

INFORME

PROGRAMA ASTURIAS 2018-2020

TÍTULO DEL PROYECTO:

**DESARROLLO DE FORMULACIONES DE MATERIALES REFRACTARIOS
SUSCEPTIBLES DE PROCESAMIENTO MEDIANTE CONTOUR CRAFTING**

REFERENCIA Nº:

IDI/2018/000029

Entidad Beneficiaria:



Investigador responsable: MANUEL MIRANDA MARTÍNEZ

ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN	3
2	OBJETIVOS DEL PROYECTO Y GRADO DE CUMPLIMIENTO	4
3	DESCRIPCIÓN DE LOS TRABAJOS REALIZADOS.....	7
3.1	HITO Nº1. DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE MATRICES DE HORMIGÓN IMPRIMIBLES....	8
3.1.1	Establecimiento de los requisitos de los hormigones en función de la aplicación final (T I.1)	8
3.1.2	Búsqueda y caracterización de materias primas micrométricas y aditivos para el control reológico de las mezclas frescas (T I.2)	11
3.1.3	Preparación y caracterización reológica de “ratones de laboratorio” (mezclas matriz/ligante/aditivos). T I.3.....	19
3.2	HITO 2. FORMULACIÓN DE MATERIALES REFRACTARIOS, PROCESADO Y CARACTERIZACIÓN A ESCALA DE LABORATORIO.....	23
3.2.1	IDENTIFICACIÓN DE LOS AGREGADOS PARA LOS HORMIGONES Y FORMULACIÓN A ESCALA DE LABORATORIO DE HORMIGONES (T.2.1)	23
3.2.2	CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA DE LOS HORMIGONES PREPARADOS: PRUEBAS DE FLUJO Y EXTRUSIÓN (T.2.2)	33
3.2.3	PREPARACIÓN DE PROBETAS DE ENSAYO EN FUNCIÓN DE LA TECNOLOGÍA DE APLICACIÓN: COLADO, GUNITADO E IMPRESIÓN 3D (T.2.3)	42
3.2.4	CARACTERIZACIÓN FÍSICA, MECÁNICA Y TÉRMICA DE LAS PROBETAS PREPARADAS (T.2.4)	47
3.3	HITO 3. PROCESADO A ESCALA SEMI-INDUSTRIAL DE LOS HORMIGONES REFRACTARIOS.	84
3.3.1	ESTABLECIMIENTO DE REQUISITOS PARA EL PROCESADO A ESCALA SEMI-INDUSTRIAL (COLADO, GUNITADO E IMPRESIÓN) (T.3.1)	84
3.3.2	PRUEBAS A ESCALA SEMI-INDUSTRIAL DE LOS DIFERENTES PROCEDIMIENTOS DE APLICACIÓN: COLADO, GUNITADO E IMPRESIÓN (T.3.2).....	88
3.3.3	INSPECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN (FÍSICA, MECÁNICA Y TÉRMICA) DE MUESTRAS DE LAS PRUEBAS SEMI-INDUSTRIALES. (ENTREGABLE E.III.1).....	100
3.4	HITO 4. PRUEBAS DE VALIDACIÓN DE LOS MATERIALES REFRACTARIOS.	122
4	CONCLUSIONES	148

1 INTRODUCCIÓN

El proyecto ha investigado el uso de la impresión 3D, tipo “contour crafting”, como tecnología de aplicación de materiales refractarios.

Para ello se han diseñado y desarrollado dos masas de hormigón refractario susceptibles de ser aplicadas mediante impresión 3D, tipo “contour crafting”:

- i) una densa, aplicable en contacto con fundidos a alta temperatura, y
- ii) una aislante, destinada al revestimiento térmico de las vasijas de trabajo a muy alta temperatura.

Los materiales conformados mediante impresión 3D se han comparado con materiales equivalentes conformados mediante las técnicas tradicionales de colado y proyección por gunitado.

Esta comparativa ha sido realizada en tres niveles a:

1. Una caracterización completa de los materiales diseñados y procesados a nivel de laboratorio.
2. Tras procesado procesado semi-industrial de los materiales desarrollados se realizó una nueva caracterización completa, y finalmente
3. Los materiales desarrollados fueron evaluados mediante:
 - a. pruebas de demostración frente al ataque por fundidos y
 - b. pruebas de aislamiento térmico.

2 OBJETIVOS DEL PROYECTO

La Tabla 1 presenta los Objetivos pormenorizados del proyecto, ejecutado en el periodo 2018-2020.

OBJETIVOS	
1	Identificación y caracterización de las materias primas micrométricas y los aditivos que posibiliten el control reológico de las mezclas frescas.
2	Preparación de suspensiones con las materias primas y aditivos identificados y caracterización reológica de las mismas.
3	Establecimiento de los agregados y formulación a escala de laboratorio de hormigones. Caracterización reológica de los hormigones preparados. (pruebas de flujo y de extrusión)
4	Preparación de probetas de ensayo en función de la tecnología de aplicación (colado, gunitado e impresión). Caracterización física, mecánica y térmica de las probetas preparadas.
5	Inspección y caracterización (física mecánica y térmica) de muestras de aplicación semi-industrial.
6	Análisis post-mortem de los refractarios tras la prueba demostración de ataque por fundidos.
7	Análisis post-mortem de los refractarios tras la prueba demostración de aislamiento térmico

Tabla 1. Objetivos y entregables del proyecto según propuesta inicial.

Así, en 2018:

- Se propusieron dos aplicaciones objetivo y se realizó la búsqueda inicial de los aditivos y las materias primas micrométricas necesarias para el control reológico de las mezclas frescas.
- Se caracterizaron las materias primas elegidas para la matriz de los hormigones.
- Se han caracterizado el comportamiento reológico de la alúmina calcinada que constituirá la base de las matrices.
- Se han prepararon y caracterizaron reológicamente mediante medidas de flujo de “ratones de laboratorio” las mezclas que pueden constituir la matriz de base alúmina que “transporten” los agregados, siendo el conjunto matriz+agregados el hormigón.
- En las pruebas se comprobó la limitación que supone el uso de un cemento aluminoso tradicional como ligante hidráulico, ya que limita los tiempos de trabajabilidad del material al iniciarse rápidamente su fraguado.
- El efecto de los dispersantes elegidos fue en ocasiones espectacular, consiguiéndose flujos significativos incluso sin vibración.

En 2019:

- Se establecieron y desarrollaron las formulaciones de hormigón refractario que dan cuenta de las dos aplicaciones objetivo final del proyecto.
- Se realizó la búsqueda y caracterización de las materias primas que constituyen la base de tales hormigones y se completó la búsqueda inicial de los aditivos y las materias primas micrométricas necesarias para el control reológico de las mezclas.
- Se contrastaron otros sistemas dispersantes y modificados la matriz en base a otros ligantes, hidráulicos (alúminas hidratables) o no (hormigones sin cemento). El efecto de los dispersantes fue en ocasiones espectacular, consiguiéndose, incluso sin vibración, flujos significativos.
- Se desarrollaron las formulaciones de refractarios densos y aislantes previstas y su ajuste para hacerlas susceptibles de ser procesadas mediante las técnicas de colado, gunitado e impresión 3D.
- Se realizó una batería completa de ensayos de las formulaciones desarrolladas. La siguiente Tabla resume alguna de las propiedades físicas más importantes y permite observar, tanto en el hormigón BAUX como en el hormigón SLA y el hormigón comercial de referencia, la influencia de pequeñas variaciones en la composición de una misma formulación de base.

Formulación		Temperatura (°C)	Densidad Aparente (g cm ⁻³)	Porosidad Aparente (%)	Resistencia a la Compresión (MPa)	Refractariedad Bajo Carga (°C)
Gun A60	Colado	110	2.26	24.0	23.7	1242
		1200	2.18	29.0	17.0	
BAUX	Colado	110	2.64	21.8	8.3	1236
		1200	2.62	24.6	5.3	
	Gunitable	110	2.71	20.7	12.2	1225
		1200	2.58	25.9	23.0	
	Extruible	110	2.69	16.9	28.2	1110
		1200	2.63	21.9	31.5	
SLA	Colado	110	1.55	52.5	0.5	NA
		1200	1.49	57.1	0.3	
	Gunitable	110	1.55	49.3	1.8	1114
		1200	1.47	54.9	10.7	
	Extruible	110	1.53	32.0	1.5	1095
		1200	1.46	37.7	7.8	

Tabla 2. Tabla resumen con las principales propiedades de las formulaciones estudiadas.

- De este modo se logró una referencia muy completa de las propiedades físicas de cada formulación para su posterior procesamiento a nivel semi-industrial de esas mismas formulaciones, incorporando las modificaciones que sean necesarias.

En 2020:

- Se establecieron unos requisitos a alcanzar en el procesado semi-industrial por colado, gunitado e impresión de los hormigones refractarios en base a los trabajos de la anualidad 2019.
- Inicialmente se mejoraron a nivel de laboratorio las formulaciones anteriores, completando la búsqueda inicial de los aditivos y materias primas micrométricas necesarias para el control reológico de las mezclas.
- Se realizaron las pruebas semi-industriales de aplicación de las formulaciones de refractario desarrolladas mediante las técnicas de aplicación de colado, gunitado e impresión.
- Se inspeccionaron y caracterizaron física, mecánica y térmica las muestras obtenidas en las pruebas semi-industriales.
- Se realizaron las pruebas de ataque por fundidos de las muestras obtenidas en las pruebas semi-industriales y su análisis post-mortem.
- Se realizaron las pruebas de demostración de aislamiento térmico de las muestras obtenidas en las pruebas semi-industriales y su análisis post-mortem.

3 DESCRIPCIÓN DE LOS TRABAJOS REALIZADOS

De acuerdo con el plan de trabajo del proyecto, este se estructuró en 4 hitos técnicos de la siguiente manera:

HITO 1. Desarrollo y caracterización de matrices de hormigón imprimibles

- T1.1 Establecimiento de los requisitos de los hormigones en función de la aplicación final
- T1.2 Búsqueda y caracterización de MP micrométricas y aditivos para el control reológico de las mezclas frescas
- T1.3 Preparación y caracterización reológica de ratones de laboratorio (matriz/ligante/aditivos)

HITO 2. Formulación de materiales refractarios, procesado y caracterización a escala laboratorio

- T2.1 Establecimiento de requisitos de los agregados y formulación a escala laboratorio de hormigones
- T2.2 Caracterización reológica de los hormigones preparados (pruebas de flujo y extrusión).
- T2.3 Caracterización física, mecánica y térmica de las probetas preparadas.

HITO 3. Procesado a escala semiindustrial de los hormigones refractarios

- T3.1 Establecimiento de requisitos para el procesado a escala semiindustrial (colado, gunitado e impresión)
- T3.2 Pruebas a escala semiindustrial de los diferentes procedimientos de aplicación
- T3.3 Inspección y caracterización (física, mecánica y térmica) de muestras de las pruebas semiindustriales

HITO 4. Pruebas de validación de los materiales refractarios

- T4.1 Pruebas de demostración de ataque por fundidos de las muestras de pruebas semiindustriales
- T4.2 Análisis post-mortem de los refractarios tras la prueba de ataque por fundidos
- T4.3 Pruebas de demostración de aislamiento térmico de las muestras de pruebas semiindustriales
- T4.4 Análisis post-mortem de los refractarios tras las pruebas de aislamiento termico

A continuación se describen de modo resumido los trabajos realizados.

3.1 HITO Nº1. DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE MATRICES DE HORMIGÓN IMPRIMIBLES.

3.1.1 Establecimiento de los requisitos de los hormigones en función de la aplicación final (T I.1)

En esta tarea se realizó una búsqueda bibliográfica, así como entrevistas con posibles fabricantes interesados en la aplicación de hormigones refractarios mediante fabricación aditiva por impresión 3D. De este modo se trataba de identificar aplicaciones en las que este nuevo método de conformado pudiese representar una ventaja competitiva frente a las técnicas convencionales.

La búsqueda se ha centrado en *primera instancia en masas refractarias de ligado hidráulico* en base a cemento de aluminato cálcico (CAC), que actualmente constituyen el grueso de las aplicaciones refractarias y cuyo uso sigue creciendo frente al refractario conformado.

Las aplicaciones seleccionadas como posibles han sido:

- a) **Un hormigón refractario aislante que constituye la cimentación de los tanques de almacenamiento de sales fundidas en las plantas termosolares, habitualmente instalado por vertido y vibrado.**

Esta cimentación es un elemento de aislamiento térmico del fondo del tanque de almacenamiento y el suelo que lo soporta. Cumple por tanto dos funciones:

- i) estructural (soporte del tanque), y
- ii) de aislamiento térmico (evitar pérdidas de temperatura entre las sales y el suelo).

El sistema de instalación por vertido y vibrado comporta un elevado coste de personal requerido para el amasado de los hormigones, su transporte y vertido, así como el coste de la construcción de los encofrados en los que el hormigón se vierte.

Se prevé que la sustitución de esta metodología tradicional por un método de fabricación aditiva, en la que el revestimiento refractario sea aplicado capa a capa hasta alcanzar el espesor deseado, minimizaría los costes de personal, materiales y transporte.

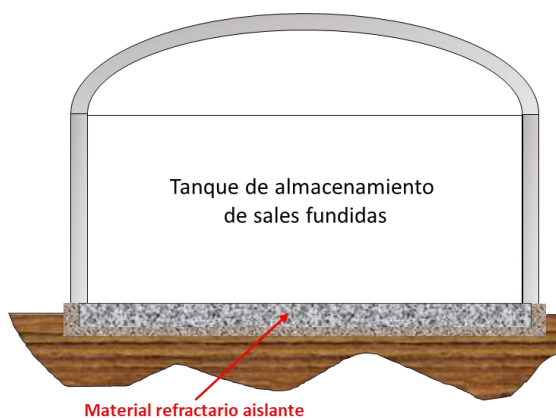


Figura 1. Esquema de un tanque de almacenamiento de sales fundidas para una planta termosolar



Figura 2. Cimentación de material refractario aislante de un tanque de almacenamiento de sales fundidas

Los principales requisitos técnicos del material a desarrollar serían:

- Temperatura de trabajo discontinuo entre 300°C (temperatura inferior del tanque de almacenamiento) y 600°C-750°C (temperatura máxima del tanque de almacenamiento con sales).
- Una resistencia a la compresión mínima de 2 MPa (valor obtenido a través del cálculo de la carga transmitida por el peso del tanque de sales lleno).
- Una conductividad térmica a las temperaturas de trabajo $< 0.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

b) Un hormigón refractario denso para piezas preformadas de geometrías complejas.

En este caso se abordará la problemática de las piezas preconformadas utilizadas en las artesas (o tundish), para favorecer el flujo turbulento del metal fundido.

Estas piezas producen una conducción forzada del caldo y reciben en inglés los nombres de “baffles”, “weirs” o “dams”, en función de su geometría y posición en la artesa.

Normalmente se utilizan piezas pre-conformadas basadas en alta alúmina, mullita y/o andalucita, que deben presentar una buena resistencia frente al choque térmico, necesaria para evitar la aparición de grietas.

El proceso de fabricación de estas piezas por colado en molde es complejo, exigiendo la realización de encofrados de precisión y procesos de desencofrado muy controlados para evitar roturas o formación de grietas.

Se plantea por tanto la sustitución de este proceso de colado en molde por un proceso de fabricación aditiva en el que las formas completas (como los agujeros interiores) serán ejecutadas sin necesidad de encofrado, evitando el coste de los moldes y los problemas de desmoldeo.

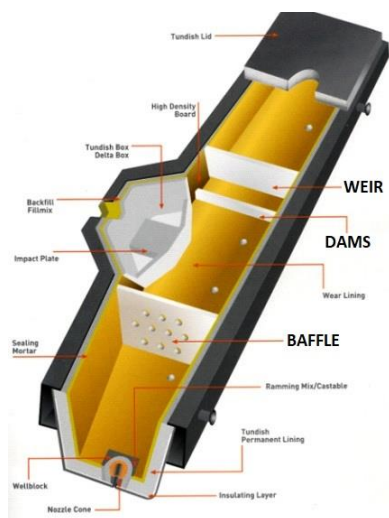


Figura 3. Esquema de un tundish de colada continua de acero

Figura 4. Vista detalle del proceso de colado en molde de una pieza tipo "baffle"

Los principales requisitos del material serán en este caso:

- Soportar el trabajo discontinuo entre 1600°C (con la artesa llena de metal fundido) y la temperatura de la artesa vacía, sobrellevando las condiciones de precalentamiento y mantenimiento entre coladas de cada acería.
- Una buena resistencia al choque térmico, ya que entre coladas los "baffles" y "weirs" pueden llegar a estar por encima del nivel del caldo y sufrir por tanto un enfriamiento brusco. Generalmente los "dams" suelen estar siempre bajo el caldo, resultando menor su ciclado térmico.
- Alta resistencia a la abrasión, sobre todo en los agujeros de los "baffles", donde la velocidad de colada (toneladas de acero por minuto) es el parámetro crítico. En el caso de los "weirs" y los "dams" el desgaste por abrasión es menor.
- Composición química y mineralógica compatible con las escorias de la artesa. El principal mecanismo de desgaste de estas piezas es la corrosión por la escoria, por lo que será necesaria una formulación compatible con las mismas. Habitualmente se utilizan hormigones refractarios de alta alúmina o de espinela.

Compuesto	% peso
Al ₂ O ₃	3 - 35
CaO	1 - 40
SiO ₂	3 - 90
MgO	1 - 20
FeO	1 - 3

Tabla 3. Composición química típica de una escoria de tundish

Los dos hormigones seleccionados, tanto el aislante como el denso, deberán tener un comportamiento satisfactorio para su colaje en los moldes/encofrados. Este comportamiento depende en gran medida de la trabajabilidad del hormigón.

Por otro lado debe asegurarse que los hormigones tienen una fluidez suficiente, cuestión que en la práctica a veces se solventa con una adición excesiva de agua durante la instalación, proceder que tiene efectos muy negativos sobre las propiedades finales del material.

Tal práctica, asociada al factor humano, podría ser evitada en un proceso semi-automatizado, como es la fabricación aditiva, para la que el material deberá de partida presentar una condiciones reológicas óptimas para su transporte y posterior deposición.

Los hormigones para piezas prefabricadas de artesa suelen incorporar en sus matrices aditivos para la formación in-situ de mullita o espinela, por lo que, aparte de las materias primas de base alúmina ligadas hidráulicamente con cemento de aluminato cálcico, se prevé incorporar otras materias primas micrométricas, sean estas microsílíce, finos de magnesia o alúminas reactivas.

3.1.2 Búsqueda y caracterización de materias primas micrométricas y aditivos para el control reológico de las mezclas frescas (T I.2)

Este apartado describe la selección de las materias primas micrométricas realizada para la formulación de los dos hormigones seleccionados, así como de los aditivos para asegurar una masa defloculada, con la fluidez necesaria para resultar aplicable por fabricación aditiva.

a) Identificación de materias primas micrométricas.

La Tabla 4 lista las materias primas consideradas.

Materia prima	Observaciones
CA 14 W	Cemento aluminato cálcico
T60	Alúmina tabular
CT 10 SG	Alúmina calcinada de alta superficie específica
CTC 30	Alúmina reactiva
CTC 40	Alúmina reactiva
CL 370	Alúmina calcinada
CT 800 SG	Alúmina calcinada
Humo de sílice	Microsílíce >93.5% SiO ₂
MS 971 U	Microsílíce >98% SiO ₂
MgO finos	Magnesita sinterizada 97%

Tabla 4. Listado de materias primas micrométricas

A continuación se identifican las principales propiedades y aplicaciones de tales materias primas identificadas.

- El **CA 14 W** es un cemento de aluminato cálcico (CAC) de alta pureza, con un contenido de Al_2O_3 del 70%. Este tipo de cemento se utiliza principalmente en hormigones bajos (LCC) y ultrabajos (ULCC) en cemento, productos para gunitado, vertido con vibración o autocolables. No contiene aditivos orgánicos, lo que permite al usuario final una flexibilidad total en la incorporación de aditivos para el diseño de su producto final.
- La **alúmina tabular T60** es alfa alúmina densificada mediante un proceso de sinterización a temperaturas superiores a 1800°C. La alúmina tabular presenta grandes cristales de alúmina, en forma de tablas, de hasta de 200 μm de longitud. Sus buenas características de estabilidad térmica y choque térmico se atribuyen a su microestructura, dotada de una baja porosidad abierta y grandes cristales con poros esféricos cerrados, atrapados en el crecimiento de los cristales durante la sinterización. La alúmina tabular tiene una refractariedad extremadamente alta, resistencia mecánica y a la abrasión, pureza química, excelentes propiedades dieléctricas y gran resistencia frente a la corrosión ácida y alcalina.
- La **alúmina calcinada CT 10 SG** tiene alta superficie específica. Se trata de un polvo muy versátil utilizado en productos refractarios tanto extruibles como gunitados, para mejorar las propiedades en caliente de productos en los que se incorpora a la matriz junto con arcilla o microsílíce.
- Las **alúminas calcinadas CL 370 y CT 800 SG** son también específicas para materiales refractarios, donde en función del grado de molienda y del tamaño del cristal, aportan:
 - o Mejoras de la refractariedad y las propiedades mecánicas en caliente (al aumentar el contenido general de alúmina).
 - o Mejora del empaquetamiento de las formulaciones, lo que resulta en una mejor resistencia mecánica y resistencia a la abrasión.
 - o Refractariedad y buena resistencia al choque térmico al reaccionar con la sílice formando mullita.
- Las **alúminas reactivas CTC 30 y CTC 40** están especialmente diseñadas para la producción de refractarios de alto rendimiento, a los que aportan mejoras del empaquetamiento y la reología, que posteriormente se reflejan en las propiedades físicas del producto final. Esto es así ya que la distribución del tamaño de partícula controlada hasta el rango submicrométrico, así como su reactividad, aportan una gran variedad de funciones en la formulación de los materiales refractarios:
 - o Reducción del agua de mezcla en los refractarios no conformados.
 - o Aumento de la resistencia a la abrasión y la resistencia mecánica mediante la formación de fuertes enlaces cerámicos.
 - o Aumento del rendimiento mecánico a alta temperatura al sustituir otros materiales superfinos de menor refractariedad, como por ejemplo la arcilla.
- La **microsílíce** es un producto, de tamaño de partícula muy fino y características puzolánicas, obtenido en los hornos de producción de silicio metal. En presencia de cemento y agua, la

microsílice, favorece las reacciones de formación de las fases CASH ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$), CAH ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$) y AH ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$) que normalmente se encuentran en el cemento hidratado. Por otra parte la microsílice mejora la fluidez de los refractarios vertidos o extruidos, lo que conduce a una reducción del agua de amasado. Su alta reactividad a alta temperatura, por ejemplo con la alúmina, conduce a una mejora de la reacción de mullitización en fase sólida; pero su presencia también supone la formación, a temperaturas menores, de fases líquidas de aluminosilicatos de calcio de bajo punto de fusión. Por lo tanto, las propiedades de los hormigones que contienen microsílice están muy influenciadas por el contenido de CaO en la composición.

- Los **finos de MgO sinterizada** con un contenido en MgO del 97% y granulometría menor de 100 μm se obtienen de la molienda de granulometrías mayores. La magnesia es el componente esencial de los materiales refractarios básicos, caracterizados por una alta refractariedad y por una buena resistencia a la corrosión por escorias básicas. En este proyecto se pretende incorporar estos finos en la matriz de hormigones aglomerados con cemento de aluminato cálcico (CAC) para a alta temperatura formar espinela in situ.

En esta tarea se llevaron a cabo los estudios del potencial zeta de distintas materias primas que compondrán la matriz de los hormigones.

El potencial zeta determina las condiciones necesarias para estabilizar cada uno de los elementos que integran la matriz. Concretamente indica cómo las condiciones de pH afectan a un determinado componente. El objetivo es conocer las condiciones que influirán en el control de la reología de los hormigones.

La Figura 5 refleja el conjunto de medidas del potencial zeta realizadas a los materiales que previsiblemente serán la base de las matrices: la alúmina tabular T60 y las alúminas calcinadas. Además, y para ilustrar la dificultad de mezclar materiales diversos, se han incluido también las medidas de potencial zeta del humo de sílice y el cemento CA14W.

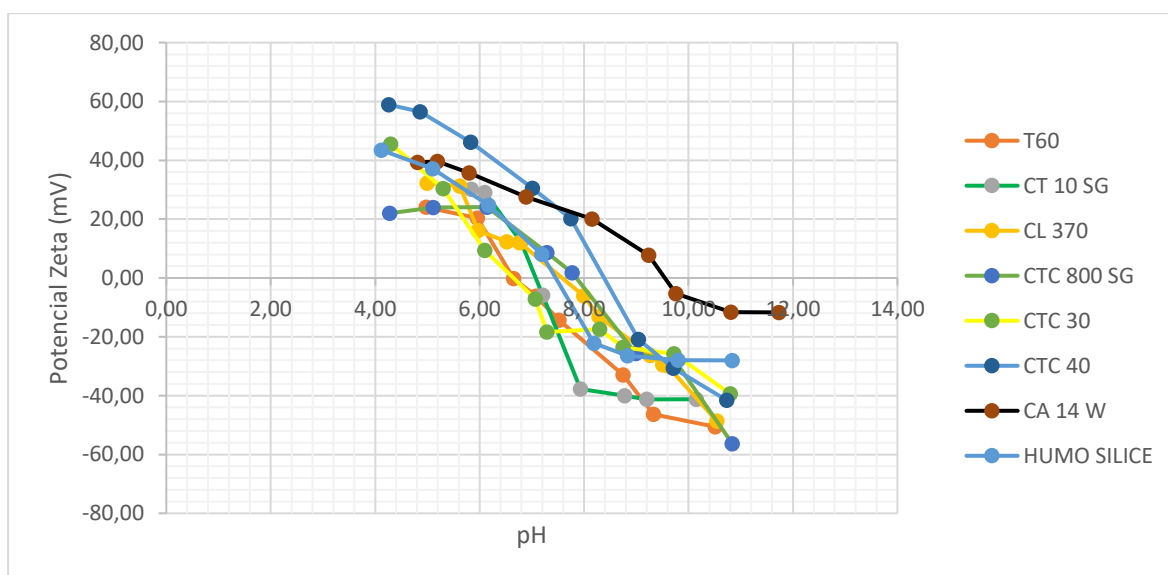


Figura 6. Curvas de potencial zeta para las materias primas base de la matriz.

También se ha estudiado el efecto de algunos aditivos. Así por ejemplo la Figura 7 muestra el potencial zeta de la alúmina tabular T60 aditivada con distintos porcentajes de MAD1 y cómo éste desplaza el punto isoeléctrico.

