESTUDIO DEL CEMENTO DE LIGA QUÍMICA $MgO-Al(H_2PO_4)_3$ Y SU APLICACIÓN COMO PRECURSOR DE CORDIERITA

N. E. Hipedinger*, A. N. Scian** y E. F. Aglietti**

CETMIC: Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica
C.C. N° 49, (B1897ZCA) Manuel B. Gonnet, Prov. Buenos Aires, Argentina.

E-mail: norahipe@ing.unlp.edu.ar

* Facultad Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata - CIC Prov. Bs. As.

** Facultad Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata - CONICET La Plata

RESUMEN

Los MPC (magnesia-phosphate cement) se caracterizan por el fraguado rápido a temperatura ambiente y desarrollo temprano de resistencia. Se forman por la reacción ácido-base entre el MgO y fosfatos en solución generando un gel de fosfatos hidratados que luego cristalizan parcialmente. Se los emplea principalmente en reparaciones de emergencia de estructuras de hormigón. El alto punto de fusión de algunos fosfatos permite su uso en aplicaciones refractarias. En este trabajo se preparó un precursor de cordierita ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$) a partir de una mezcla de magnesia, alúmina, microsílce y solución acuosa de fosfato de monoaluminio que fragua a temperatura ambiente y luego, por calcinación, genera cordierita. Se estudiaron: fases mineralógicas (DRX), morfología (SEM), tiempo de fraguado (aguja de Vicat), evolución de calor (calorimetría diferencial comparativa) y resistencia mecánica (compresión) del precursor crudo. Agregando áridos refractarios se produce un hormigón de matriz cordierítica apto para reparaciones en servicio o conformación de piezas individuales.

Palabras-clave: cordierita, cemento refractario, liga magnesia-fosfato, fragüe rápido.

INTRODUCCIÓN

Los cementos de magnesia-fosfato (MPC) 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 (en especial al acero y al hormigón, tanto nuevo como viejo), excelente durabilidad, buena resistencia a las altas temperaturas, no son corrosivos, no requieren curado ni protección durante el secado, etc. Han sido exitosamente utilizados en reparaciones de carreteras⁽¹⁻³⁾ y también en puentes, muelles, pistas de aterrizaje, pisos industriales, tanques de agua, pozos petroleros, sellado de perforaciones, productos arquitectónicos, etc., es decir, donde importa que el tiempo fuera de servicio sea el menor posible (horas en vez de días). El costo de los MPC es superior al de los cementos hidráulicos normales pero inferior al de las resinas termofraguables. En muchas ocasiones, los costos provocados por el desvío del tránsito o la interrupción de la producción industrial son considerablemente superiores a los de la reparación misma. Los MPC también fueron usados en odontología y, en los últimos años, para encapsular residuos peligrosos previniendo la contaminación del medio ambiente⁽⁴⁾ y en la transformación de residuos industriales no tóxicos (cenizas volantes, lodos, etc.) en materiales para la construcción⁽⁵⁾.

Los MPC se forman por la reacción ácido-base entre ciertos compuestos de magnesio (generalmente óxido de magnesio) y fosfatos sólidos o en solución acuosa. Los aniones fosfato reaccionan con las partículas de óxido de magnesio, produciendo compuestos hidratados que fraguan como un cemento hidráulico. El desarrollo de las reacciones químicas involucradas va acompañado por la liberación de calor. Los productos de reacción son fosfatos hidratados conteniendo magnesio y frecuentemente también incorporan un segundo catión como Al^{+3} , NH_4^+ o K^+ . El MPC más empleado se basa en fosfato de monoamonio ($NH_4H_2PO_4$), el cual genera una sal doble e insoluble denominada struvita ($NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$). Para el uso refractario propuesto aquí, dicho fosfato no resulta apropiado debido al desprendimiento de amoníaco producido durante el tratamiento térmico, que provocaría riesgos para la salud y el medio ambiente. En su reemplazo pueden utilizarse fosfatos de aluminio, de potasio o directamente ácido fosfórico. La liga magnesia-fosfato tiene la ventaja de ser fuerte hasta temperaturas elevadas donde luego se desarrolla la liga cerámica. Otras ligas, tales como la de silicato de sodio y oxiclورو/oxisulfato de magnesio, son débiles en el rango de temperaturas intermedias ($\approx 400-1100$ °C). En la actualidad, la mayoría de los refractarios monolíticos con liga química usan fosfatos como agente ligante. Los fosfatos de aluminio son muy usados debido a su

