

ANÁLISIS DE LA EVOLUCIÓN DE FASES EN HORMIGONES IGNÍFUGOS DURANTE EL PROCESO DE CALENTAMIENTO

Anabella Mocciaro¹, Alejandra Tironi², Alberto Scian¹

¹ Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC-CONICET-CICPBA), Manuel B. Gonnet, Argentina, anamocciaro@cetmic.unlp.edu.ar, sciana@cetmic.unlp.edu.ar

² Facultad de Ingeniería, CIFICEN (CONICET, CICPBA, UNCPBA), Olavarría, Buenos Aires, Argentina, atironi@fio.unicen.edu.ar

RESUMEN

La pérdida de la resistencia mecánica en instalaciones industriales por acción del fuego puede conducir al colapso estructural, por lo cual resulta fundamental el uso de materiales ignífugos. En este trabajo se plantea el desarrollo de un hormigón refractario aislante que incorpore como materia prima árida vermiculita, carbonatos (calcita, dolomita) y otros materiales inorgánicos incombustibles que liberen gases supresores de llama, para proteger las estructuras ante la acción del fuego y el aumento rápido de temperatura en caso de incendio. El objetivo es analizar la influencia del tipo de carbonato utilizado en el comportamiento del hormigón a elevada temperatura y luego del apagado con agua. Se identificaron y cuantificaron las fases cristalinas presentes en los hormigones por difracción de rayos X utilizando Rietveld y el método de Le Bail, para la cuantificación de fase amorfa, a diferentes temperaturas. Se analizaron las transformaciones térmicas por medio de análisis térmico-diferencial y termo-gravimétrico. Se concluye que la liberación gradual del CO₂ junto con el desarrollo de canales de escape y la velocidad de recarbonatación condicionan la incorporación de carbonato como agregado en hormigones ignífugos.

Palabras claves: hormigones ignífugos, calcita, dolomita.

INTRODUCCIÓN

Las estructuras de acero no presentan una buena resistencia ante la acción del fuego debido a su alta conductividad térmica, y rápido deterioro de su resistencia mecánica y rigidez al aumentar la temperatura. Por este motivo las estructuras de acero deben ser protegidas con otro material resistente a la acción del fuego, para conservar las estructuras ante un siniestro. Estos materiales ignífugos deben reunir ciertas propiedades como baja conductividad térmica, baja densidad y fácil aplicación [1-3].

La principal función de los materiales ignífugos es retrasar el aumento de temperatura que pueda afectar a la estructura de acero, y por lo tanto ralentizar la degradación de la rigidez y de la resistencia mecánica del acero cuando se expone al fuego.

Los hormigones refractarios aislantes son ampliamente utilizados en las industrias en una amplia variedad de aplicaciones, principalmente por su resistencia a elevada temperatura y por su porosidad, la cual le confiere la baja conductividad térmica. En la mayoría de los hormigones refractarios se utiliza como fase cementicia cementos hidráulicos basados en aluminatos de calcio, los cuales presentan resistencia mecánica a medianas y altas temperaturas [4]. Con este objetivo se plantea el desarrollo de un hormigón refractario

aislante que incorpore como materia prima árida vermiculita, carbonatos (calcita, dolomita) y otros materiales inorgánicos incombustibles que liberen gases supresores de llama, para proteger las estructuras ante la acción del fuego y el aumento rápido de temperatura en caso de incendio [5, 6].

El objetivo de este trabajo es analizar la influencia del tipo de carbonato utilizado como árido en el comportamiento del hormigón, cuando es calcinado a distintas temperaturas.

METODOLOGÍA

Materias Primas

Los hormigones refractarios con propiedades ignifugas se realizaron con cemento de aluminato de calcio (CAC), este tipo de cemento contiene alrededor de un 70 % de alúmina. En la Figura 1 se muestra el diagrama de rayos X del cemento en el cual se identificaron principalmente las fases cristalinas CA, CA₂ y en menor proporción AH₃ (gibbsita), ésta última como consecuencia de una leve hidratación de los aluminatos presentes. Los áridos utilizados fueron: mullita comercial (3Al₂O₃.2SiO₂), chamote (arcilla calcinada, Buenos Aires, Argentina), vermiculita expandida ((Mg_{0.3-0.4}(Al₂Si₆)(Mg, Fe, Al)₆O₂₀(OH)₄), Córdoba, Argentina), bauxita (Brasil), caliza (Olavarría, Buenos Aires, Argentina) y dolomita (Olavarría, Buenos Aires, Argentina).