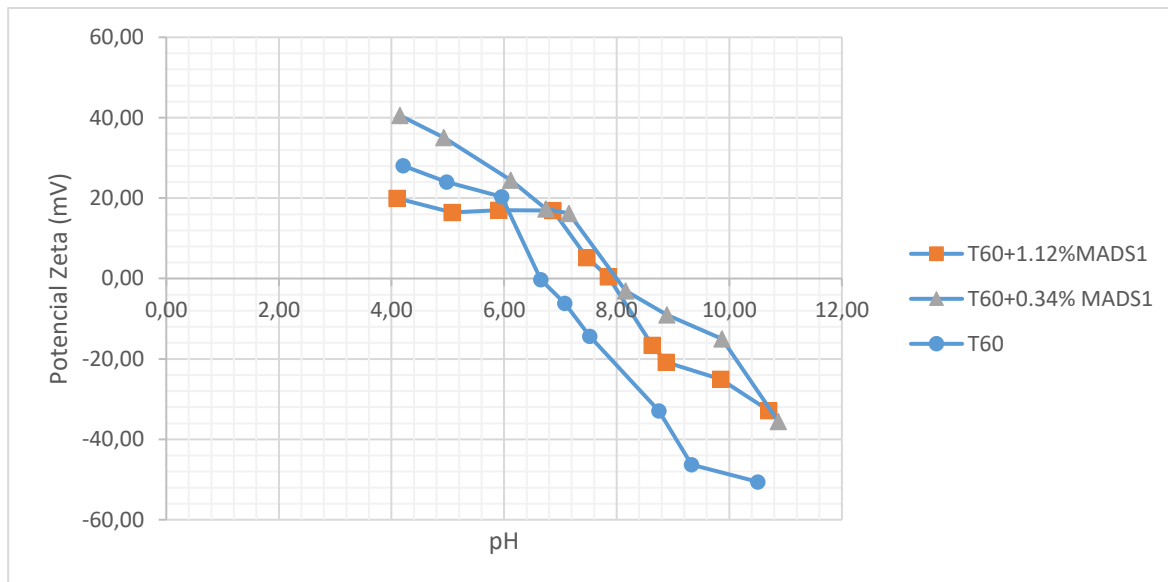


Figura 8. Evolución del potencial zeta de la alúmina tabular T60 aditivada con MAD1.

b) Identificación de aditivos.

Se llevó a cabo la búsqueda de varios tipos de polímeros que de acuerdo a sus fabricantes permiten estabilizar las suspensiones de polvos refractarios, en especial sus matrices, al evitar la floculación de las partículas micrométricas, lo que además contribuye a controlar la propia reología de los hormigones.

La Tabla 5 presenta una lista de los aditivos seleccionados, así como su procedencia.

Aditivo	Observaciones
SikaTard 930	Bloqueador del fraguado
ViscoCrete 20 HE	Superplastificante para hormigón
ViscoCrete 5970	Superplastificante para hormigón
PANGEL FF	Aditivo para control reológico de sistemas acuosos.
M-ADS 1	Dispersante para alúminas
MasterSeal 533	Aditivo líquido elastificante para morteros
Castament FS60	Aditivos para hormigones libres de microsilíce
Castament FS20	Aditivos para hormigones con microsilíce
MasterMatrix 102	Aditivo modificador de la viscosidad (VMA)
MasterRheobuild 840	Superplastificante reductor de agua para hormigones
CULMINAL MC 7000PF	Aditivo en polvo derivado de la metilcelulosa.
DP-3862	Aditivo plastificante para material extruibles
DP-3963	Aditivo plastificante para material extruibles
DOLAPIX FF 1	Aditivo dispersante y defloculante
DOLAPIX FF26	Aditivo dispersante y defloculante
DOLAPIX FF 44	Aditivo dispersante y defloculante
DOLAPIX FF 7 SPEZIAL	Aditivo dispersante y defloculante
ZUSOPLAST PS 1	Aditivo para hinchamiento
DOLAPIX G 25	Dispersante para cerámicas
OPTAPIX PAF 35	Ligante temporal

Tabla 5. Listado de aditivos

A continuación se describen las características principales y las aplicaciones generales de los mismos:

- **SikaTard 930** es un aditivo, compuesto de ácido policarboxílico, utilizado para el control de la hidratación del cemento. Estabiliza sin fraguar por períodos prolongados los hormigones al bloquear la hidratación del cemento, pero sin influir negativamente en sus propiedades finales. El efecto de este aditivo puede detenerse inmediatamente aplicando Sigunit como acelerador del fraguado. Así, la hidratación del hormigón previamente estabilizado comenzará inmediatamente.
- **ViscoCrete 20 HE** es un superplastificante en base acuosa que incluye un policarboxilato modificado y acelerantes de la resistencia mecánica en verde. Se utiliza en mezclas de hormigón que requieren un rápido desarrollo de resistencia en verde, consiguiendo reducir los tiempos de desmoldado en hormigones prefabricados. Al ser un aditivo de gran potencia que puede generar problemas de sangrado o segregación de las materias primas. La dosificación recomendada para hormigones con cemento de aluminato cálcico (CAC) está comprendida entre un 0.3% y un 0.5% en peso sobre el cemento.
- **ViscoCrete 5970** es un superplastificante en base policarboxilatos modificados para hormigones preparados tanto en planta como en obra. Se utiliza en hormigones fluidos, autocompactantes y proyectados. Permite obtener altas resistencias iniciales y finales y excelentes propiedades de bombeabilidad, fluidez y plasticidad incluso en hormigones con bajos contenidos en agua. Aditivo con menor potencia que el ViscoCrete 20 HE, suele ser utilizando en casos de sangrado y segregación de materias primas con este último. La dosificación recomendada para hormigones con cemento de aluminato cálcico (CAC) está comprendidas entre el 0.3% y el 0.5% en peso sobre el cemento.
- **PANGEL FF** es un aditivo reológico en polvo, fabricado a partir de sepiolita. Proporciona propiedades tixotrópicas y pseudoplásticas, reduciendo la segregación y floculación de las materias primas. Su comportamiento reológico es estable en un amplio rango de pH y a altas temperaturas.
- **M-ADS1** es un aditivo en polvo dispersante. Reduce la demanda de agua y favorece las propiedades de flujo, ajustando los tiempos de flujo a los requisitos específicos de colocación y las condiciones climáticas. M-ADS 1 se recomienda para hormigones con microsílíce, que utilizan finos de alúmina tabular, alúminas reactivas, y cemento de aluminato cálcico (CAC) en la matriz. Se recomiendan adiciones del 1% para hormigones bajos en cemento (LCC) y del 0.7% para ultra bajos en cemento (ULCC).
- **MasterSeal 533** es un aditivo líquido elastificante, compuesto por resinas sintéticas en dispersión acuosa, y utilizado en morteros. Aumenta la elasticidad, la adherencia y la compactación de los mismos.
- Los aditivos **CASTAMENT** son polímeros en base polietilenglicol. Permiten la dispersión de los cementos de aluminato cálcico y los agregados mejorando la reología de los hormigones refractarios, mediante un efecto reductor del agua. Se utilizan en hormigones bajos en cemento, autocompactantes, hormigones para colado con vibración y masas para gunitado y shotcrete. Concretamente los productos seleccionados han sido:

- **CASTAMENT FS60** de aplicación en hormigones con bajo contenido en cemento (LCC) libres de microsílíce formulados con alúminas, bauxitas, espinelas, magnesias y cemento de aluminato cálcico (CAC).
- **CASTAMENT FS20** de aplicación en hormigones con bajo contenido en cemento (LCC) formulados con microsílíce, alúminas, bauxita, aluminosilicatos y cemento de aluminato cálcico (CAC).
- **MasterMatrix 102** es un aditivo líquido orgánico, utilizado como modificador de la viscosidad. En una mezcla de copolímeros solubles en agua que se adsorben sobre la superficie de los gránulos de cemento, modificando la viscosidad y las propiedades reológicas de la mezcla. Permite desarrollar hormigones autocompactantes con viscosidad mejorada y propiedades reológicas controladas. Evita el sangrado del hormigón, lo que reduce la segregación de las materias primas y facilita su colocación.
- **MasterRheobuild 840** es un aditivo formulado a partir de polímeros sintéticos. Proporciona propiedades reoplásticas al hormigón, es decir que éste fluye fácilmente; pero, al mismo tiempo, libre de segregación y sangrado. Además, proporciona un efecto de reducción de agua sustancial con lo que mejora la resistencia mecánica en verde.
- **CULMINAL MC 7000PF** es un aditivo en polvo derivado de metilcelulosa (ésteres de celulosa). Se utiliza como espesante, estabilizador y agente de retención de agua. El producto seleccionado MC 7000 PF presenta una viscosidad de 7000 - 9500 mPa.s disuelto al 2% en agua. Las soluciones producidas con CULMINAL son pseudoplásticas, y algunas presentan tixotropía. La viscosidad es casi independiente del pH en un amplio rango.
- Los aditivos de la familia **DP de Borregaard**, son productos líquidos que aumentan la plasticidad de materiales extruibles. Los productos seleccionados han sido:
 - **DP-3862**, producto cálcico-magnésico que aumenta la producción de piezas extruidas por unidad de tiempo y/o disminuyendo el amperaje en la extrusora. La dosificación recomendada está comprendida en 0.5% y el 1% sobre material seco. También proporciona un aumento de resistencia mecánica en las piezas. El contenido seco es del 55% en peso y el pH es de 3.0.
 - **DP-3963**, producto sódico-magnésico con características similares al anterior. La dosis recomendada está comprendida entre el 0.5% y el 1% sobre material seco. El contenido seco es del 50% en peso y el pH es de 8.0. En comparación, este material proporciona mejores propiedades reológicas (más plasticidad) aunque la resistencia mecánica de los productos finales es menor que el primero.
- **DOLAPIX FF 1** es un aditivo en polvo a base de policarboxilatos con efecto dispersante y defloculante para masas refractarias. Las adiciones habituales oscilan entre 0.05% y 0.5% respecto a la masa total.
- **DOLAPIX FF26** es un aditivo en polvo a base de ácidos policarboxílicos con efecto dispersante y defloculante para masas refractarias. Es idóneo para la dispersión de hormigones autocolables y libres de microsílíce, ligados con CAC. Las adiciones habituales oscilan entre 0.1% y 1.0% respecto a la masa total.

- **DOLAPIX FF 44** es un aditivo en polvo a base de fosfatos con efecto dispersante y defloculante para masas refractarias. Es idóneo para la dispersión de hormigones autocolables con alúminas y microsílíce, ligados con CAC. Las adiciones habituales oscilan entre 0.1% y 1.0% respecto a la masa total.
- **DOLAPIX FF 7 SPEZIAL** es un aditivo granulado a base de polielectrolitos sintéticos que se emplea para la defloculación de hormigones refractarias vibrables ligados con CAC. Las adiciones habituales oscilan entre 0.05% y 0.5% respecto a la masa total.
- **ZUSOPLAST PS 1** es un aditivo orgánico con alta capacidad de hinchamiento por absorción de agua de mezcla, que lo hacen plastificante incluso pequeñas cantidades. Permite reducir la proporción de arcillas y procesar materiales no plásticos y favorece la resistencia mecánica en verde. Dependiendo de la distribución del tamaño de partícula y la cantidad de agua, la dosificación óptima varía entre el 0.5% y 2.5% de la masa total.
- **DOLAPIX G25** es un aditivo líquido en base de ácido policarboxílico y sal sódica. Se utiliza habitualmente para la defloculación de materiales cerámicos para la producción de barbotinas con altos contenidos en material sólido. Crea una barbotina estable a la viscosidad con un comportamiento Newtoniano.
- **OPTAPIX PAF 35** es un ligante líquido en base a alcoholes polivinílicos. Mejora la resistencia mecánica en verde. Además contiene altas proporciones de agentes plastificantes que actúan cerrando la porosidad del material y mejorando la compactación. Además estos plastificantes previenen el secado del hormigón cuando se almacena al aire.

3.1.3 Preparación y caracterización reológica de “ratones de laboratorio” (mezclas matriz/ligante/aditivos). T I.3

Inicialmente se estudió el comportamiento reológico de la alúmina calcinada CTC30 en suspensión acuosa para diferentes concentraciones de sólidos.

Esta alúmina fue la posteriormente empleada en la formulación de los ratones de laboratorio.

La Figura 9 representa gráficamente la viscosidad de suspensiones de alúmina calcinada CTC30 a diferentes concentraciones de sólidos frente a la velocidad de cizalla.

La Figura 10 representa el esfuerzo cortante frente a la velocidad de cizalla.

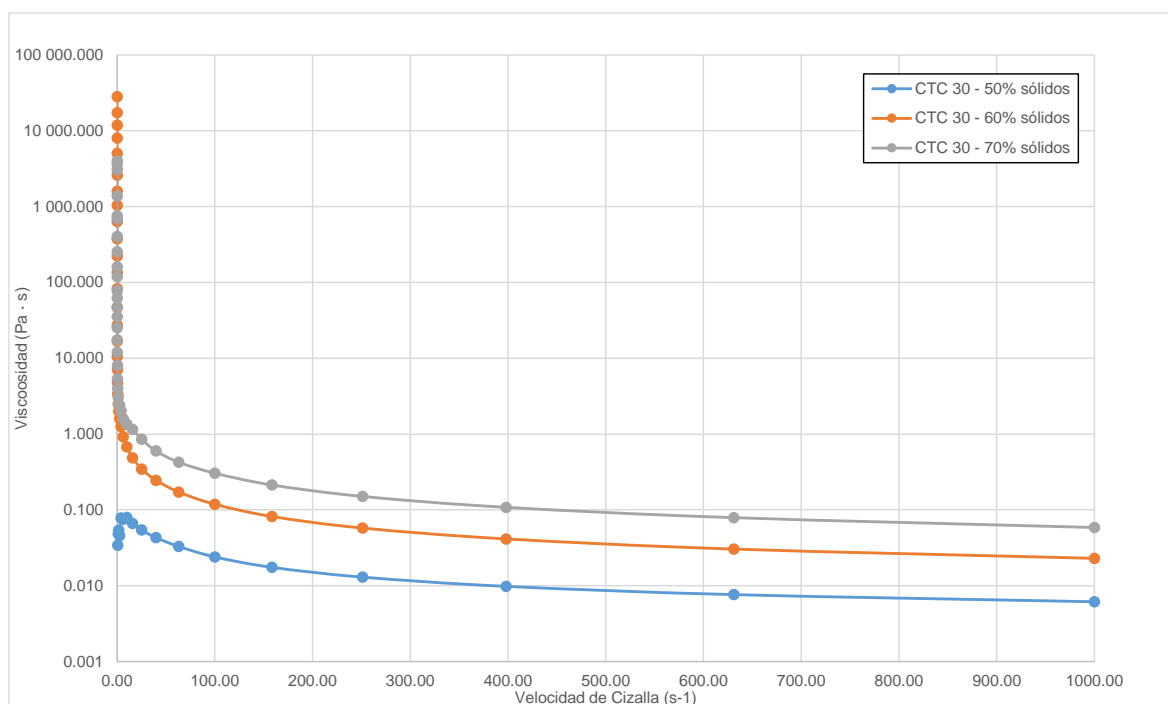


Figura 9. Viscosidad frente a la velocidad de cizalla para diferentes concentraciones de sólidos de una suspensión de alúmina CTC30.

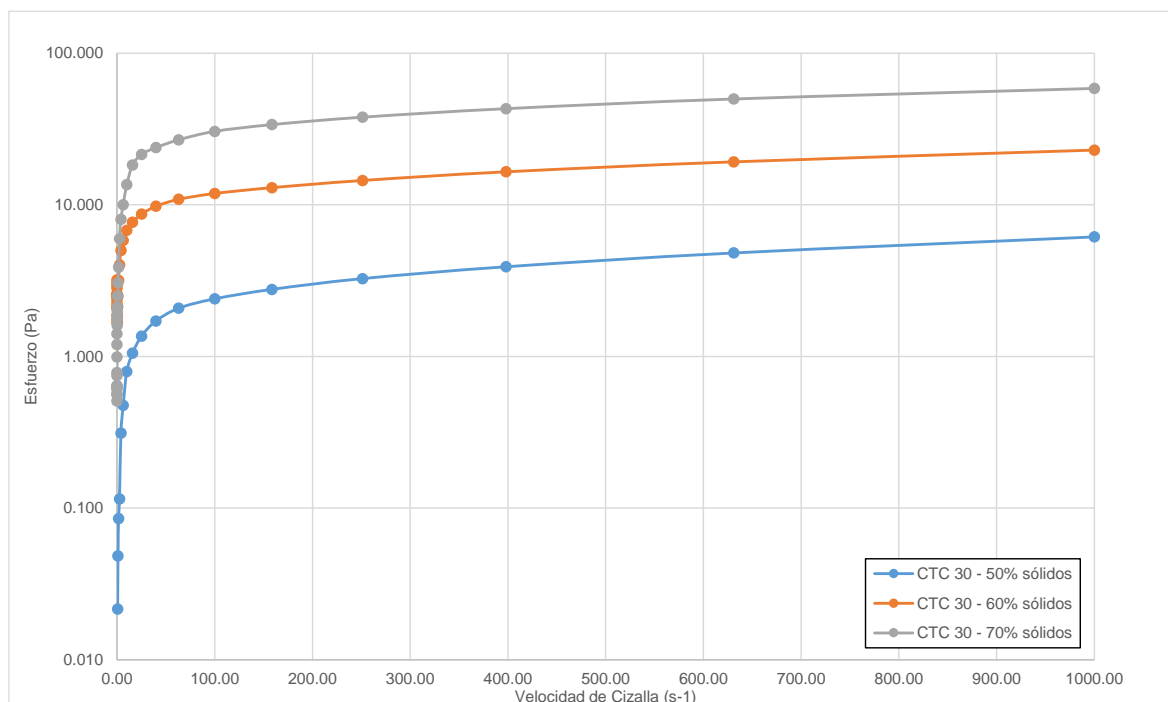


Figura 10. Esfuerzo de cizalla frente a velocidad de cizalla para suspensiones de CTC30.

Dependiendo de la concentración de sólidos, a alta velocidad de cizalla las suspensiones de CTC30 presentan una viscosidad en un rango entre 10 mPa·s y 100 mPa·s. Las curvas no presentaron un esfuerzo cortante mínimo para iniciar el flujo de la muestras.

Esta determinación inicial de la reología de la alúmina calcinada CTC30, componente mayoritario de la futura matriz, nos ha de servir de referencia futura en el estudio de la reología de las masas.

A partir de aquí se realizó la serie de ratones de laboratorio prevista. A tal fin se diseñó una mezcla de materias primas que constituirán la matriz de los hormigones refractarios a desarrollar.

La matriz tiene como base la alúmina, y está constituida por alúmina tabular (calidad T60 y granulometrías 0-0,3 mm y 0-0,020 mm), que se complementa con alúmina calcinada (calidad CTC30), cemento aluminoso (calidad CA14W, utilizado como ligante hidráulico) y varios aditivos dispersantes.

La Tabla 6 presenta la formulación diseñada.

Material	% en peso
Alúmina tabular 200 micras	38
Alúmina tabular 20 micras	18
Alúmina calcinada CTC30	31
Cemento aluminoso CA14W	13

Tabla 7. Formulación inicial de la matriz

Sobre esta matriz se realizaron ensayos de flujo siguiendo la norma EN ISO 1927-4, de aplicación a los hormigones refractarios densos y aislantes, y progresivamente se ajustó la cantidad de agua hasta conseguir un nivel de flujo aceptable. Se trata de una medida indirecta de la viscosidad utilizada para los hormigones refractarios que incluyen agregados cuyo tamaño no permite la utilización de un reómetro estándar a menos que se haya adaptado al ensayo de granulometrías gruesas.

En el caso de la mezcla sin aditivos fue necesario añadir un 24% de agua para conseguir un flujo del 70%. La adición de agua se redujo incorporando un dispersante a la mezcla.

Primeramente se utilizó DOLAPIX FF7, un aditivo granulado a base de polielectrolitos sintéticos que se emplea para la defloculación de hormigones refractarios vibrables ligados con CAC.

Con un 0.2% de DOLAPIX FF7 y un 6,1% de agua, la mezcla presentó, sin vibración, un flujo del 70%. Sin embargo se observó una rápida disminución del mismo con el tiempo, circunstancia que atribuimos a un rápido inicio del fraguado del cemento presente.

En pruebas posteriores el porcentaje de DOLAPIX FF7 se redujo a la mitad - 0,1% - y la cantidad de agua se ajustó progresivamente.

Los mejores resultados de flujo y trabajabilidad se obtuvieron con un porcentaje de agua del 13%. Para esa formulación, ver Figura 11, el flujo en el minuto 5 (tiempo medido desde el comienzo del amasado) fue de un 155%, pero se redujo al 70% en el minuto 8 y al 34% en el minuto 17.

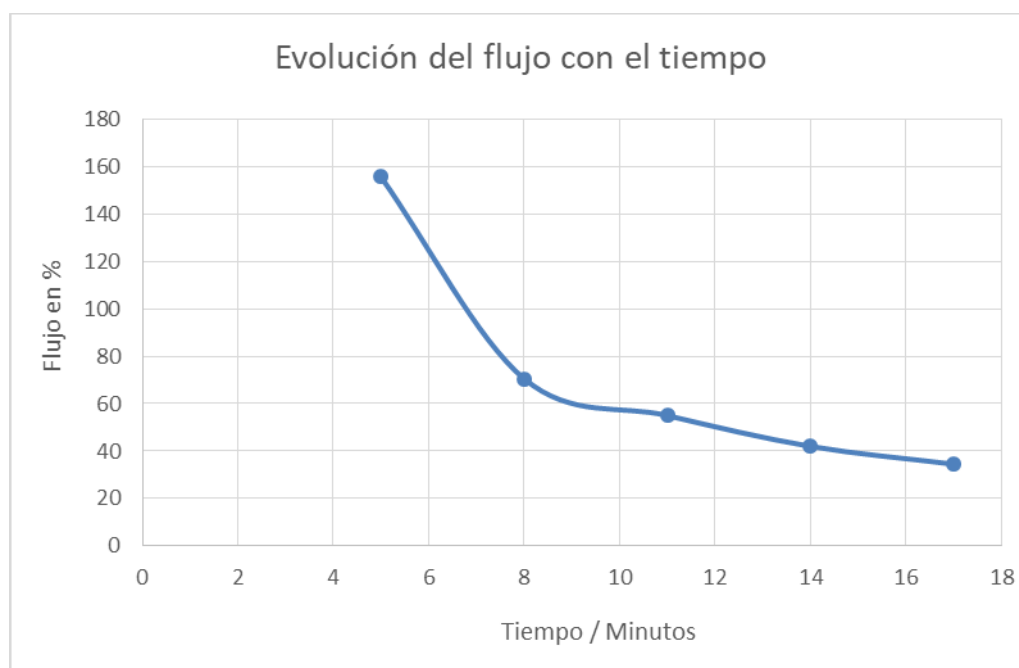


Figura 12. Evolución del flujo de la matriz con el tiempo de mezcla

La sustitución del 0,1% dispersante DOLPAPIX FF7 por 0,1% de DOLAPIX G25 (en base de ácido policarboxílico y sal sódica) redujo aún más los valores de flujo según muestra la Figura 13.

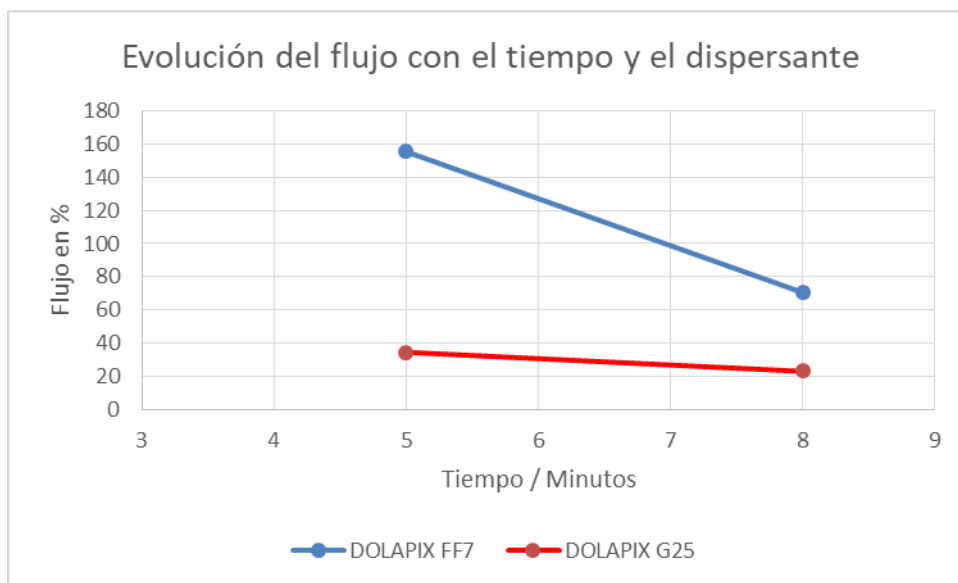


Figura 14. Evolución del flujo de la matriz con el tiempo de mezcla y el aditivo utilizado

Finalmente la utilización de 0,1% de M-ADS1 como dispersante no tuvo efecto dispersante alguno sobre la mezcla.

3.2 HITO 2. FORMULACIÓN DE MATERIALES REFRACTARIOS, PROCESADO Y CARACTERIZACIÓN A ESCALA DE LABORATORIO.

3.2.1 IDENTIFICACIÓN DE LOS AGREGADOS PARA LOS HORMIGONES Y FORMULACIÓN A ESCALA DE LABORATORIO DE HORMIGONES (T.2.1)

Una vez optimizadas en el laboratorio las matrices de los hormigones, se llevó a cabo la selección de los agregados, esto es, las materias primas granulares de mayor tamaño que forman parte del hormigón, comprendidos entre 0.5 y 8 mm.

En general, para el desarrollo de hormigones densos - propios de la cara de trabajo en contacto con los fundidos - la dificultad de esta tarea radica en alcanzar un compromiso entre las exigencias térmicas (por ejemplo la de resistencia a la corrosión a alta temperatura características de los agregados de los hormigones densos) y la capacidad de la matriz para cohesionarlos sin comprometer esas exigencias térmicas, pero a la vez permitir su aplicación mediante las técnica deseada (en este caso fundamentalmente la impresión por “contour crafting”).

En el caso de los hormigones aislantes se trata de conseguir propiedades térmicas de aislamiento a alta temperatura, y permitir también su aplicación mediante impresión.

En esta tarea se evaluaron un amplio abanico de materias primas, tanto densas como aislantes, con diferentes granulometrías y se realizaron los correspondientes diseños de formulaciones.

Por otra parte se optimizó de nuevo la reología de la matriz de los hormigones y se llevó a cabo la formulación de los hormigones refractarios denso y aislante mediante estudios de empaquetamiento con modelos volumétricos, que tratan de encontrar un empaquetamiento ideal supuestas esféricas las partículas.

Se trata de alcanzar un compromiso entre empaquetamiento y porosidad, que permita obtener las propiedades física y mecánicas deseadas, desde una buena capacidad de aislamiento térmico (generada la porosidad del material), a una resistencia mecánica (aportada por el empaquetamiento) y al choque térmico suficientes

La Figura 15 presenta de forma esquemática un modelo de empaquetamiento teórico, que nos permitirá establecer la relación agregado/matriz.

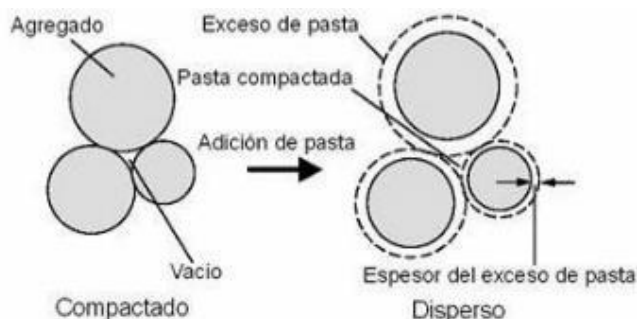


Figura 15. Esquema empaquetamiento teórica agregado/matriz

La Figura 16 corresponde a un ejemplo de un modelo de empaquetamiento volumétrico. A la izquierda se muestra la representación gráfica de la curva de empaquetamiento ideal (curva magenta), mientras

la derecha corresponde a la comparativa entre esa curva ideal y la formulación real desarrollada para una mezcla de agregados y matriz (curva azul).