buena solubilidad en agua, resistencia de la liga y estabilidad. El fraguado de estos materiales se produce generalmente por calentamiento. Adicionando un componente básico, como por ejemplo óxido de magnesio, se produce el fraguado del material a temperatura ambiente y en pocos minutos.

En este trabajo, los sólidos constituyentes del precursor de cordierita (magnesia, microsílíce y alúmina) se ligaron con una solución de fosfato de monoaluminio, estudiándose la evolución de las fases con el tiempo, la morfología de su microestructura, la velocidad de fraguado, la evolución de calor y la resistencia mecánica del precursor crudo. Por calentamiento a altas temperaturas se generaron las fases finales, compuestas principalmente por cordierita. Si a este precursor se le adicionan áridos refractarios de granulometría adecuada se obtienen hormigones de cordierita-mullita con buenas propiedades termomecánicas y excelente resistencia al choque térmico, aptos para la conformación de piezas individuales o la reparación de diversas estructuras, para temperaturas de servicio moderadas.

MATERIALES Y MÉTODOS

El cemento refractario de liga $\text{MgO-Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ se preparó a partir de una mezcla de microsílíce, alúmina calcinada y óxido de magnesio en la proporción estequiométrica de la cordierita (SiO_2 :51,4%; Al_2O_3 :34,9% y MgO :13,7%). La microsílíce empleada fue EMS 965 de Elkem Materials Inc. La alúmina calcinada fue $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Alcan S3G. La magnesia, calcinada a muerte, tenía 93,3% de MgO , tamaño de partícula $< 75 \mu\text{m}$ y superficie específica (BET) de $0,35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Estos sólidos fueron manualmente mezclados a temperatura ambiente con una solución acuosa de fosfato de monoaluminio (MAP 100L, densidad $1,48 \text{ g cm}^{-3}$). Se emplearon relaciones en peso $\text{MgO}/\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3=0,86$ y $\text{agua}/\text{sólido}=0,49$. La mezcla de los sólidos con fosfato de monoaluminio fue denominada P-Al y la mezcla de los sólidos con agua, usada como referencia, fue denominada P-H.

Después del fraguado del precursor se analizaron las fases cristalinas por difracción de rayos x (DRX) en un equipo Philips PW-3710 con radiación $\text{Cu-K}\alpha$ a 40 kV y 20 mA. Las microfotografías (SEM) fueron obtenidas con un microscopio electrónico de barrido Philips 505. El tiempo de fraguado de las pastas fue medido con la aguja de Vicat, tomando lecturas cada 1 ó 2 minutos. La evolución de calor de la pasta durante el fraguado fue medida con un calorímetro diferencial comparativo construido en el laboratorio con dos vasos Dewar térmicamente aislados, una

termocupla diferencial, un dispositivo de medición de la temperatura y un registrador. Dentro de cada vaso se colocó un portamuestra conteniendo, uno la pasta cementícea a analizar, y el otro una pasta inerte de referencia (mullita y agua). La termocupla diferencial (cromel-alumel, tipo K) fue introducida rápidamente dentro de las pastas, registrando la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia en función del tiempo. La resistencia mecánica a la compresión fue medida en un equipo J.J.Lloyd Instruments Limited, tipo T22K, con probetas cilíndricas de 15 mm de diámetro y 30 mm de altura.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La secuencia de reacciones que se produce a partir del instante que se pone en contacto la mezcla de alúmina, magnesia y microsílíce (precursora de la cordierita) con la solución de fosfato de monoaluminio es muy compleja y depende de las condiciones experimentales. Las variaciones de la temperatura ambiente en las distintas estaciones del año afecta la formación de las fases. En la Figura 1 se presenta el espectro de DRX del precursor de cordierita con fosfato de monoaluminio, P-Al, preparado en invierno (temperatura ambiente $\approx 13\text{ }^{\circ}\text{C}$). A modo de referencia, para facilitar la comparación, también se incluyó en la figura el difractograma del precursor mezclado con agua, P-H (sin fosfato).