Se adicionó silica fume (sílice amorfa) para una mejor consolidación del material hidratado y mejor distribución y/o dispersión de los granos de las fases de aluminato de calcio. También se agregó ácido bórico comercial con un 99,8 %p/p de H₃BO₃ (56,2 % B₂O₃) para la formación de fase vítrea a bajas temperaturas. Se utilizó tripolifosfato de sodio (TSPP) como dispersante para aumentar las propiedades de fluencia del material durante el moldeado.

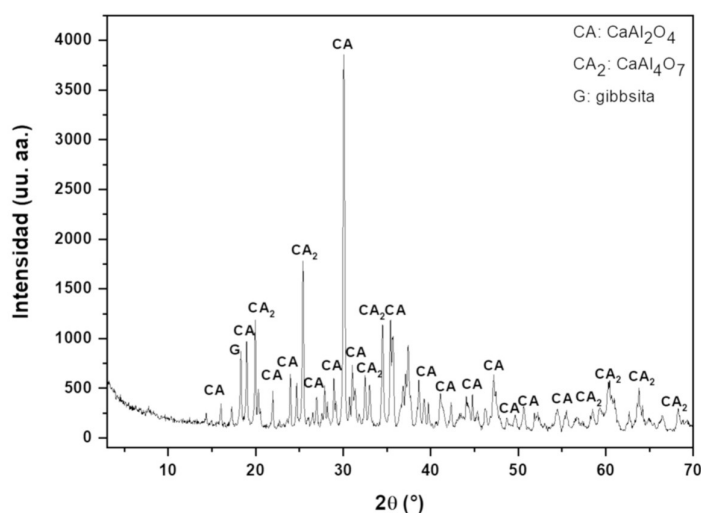


Figura 1: Diagrama de rayos x del cemento utilizado.

Preparación de los hormigones ignífugos.

Las formulaciones de los hormigones ignífugos se realizaron basándose en la curva de distribución granulométrica n-variable [7]. En la Tabla 1 se muestran las composiciones realizadas con caliza (HI-C) y con dolomita (HI-D). La cantidad de agua adicionada en cada composición se determinó de acuerdo al ensayo "bola en mano" (Norma ASTM C860).

Además en ambos hormigones se adicionó un 0,2 % p/p. sobre el total de TSPP y un 1 % p/p. de ácido bórico.

Tabla 1: Composición de los hormigones ignífugos.

	Tamaño (μm)	HI-C (%p/p)	HI-D (%p/p)
Mulcoa 70	3350 > d > 2360	25	25
Chamote	2360 > d > 1400	15	15
Dolomita	1400 > d > 600	14	0
Caliza	1400 > d > 600	0	14
Vermiculita expandida	600 > d > 300	7	7
Bauxita	300 > d	9	9
Microsilice	54 > d	5	5
Secar 71	54 > d	25	25

Los hormigones se moldearon por vibrado en forma de probetas prismáticas de 4x4x16 cm en moldes de acero. Luego de 24 horas a temperatura ambiente se desmoldaron y secaron en estufa a 110 °C. Los hormigones fueron expuestos a altas temperaturas (600, 800 y 1000 °C) durante una hora en un horno eléctrico manteniendo una velocidad de calentamiento de 2°C min⁻¹.

Caracterización de materia prima y hormigones

Los áridos utilizados como materias primas se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX) y se cuantificaron las fases cristalinas por el método de Rietveld [8]. La fase amorfa se cuantificó con el método de Le Bail [9]. Se utilizó un difractómetro Philips PW-3020 con radiación Cu-K α ($\lambda= 0,154$) a 40 kV y 20 mA.

Los hormigones realizados se analizaron termoquímicamente por medio de análisis térmico diferencial (ATD) y termo gravimétrico (TG) en simultáneo, con una rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹ hasta 1000 °C en atmosfera inerte, utilizando alúmina como material de referencia en un equipo Netzsch STA 409C. Para este análisis los hormigones se elaboraron manteniendo las proporciones del hormigón original pero sin los áridos, ya que estos no sufren transformaciones térmicas con liberación de vapor de agua y/o dióxido de carbono (Mulcoa 70 y chamote).