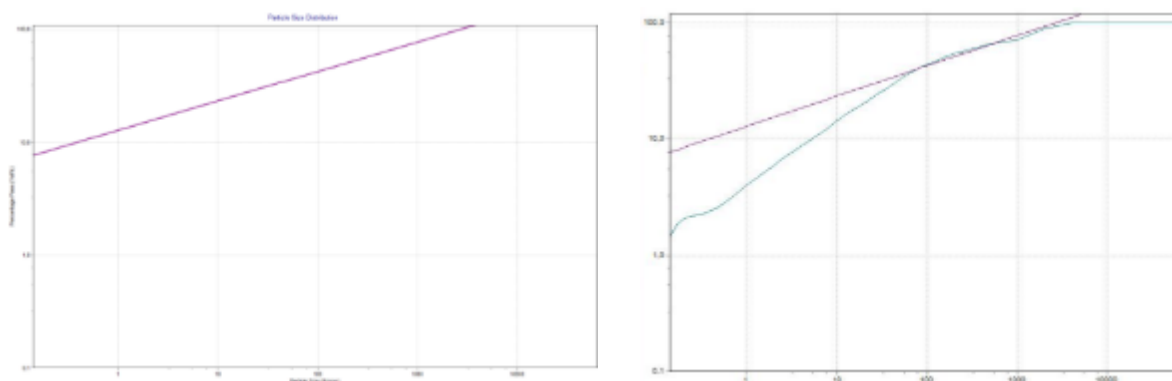


Figura 16. Modelo de empaquetamiento por volumen (teórica vs. práctica)

En los modelos de empaquetamiento se parte de la distribución de tamaño de las partículas y sus respectivas densidades. Por tanto han sido precisos ensayos granulométricos, tanto de tamizado por vía seca de todas las materias primas seleccionadas con tamaños de partícula mayor de 500 micras, como por difracción láser, de las materias primas <500 micras (características de la matriz). También fue necesario determinar la densidad aparente de todas las materias primas.

Una vez diseñadas las formulaciones teóricas, se llevaron a cabo las pruebas a escala de laboratorio de los hormigones mediante su mezcla y amasado, la caracterización reológica de las pastas frescas a la formulación y la evaluación de los ligantes previamente seleccionados.

Se eligieron 5 materias primas de uso común, que fueron acopiadas en cantidades en principio suficientes para realizar las pruebas del proyecto de una manera coherente: sin cambios en el suministro que pudieran afectar a las condiciones de ensayo.

La Tabla 8 relaciona los agregados seleccionados.

Agregados Seleccionados
Alúmina Tabular 1-3 mm y 0-1 mm
Andalucita 1-3 mm
Bauxita China 1-3 mm, 0-1 mm
SLA 92 3-6 mm, 1-3 mm, 0-1 mm

Tabla 8. Relación de agregados de materia prima refractaria seleccionados para estudio.

Se determinó su distribución granulométrica por tamizado, según refleja la Tabla 9.

En algunos casos se determinó además su distribución granulométrica por difracción láser de la fracción impalpable de los agregados.

Luz de malla (mm)	Retenido (%)							
	Bauxita China 1-3 mm	Alúmina Tabular 1-3 mm	Andalucita 1-3 mm	SLA 92 1-3 mm	SLA 92 3-6 mm	SLA 92 0-1 mm	Alúmina Tabular 0-1 mm	Bauxita China 0-1 mm
4.000	0.0	0.0	0.0	0.0	69.4	0.0	0.0	0.0
2.000	36.0	42.9	23.4	39.0	27.6	2.1	16.4	5.4
1.000	58.9	54.8	71.9	57.7	0.2	26.1	46.1	32.6
0.500	4.8	2.2	4.6	1.0	0.1	17.5	17.8	29.5
0.250	0.1	0.0	0.0	0.1	0.1	9.2	4.4	20.3
0.125	0.1	0.0	0.0	0.7	0.9	9.4	2.4	7.5
0.080	0.0	0.0	0.0	0.9	0.9	---	---	---
0.063	0.0	0.0	0.0	0.6	0.7	3.1	2.2	2.4
<0.063	0.0	0.0	0.0	0.1	0.2	32.5	10.6	2.3

Tabla 9. Distribución granulométrica de los agregados elegidos para la formulación de las masas refractarias.

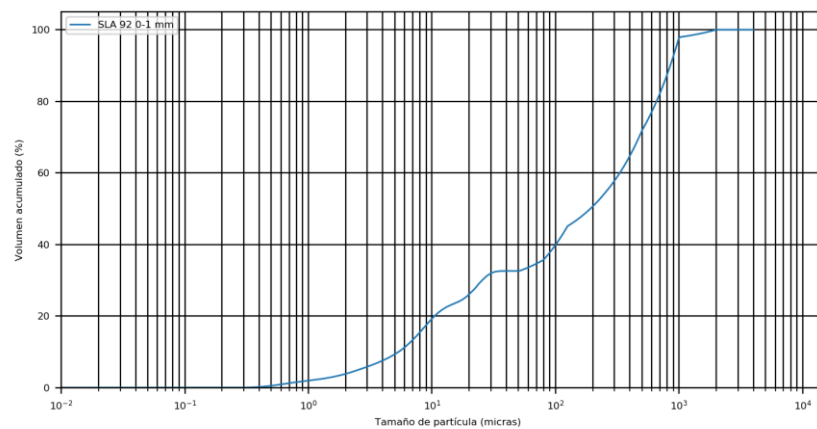
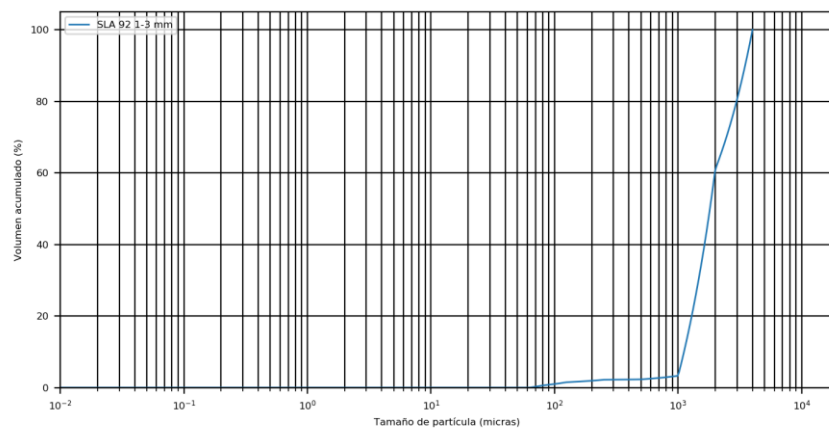
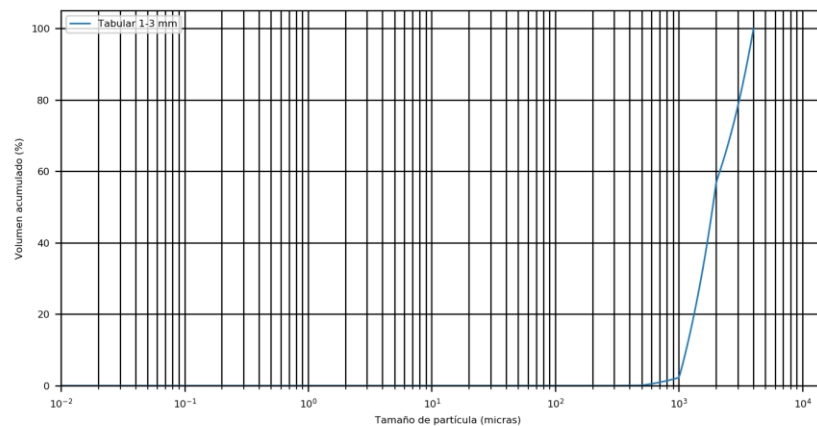
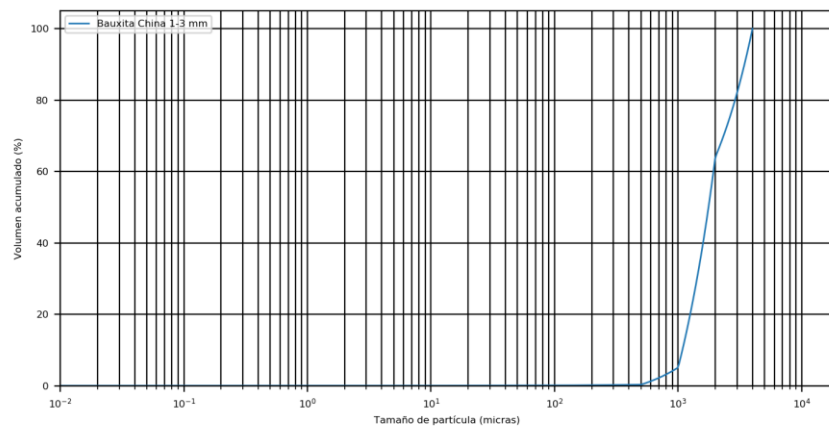


Figura 17. Distribución granulométrica acumulada de los agregados utilizados como materias primas.

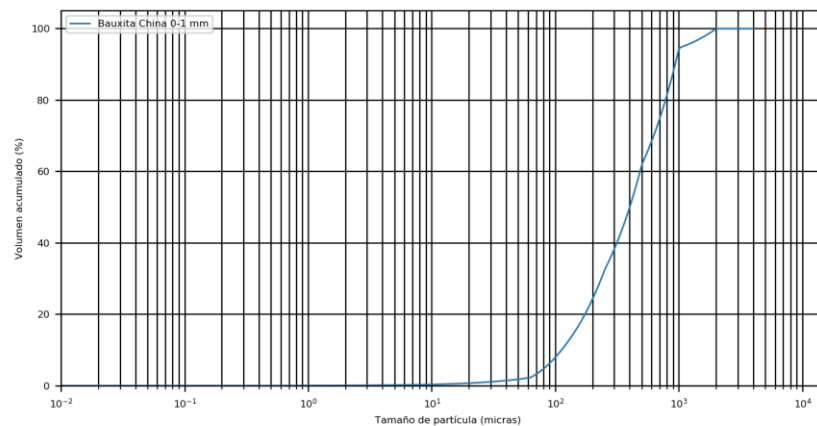
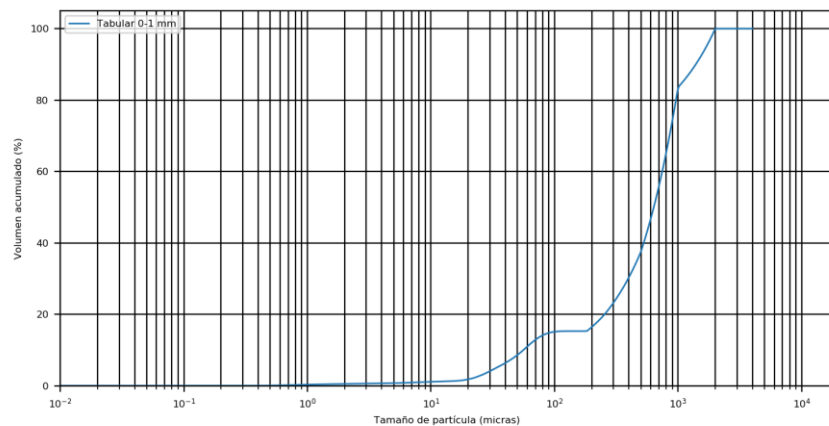


Figura 18. Distribución granulométrica acumulada de los agregados utilizados como materias primas.

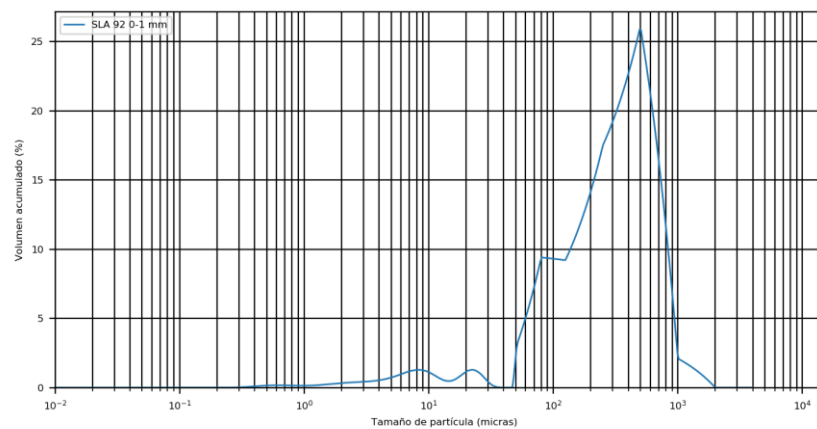
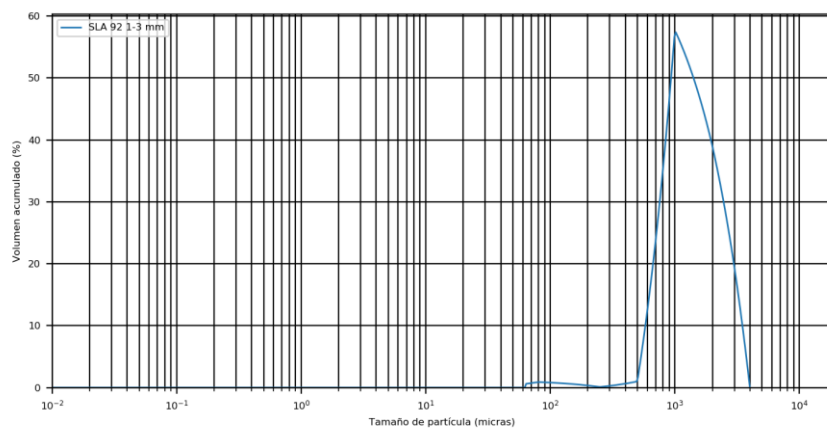
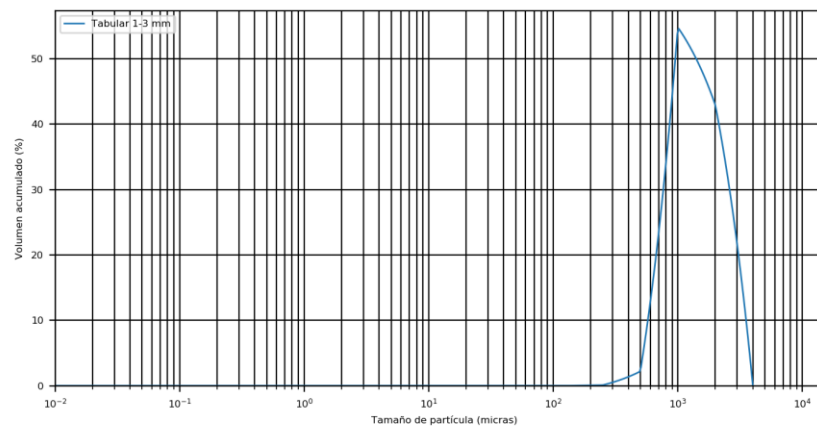
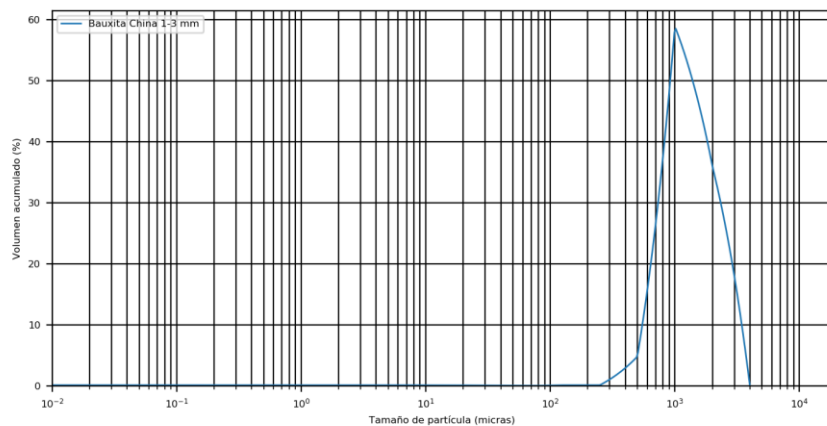


Figura 19. Distribución granulométrica diferencial de los agregados utilizados como materias primas.

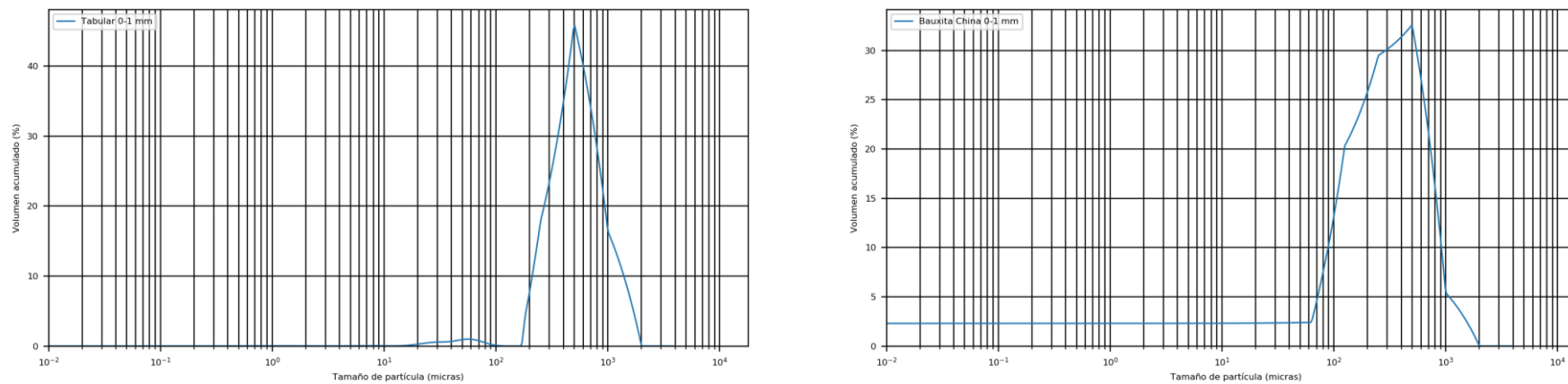


Figura 20. Distribución granulométrica diferencial de los agregados utilizados como materias primas.

Se caracterizó la densidad aparente, porosidad aparente y absorción de agua de cada agregado: Tabla 10.

Muestra	Masa (g)	Densidad Aparente (g cm ⁻³)	Porosidad Aparente (%)	Absorción de Agua (%)
ALUMINA TABULAR 1-3 mm	100.85	3.48	4.5	1.3
	100.57	3.48	4.7	1.4
	100.38	3.48	4.7	1.4
Media		3.48	4.6	1.4
Desv. Estándar		0.00	0.1	0.1
ANDALUCITA 1-3 mm	100.65	2.98	4.3	1.4
	100.25	2.98	6.8	2.3
	100.80	3.01	3.5	1.2
Media		2.99	4.9	1.6
Desv. Estándar		0.02	1.7	0.6
BAUXITA CHINA 1-3 mm	100.31	3.18	8.1	3.2
	101.07	3.15	10.2	2.5
	101.84	3.22	7.9	1.4
Media		3.18	8.7	2.4
Desv. Estándar		0.04	1.3	0.9
SLA 92 1-3 mm	72.04	0.79	74.6	94.6
	72.30	0.79	74.7	94.6
	64.78	0.78	74.7	95.7
Media		0.79	74.7	95.0
Desv. Estándar		0.01	0.1	0.6
SLA-92 3-6 mm	101.78	0.84	73.9	88.3
	101.17	0.88	76.7	87.3
	100.38	0.85	72.5	85.7
Media		0.86	74.4	87.1
Desv. Estándar		0.02	2.1	1.3

Tabla 10. Densidad aparente, porosidad aparente y absorción de agua de las materias primas que constituirán los agregados de las masas refractarias.

La composición química, tanto de la bauxita, alúmina tabular y SLA se determinó de forma semicuantitativa por fluorescencia de rayos X.

La Tabla 11 presenta los resultados obtenidos.

Muestra	%masa							
	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	K ₂ O
SLA 92	91.0	8.5	0.40	0.07	0.04	---	---	---
Bauxita China	86.98	0.12	0.04	6.50	0.96	4.40	0.05	0.56
Alúmina Tabular	99.7	---	0.20	0.02	0.02	---	---	---

Tabla 11. Composición química de las materias primas utilizadas como agregados.

Disponiendo de todos estos parámetros se realizó el diseño de las distintas formulaciones en base a un modelo de empaquetamiento de Andreasen.

Así, la distribución granulométrica de los agregados elegidos (Tabla 9) y su densidad aparente (Tabla 10) permitió formular dos masas refractarias denominadas **Hormigón "SLA"** (de naturaleza aislante) y **Hormigón "BAUX"** (de naturaleza densa).

La Figura 21 muestra la distribución granulométrica teórica (en azul oscuro), como la distribución granulométrica real de las dos formulaciones diseñadas.

La Tabla 12 indica las composiciones de referencia de ambas. La Tabla incluye también las cantidades de agua añadidas para el colado (incluso para el hormigón comercial).

% en peso	Caldegun A60 (hormigón comercial basado en Andalucita)	Hormigón SLA (base agregado ligero SLA)	Hormigón BAUX (base Bauxita)
Agregado SLA 1-3 mm	-	14-18	0
Agregado SLA 0-1 mm	-	36-40	0
Bauxita China 1-3 mm	-	0	13-17
Bauxita China 0-1 mm	-	0	52-56
Alúmina tabular T60 0-20 micras	-	18-22	15-19
Alúmina calcinada CT9 FG	-	19-23	7-11
Cemento aluminoso CA14	-	5	5
Dispersante (Polifosfato)		+ 0.3	+ 0.3
Agua	+ 12	+ 39	+ 8.8

Tabla 12. Formulaciones base de los hormigones denso y aislante caracterizadas.

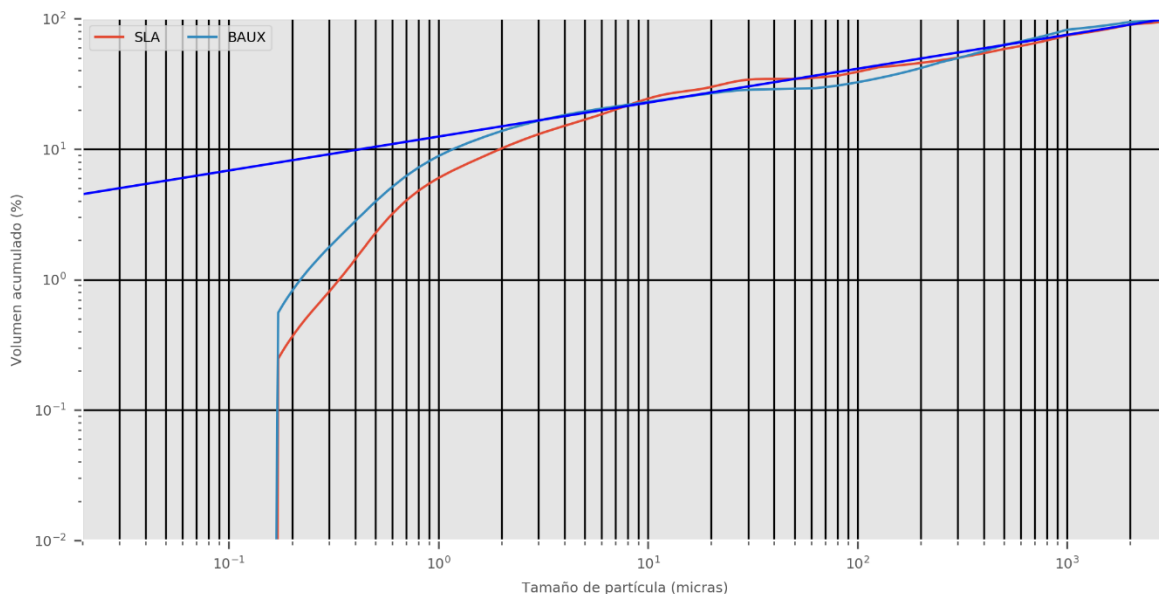


Figura 21. Distribución granulométrica teórica y real de las formulaciones “SLA” y “BAUX”.

3.2.2 CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA DE LOS HORMIGONES PREPARADOS: PRUEBAS DE FLUJO Y EXTRUSIÓN (T.2.2)

En la labor de optimización de las matrices de los futuros hormigones se realizó una segunda serie de pruebas a fin de evaluar y evitar las limitaciones encontradas en los trabajos realizados durante el Hito 1.

De este modo se intentó:

- una menor adición de ligante hidráulico, reduciendo a un 5% la cantidad incorporada a la matriz con Formulación C:

Formula C matriz	%
Tabular T60 < 300 micras	41
Tabular T60 <20 micras	20
Calcinada CTC30	34
Cemento CA14W	5

- la utilización de soles de alúmina sobre la formulación C: prueba que resultó fallida,
- la prueba sobre la Formulación C de distintos:
 - dispersantes y retardantes (e incluso acelerantes),
 - adiciones de agua, y finalmente
 - la adición de los aglomerantes para controlarán la extruibilidad de la masa.

Las Figuras que se muestra a continuación resumen el conjunto de las pruebas realizadas.

Primeramente (Figura 22), se probaron dos de los dispersantes más comúnmente recomendados en la formulación de barbotinas cerámicas de alúminas calcinadas, comparándolos para una proporción determinada de agua.

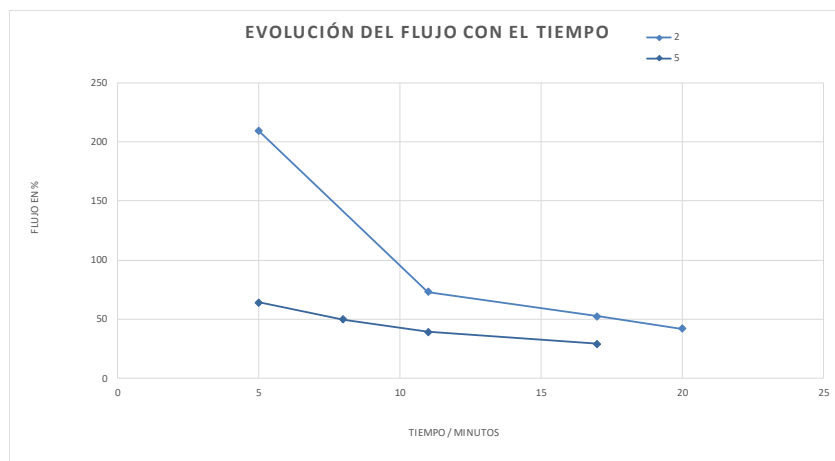


Figura 22. Pruebas iniciales de dispersantes con formulación C de matriz adaptada.

Una vez elegido el dispersante que mejor funcionaba con la matriz elegida y el tipo de alúmina calcinada empleada, las pruebas (Figura 23), continuaron con la optimización de la fluidez del material en función de la cantidad de dispersante.