El espectro de P-H mostró a la α -alúmina y la magnesia como fases cristalinas principales y a la β -alúmina como fase minoritaria. La elevación del fondo alrededor de $22\text{ }^{\circ}2\theta$ es debida a la presencia de la sílice amorfa. En el espectro de P-Al se observó, además, las reflexiones correspondientes al fosfato ácido de magnesio trihidratado, $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, llamado newberyita. Esta fase es estable en el tiempo pero su formación depende fuertemente de la temperatura ambiente: en verano se genera a las pocas horas de la preparación y en invierno después de transcurridos varios días, por deshidratación del fosfato ácido de magnesio heptahidratado, $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, llamado fosforroslerita⁽⁶⁾. Probablemente, la fase ligante también esté constituida por fosfatos amorfos de magnesio y de aluminio. Por calcinación de este precursor a temperaturas superiores a los $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ se genera principalmente cordierita ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) y algo de mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) que mejora la resistencia mecánica.

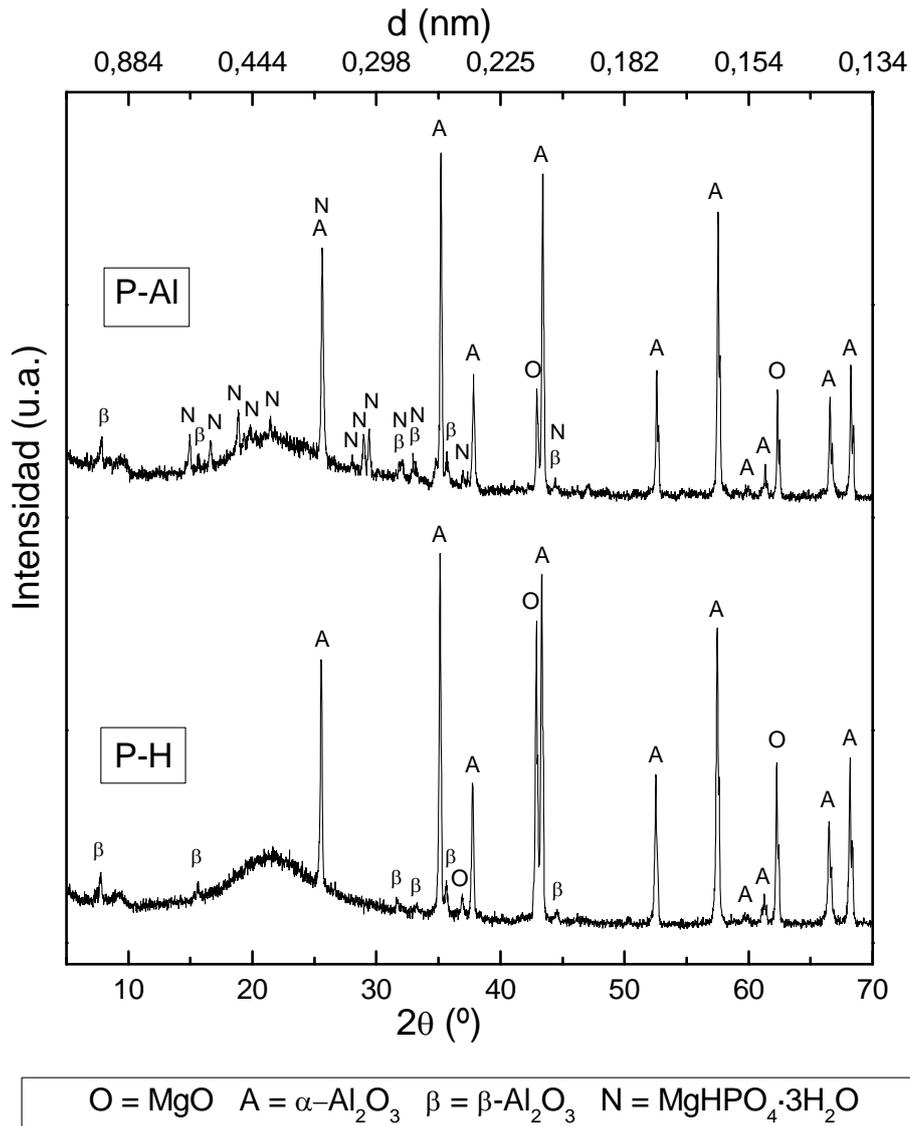


Fig.1: DRX del precursor preparado con fosfato de monoaluminio (P-Al) y con agua (P-H).

En la Figura 2 se puede observar la morfología del precursor P-Al como una estructura monolítica ligada por los compuestos fosfáticos hidratados. En el centro de la microfotografía se muestra una placa de MgO, resultante de la magnesia que queda sin reaccionar con el fosfato de monoaluminio. Por lo general, un exceso de magnesia se encuentra presente y actúa como relleno, resultando un producto en el que las partículas de óxido de magnesio son embebidas en una matriz de hidratos. T.Finch y J.H.Sharp⁽⁷⁾ pudieron observar cristales de newberyita en cementos constituidos únicamente por magnesia y fosfato de monoaluminio, para una relación $MgO/Al(H_2PO_4)_3$ menor a la empleada en este estudio.

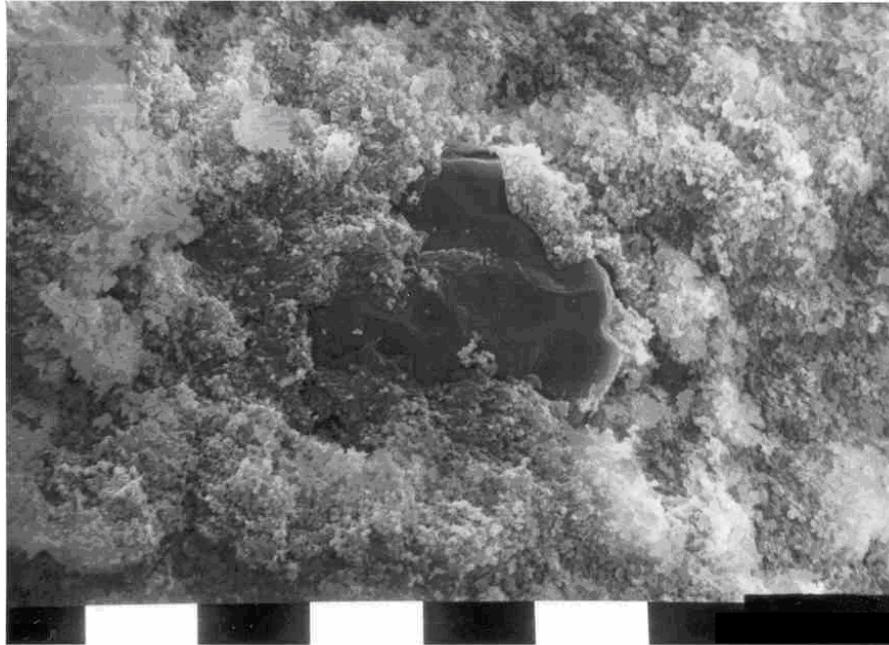


Figura 2: Microfotografía SEM del precursor P-Al, a 240 días de la preparación a temperatura ambiente en invierno (Barra: 10 μm)