También, se identificaron y cuantificaron las fases cristalinas en los hormigones tratados a distintas temperaturas (110, 600, 800 y 1000 °C) por DRX y el método de Rietveld y Le Bail, en iguales condiciones que las mencionadas para las materias primas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 2 muestra la composición mineralógica de los áridos utilizados según el método de Rietveld y de Le Bail. El valor de Rwp es un parámetro para evaluar la calidad del refinamiento de Rietveld. La dolomita tiene un 46,6 % de este mineral (carbonato doble de calcio y magnesio) y un bajo porcentaje de calcita, 4 % (carbonato de calcio). Además, se identificaron cuarzo y moscovita (12,2 % y 37,2 % respectivamente). En la caliza se identificó calcita (92,9 %) y cuarzo (7,1 %) como fases cristalinas.

El chamote utilizado presenta un alto porcentaje de fase amorfa (35,5 %) acompañado por mullita (30,8 %), cuarzo (29,1 %), cristobalita (3,30 %) y rutilo (1,27 %) como fases cristalinas. Por último, en la bauxita la fuente principal de alúmina es la gibbsita (66,5 %) y en menor porcentaje la boehmita (1,7 %); también se identificó caolinita (26,0 %), rutilo (0,42 %) y goethita (5,4 %) como fases cristalinas.

Tabla 2: Composición mineralógica de los áridos.

Muestra	Fórmula	Tarjeta PDF	Porcentaje (%)*
Dolomita (Rwp: 25,1)			
Calcita	CaCO ₃	01-081-2027	4,0 (2)
Dolomita	MgCa(CO ₃) ₂	01-083-1766	46,6 (6)
Cuarzo	SiO ₂	01-085-0797	12,2 (9)
Moscovita	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂	00-010-0490	37,2 (7)
Caliza (Rwp: 20,6)			
Calcita	CaCO ₃	01-081-2027	92,9 (5)
Cuarzo	SiO ₂	01-085-0797	7,1 (5)
Chamote (Rwp: 18,2)			
Mullita	3Al ₂ O ₃ 2SiO ₂	01-083-1881	30,8 (3)
Cuarzo	SiO ₂	01-085-0797	29,1 (5)
Cristobalita	SiO ₂	01-082-0512	3,30 (6)
Rutilo	TiO ₂	01-089-0552	1,27 (2)
Fase amorfa	Principalmente SiO ₂	Método de Le Bail	35,5 (6)
Bauxita (Rwp: 28,4)			
Gibbsita	Al(OH) ₃	01-074-1775	66,5 (4)
Boehmita	AlO(OH)	01-083-2384	1,7 (1)
Caolinita	Al ₂ O ₃ SiO ₂ 2H ₂ O	01-079-1570	26,0 (3)
Goethita	FeO	00-001-0401	5,4 (1)
Rutilo	TiO ₂	01-089-0552	0,42 (4)

* Los valores entre paréntesis representan las desviaciones estandar.

En la Figura 2 se muestra el analisis de ATD de los hormigones HI-D y HI-C. En ambas curvas se observa una banda endotérmica en el rango de temperatura 30-300 °C que se debe a la deshidratación de las fases del cemento (CAH) [10, 11]. También en ambas muestras se evidencia un pico endotérmico entorno a los 336 °C que se asocia con la de deshidroxilación de la gibbsita (Al(OH)₃) a boehmita (AlO(OH)). El segundo pico de deshidroxilación de AlO(OH) y obtención de fase amorfa Al₂O₃ está presente en el rango de temperatura entre 500-600 °C. Este pico se puede observar en la muestra HI-C a 548 °C pero es casi imperceptible en la muestra HI-D [12, 13]. La gibbsita que sufre estas transformaciones térmicas es el mineral principal de la bauxita y también su presencia en el hormigón ignifugo se debe a que es un producto que se forma en la hidratación del cemento CAC [10].

Por otra parte, en la muestra HI-D se observan dos picos endotérmicos a 792 °C y a 911 °C que se asocian a la descomposición de la dolomita. Según la bibliografía primero ocurre la descarbonatación del carbonato de magnesio; y luego, a mayor temperatura la descarbonatación del carbonato de calcio [14]. En cambio, en la curva de ATD de la muestra de HI-C se observa un pico endotérmico a los 926 °C que se asocia a la liberación de dióxido de carbono por la descomposición de la calcita [15]. Ambos carbonatos aportan CO₂, gas supresor de llama, la dolomita lo libera en dos etapas mientras que la calcita en una sola (Figura 3).