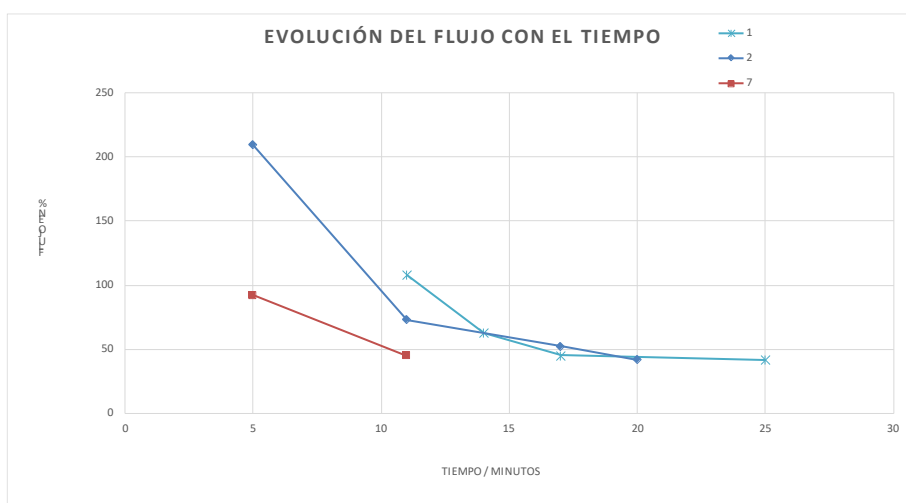


Figura 23. Pruebas de optimización de la fluidez para un dispersante en base a la adición de agua en la formulación C de la matriz.

Posteriormente (Figura 24), se ajustó el fraguado variando para ello la cantidad de retardante para una adición de dispersante y agua determinados.

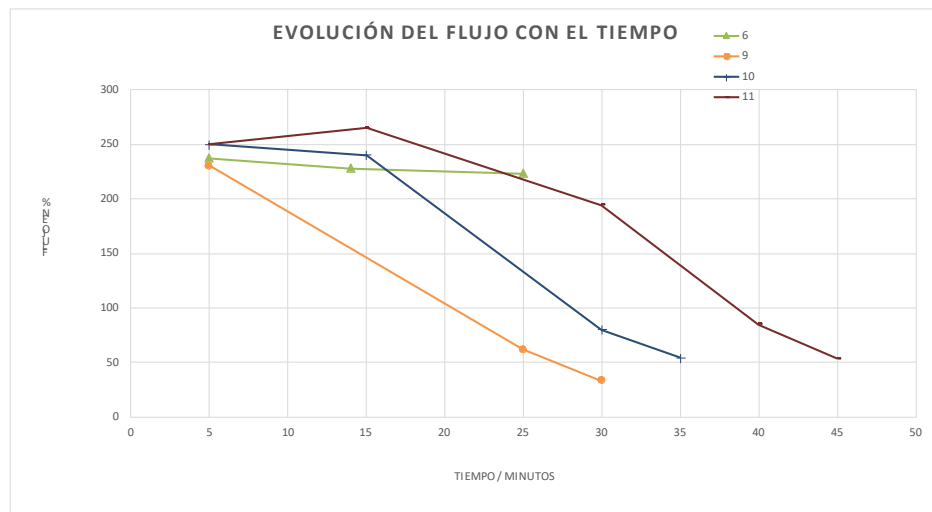


Figura 24. Pruebas de optimización de la fluidez para un dispersante en base a la adición de dispersante en la formulación C de la matriz.

Una vez conseguido el ajuste del fraguado, se ajustó de nuevo la cantidad de agua intentando reducirla al mínimo posible.

El objetivo de reducir la proporción de agua es optimizar las propiedades finales del hormigón, en especial las mecánicas, que, al igual que la resistencia a la corrosión, dependen de la porosidad del material.

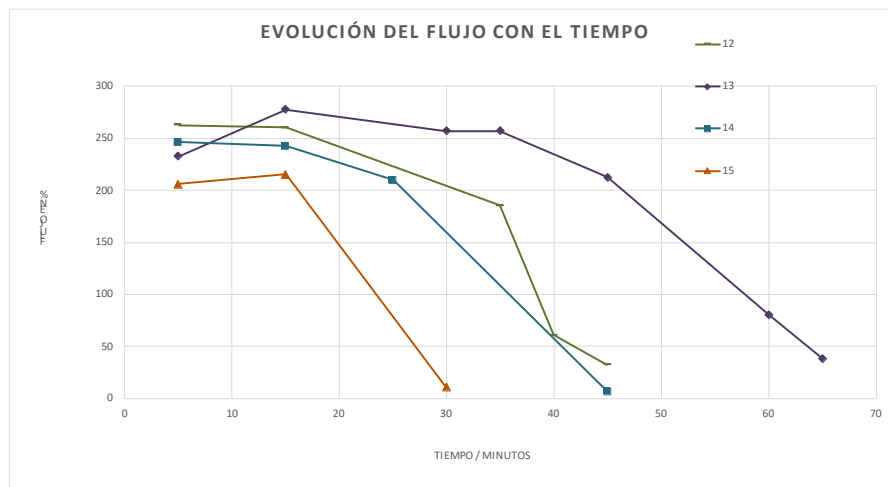


Figura 25. Pruebas de optimización del aporte de agua en la formulación C de la matriz

Por último se hicieron una serie de pruebas con distintos aglomerantes, los aditivos que controlarán la conformabilidad de la masa extruible en el cabezal de impresión 3D.

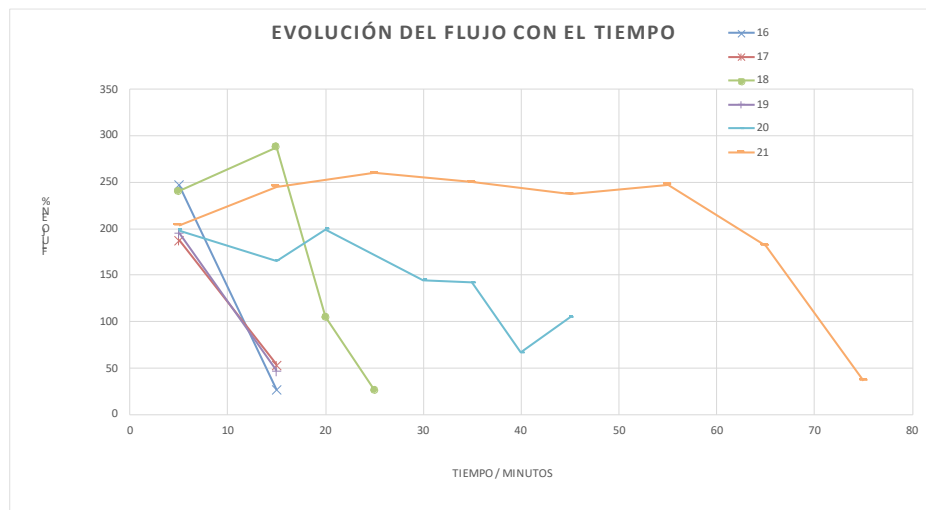


Figura 26. Pruebas de distintos aglomerantes en la formulación C de la matriz

En base a esta extensa batería de pruebas realizadas se establecieron las pautas para controlar tanto de la reología como el fraguado de la matriz refractaria que será la base de los hormigones a desarrollar.

La Figura 27 resume el conjunto de las mediciones de flujo efectuadas para las nuevas pruebas de aditivación sobre la matriz nº3.

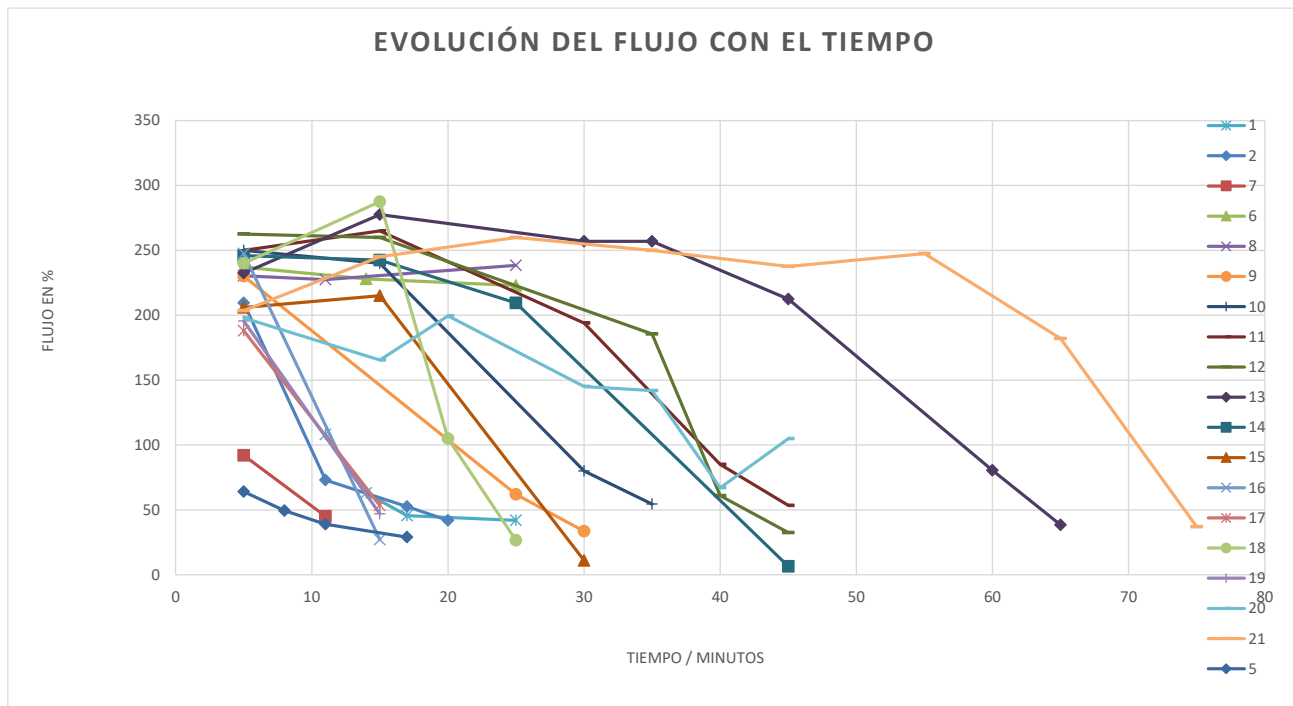


Figura 27. Resumen del conjunto de pruebas realizadas con la nueva matriz C.

A continuación se muestran algunas fotografías que documentan la realización de los ensayos referidos.



Figura 28. Proceso de mezcla de los ratones de laboratorio.



Figura 29. Detalles del aspecto que presentan distintas aditivaciones de la matriz C en el proceso de mezcla. Puede apreciarse claramente la distinta fluidez alcanzada con las diferentes aditivaciones.



Figura 30. Detalle del llenado de un cono de flujo con un material colable.



Figura 31. Detalle de las mediciones del flujo de distintos tipos de mezclas, en función de las aditivaciones de la matriz C.

Tal como se indicó para el caso de las matrices, también para las formulaciones completas de los hormigones (matriz+agregados) se realizaron ensayos de caracterización reológica mediante la

metodología propia de los hormigones refractarios: ensayos de flujo en mesa vibratoria; dado que el tamaño y naturaleza de los agregados refractarios no permite su ensayo en el reómetro disponible en Fundación IDONIAL.

Una vez optimizadas las relaciones agua/cemento, los tipos y cantidades de aditivos y los agregados, para cada tipo de hormigón se llevaron a cabo pequeñas pruebas de extrusión a escala de laboratorio con la extrusora disponible en Fundación IDONIAL (ver Figura 32).

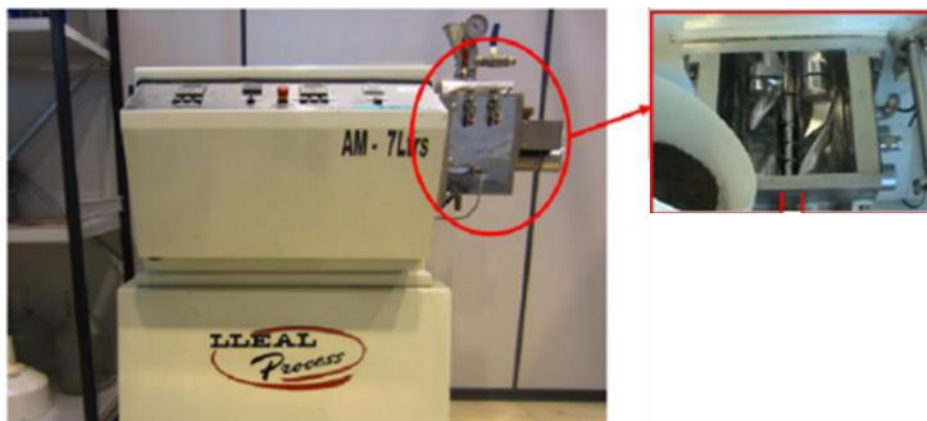


Figura 32. Extrusora AM-7 de Fundación IDONIAL

3.2.3 PREPARACIÓN DE PROBETAS DE ENSAYO EN FUNCIÓN DE LA TECNOLOGÍA DE APLICACIÓN: COLADO, GUNITADO E IMPRESIÓN 3D (T.2.3)

Se desarrollaron y procesaron formulaciones completas de los dos tipos de refractario desarrollados y que son el objetivo del proyecto: un refractario denso (en base a Bauxita China) y un refractario aislante (basado en un agregado aislante denominado SLA de la firma Almatís).

También se procesó a efectos comparativos un material comercial. El material comercial utilizado ha sido un hormigón CALDE GUN A60 de Calderys (un fabricante mundialmente reconocido como el estándar en hormigones refractarios).

Una vez obtenidas formulaciones con flujos adecuados para su procesamiento por colado, se prepararon cantidades suficientes (unos 50 kg de cada formulación) para el ensayo de cada hormigón, y cada formulación fue tuneada de modo que resultase posible su aplicación mediante las tecnologías de gunitado e impresión 3D por “contour crafting”.

Recordemos de nuevo que el objetivo (Figura 33) era procesar los hormigones mediante las técnicas de: colado, gunitado e impresión 3D (por “contour crafting”). De ahí la necesidad de ajustar en cada caso la formulación inicial.



Figura 33. Metodología de aplicación seleccionadas (colado, gunitado, impresión)

Las pruebas realizadas, si bien preliminares y a una escala de laboratorio, han servido para caracterizar en detalle cada formulación y de este modo, en el próximo Hito (Hito nº3 en el que se procederá al escalado de las mismas a nivel semi-industrial) poder validar cada forma de aplicación de las mismas.

Las siguientes figuras presentan algunos detalles del procesado, así como el aspecto de algunas de las probetas de ensayo obtenidas.

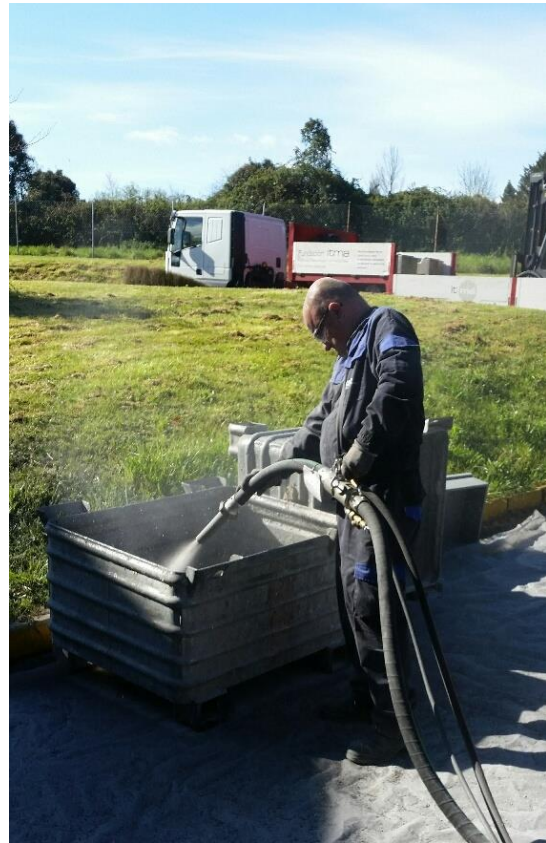


Figura 34. Distintos aspectos de la preparación para la aplicación de los hormigones mediante gunitado.



Figura 35. Distintos aspectos de la preparación de los hormigones para su aplicación mediante colado.

Para realizar las pruebas de extrusión por impresión 3D tipo “contour crafting” en la que pudo usarse una boquilla adaptada a la extrusora ya disponible en Fundación IDONIAL, tal como se observa en las Figura 36 y Figura 37.

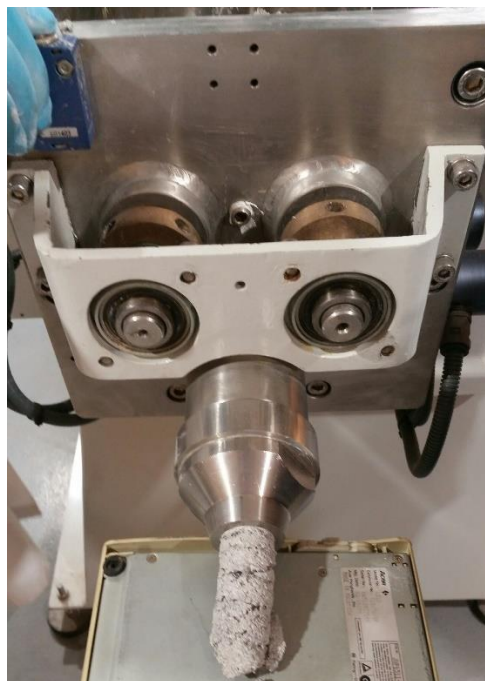
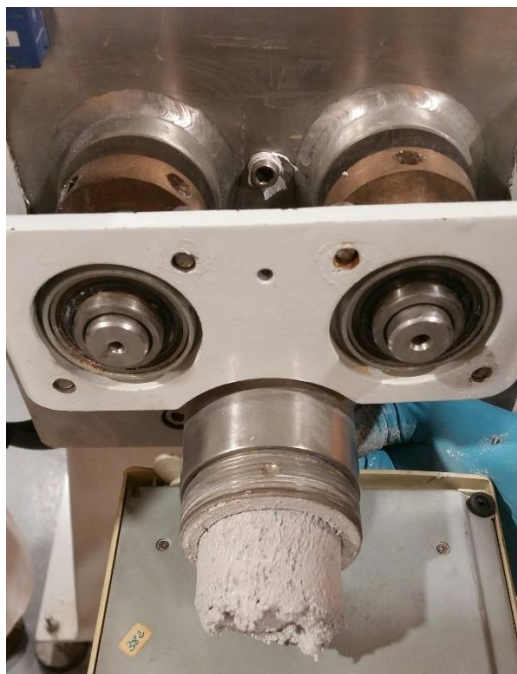


Figura 36. Ejemplos de extrusión de la formulación de pasta refractaria densa (base Bauxita).

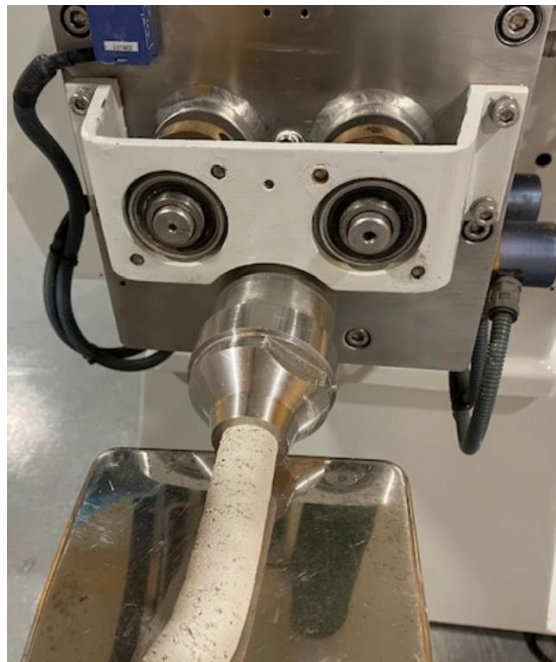


Figura 37. Ejemplos de extrusión de la formulación refractaria aislante (base SLA).

Y, si bien la extrusión de las formulaciones resulto exitosa, surgió un problema inesperado al producirse una muy importante abrasión de los elementos de la extrusora: husillo y palas, al procesar las formulaciones basadas en bauxita (BAUX) y andalucita (formulación comercial GALDEGUN A60). La incidencia de esta fuerte abrasión puede apreciarse perfectamente en las fotografías de la Figura 38.



Figura 38. Detalle de la abrasión producida en los elementos de la extrusora: a la izquierda las palas y a la derecha el husillo central.

Las siguientes Figuras muestran el aspecto de las probetas elaboradas para la caracterización completa de cada formulación.



Figura 39. Aspecto de la probetas de la formulación del Hormigón denso de Bauxita obtenidas por extrusión (E) y gunitado (G).



Figura 40. Aspecto de la probetas de la formulación del Hormigón aislante de SLA obtenidas por extrusión (E) y gunitado (G).

Según se ha señalado anteriormente la idea de la caracterización completa de esta serie de muestras de hormigón es establecer unos valores de referencia que posteriormente nos permitan comparar las

propiedades de las muestras que se obtengan a nivel semi-industrial con las ahora obtenidas a nivel de laboratorio.

Se trata de contar con valores de referencia de las propiedades obtenidas para cada tecnología de aplicación, ya que de otro modo no tendríamos un punto de referencia y por tanto sería imposible aquilatar la bondad de cada método de aplicación para los materiales desarrollados.

La caracterización se realizó siguiendo la normativa vigente para los materiales refractarios no conformados.

De este modo se caracterizaron exhaustivamente los tres hormigones: el material comercial de referencia (CALDE GUN A60 de Calderys) y los dos materiales diseñados en el proyecto: un hormigón aislante (conteniendo el agregado aislante SLA de Almatris) y un hormigón denso de base Bauxita China.

3.2.4 CARACTERIZACIÓN FÍSICA, MECÁNICA Y TÉRMICA DE LAS PROBETAS PREPARADAS (T.2.4)

A continuación se detallan algunos de los ensayos y normas empleados en la caracterización física, mecánica y térmica:

a) **Densidad aparente geométrica** de acuerdo a la norma ISO 1927-6:2012: “Productos refractarios monolíticos (no conformados). Parte 6: Medición de las propiedades físicas”.

La densidad es una propiedad directamente relacionada con otras como la conductividad térmica o la resistencia a la compresión. Su determinación permitirá por ejemplo evaluar el desaireamiento y/o la fisuración de las piezas obtenidas y, de algún modo, vaticinar las propiedades mecánicas y térmicas del material.

La determinación de la densidad se llevó a cabo por el método geométrico, que se ha aplicado a las muestras en verde, a las secadas y a las tratadas térmicamente.

La masa se determina por pesada individual de cada pieza de ensayo con una precisión de ± 0.1 g.

El volumen de las muestras se determina tomando cuatro medidas de cada dimensión de las piezas con una precisión de ± 0.1 mm. Se miden longitud, anchura y altura para piezas rectangulares y el diámetro y altura para las cilíndricas.

La densidad aparente geométrica se determina como cociente entre la masa y el volumen de la pieza.

b) **Resistencia a la compresión en frío** de acuerdo a la norma ISO 1927-6:2012: “Productos refractarios monolíticos (no conformados). Parte 6: Medición de las propiedades físicas”.

La resistencia a la compresión del material en frío, ya sea en verde, secado o tras ser sometido a un tratamiento térmico previo, evalúa su comportamiento mecánico.

La resistencia a la compresión en frío se define como la carga máxima por unidad de superficie, aplicada a temperatura ambiente en condiciones especificadas, que un material puede resistir sin destruirse.

El principio del método consiste en someter a temperatura ambiente a una probeta de dimensiones conocidas a una carga de compresión que aumenta progresivamente hasta que la probeta rompe, o bien sufre una deformación igual al 90% de su altura original.

La resistencia a la compresión en frío se calcula a partir de la fuerza máxima ejercida y de las dimensiones de la probeta.

- c) **Módulo de rotura en frío y módulo de rotura a temperaturas elevadas** de acuerdo a la norma ISO 1927-6:2012: “Productos refractarios monolíticos (no conformados). Parte 6: Medición de las propiedades físicas”.

La resistencia a la flexión (módulo de rotura) de un material - ya sea en verde, secado o tras ser sometido a un tratamiento térmico previo -, sirve también para valorar su comportamiento mecánico.

El módulo de rotura se define como la carga máxima que puede soportar una pieza de ensayo prismática de dimensiones específicas cuando se somete a carga por medio de un dispositivo de flexión de tres puntos.

El principio del método consiste en someter a una probeta de dimensiones conocidas - a la temperatura fijada para su ensayo y sobre un dispositivo de flexión de tres puntos - a una carga que aumenta progresivamente hasta que la probeta rompe.

En el caso del módulo de rotura en frío, los análisis se llevarán a cabo a temperatura ambiente, pudiendo haber sometido previamente a la probeta a un secado a 110°C o a un tratamiento térmico a temperaturas más elevadas.

Sin embargo, en el caso del módulo de rotura en caliente los análisis se realizarán mientras la probeta se encuentra sometida a alta temperatura, es decir, la probeta y el dispositivo de ensayo de tres puntos se encuentran en el interior de un horno programado a la temperatura de ensayo.

- d) **Módulo de elasticidad.**

El módulo de elasticidad, o módulo de Young, de un material se define como el cociente entre la tensión aplicada y la deformación unitaria resultante. Representa la rigidez del material ante una carga impuesta.

Al igual que en el caso del módulo de rotura, este análisis se lleva a cabo para verificar el comportamiento mecánico del material.

En este caso el módulo elasticidad se determinó a partir de las curvas carga-deformación obtenidas en los ensayos de resistencia a flexión en tres puntos (módulo de rotura en frío y módulo de rotura a temperaturas elevadas).

- e) **Dilatación térmica** de acuerdo a la norma UNE-EN 993-19: “Métodos de ensayo para productos refractarios conformados densos. Parte 19: Determinación de la dilatación térmica”.

Este ensayo se enmarca en el control del comportamiento mecánico del material, en concreto caracteriza la deformación que el material sufre con el aumento de la temperatura.

La dilatación térmica se define como la deformación uniaxial que se produce en un material cuando se calienta bajo una carga de contacto.

En el ensayo una probeta cilíndrica se somete a una carga de contacto definida mientras se calienta en atmósfera oxidante a una velocidad de calentamiento uniforme y especificado, registrándose la variación de altura de la probeta y la temperatura. De este modo se evalúa el porcentaje de variación de esa dimensión en función de la temperatura.

Los valores obtenidos: dilatación máxima, temperatura de máxima dilatación y coeficiente de expansión térmica, reflejan la capacidad del material para soportar sin deterioro una deformación homogénea producto del aumento de la temperatura.

f) Refractariedad bajo carga constante y temperatura creciente por el método diferencial de acuerdo a la norma ISO 1927-6: “Productos refractarios monolíticos (no conformados). Parte 6: Medición de las propiedades físicas”.

Este ensayo se enmarca en el control del comportamiento mecánico en caliente del material, en concreto en la caracterización del comportamiento bajo carga en función de la temperatura.

La refractariedad bajo carga se define como la deformación de un material refractario sometido a los efectos conjuntos de la carga, el aumento de la temperatura y el tiempo.