Las reacciones de tipo ácido-base y exotérmicas, desarrolladas al poner en contacto los reactivos, producen que el material fragüe rápidamente. El tiempo de fraguado está influenciado por la composición química y finura de los materiales involucrados, por la cantidad y el pH de la solución fosfática empleada y por las condiciones ambientales. En general, el tiempo de fraguado se prolonga con la menor finura de los reactivos, el mayor contenido de agua y las bajas temperaturas. El tiempo de fraguado del precursor P-Al fue medido con la aguja de Vicat a una temperatura ambiente de 22 °C y en la Figura 3 se presenta la curva de penetración versus tiempo. El tiempo de fraguado (inicial) de este precursor fue 20 min, correspondiente al 62,5 % de penetración. Obsérvese que la pérdida de penetración fue bastante rápida: comenzó alrededor de los 15 min y terminó alrededor de los 30 min cuando la aguja prácticamente ya no penetró más en el material. La proximidad entre el tiempo de fraguado inicial y final es una característica propia de los cementos de magnesia-fosfato. Teniendo en cuenta que, en general los precursores preparados con fosfato de monoaluminio se comportan de manera muy similar a los preparados con ácido fosfórico, es de esperar que el tiempo de fraguado del P-Al se prolongue con el aumento del contenido de agua, con la disminución de la temperatura y con el agregado de un retardador como ácido bórico. La presencia del catión aluminio y la

menor acidez de la solución de fosfato de monoaluminio ($\text{pH}=1,5$) en comparación con la de ácido fosfórico ($\text{pH}=1,0$) retarda el fraguado en $\approx 6 \text{ min}^{(6)}$. El fraguado rápido es aprovechado en reparaciones de emergencia y en el moldeo de piezas que prontamente pueden ser desmoldadas y manipuladas, permitiendo a su vez la rápida reutilización de los moldes (metálicos, plásticos, etc.). Las reacciones de fraguado deben proceder a una velocidad compatible con la organización de los productos de reacción para poder formar una masa cohesiva, densa, insoluble y químicamente estable. Si la reacción es demasiado violenta se formará una estructura porosa, fácilmente desmenuzable. En caso de ser necesario, el tiempo de fraguado podría prolongarse empleando retardadores, rellenos o una magnesia menos reactiva.