Según la bibliografía el carbonato de calcio se descompone a 817 °C [16] sin embargo la temperatura de descomposición del mismo cuando se incorporó en la estructura del hormigón ignifugo HI-C fue de 922 °C. En el caso de la dolomita también hubo un corrimiento a mayores temperaturas de descarbonatación cuando la dolomita fue incorporada al hormigón; la descomposición de la dolomita se produce a 762 y 794 °C cuando se analiza sola [17] y a 792 y 911 °C cuando es incorporada al hormigón.

La temperatura a la que se producen estas descomposiciones de los carbonatos se ve influenciada por la presión de CO₂ en el sistema [16]. Cuando los carbonatos se incorporan a la estructura del hormigón la liberación de CO₂ puede ser más dificultosa con lo cual aumenta la presión de CO₂ en el sistema y la descomposición de los carbonatos se desplaza a mayor temperatura.

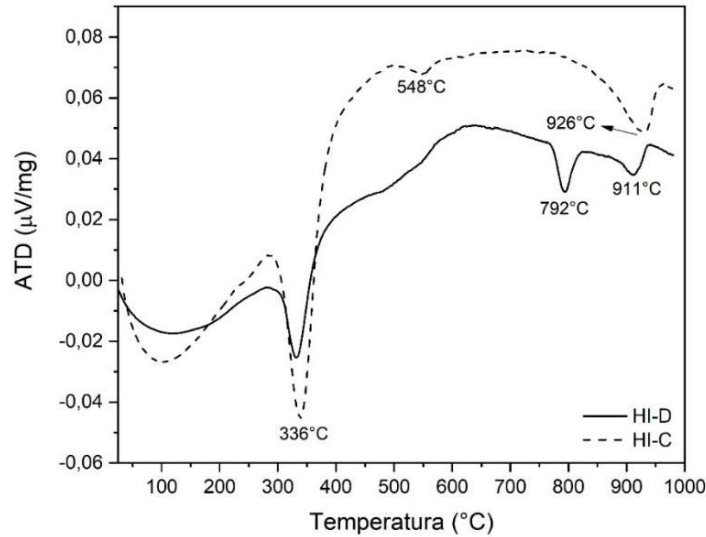


Figura 2: Diagramas de ATD de los hormigones HI-D y HI-C.

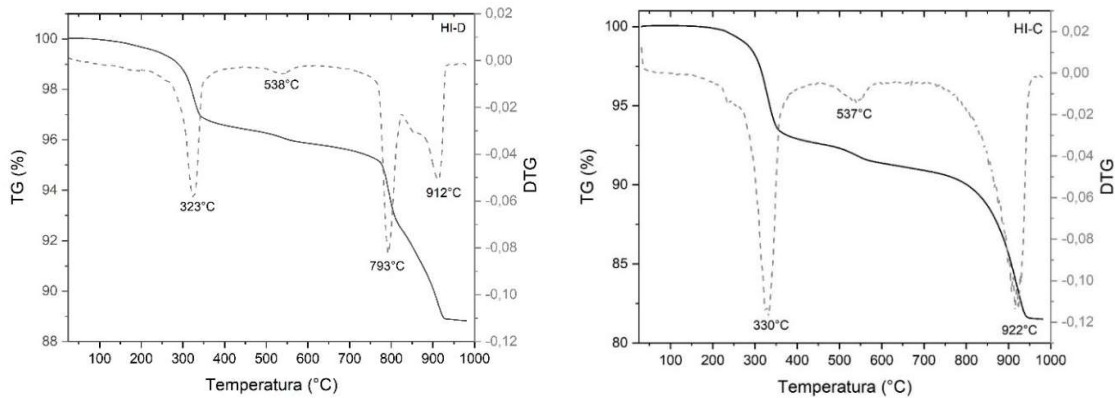


Figura 3: Diagramas de TG (línea continua) y su derivada (DTG, línea de puntos) de los hormigones HI-D y HI-C.

Los diagramas de rayos X de los dos hormigones HI-C y HI-D a distintas temperaturas (110, 600, 800 y 1000 °C) de calcinado se muestran en la Figura 4. Las fases cristalinas identificadas se correlacionan con lo analizado en los análisis de ATD y TG. Se observa que, en ambos materiales, la fase cristalina gibbsita desaparece después de los 600 °C en concordancia como fue descrito en el ATD. En la muestra HI-D se identificó que a 800 °C aparece calcita (CaCO₃) y óxido de magnesio (MgO) debido a la primera etapa de descomposición de la dolomita y a 1000 °C se completó dicha descomposición y se refleja con la identificación de óxido de calcio (CaO) en la muestra. Debido a su composición tanto la dolomita como la calcita liberan CO₂, gas supresor de llama, pero la dolomita lo libera en dos etapas mientras que la calcita en una sola (Figura 3).