En el ensayo de refractariedad bajo carga una probeta cilíndrica se somete a una carga de compresión constante mientras sufre un calentamiento, también a una velocidad establecida, hasta producirse una deformación dada. Se registra la deformación de la probeta en función de la temperatura y se determinan las temperaturas correspondientes a valores establecidos de deformación de la misma.

Los valores obtenidos en este ensayo: dilatación máxima, temperatura de máxima dilatación y $t_{0.5}$ reflejan la capacidad del material para soportar una deformación homogénea, así como la temperatura de colapso del material cuando es sometido a una carga constante.

g) Otras técnicas de caracterización.

Además de las técnicas antes descritas el Departamento de Refractarios de Fundación IDONIAL dispone de otro equipamiento específico para la caracterización de productos refractarios como por ejemplo:

- a. Determinación de la densidad real por picnometría de gases.
- b. Determinación de la distribución de tamaño de poro por porosimetría de intrusión de mercurio.
- c. Tratamiento térmicos a alta temperatura (en hornos de hasta 1800°C) para estudiar la variación lineal permanente de los materiales y la evolución de fases cristalinas por difracción de rayos X.
- d. Determinación del módulo de resonancia a temperatura ambiente y alta temperatura (hasta 1750°C).

Esta caracterización completa servirá para validar las formulaciones desarrolladas y las metodologías de aplicación empleadas y posteriormente controlar el efecto del paso a la escala semi-industrial en el procesado de los materiales contemplado en el siguiente Hito: Hito N°3.

La Tabla 13 siguiente resume los ensayos y normas antes descritos.

Densidad aparente y Porosidad abierta	UNE-EN 993-1:2018
Tratamiento térmico previo	UNE-EN 993-10 a la temperatura indicada.
Atmósfera del horno	Atmósfera oxidante.
Líquido de inmersión	Agua destilada.
Resistencia a la compresión en frío	EN ISO 1927-6:2012
Dirección de aplicación de la carga	Perpendicular al conformado.
Posición de la probeta en la pieza	Proximidades del centro geométrico.
Tratamiento térmico previo	Según UNE-EN 993-10 a la temperatura indicada.
Atmósfera del horno	Atmósfera oxidante.
Módulo de resistencia a flexión a temperatura ambiente	EN-ISO 1927-6:2012
Tratamiento térmico previo	Según EN-ISO 1927-5:2012 a la temperatura indicada durante 5 horas (refractarios densos) o 12 horas (refractarios aislantes).
Atmósfera del horno	Atmósfera oxidante.
Variación lineal permanente	EN ISO 1927-6:2012
Tipo de horno	Eléctrico.
Atmósfera del horno	Atmósfera oxidante.
Tratamiento térmico	Según EN ISO 1927-5:2012

Tabla 13. Relación de ensayos realizados y normas seguidas.

A continuación se presentan los resultados de las caracterizaciones de los materiales procesados durante la anualidad.

Muestra	Temperatura (°C)	Probeta	Densidad aparente (g cm-3)	Media (g cm-3)	Desv. Estándar (g cm-3)	Porosidad abierta (%)	Media (%)	Desv. Estándar (%)
CALDE GUN A60 (colado)	110	1	2.25	2.26	0.01	24.2	24.0	0.2
		2	2.26			24.0		
		3	2.26			23.9		
	1200	1	2.18	2.18	0.01	28.8	29.0	0.3
		2	2.17			29.3		
		3	2.18			29.0		
Hormigón BAUX (colado)	110	1	2.62	2.64	0.02	22.2	21.8	0.3
		2	2.64			21.6		
		3	2.65			21.6		
	1200	1	2.63	2.62	0.01	24.2	24.6	0.3
		2	2.62			24.8		
		3	2.62			24.8		
Hormigón SLA (colado)	110	1	1.54	1.55	0.02	53.1	52.5	0.8
		2	1.54			52.8		
		3	1.57			51.6		
	1200	1	1.47	1.49	0.02	57.9	57.1	1.7
		2	1.49			58.3		
		3	1.50			55.2		

Tabla 14. Densidad aparente y porosidad abierta.

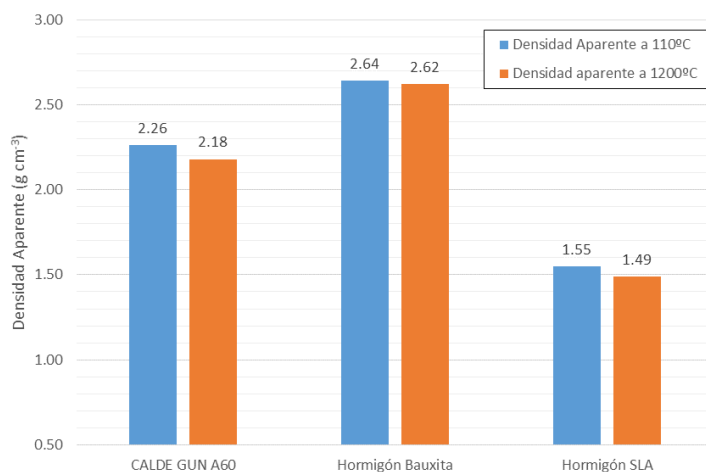
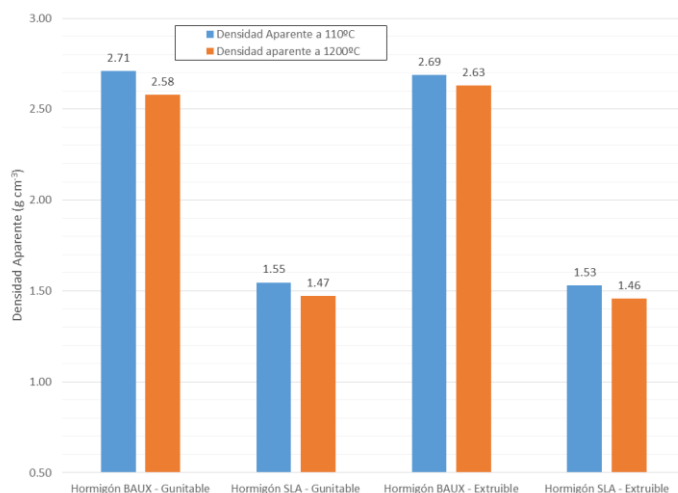


Figura 41. Densidad aparente obtenida para las formulaciones de refractario.

Muestra	Temperatura (°C)	Probeta	Densidad aparente (g cm-3)	Media (g cm-3)	Desv. Estándar (g cm-3)	Porosidad abierta (%)	Media (%)	Desv. Estándar (%)
Hormigón BAUX (gunitable)	110	1	2.63	2.71	0.15	22.9	20.7	3.9
		2	2.62			23.1		
		3	2.88			16.2		
	1200	1	2.61	2.58	0.03	25.2	25.9	0.7
		2	2.57			26.0		
		3	2.56			26.6		
Hormigón SLA (gunitable)	110	1	1.55	1.55	0.01	49.5	49.3	0.4
		2	1.54			49.5		
		3	1.55			48.8		
	1200	1	1.48	1.47	0.01	54.0	54.9	0.9
		2	1.47			54.9		
		3	1.47			55.8		
Hormigón BAUX (extruible)	110	1	2.69	2.69	0.01	15.8	16.9	1.0
		2	2.68			17.2		
		3	2.69			17.8		
	1200	1	2.64	2.63	0.01	21.8	21.9	0.2
		2	2.63			21.9		
		3	2.62			22.1		
Hormigón SLA (extruible)	110	1	1.53	1.53	0.00	32.1	32.0	0.4
		2	1.53			31.6		
		3	1.53			32.4		
	1200	1	1.46	1.46	0.01	37.3	37.7	0.7
		2	1.46			37.4		
		3	1.45			38.5		

Tabla 15. Densidad aparente y porosidad abierta de las formulaciones extruible y gunitable.


Figura 42. Densidad aparente obtenida para las formulaciones extruible y gunitable

Muestra	Temp. (°C)	Probeta	Longitud (mm)	Anchura (mm)	Altura (mm)	Resistencia (MPa)	Media (MPa)	Desv. Estándar (MPa)
CALDE GUN A60 (colado)	110	1	64.54	113.84	114.18	23.5	23.7	0.3
		2	64.65	112.52	115.02	23.5		
		3	64.8	113.11	114.53	24.0		
	1200	1	65.00	115.15	114.94	17.0	17.0	0.5
		2	65.90	113.71	115.61	16.5		
		3	65.03	114.82	115.64	17.5		
Hormigón BAUX (colado)	110	1	55.30	65.00	64.90	13.0	8.3	4.1
		2	55.12	65.0	65.07	5.5		
		3	55.14	65.0	65.74	6.5		
	1200	1	55.55	65.0	64.26	5.0	5.3	0.6
		2	55.53	65.0	65.18	5.0		
		3	55.15	65.0	59.38	6.0		
Hormigón SLA (colado)	110	1	54.50	65.0	65.48	0.5	0.5	0.5
		2	55.03	65.0	62.64	0.0		
		3	55.53	65.0	67.44	1.0		
	1200	1	55.25	65.0	66.00	0.5	0.3	0.3
		2	55.52	65.0	67.47	0.5		
		3	55.40	65.0	67.22	0.0		

Tabla 16. Resistencia a la compresión en frío.

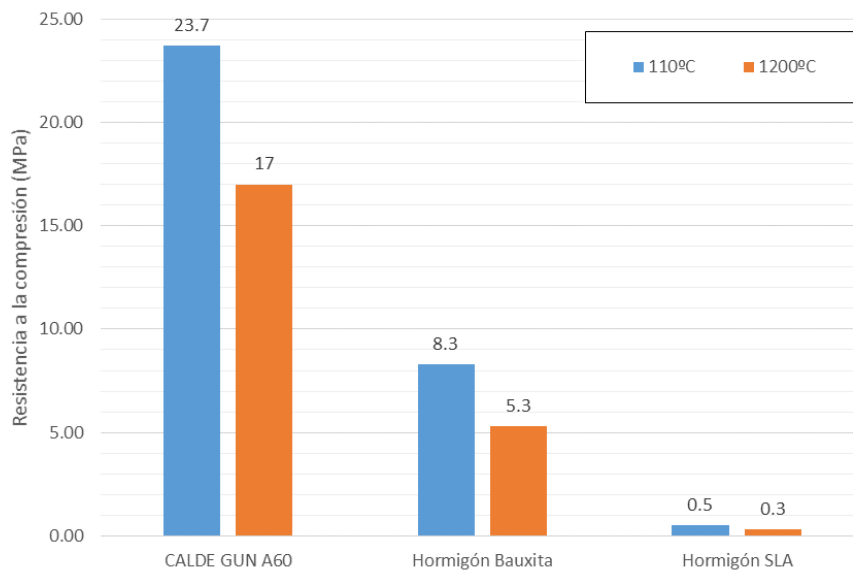


Figura 43. Resistencia a la compresión obtenida para las formulaciones de refractario.

Muestra	Temp. (°C)	Probeta	Longitud (mm)	Anchura (mm)	Altura (mm)	Resistencia (MPa)	Media (MPa)	Desv. Estándar (MPa)
Hormigón BAUX (gunitable)	110	1	6481	65.00	55.03	12.4	12.2	0.5
		2	64.29	65.00	55.07	11.7		
		3	64.85	65.00	55.26	12.6		
	1200	1	63.99	65.00	54.99	24.7	23.0	1.8
		2	63.76	65.00	55.35	23.1		
		3	63.82	65.00	55.31	21.2		
Hormigón SLA (gunitable)	110	1	64.15	65.00	55.15	2.1	1.8	0.3
		2	62.96	65.00	54.99	1.7		
		3	62.66	65.00	54.38	1.6		
	1200	1	63.24	65.00	55.13	10.6	10.7	0.3
		2	63.57	65.00	55.00	10.4		
		3	62.87	65.00	55.14	11.0		
Hormigón BAUX (extruible)	110	1	66.43	65.00	55.10	29.1	28.2	0.9
		2	64.48	65.00	55.51	28.2		
		3	64.81	65.00	55.38	27.3		
	1200	1	65.72	65.00	55.30	34.0	31.5	5.9
		2	66.02	65.00	55.51	35.8		
		3	65.46	65.00	55.59	24.8		
Hormigón SLA (extruible)	110	1	62.56	65.00	55.09	1.6	1.5	0.2
		2	63.24	65.00	54.71	1.3		
		3	64.29	65.00	54.59	1.6		
	1200	1	63.13	65.00	54.83	7.3	7.8	0.5
		2	65.05	65.00	54.83	7.8		
		3	63.28	65.00	54.80	8.4		

Tabla 17. Resistencia a la compresión en frío de las formulaciones extruibles y gunitables.

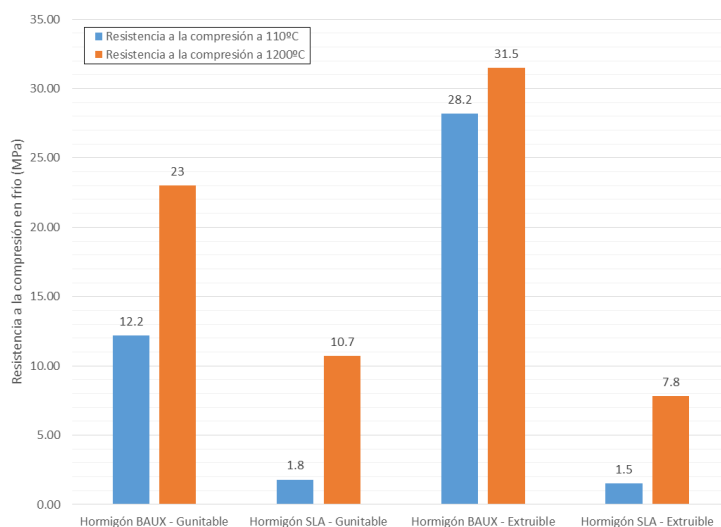


Figura 44. Resistencia a la compresión obtenida para las formulaciones de refractario extruibles y gunitables.

Muestra	Temperatura (°C)	Probeta	Longitud (mm)	Anchura (mm)	Altura (mm)	Resistencia Flexión (MPa)	Media	Desv. Estándar
CALDE GUN A60 (colado)	110	1	231.93	67.86	55.4	3.8	3.7	0.2
		2	231.8	67.39	55.4	3.9		
		3	231.39	66.32	55.81	3.5		
	1200	1	231.38	68.61	54.71	1.4	1.4	0.1
		2	232.28	66.32	55.48	1.3		
		3	232.16	65.82	54.89	1.5		
Hormigón Bauxita (colado)	110	1	231.04	64.28	55.42	3.9	3.9	0.1
		2	230.99	64.65	55.35	4.0		
		3	231.5	65.84	54.93	3.9		
	1200	1	231.93	64.24	55.17	2.3	2.4	0.1
		2	231.99	65.08	56.08	2.4		
		3	231.54	64.52	55.12	2.4		
Hormigón SLA (colado)	110	1	229.72	64.11	54.50	0.2	0.3	0.1
		2	229.79	63.98	55.37	0.3		
		3	230.51	65.40	55.38	0.3		
	1200	1	231.42	65.74	56.16	0.4	0.4	0.1
		2	230.7	66.59	55.75	0.3		

Tabla 18. Módulo de resistencia a flexión a temperatura ambiente tras tratamiento térmico a 110°C y 1200°C respectivamente.

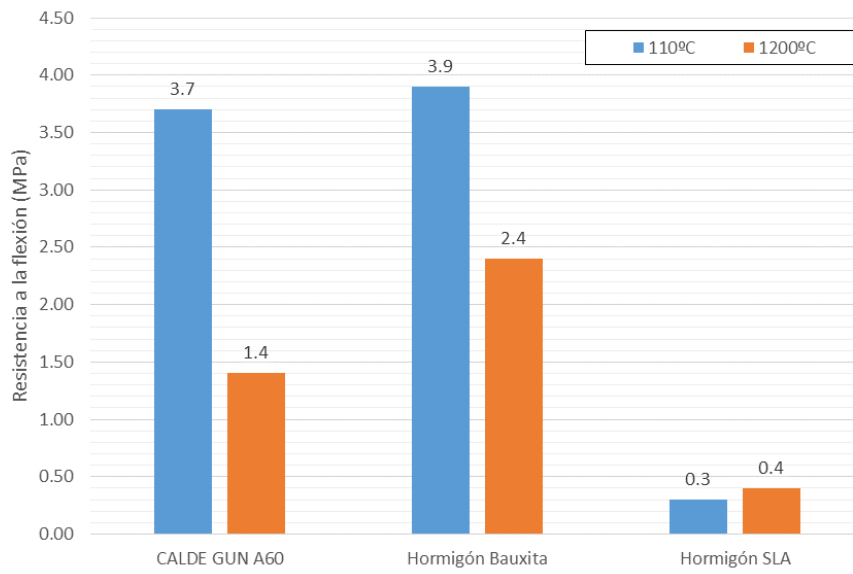


Figura 45. Resistencia a la flexión tras tratamiento térmico obtenida para las formulaciones de refractario.

Muestra	Temperatura (°C)	Probeta	Longitud (mm)	Anchura (mm)	Altura (mm)	Resistencia Flexión (MPa)	Media	Desv. Estándar
Hormigón BAUX (gunitable)	110	1	230.91	64.81	54.99	4.4	4.5	0.1
		2	231.09	64.29	55.04	4.5		
		3	231.61	64.85	55.33	4.7		
	1200	1	230.81	63.99	54.99	4.7	4.7	0.1
		2	230.66	63.76	55.35	4.6		
		3	230.46	63.82	55.31	4.8		
Hormigón SLA (gunitable)	110	1	230.64	64.15	55.15	0.6	0.5	0.0
		2	229.99	62.96	54.99	0.5		
		3	230.60	62.66	54.38	0.5		
	1200	1	230.08	63.24	55.13	3.8	3.9	0.2
		2	230.23	63.57	55.00	3.9		
		3	230.34	62.87	55.14	4.1		
Hormigón BAUX (extruible)	110	1	231.46	66.43	55.10	7.4	7.0	0.5
		2	231.01	64.48	55.51	6.5		
		3	231.28	64.81	55.38	7.0		
	1200	1	231.15	65.72	55.30	6.4	6.4	0.1
		2	230.86	66.02	55.51	6.3		
		3	230.58	65.46	55.59	6.4		
Hormigón SLA (extruible)	110	1	229.55	65.26	55.09	0.5	0.5	0.0
		2	229.40	63.24	54.71	0.5		
		3	229.34	64.29	54.59	0.5		
	1200	1	229.21	63.13	54.83	3.4	3.6	0.2
		2	230.20	65.05	54.83	3.7		
		3	229.94	63.28	54.80	3.7		

Tabla 19. Módulo de resistencia a flexión a temperatura ambiente tras tratamiento térmico a 110°C y 1200°C respectivamente de las formulaciones extruibles y gunitables.

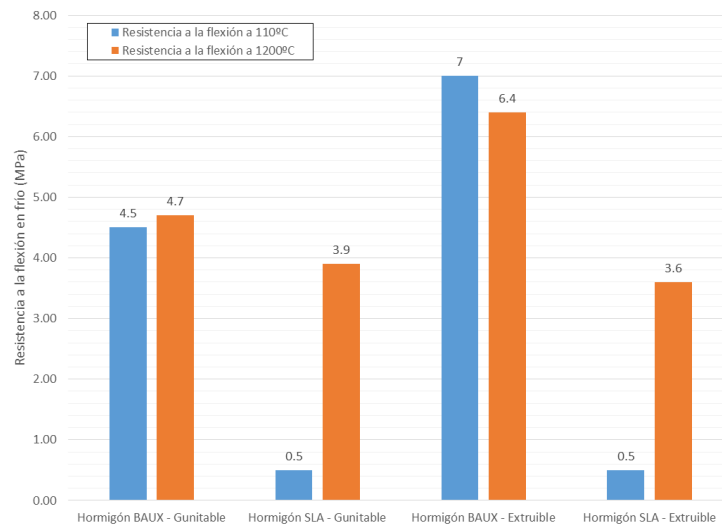


Figura 46. Resistencia a la flexión tras tratamiento térmico obtenida para las formulaciones de refractario extruibles y gunitables.

Muestra	Temperatura (°C)	Probeta	Módulo Elástico (MPa)
Hormigón BAUX (gunitable)	110	1	25.4
	1200	1	18.0
Hormigón SLA (gunitable)	110	1	3.9
	1200	1	7.7
Hormigón BAUX (extruible)	110	1	38.5
	1200	1	25.7
Hormigón SLA (extruible)	110	1	3.4
	1200	1	9.1

Tabla 20. Módulo Elástico a temperatura ambiente tras tratamiento térmico a 110°C y 1200°C respectivamente de las formulaciones extruibles y gunitables.

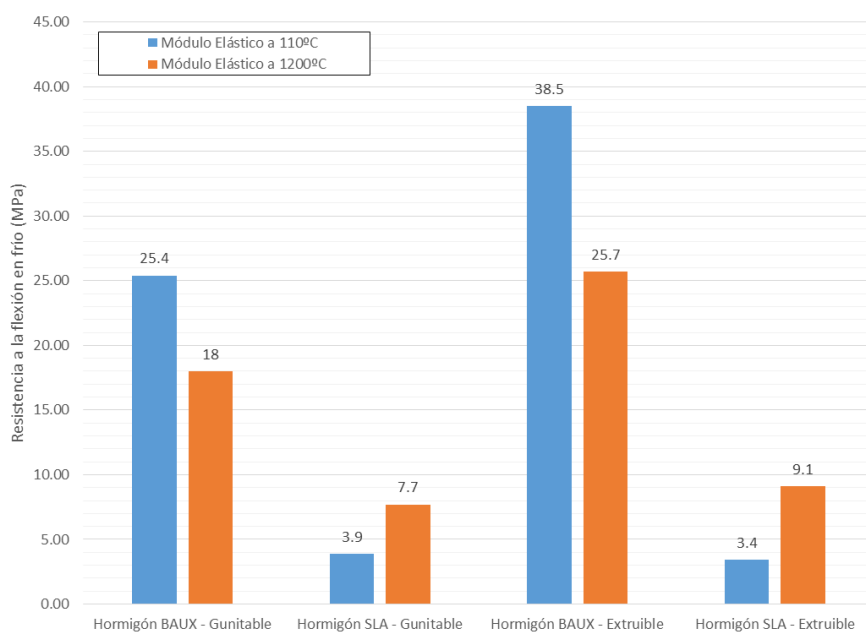


Figura 47. Módulo elástico de las formulaciones extruibles y gunitables.

Muestra	Temperatura (°C)	Probeta	Resistencia a Flexión (MPa)	Media	Desv. Estándar
CALDE GUN A60 (colado)	1200	1	0.9	0.9	0.1
		2	0.8		
		3	1.0		
Hormigón Bauxita (colado)	1200	1	1.7	1.5	0.2
		2	1.4		
		3	1.5		
Hormigón SLA (colado)	1200	1	0.4	0.5	0.2
		2	0.4		
		3	0.7		

Tabla 21. Resistencia a la flexión a alta temperatura (1200°C).

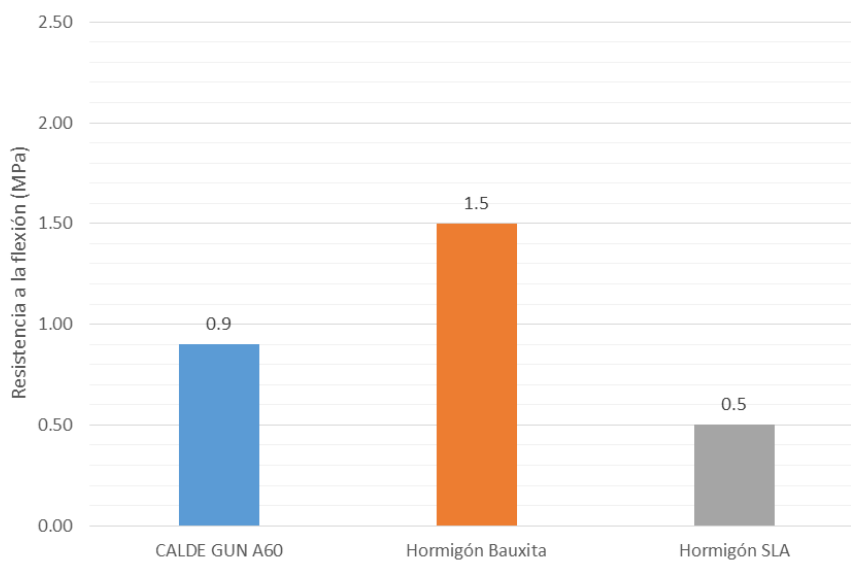


Figura 48. Resistencia a la flexión a 1200°C de las formulaciones de refractario.

Muestra	Temperatura (°C)	Media Resistencia a Flexión (MPa)
Hormigón BAUX (gunitable)	1200	2.4
Hormigón SLA (gunitable)	1200	2.2
Hormigón BAUX (extruible)	1200	3.1
Hormigón SLA (extruible)	1200	2.1

Tabla 22. Resistencia a la flexión a alta temperatura (1200°C).

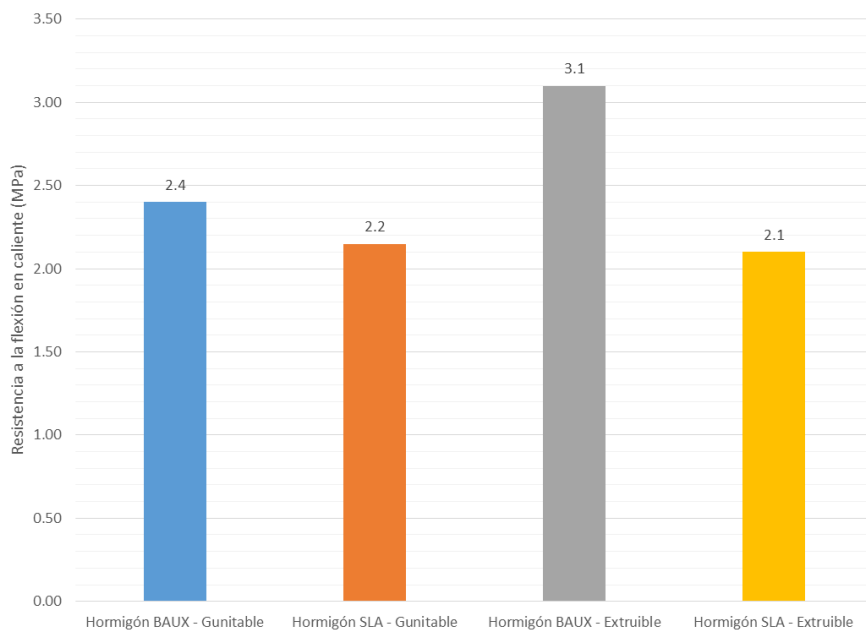


Figura 49. Resistencia a la flexión en caliente a 1200°C de los hormigones extruibles y gunitables.

Muestra	Temperatura (°C)	Mantenimiento (h)	Probeta	Variación Lineal (%)	Media (%)	Desv. Estándar (%)
CALDE GUN A60 (colado)	110	24	1	-0.06	-0.06	0.01
			2	-0.06		
			3	-0.05		
	1200	5	1	-0.05	-0.06	0.02
			2	-0.05		
			3	-0.09		
Hormigón Bauxita (colado)	110	24	1	-0.03	-0.03	0.02
			2	-0.05		
			3	-0.01		
	1200	5	1	-0.17	-0.15	0.02
			2	-0.15		
			3	-0.14		
Hormigón SLA (colado)	110	24	1	-0.01	-0.05	0.03
			2	-0.07		
			3	-0.07		
	1200	5	1	0.31	+0.30	0.01
			2	0.29		

Tabla 23. Variación lineal permanente.