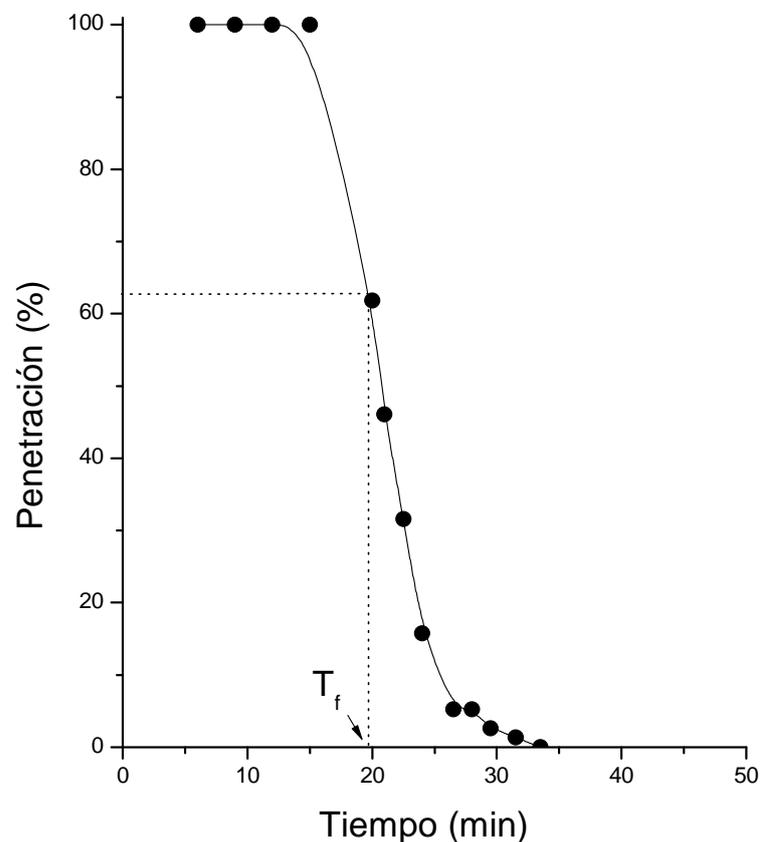


Figura 3: Curva penetración-tiempo del ensayo de Vicat para el precursor P-Al a 22 °C.

El proceso de fraguado y endurecimiento de los cementos de magnesia-fosfato va acompañado de una importante liberación de calor por tratarse de una reacción

ácido-base seguida de hidratación, siendo ambos procesos exotérmicos. Cuanto más rápido es el fraguado, más rápido es también el desarrollo de calor. La técnica de calorimetría diferencial comparativa utilizada en este estudio permitió observar los efectos térmicos de las reacciones producidas desde instantes después de mezclados los sólidos con el fosfato de monoaluminio. La variación de calor se registró a través de la diferencia de temperatura de la pasta ensayada con respecto a la temperatura de una muestra de referencia (material inerte mezclado con agua en proporciones semejantes). En la Figura 4 se muestra la evolución de calor de la pasta P-Al durante las primeras cuatro horas.