En la muestra HI-C no se observan cambios de fases cristalinicas entre los 600 y 800 °C y luego a los 1000 °C se identifica la presencia de óxido de calcio relacionado con la descomposición de la calcita.

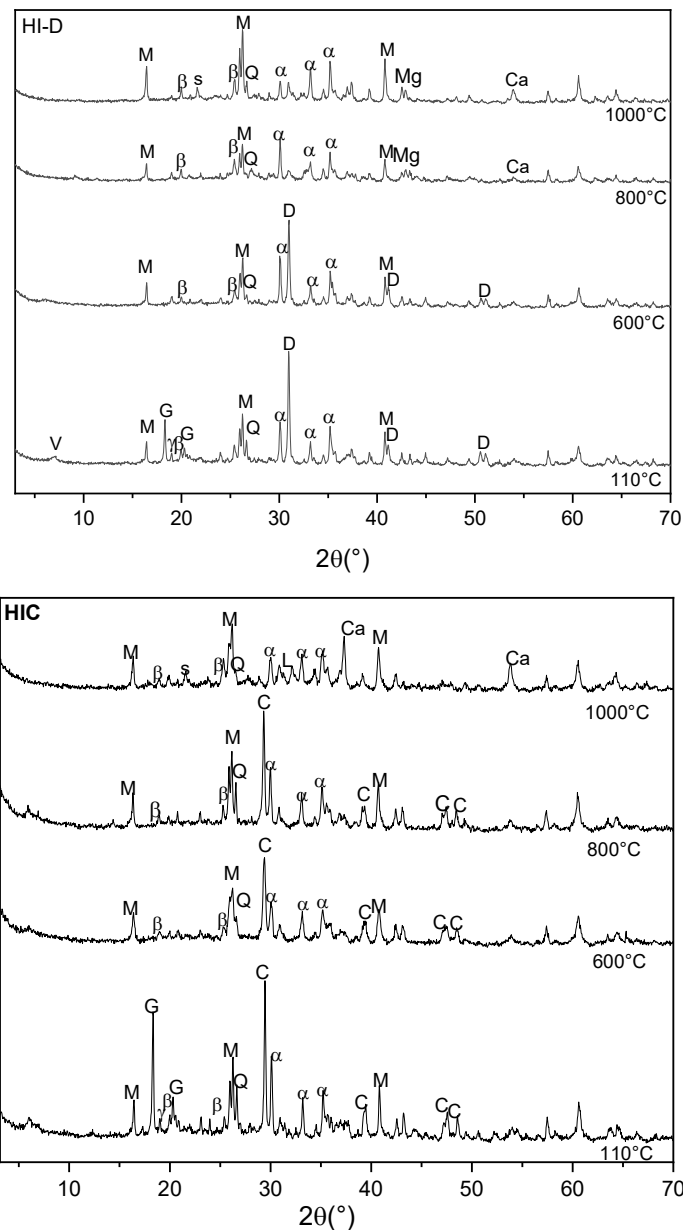


Figura 4: Diagramas de rayos X de las muestras HI-D y HI-C a distintas temperaturas (M: mullita; Q: cuarzo, s: cristobalita; Mg: óxido magnesio; Ca: óxido de calcio; D: dolomita; C: calcita; G: gibbsita; α : CA; β : CA₂).

En la Figura 5 se muestra la cuantificación de las fases cristalinicas y de la fase amorfa. Se observa que el porcentaje de fase amorfa aumenta con el aumento de temperatura de calcinación lo cual es esperable debido a la descomposición de las estructuras cristalinicas en óxidos de baja cristalinidad.

La mullita es una fase cristalinica con buenas propiedades mecánicas que no sufre ninguna transformación térmica en el rango de temperaturas utilizado (110-1000 °C) por lo cual es

deseable un elevado porcentaje de esta fase cristalina para sostener la estructura del hormigón ante la descomposición de las demás fases que lo componen. En el análisis TG (Figura 3) se observó que en el rango de temperatura 750-950 °C se presenta la mayor pérdida de masa en los hormigones (especialmente en HI-C), por lo que a 800 °C se desea tener un alto porcentaje de mullita para contener los cambios de resistencia mecánica que pueden tener los materiales. En este sentido se observa que la muestra HI-C presenta mayor porcentaje de mullita a 800 °C que la muestra HI-D por lo que se podría estimar que la primera muestra tendrá mayor resistencia mecánica que la segunda muestra.