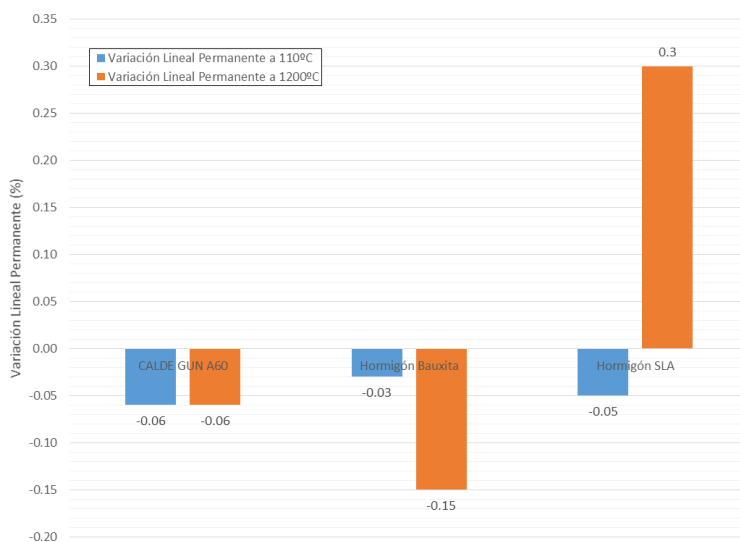


Figura 50. Variación lineal permanente de las formulaciones de refractario.

Muestra	Temperatura (°C)	Mantenimiento (h)	Probeta	Variación Lineal (%)	Media (%)	Desv. Estándar (%)
Hormigón BAUX (gunitable)	110	24	1	-0.03	-0.04	0.02
			2	-0.06		
			3	-0.03		
	1200	5	1	-0.12	-0.17	0.04
			2	-0.20		
			3	-0.19		
Hormigón SLA (gunitable)	110	24	1	-0.11	-0.10	0.02
			2	-0.08		
			3	-0.10		
	1200	5	1	-0.08	-0.02	0.05
			2	+0.01		
			3	+0.01		
Hormigón BAUX (extruible)	110	24	1	-0.03	-0.04	0.02
			2	-0.06		
			3	-0.03		
	1200	5	1	-0.12	-0.17	0.04
			2	-0.20		
			3	-0.19		
Hormigón SLA (extruible)	110	24	1	-0.03	-0.05	0.02
			2	-0.05		
			3	-0.06		
	1200	5	1	+0.03	+0.03	0.04
			2	+0.06		
			3	-0.01		

Tabla 24. Variación lineal permanente de las formulaciones extruibles y gunitables.

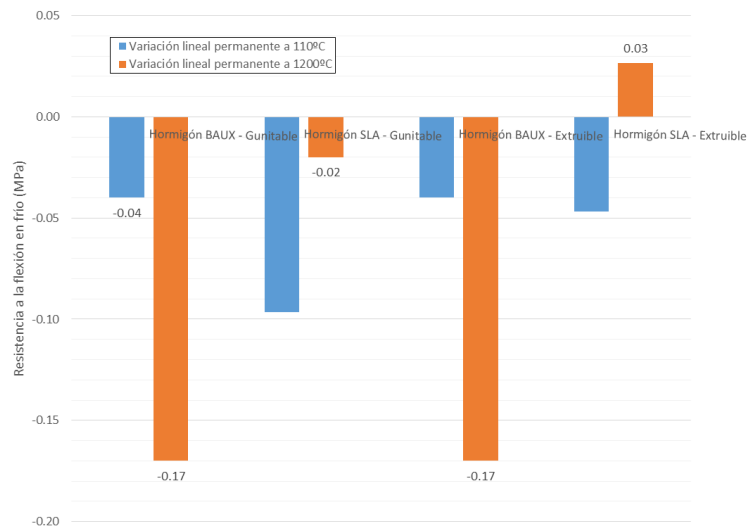


Figura 51. Variación lineal permanente para las formulaciones de refractario extruíbles y gunitables.

Muestra	Pretratamiento (°C)	dmax (%)	Tmax (°C)	T0.5 (°C)	T1 (°C)	T2 (°C)	T5 (°C)
CALDE GUN A60 (colado)	1200	0.382	1012	1242	1301	---	---
Hormigón BAUX (colado)	1200	0.548	1074	1236	1263	1295	---
Hormigón BAUX (gunitable)	1200	0.361	1072	1225	1249	1279	---
Hormigón SLA (gunitable)	1200	0.818	1114	1228	1252	1281	---
Hormigón BAUX (extruible)	1200	0.550	1110	1243	1270	1309	---
Hormigón SLA (extruible)	1200	0.673	1095	1228	1252	1282	---

Tabla 25. Resultados de los ensayos de refractariedad bajo carga constante y temperatura creciente (método diferencial).

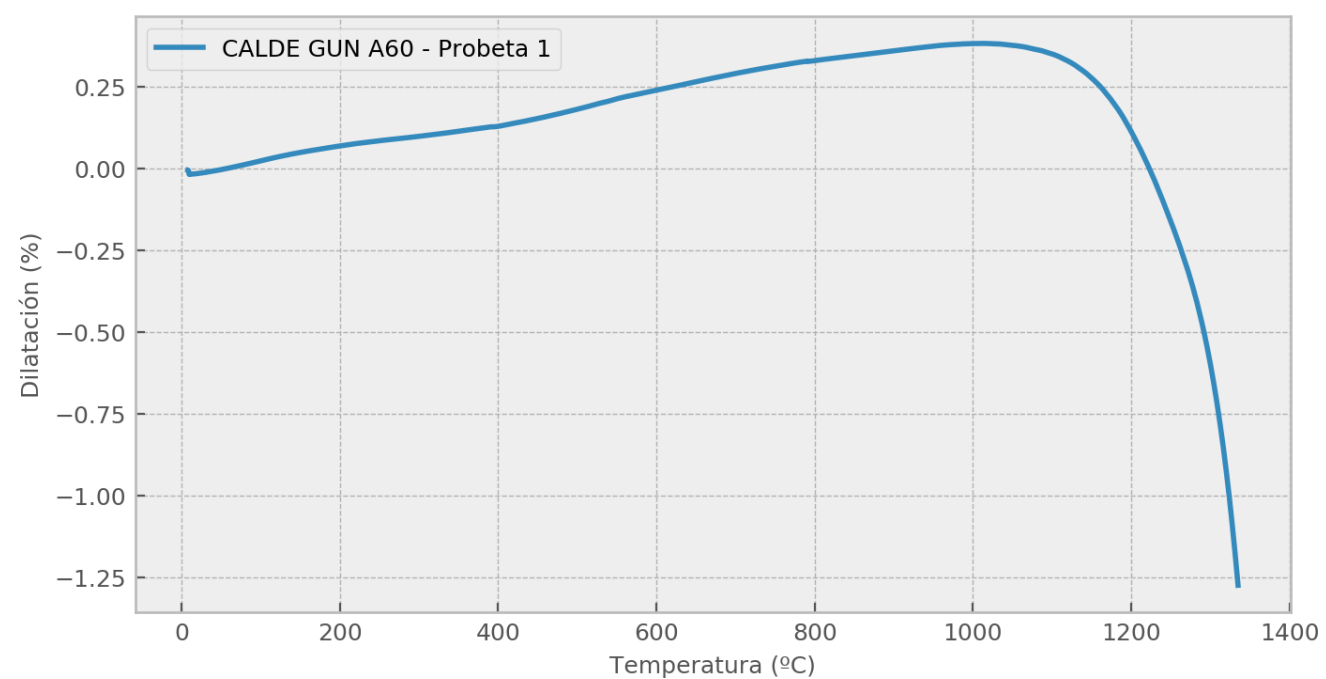


Figura 52. Curva de dilatación frente a la temperatura para el hormigón CALDEGUN A60.

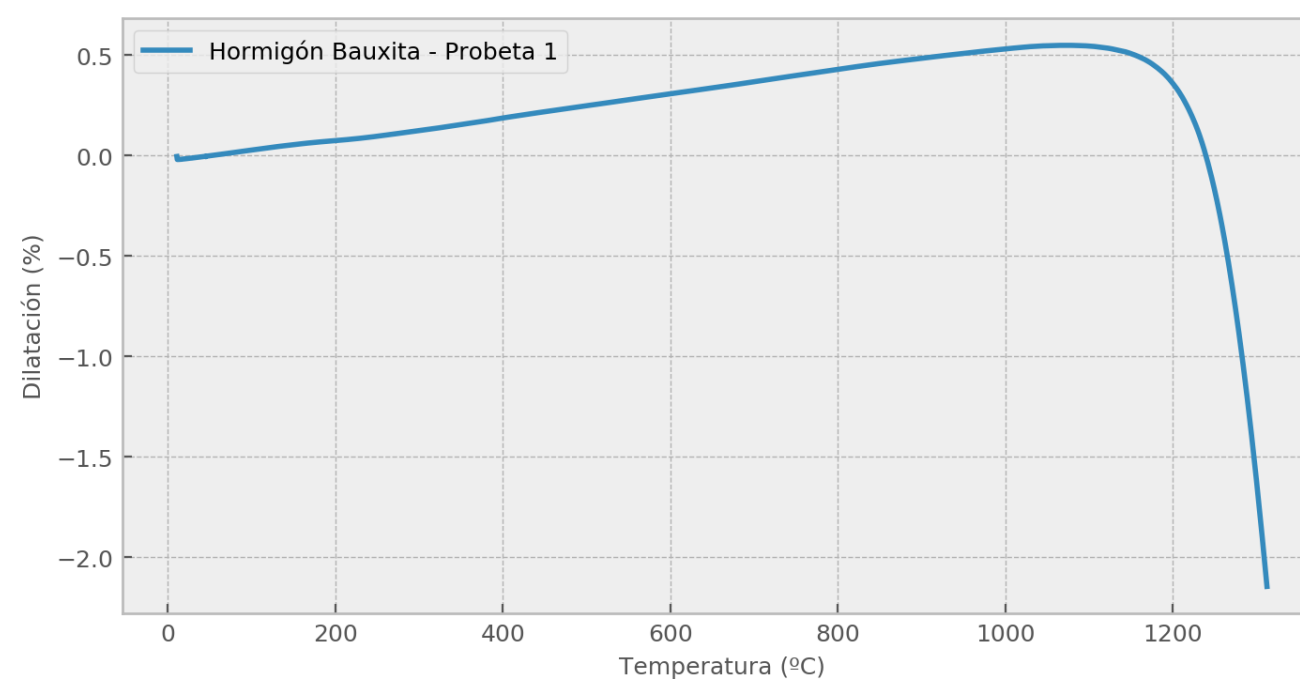


Figura 53. Curva de dilatación frente a la temperatura para la formulación "Baux".

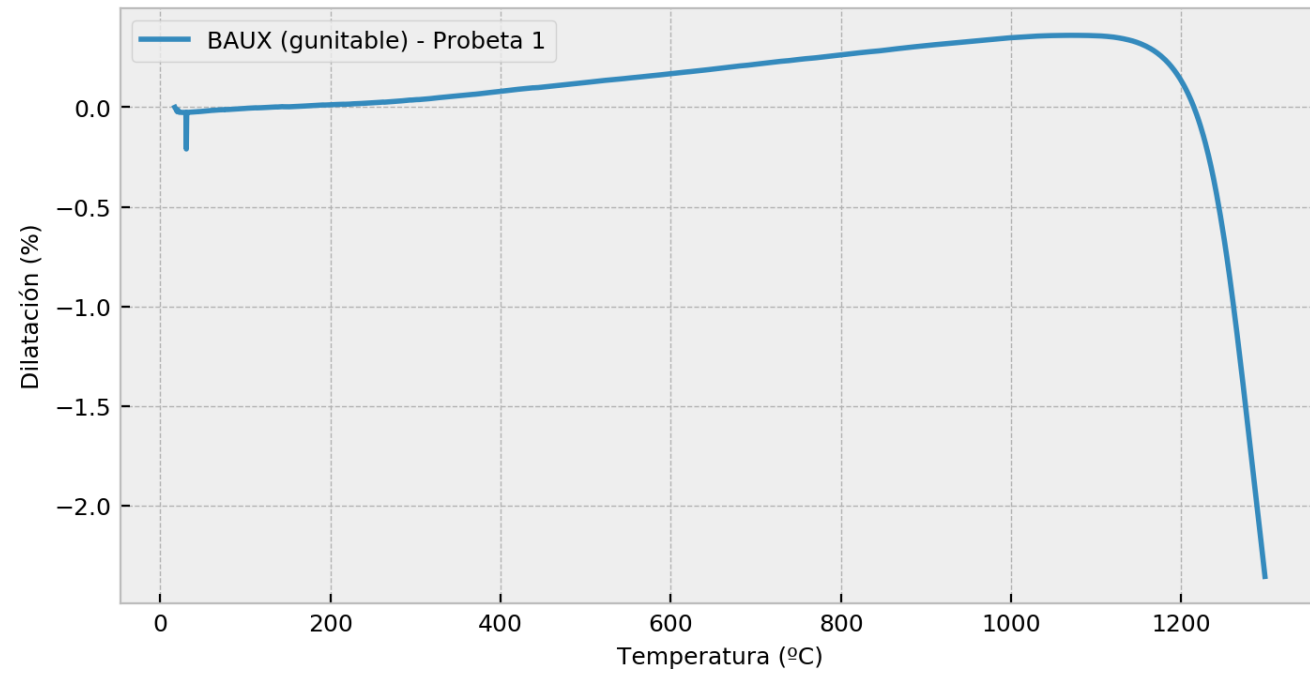


Figura 54. Curva de dilatación frente a la temperatura para el hormigón Baux gunitable.

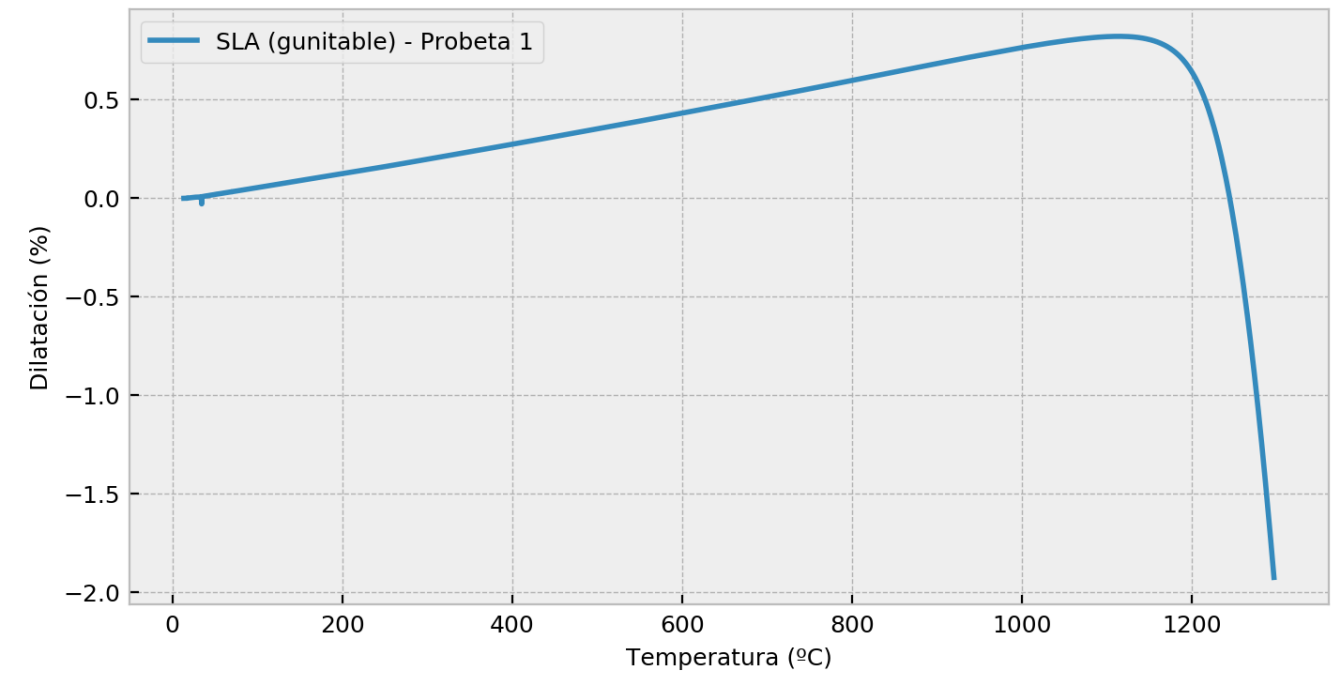


Figura 55. Curva de dilatación frente a la temperatura para la formulación SLA gunitable.

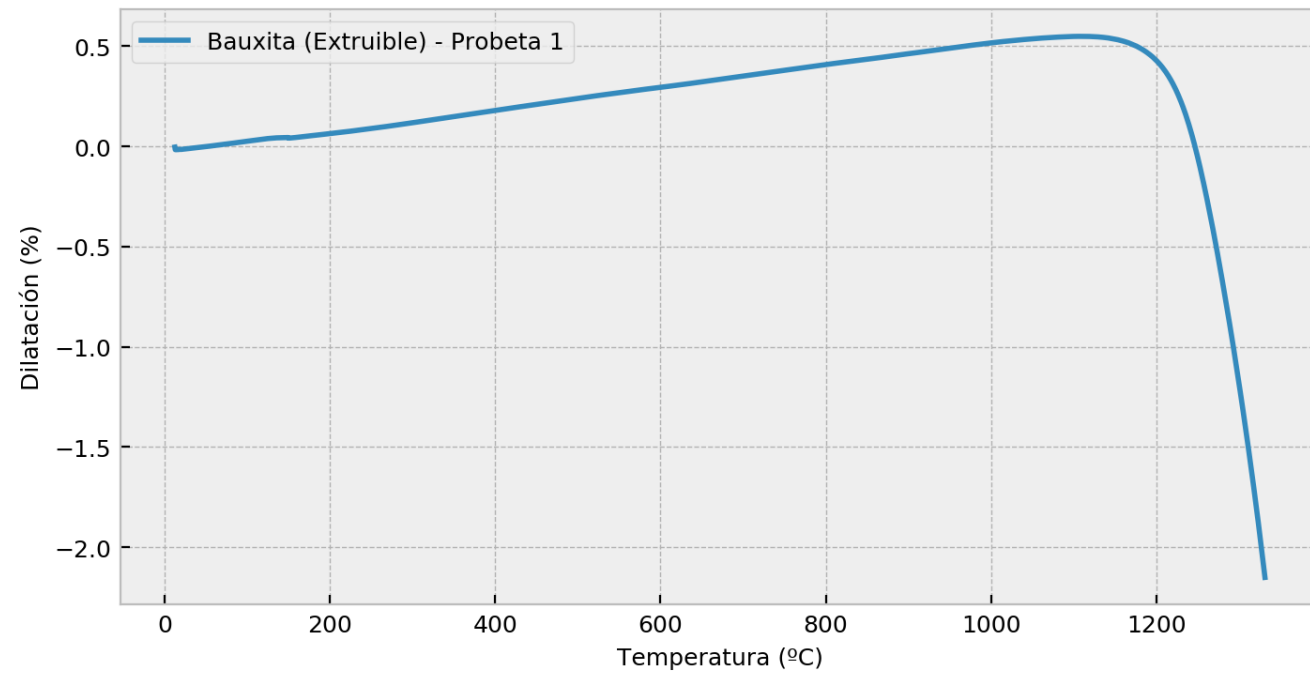


Figura 56. Curva de dilatación frente a la temperatura para el hormigón Baux extruible.

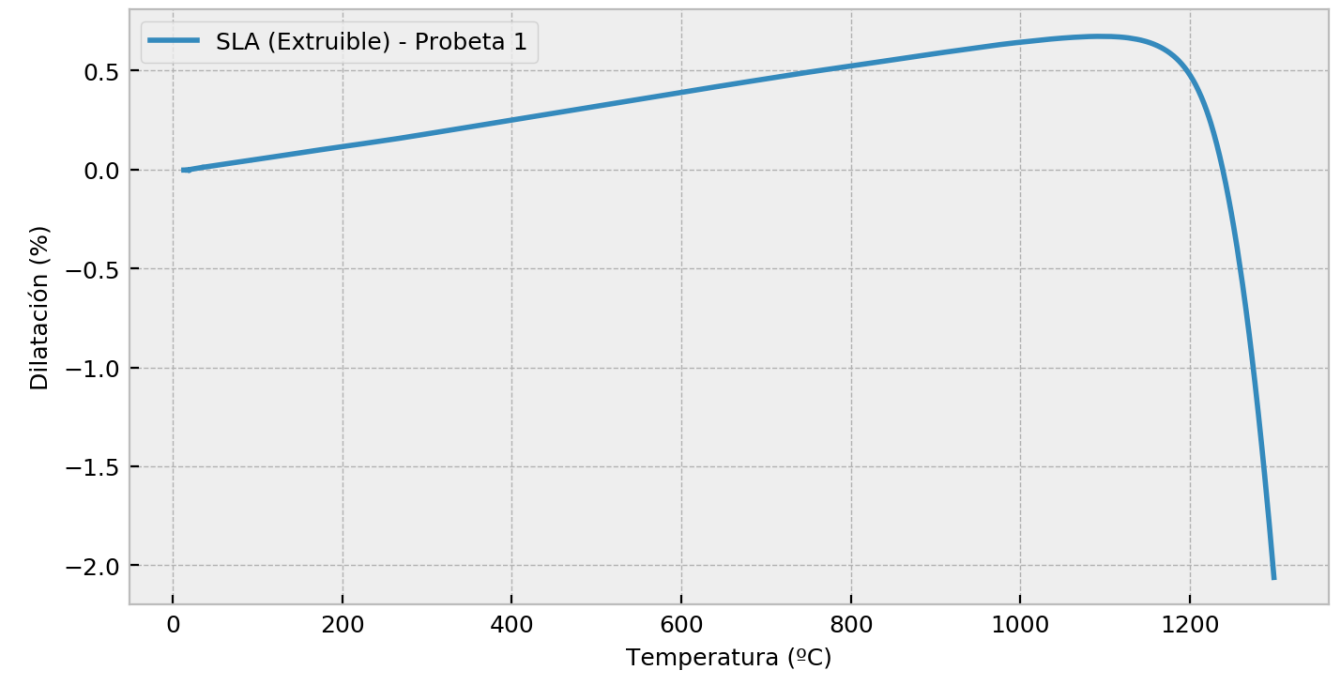


Figura 57. Curva de dilatación frente a la temperatura para la formulación SLA extruible.

Muestra	Pretratamiento (°C)	Probeta	dmax (%)	Tmax (°C)
CALDE GUN A60 (colado)	1200	1	0.213	670
Hormigón Bauxita (colado)	1200	1	0.919	1187
Hormigón SLA (colado)	1200	1	1.965	1571

Tabla 26. Resumen de los resultados obtenidos en el ensayo de dilatación térmica.

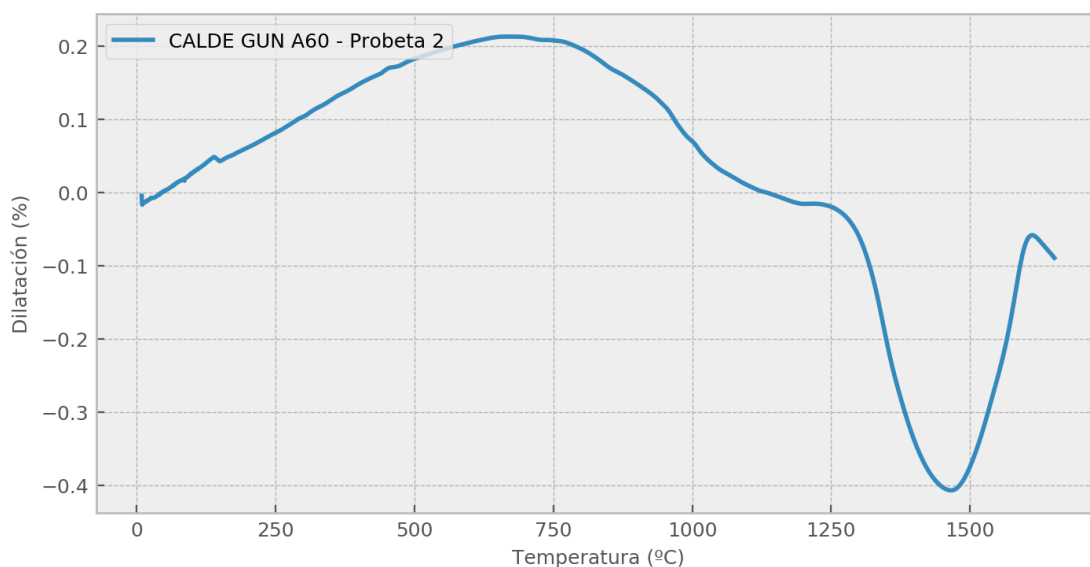


Figura 58. Curva de dilatación para el hormigón CALDEGUN A60.

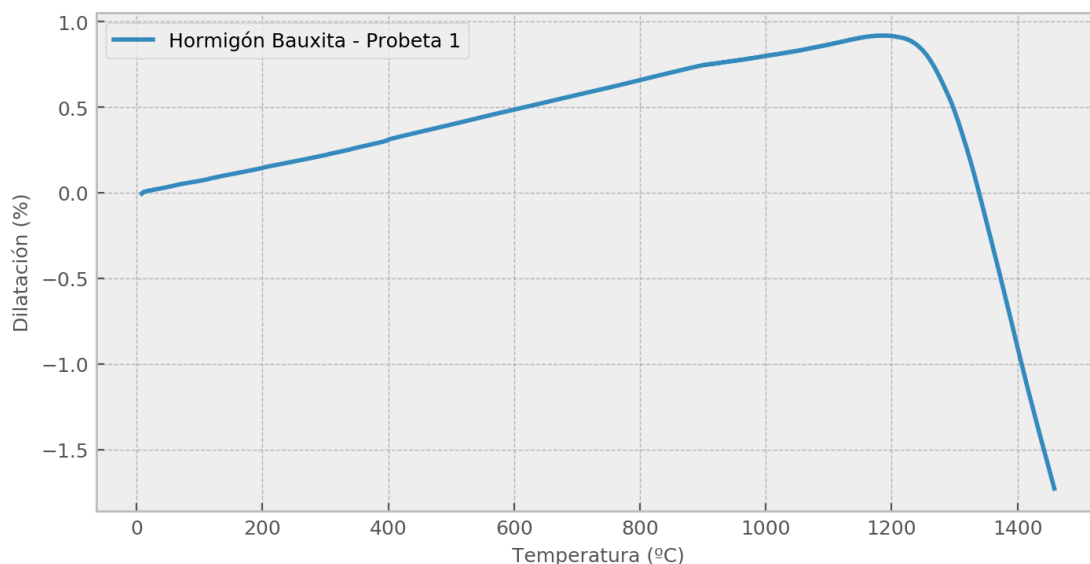


Figura 59. Curva de dilatación para la fórmula "BAUX".