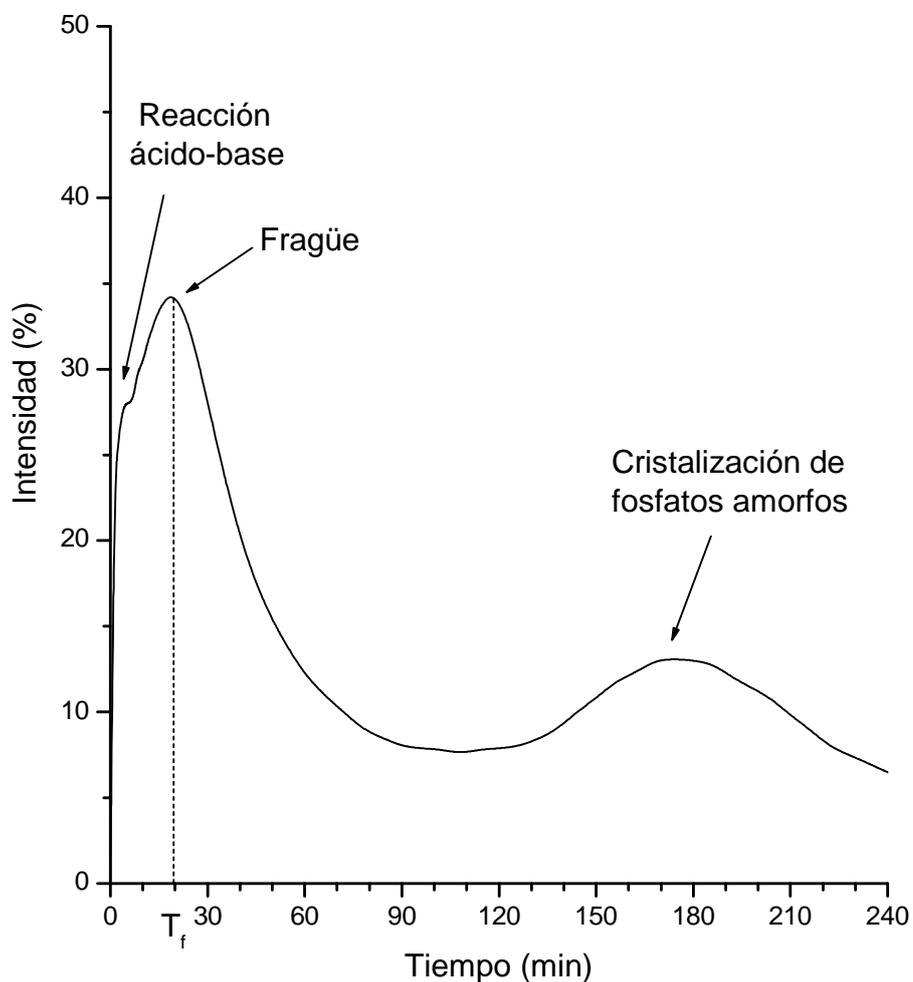


Figura 4: Intensidad de los efectos exotérmicos producidos por las reacciones entre el precursor y la solución de fosfato de monoaluminio.

(Temperatura de preparación: 22 °C).

En la curva de la figura se pueden apreciar tres efectos térmicos. El primero, cuya intensidad máxima fue alcanzada alrededor de los 4 min, fue atribuido a la reacción ácido-base. En los precursores preparados con ácido fosfórico este pico es notablemente mayor debido a la mayor acidez de los iones PO_4^{3-} con respecto a los iones H_2PO_4^- del fosfato de monoaluminio⁽⁸⁾. El segundo efecto ocurrió en forma superpuesta al primero y su máximo fue alcanzado alrededor de los 18 min. Ya que el tiempo de fraguado determinado por la aguja de Vicat para este precursor fue de 20 min, se atribuyó dicho efecto térmico al calor liberado por las reacciones de formación e hidratación de los fosfatos de magnesio/aluminio amorfos que producen el fragüe del material. El tercer efecto se atribuyó a la cristalización parcial de los fosfatos amorfos.

La resistencia mecánica de estos materiales también depende de numerosos factores que incluyen principalmente la porosidad, el grado de hidratación, la densidad del sólido, la resistencia de la liga y el área de partículas ligadas ya que los hidratos se forman y gradualmente van llenando los espacios entre los granos de magnesia y demás rellenos sólidos de la mezcla. En la Tabla 1 se muestran los valores obtenidos del ensayo de resistencia a la compresión del precursor P-Al a 1 y 3 días de la preparación (a temperatura ambiente, en invierno) y después de secado 2 h a 110 °C.

Tabla 1: Resistencia a la compresión del precursor P-Al.

P-Al	Resistencia a la compresión (MPa)
1 día	3,1 (2,8-3,9)*
3 días	4,1 (3,0-4,7)
110 °C	3,4 (2,9-3,8)

* Entre paréntesis se indican los valores extremos: mínimo-máximo

Precursores P-Al preparados en distintas épocas del año presentaron valores de resistencia a la compresión comprendidos dentro del rango de dispersión mostrado en la Tabla 1. El valor de resistencia a un día es suficiente para las tareas de desmolde y manipulación o traslado de las piezas en verde (crudas). Con el transcurso de los días la resistencia continúa aumentando. Con el secado, el precursor P-Al disminuyó ligeramente su resistencia debido a la pérdida de agua de hidratación de los fosfatos amorfos y cristalinos, aumentando probablemente la porosidad. Téngase en cuenta que los valores de resistencia presentados en la tabla (3-4 MPa) corresponden al precursor sin ningún relleno, es decir, la mezcla de sólidos finos (magnesia, alúmina y microsílíce) ligada con la solución de fosfato de monoaluminio. Los valores de resistencia reportados en la literatura, algunos cercanos a 70 MPa⁽³⁾, corresponden a morteros en los que aproximadamente el 80% en peso de los componentes secos es relleno inerte (usualmente arena de sílice) y el resto, cemento de magnesia-fosfato y aditivos. La incorporación de rellenos, además de aumentar notablemente la resistencia, minimiza la proporción de cemento, con lo cual se reducen los costos y el calor desprendido por las reacciones durante el fraguado.

CONCLUSIONES

Diversos hidratos de fosfatos ácidos de magnesio se forman inicialmente y luego se van deshidratando durante el secado. Los fosfatos amorfos y la newberyita ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) son las fases cementíceas estables en el tiempo.