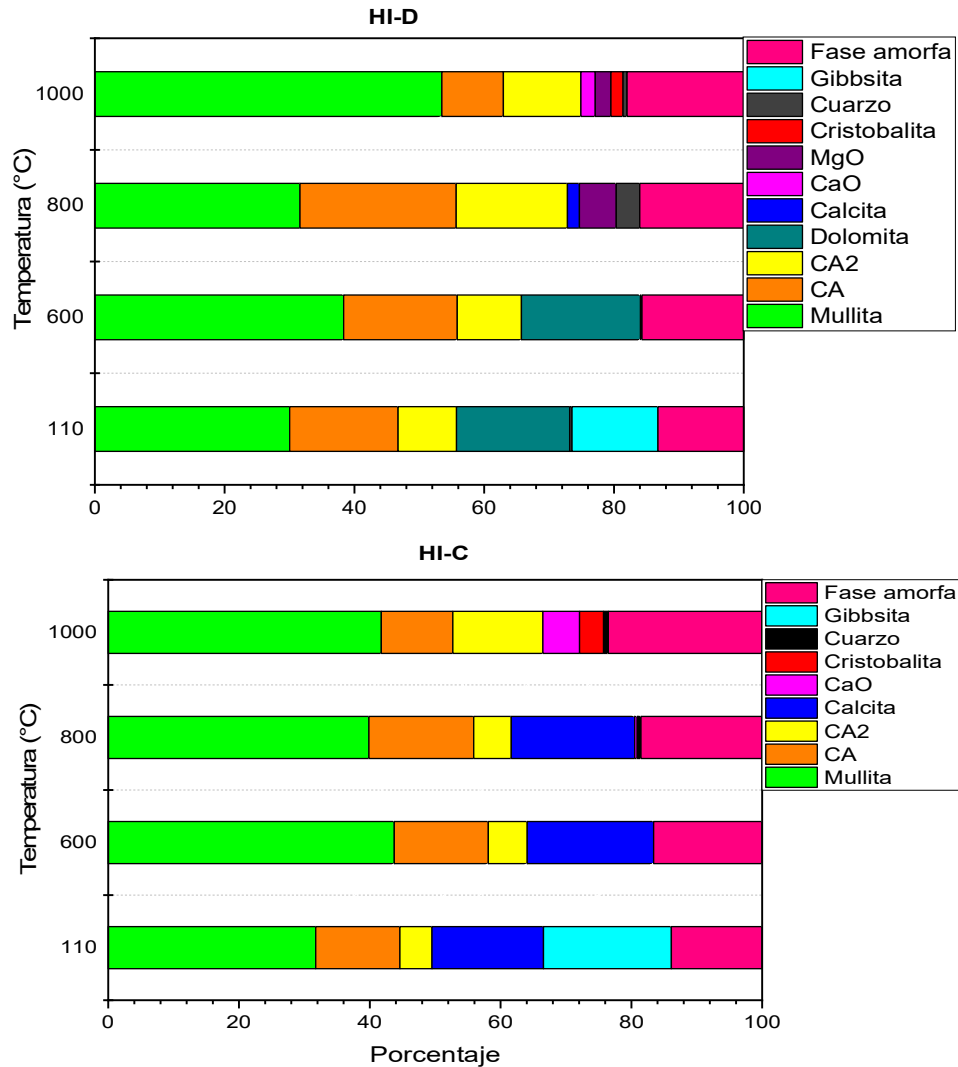


Figura 5: Cuantificación de las fases cristalinas y la fase amorfa de los hormigones HI-D y HI-C en función de la temperatura de calcinado.

CONCLUSIONES

Se analizaron los comportamientos a elevada temperatura de los hormigones ignifugos formulados con distintas fuentes de carbonatos y se evaluó la influencia de los mismos en las descomposiciones térmicas de los hormigones ignifugos. Este seguimiento se realizó por medio de análisis térmico diferencial y térmico gravimétrico. También, se identificaron y cuantificaron las fases cristalinas presentes por difracción de rayos X utilizando Rietveld y el método de Le Bail para cuantificar la fase amorfa.