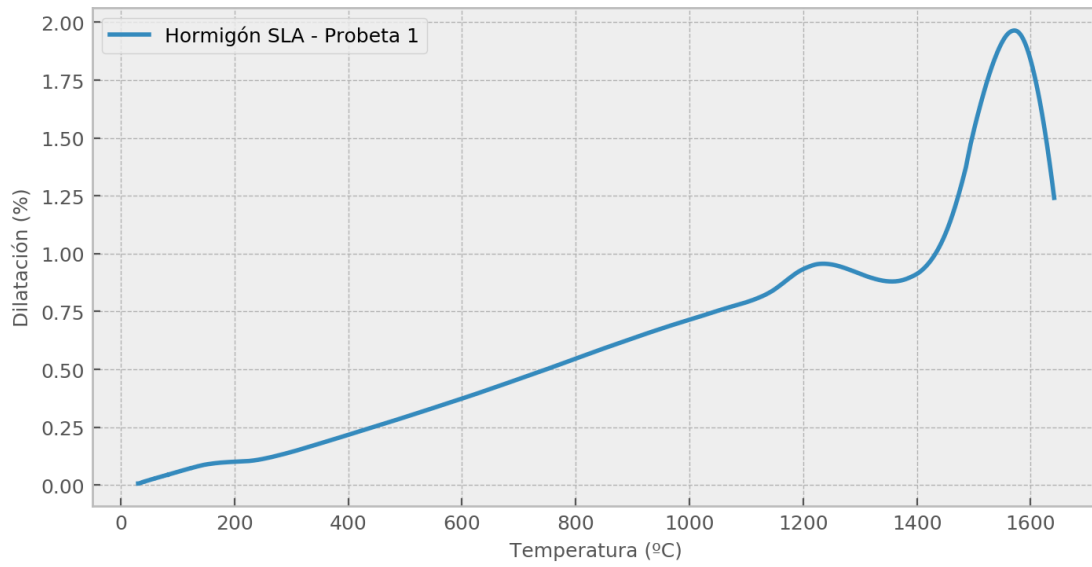


Figura 60. Curva de dilatación para la fórmula "SLA".

Muestra	Pretratamiento (°C)	dmax (%)	Tmax (°C)
Hormigón Bauxita (gunitable)	110	1.163	1099
Hormigón Bauxita (extruible)	110	0.418	664
Hormigón SLA (gunitable)	110	0.818	1114
Hormigón SLA (extruible)	110	1.075	1280

Tabla 27. Resumen de los resultados obtenidos en el ensayo de dilatación térmica.

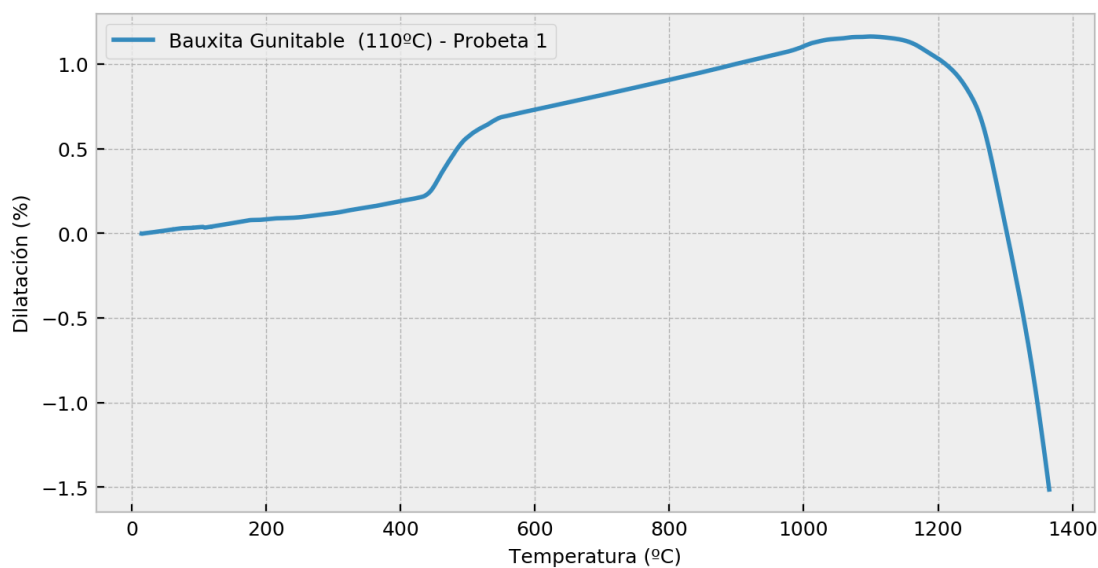


Figura 61. Curva de dilatación para el hormigón Baux Gunitable tras secado a 110°C.

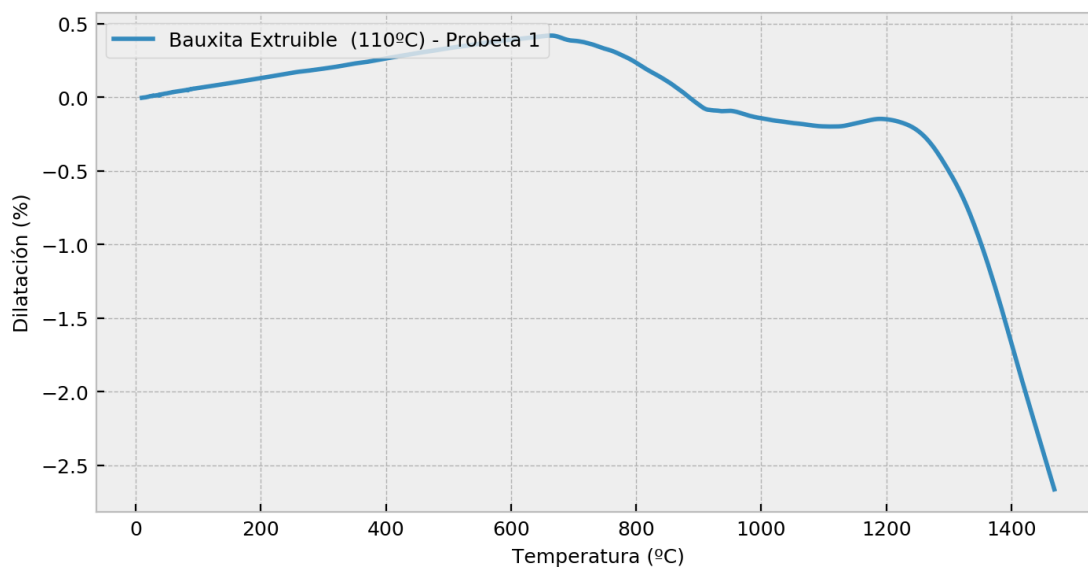


Figura 62. Curva de dilatación para el hormigón Baux Extruíble tras secado a 110°C.

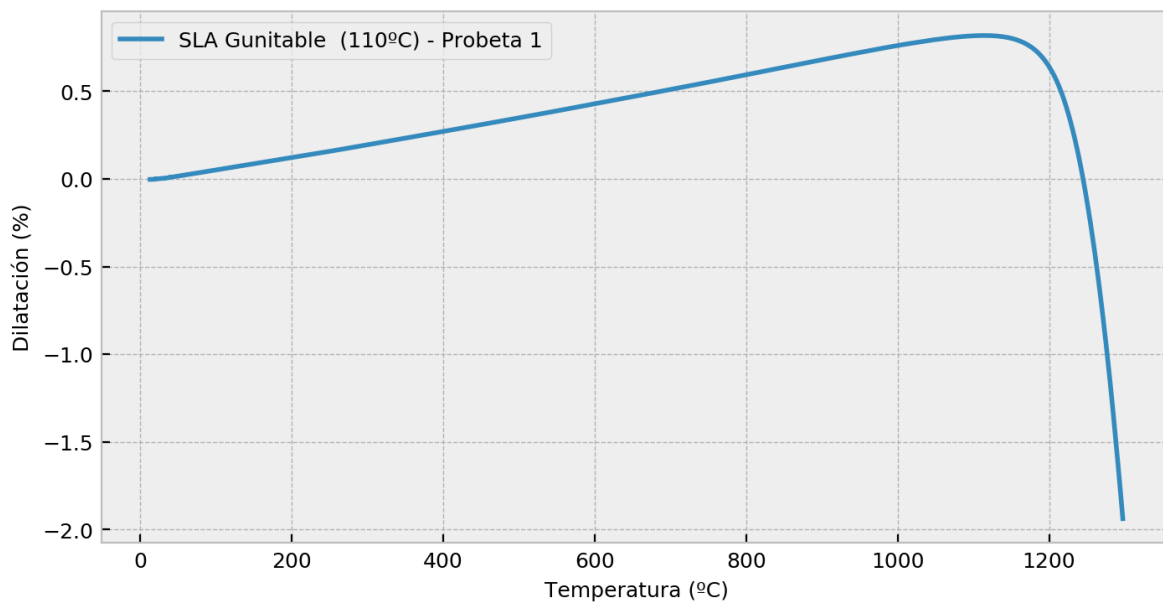


Figura 63. Curva de dilatación para el hormigón SLA Gunitable tras secado a 110°C.

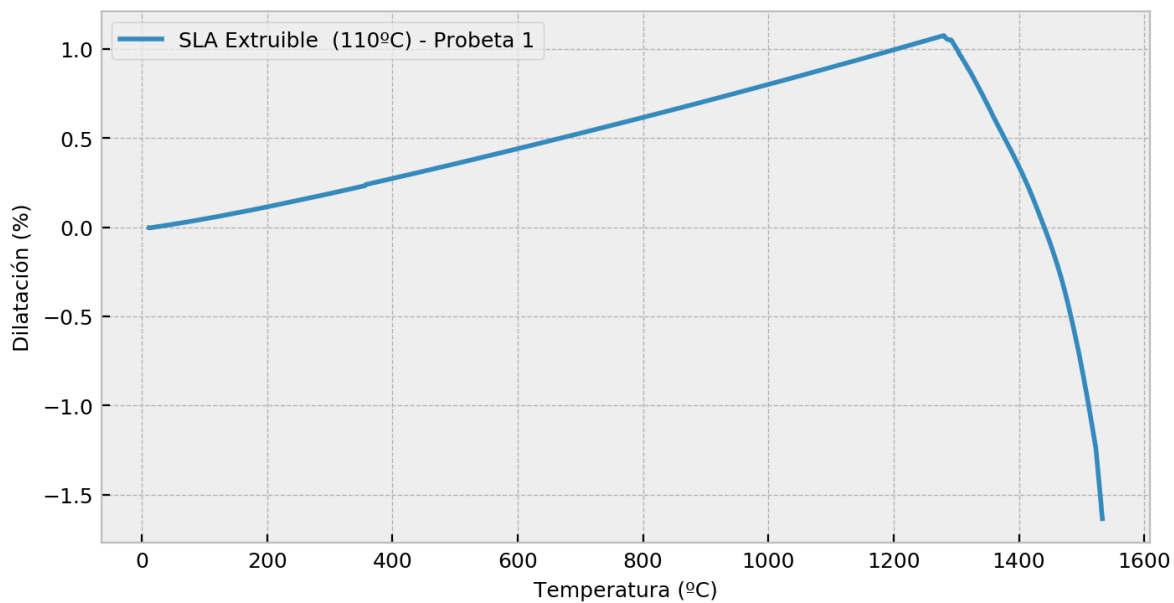


Figura 64. Curva de dilatación para el hormigón SLA Extruable tras secado a 110°C.

Se determinó la distribución de tamaño de poros y otras propiedades por porosimetría de mercurio de las distintas formulaciones tras secado a 110°C y tratamiento térmico a 1200°C.

		CALDE GUN A60		CALDE GUN A60		BAUX		SLA		BAUX		BAUX		SLA		SLA	
		Colado	1200°C	Gunitable	110°C	colado	1200°C	colado	110°C	1200°C	gunitable	110°C	1200°C	extruible	110°C	1200°C	gunitable
Volumen total de intrusión	mL g⁻¹	0.0928	0.1120	0.0835	0.1192	0.0829	0.0940	0.3256	0.3544	0.0854	0.1057	0.0692	0.0810	0.2246	0.2422	0.3782	0.2719
Área total de poros	m² g⁻¹	2.882	0.840	3.282	0.694	0.947	1.172	1.290	1.518	1.166	1.055	1.010	1.190	0.860	0.685	2.396	0.707
Mediana de diámetro de poro (en volumen)	µm	0.4289	2.7021	0.3285	2.5892	0.8573	0.9192	1.2424	1.2457	0.7294	1.0351	0.7232	0.8594	1.1201	1.4267	1.2852	1.5505
Mediana de diámetro de poro (Área)	µm	0.0464	0.1149	0.0370	0.1923	0.1390	0.0919	0.9137	0.8492	0.1025	0.1421	0.0982	0.0768	0.9733	1.3227	0.3675	1.4635
Diámetro de poro medio (4V/A)	µm	0.1288	0.5331	0.1018	0.6877	0.3500	0.3209	1.0099	0.9399	0.2932	0.4010	0.2741	0.2721	1.0452	1.4139	0.6314	1.5383
Densidad aparente (a 0.51 psia)	g cm⁻³	2.29	2.24	2.34	2.24	2.67	2.65	1.53	1.50	2.71	2.62	2.78	2.75	1.62	1.54	1.47	1.46
Densidad esquelética (aparente)	g cm⁻³	2.92	2.99	2.91	3.05	3.44	3.52	3.03	3.22	3.53	3.63	3.43	3.53	2.54	2.45	3.32	2.41
Porosidad abierta total	%	21.29	25.07	19.58	26.6	22.16	24.88	49.70	53.31	23.19	27.73	19.20	22.25	36.31	37.27	55.66	39.6

Tabla 28. Resumen de los resultados de la porosimetría de mercurio.

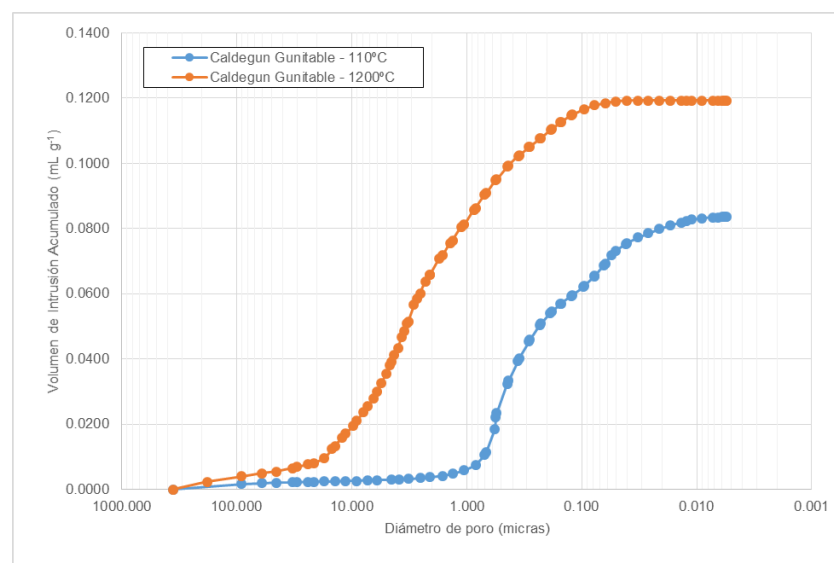
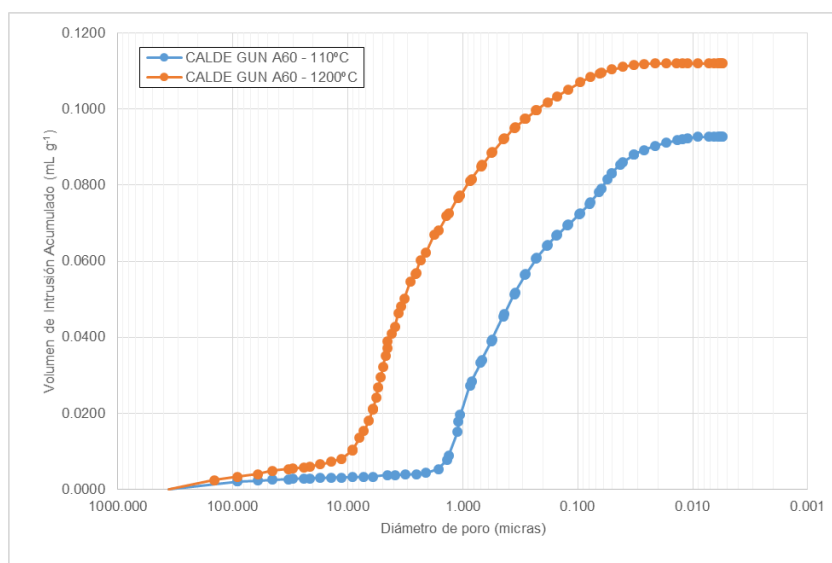


Figura 65. Volumen acumulado de poros frente al diámetro de poro de las formulaciones.

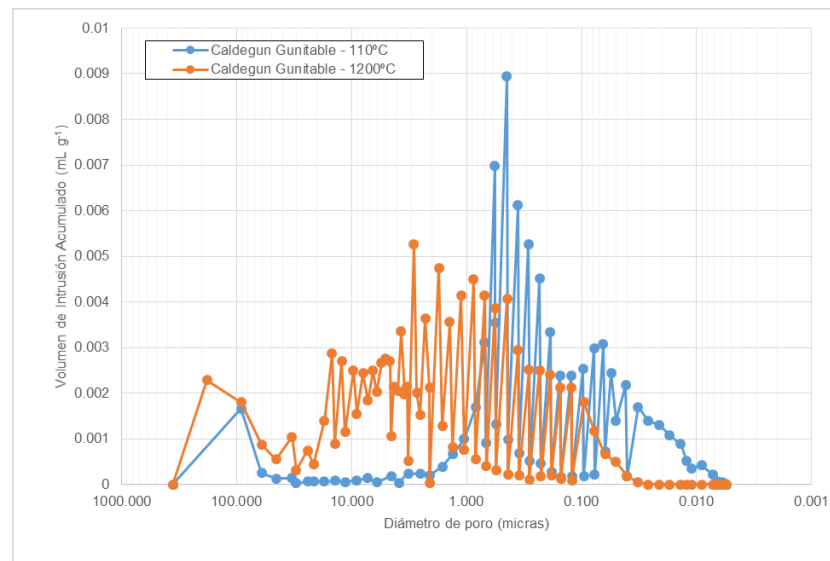
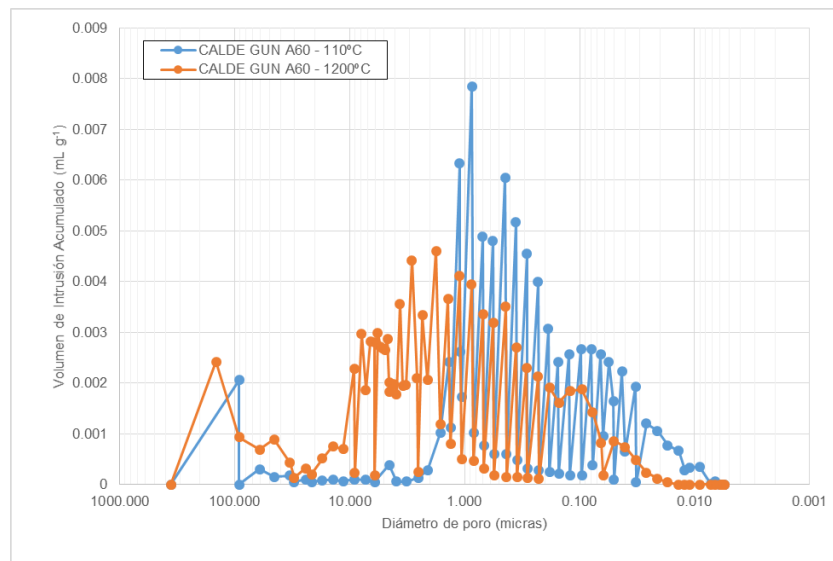


Figura 66. Volumen diferencial de poros frente al diámetro de poro de las formulaciones.

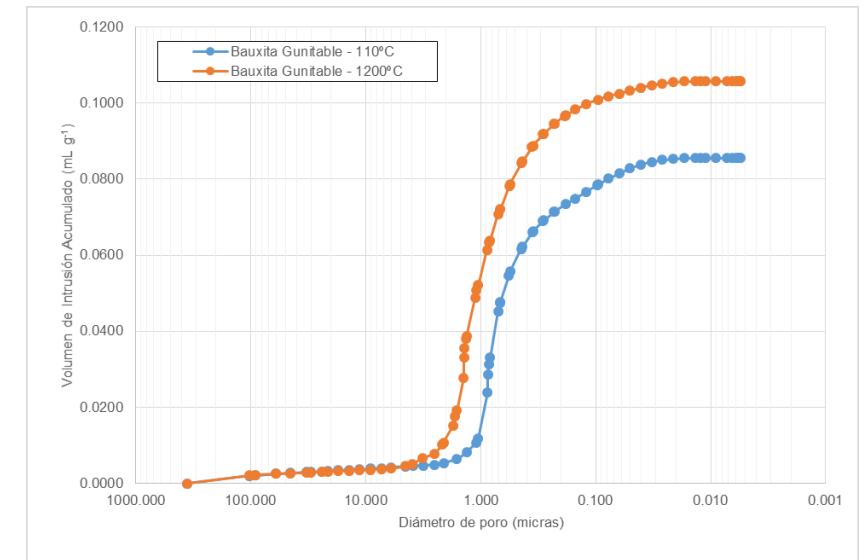
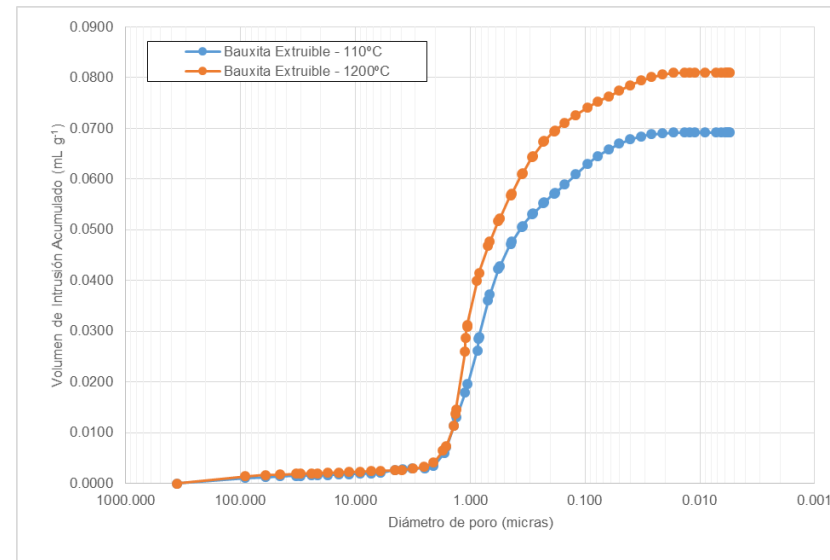
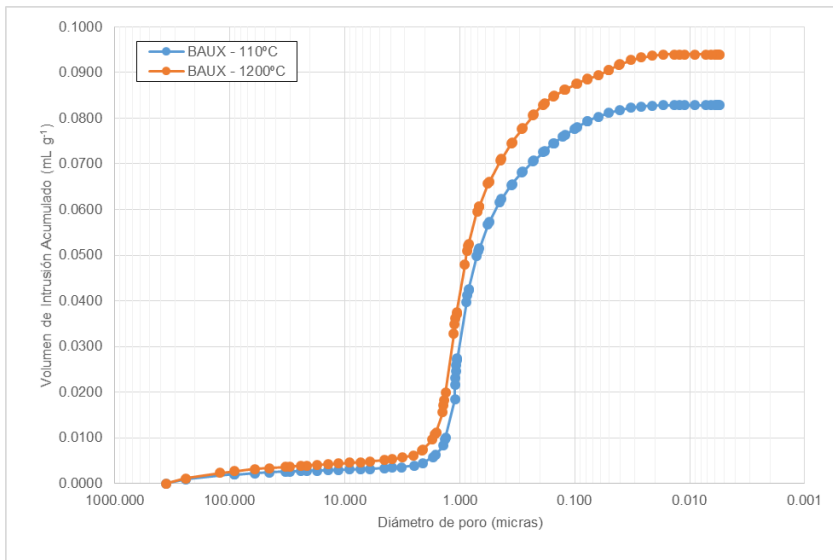


Figura 67. Volumen acumulado de poros frente al diámetro de poro de las formulaciones BAUX colada, extruída y gunitada.

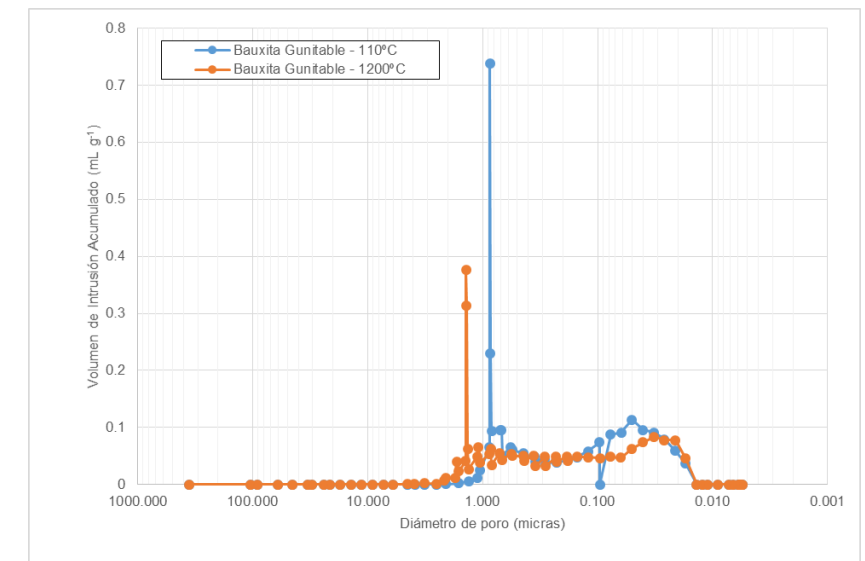
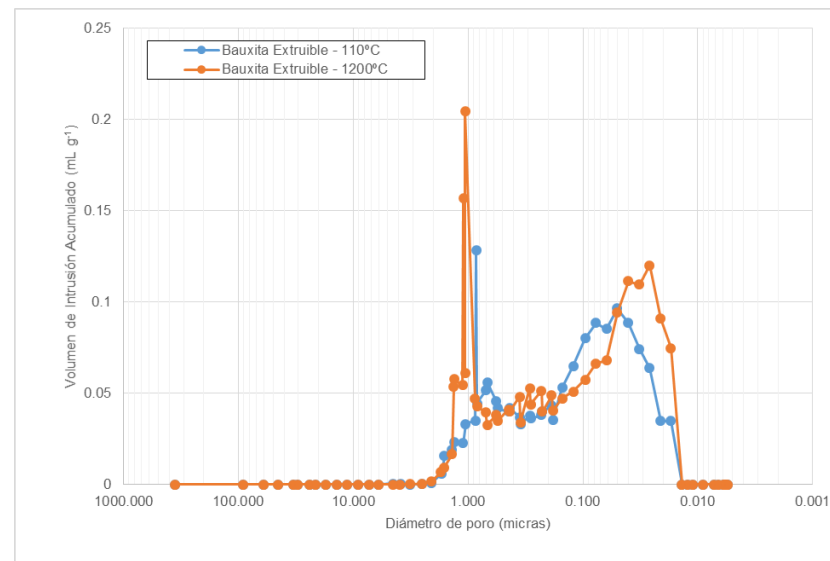
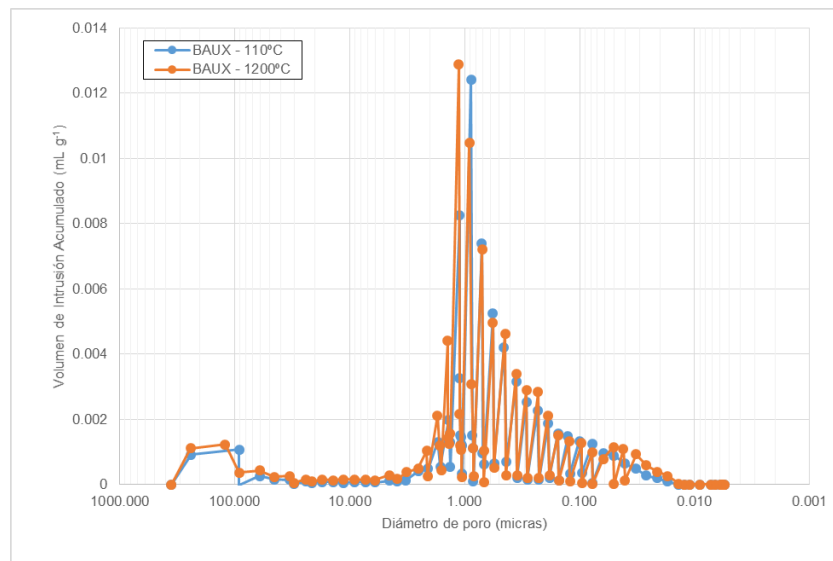


Figura 68. Volumen diferencial de poros frente al diámetro de poro de las formulaciones BAUX colada, extruída y gunitada.