El tiempo de fraguado del precursor P-Al es considerado adecuado para la mayoría de las aplicaciones de conformación de piezas o pequeñas reparaciones.

El proceso de fraguado y endurecimiento del precursor P-Al probablemente ocurra en tres etapas: reacción ácido-base al inicio, reacciones de hidratación que producen el fraguado y, por último, cristalización parcial de la fase amorfa. Cada una de estas etapas es acompañada por desprendimiento de calor.

La resistencia a la compresión del precursor P-Al es adecuada para el desmolde y manipulación temprana de las piezas y podría incrementarse notablemente con el agregado de áridos refractarios.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento a la Universidad Nacional de La Plata (Facultades de Ingeniería y Ciencias Exactas), a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET La Plata) por el apoyo económico recibido para la realización y presentación de este trabajo.

REFERENCIAS

- (1) EL-JAZAIRI, B. Rapid repair of concrete pavings. **Concrete**, v.16, n.9, p.12-15, 1982.
- (2) POPOVICS, S.; RAJENDRAN, N.; PENKO, M. Rapid hardening cements for repair of concrete. **ACI Mater. J.**, v.84, p.64-73, 1987.
- (3) YANG, Q.; ZHU, B.; ZHANG, S.; WU, X. Properties and applications of magnesia-phosphate cement mortar for rapid repair of concrete. **Cem. Concr. Res.**, v.30, n.11, p.1807-1813, 2000.
- (4) WAGH, A.S.; STRAIN, R.; JEONG, S.Y.; REED, D.; KRAUSE, T.; SINGH, D. Stabilization of rocky flats Pu-contaminated ash within chemically bonded phosphate ceramics. **J. Nucl. Mater.**, v.265, n.3, p.295-307, 1999.
- (5) WAGH, A.S.; JEONG, S.Y.; SINGH, D. High strength phosphate cement using industrial byproduct ashes. In: FIRST INTERNATIONAL CONFERENCE ON HIGH STRENGTH CONCRETE, Kona, Hawaii, 1997. **Proceedings...** Reston, VA, American Society of Civil Engineers, 1997, p.542-553.
- (6) HIPEDINGER, N.E. **Liga química magnesia-fosfato. Desarrollo y aplicación en cementos y hormigones refractarios.** 2007, 253p. Tesis (Doctorado en Ingeniería) - Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentina.
- (7) FINCH, T.; SHARP, J.H. Chemical reactions between magnesia and aluminium orthophosphate to form magnesia-phosphate cements. **J. Mater. Sci.**, v.24, p.4379-4386, 1989.

(8) HIPEDINGER, N.E.; Scian, A.N.; Aglietti, E.F. Magnesia-Phosphate bond for cold-setting cordierite based refractories. *Cem. Concr. Res.*, v.32, n.5, p.675-682, 2002.

STUDY OF CHEMICALLY BONDED $\text{MgO-Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ CEMENT AND THEIR APPLICATION LIKE CORDIERITE PRECURSOR

ABSTRACT

The MPC (magnesia-phosphate cement) are characterized by the quick setting at room temperature and early development of resistance. They are formed by the acid-base reaction between the MgO and phosphates in solution generating a gel of hydrated phosphates that then, they crystallize partially. They are mainly employed in emergency repairs of damaged concrete structures. The high melting point of some phosphates allows its use in refractory applications. In this work a cordierite precursor ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$) was prepared from a mixture of magnesia, calcined alumina, silica fume and an aqueous solution of monoaluminum phosphate that set at room temperature and then, by calcination, it generates cordierite. Mineralogical phases (DRX), morphology (SEM), setting time (Vicat needle), heat evolution (differential comparative calorimeter) and mechanical strength (compression) of the raw precursor were studied. Adding refractory aggregates, a concrete suitable for repairs in service or conformation of individual pieces is produced.

Key-words: cordierite, refractory cement, magnesia-phosphate bond, fast-setting.