Se observó que la bauxita, la dolomita y la calcita cumplieron su función de áridos generadores de gases supresores de llama (H_2O y CO_2) durante el calentamiento de los hormigones. Se logró de esta manera en un rango de amplio de temperatura de los 100-1000 °C una pérdida de masa asociada con reacciones endotérmicas lo cual permitirían disminuir la temperatura local y proteger la estructura en caso de incendio.

Los carbonatos liberaron CO_2 a mayor temperatura que lo esperado según la bibliografía debido al aumento de presión parcial de CO_2 por la estructura del hormigón que dificulta la liberación del gas, con lo cual retarda la descomposición de los carbonatos.

La exposición de los hormigones a elevadas temperaturas modificó el tipo y cantidad de fases cristalinas, como así también el porcentaje de fase amorfa.

A 800 °C se observó que el hormigón HI-C presenta mayor porcentaje de mullita, fase que aportará resistencia mecánica al sistema, con lo cual este tipo de hormigón ignífugo podrá contener las tensiones generadas ante la liberación de CO_2 frente a la descomposición de los carbonatos por el aumento de temperatura.

REFERENCIAS

- [1] Kodur V, "Properties of concrete at elevated temperatures", ISRN Civil Engineering (2014), 1-15.
- [2] Türkmen I, Findik S.B, Several properties of mineral admixed lightweight mortars at elevated temperatures, *Fire and materials*, Vol. 37 N°5 (2010) pp. 337-349.
- [3] Go CG, Tang JR, Chi JH, Chen CT, Huang YL, Fire-resistance property of reinforced lightweight aggregate concrete wall. *Construction and Building Materials*, Vol. 30 (2012), 725-733.
- [4] Ideker JH, Scrivener KL, Fryda H, Touzo B, "Calcium Aluminate Cements," in *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Elsevier, (2019), 537-584.
- [5] El-Gamal SMA, Hashem FS, Amin MS, "Thermal resistance of hardened cement pastes containing vermiculite and expanded vermiculite", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 109 (2012), 217-226.
- [6] Koksál F, Gencil O, Kaya M, "Combined effect of silica fume and expanded vermiculite on properties of lightweight mortars at ambient and elevated temperatures," *Construction and Building Materials*, vol. 88 (2015), 175-187.
- [7] Scian AN, Aglietti EF, "Development of a new particle size distribution: variable CCM", *Refractories Applications*. Vol. 3, N°3(1998), 6-7.
- [8] Rietveld HM, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures," *Journal Applied Crystallography*, Vol. 2, N° 2, (1969), 65-7.
- [9] Le Bail, "Modelling the silica glass structure by the Rietveld method," *Journal Non-Crystalline Solids*, Vol. 183, N° 1-2, (1995), 39-42.
- [10] Cardoso FA, Innocentini MDM, Akiyoshi MM, Pandolfelli VC, "Effect of curing conditions on the properties of ultra-low cement refractory castables" *Refractories Applications and News*, Vol. 9, N° 2 (2004), 12-16.
- [11] George CM, "Aspects of calcium aluminate cement (CAC) hydration" Presented at the *Refractories Symposium*, The American Ceramic Society, (1994).
- [12] Laskou M, Margomenou-Leonidopoulou G, Balek V "Thermal characterization of bauxite samples", *Journal Thermal Analysis Calorimetry*, Vol. 84, (2006), 141-146.
- [13] Zhu B, Fang B, Li X, "Dehydration reactions and kinetic parameters of gibbsite", *Ceramics International*, Vol. 36 (2010), 2493-2498.
- [14] Rat'ko AI, Ivanets AI, Kulak AI, Morozov EA, Sakhar IO, "Thermal decomposition of natural dolomite", *Inorganic Materials*, Vol. 47 (2011), 1372-1377.
- [15] Escardino A, García-Ten J, Feliu C, Moreno A, "Calcium carbonate thermal decomposition in white-body wall tile during firing. I. Kinetic study", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 30 (2010), 1989-2001
- [16] Gutiérrez Ríos E, "Química inorgánica", Editorial Reverté S.A. (1978) España.
- [17] Mocciaro A, Tironi A, Scian AN, "Caracterización de materia prima para la elaboración de hormigones ignífugos", *Actuales Investigaciones en tecnología del cemento y el hormigón en Argentina*, (2019), 41-44.