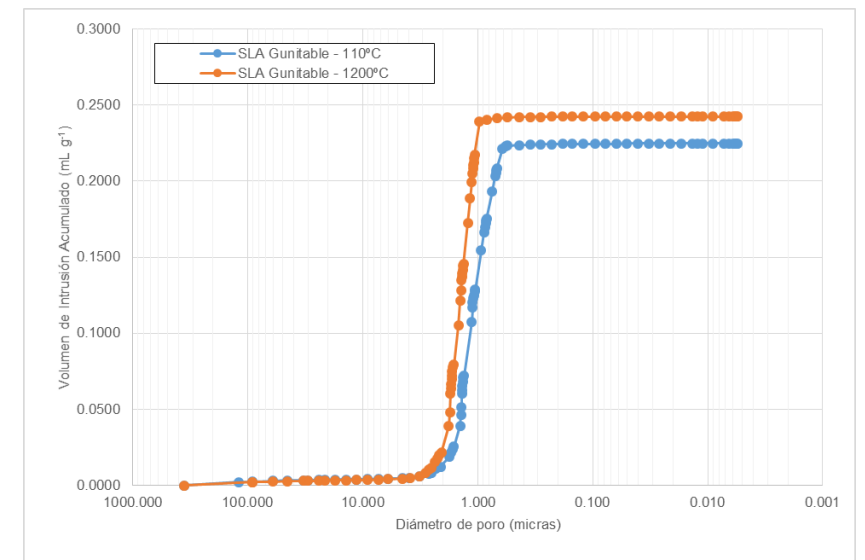
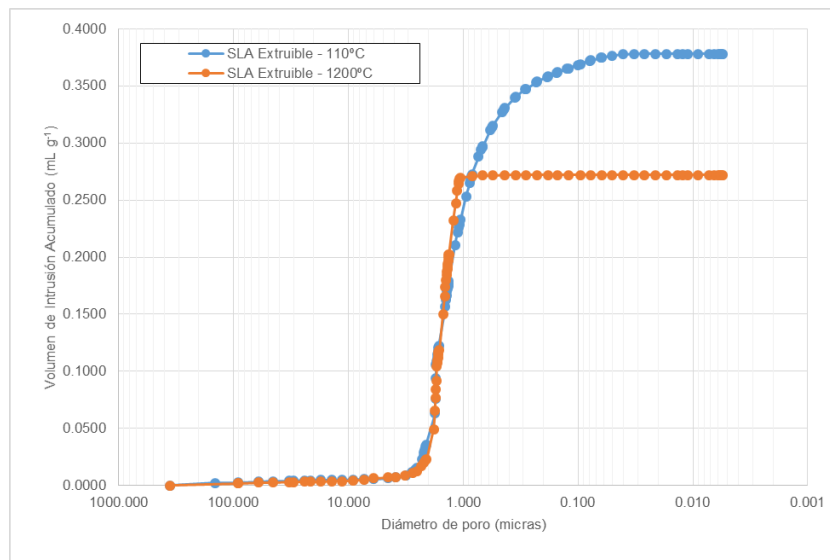
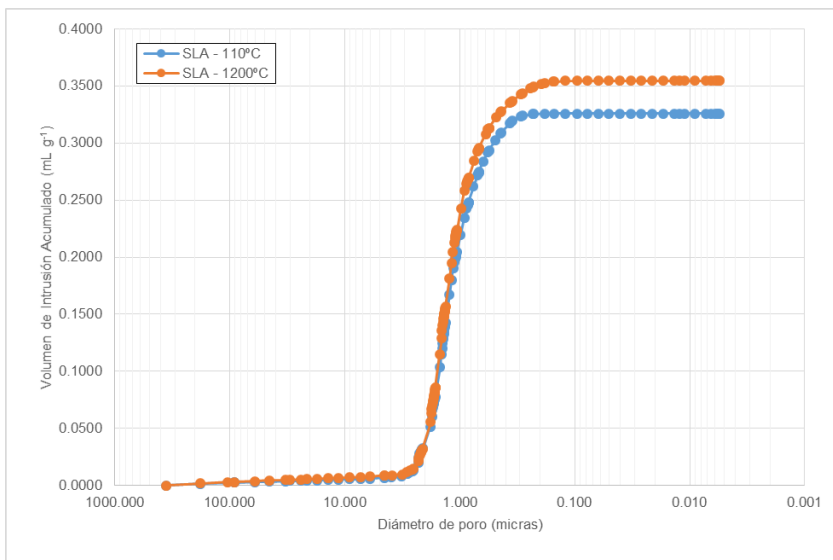


Figura 69. Volumen acumulado de poros frente al diámetro de poro de las formulaciones SLA colada, extruída y gunitada.

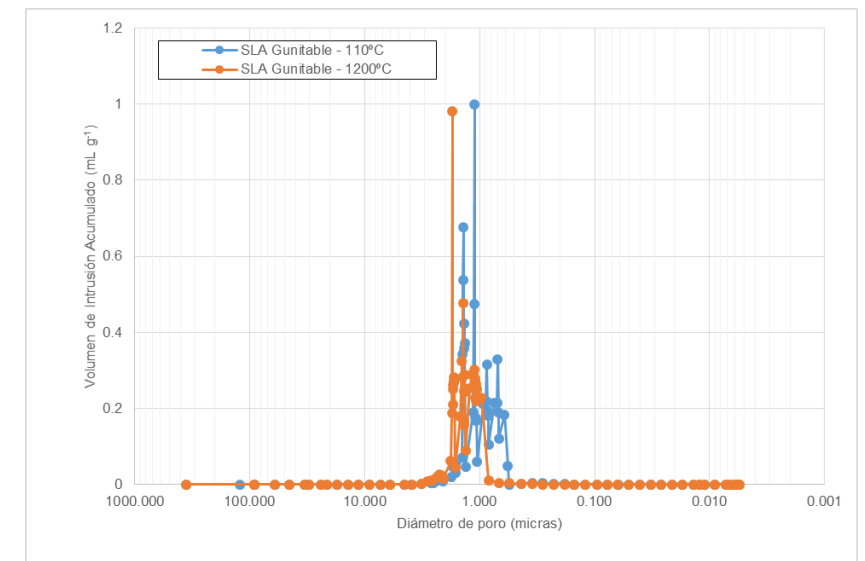
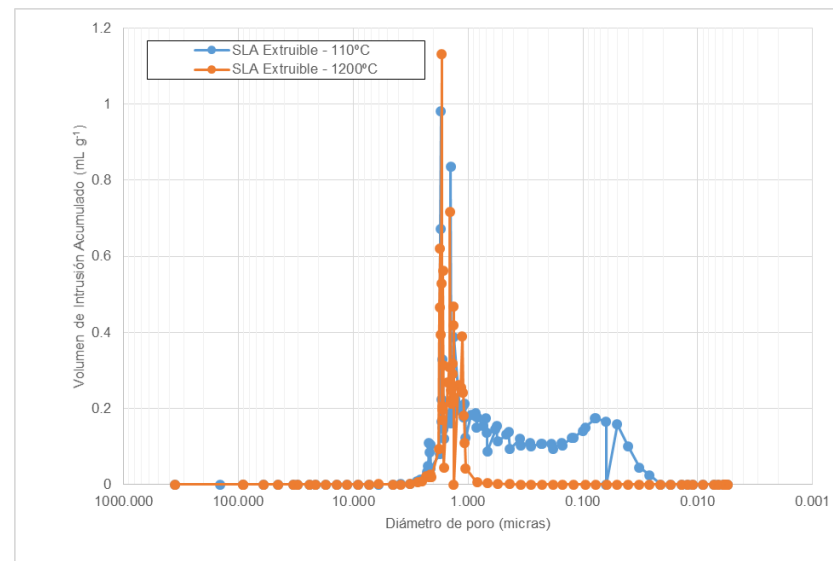
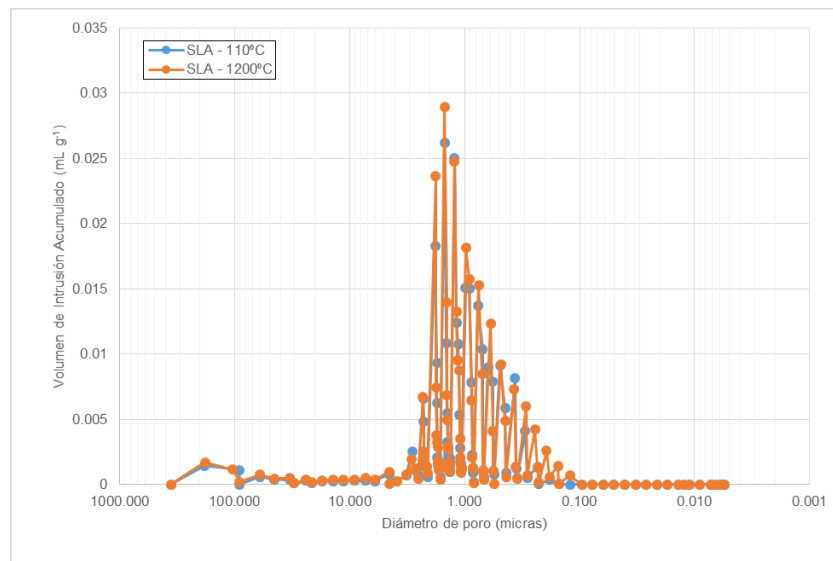


Figura 70. Volumen diferencial de poros frente al diámetro de poro de las formulaciones SLA colada, extruida y gunitada.

Se identificaron en las muestras de cada hormigón las fases cristalinas presentes tras secado a 110°C y tratamiento térmico a 1200°C. Las Figuras 71 a Figura 84 recogen los difractogramas obtenidos.

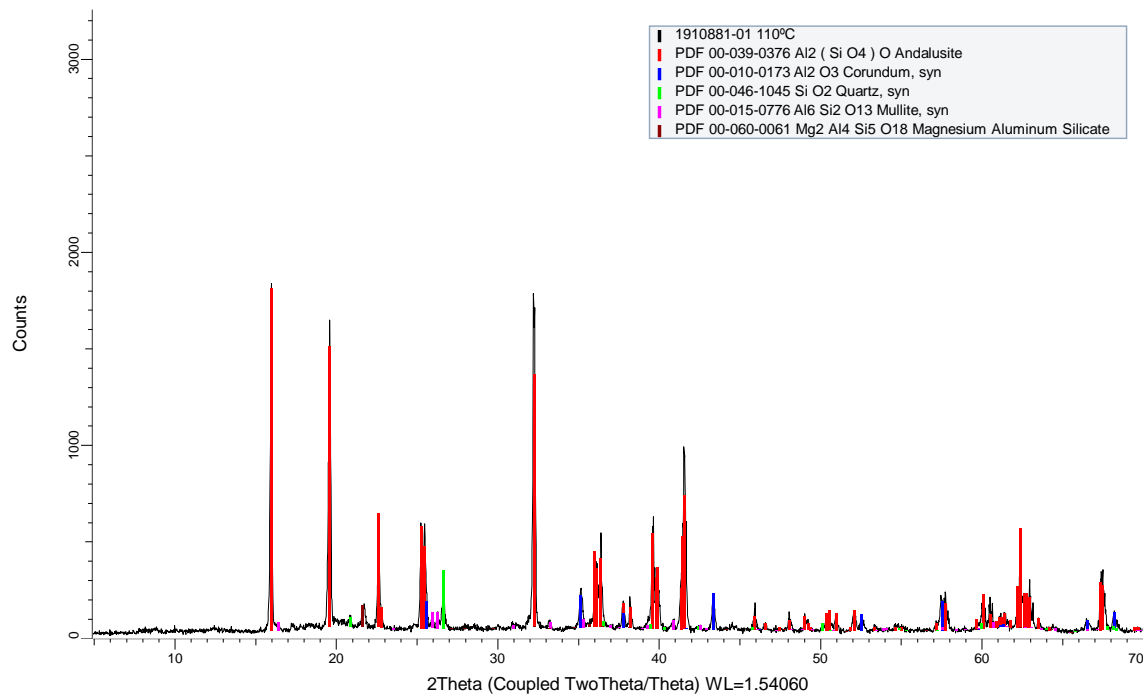


Figura 71. Difracción hormigón Calde Gun 60 secado a 110°C.

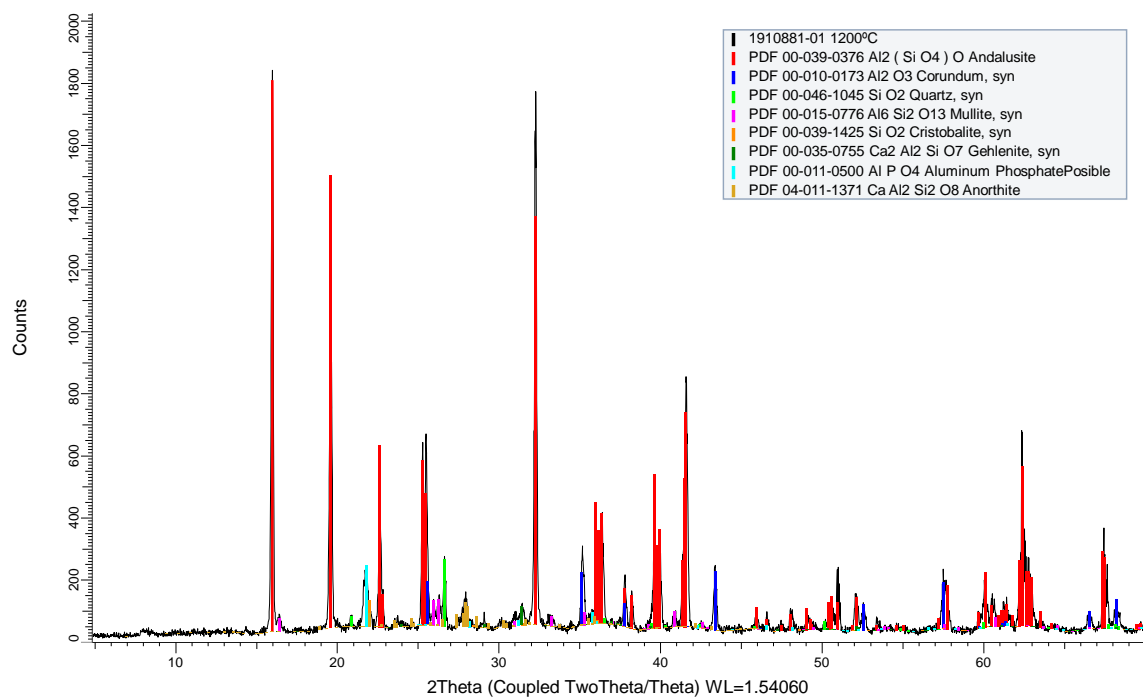


Figura 72. Difracción hormigón Calde Gun 60 tratado a 1200°C.

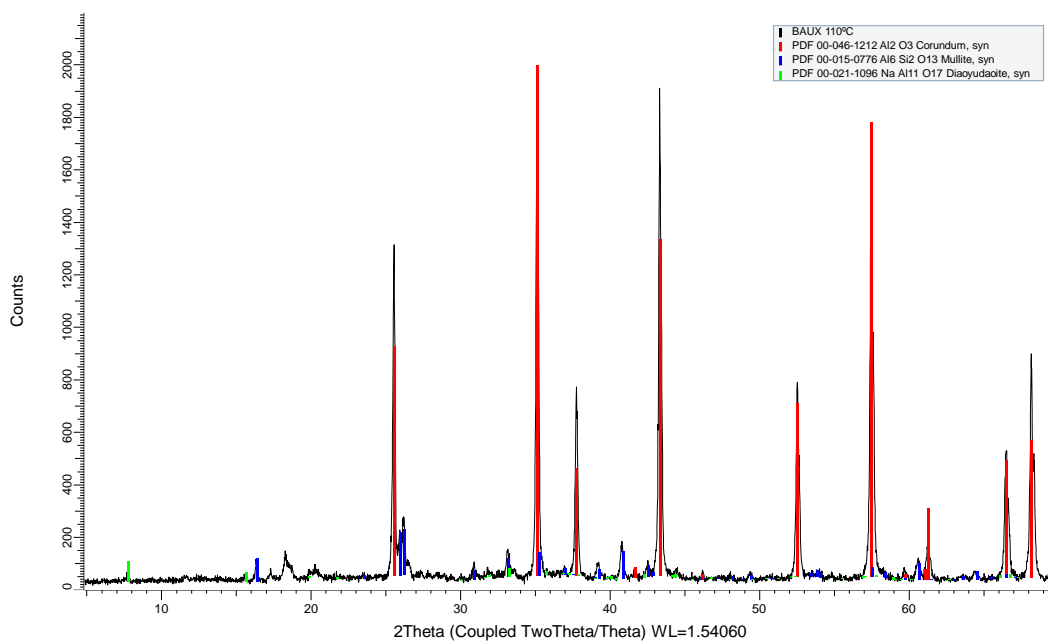


Figura 73. Difracción de hormigón de bauxita secado a 110°C.

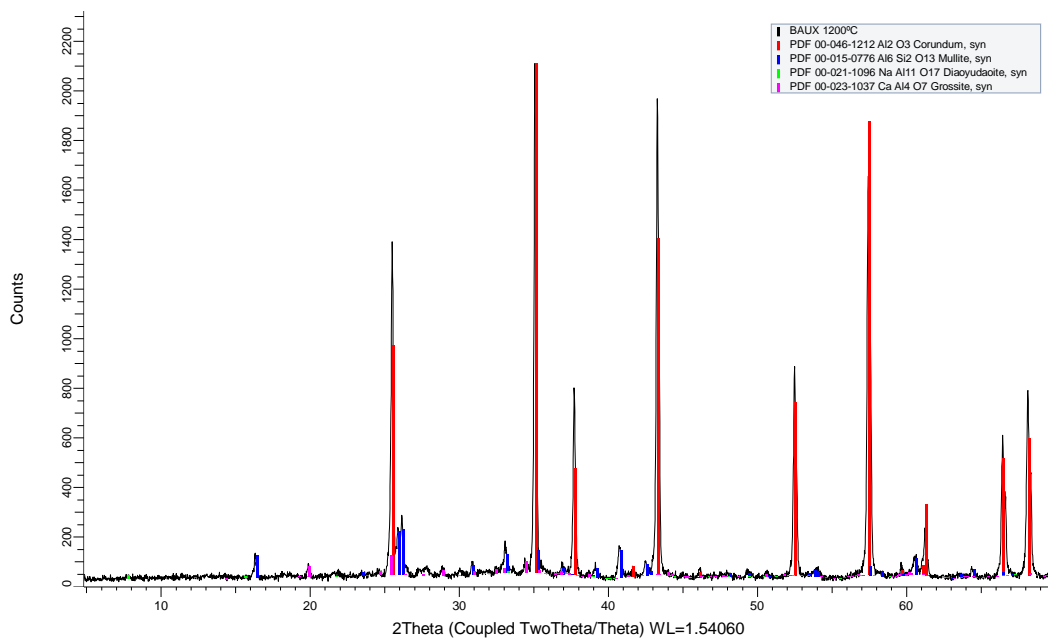


Figura 74. Difracción de hormigón de bauxita tratado a 1200°C.

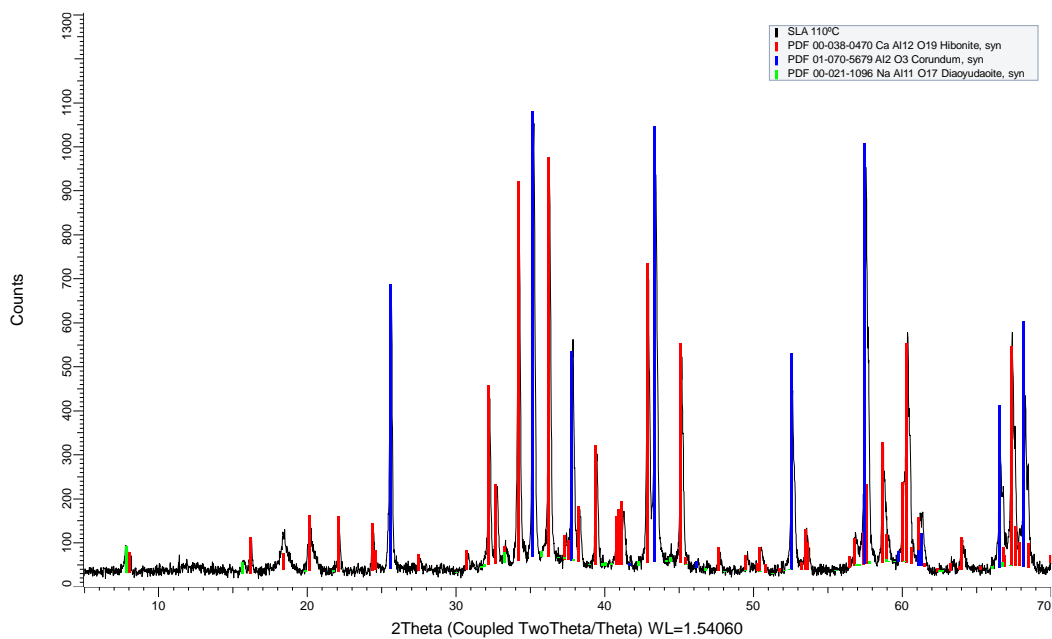


Figura 75. Difracción hormigón SLA tratado a 110°C.

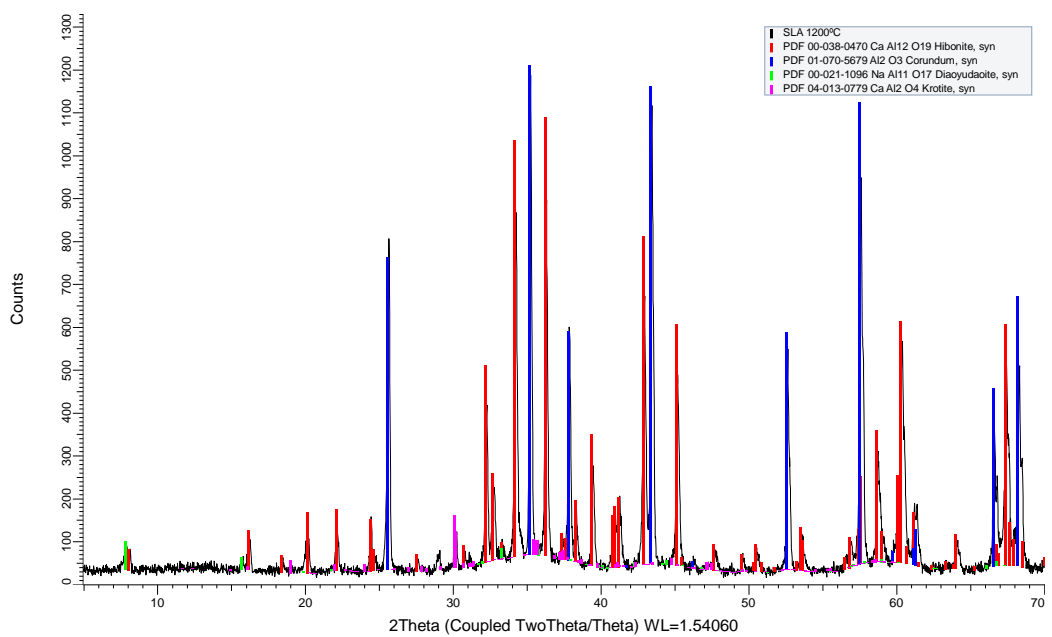


Figura 76. Difracción hormigón SLA tratado a 1200°C.

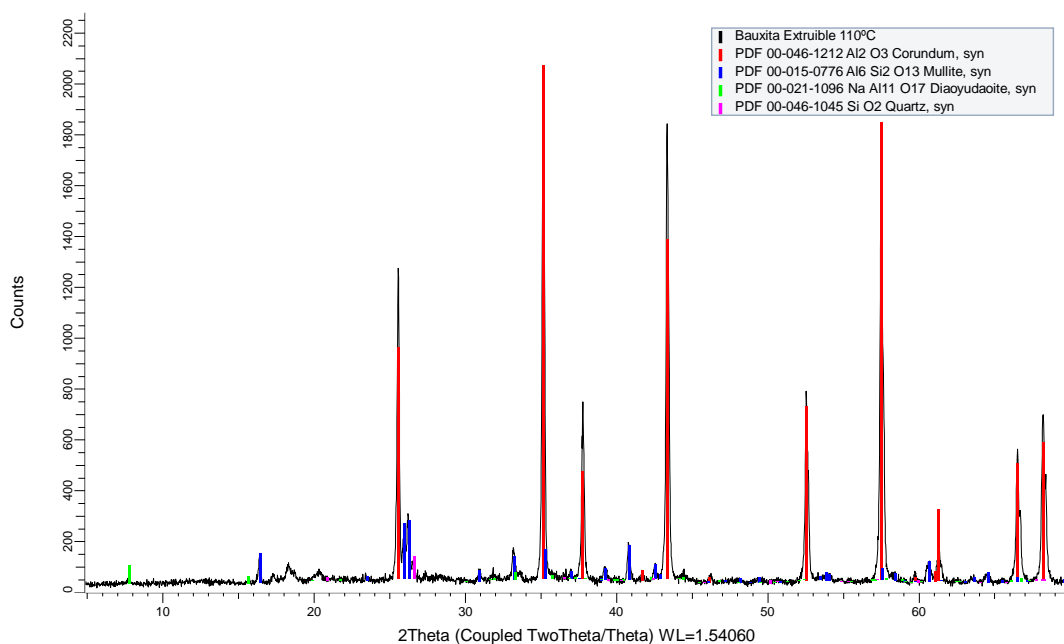


Figura 77. Difractograma de la formulación de Bauxita extruible tras tratamiento a 110°C.

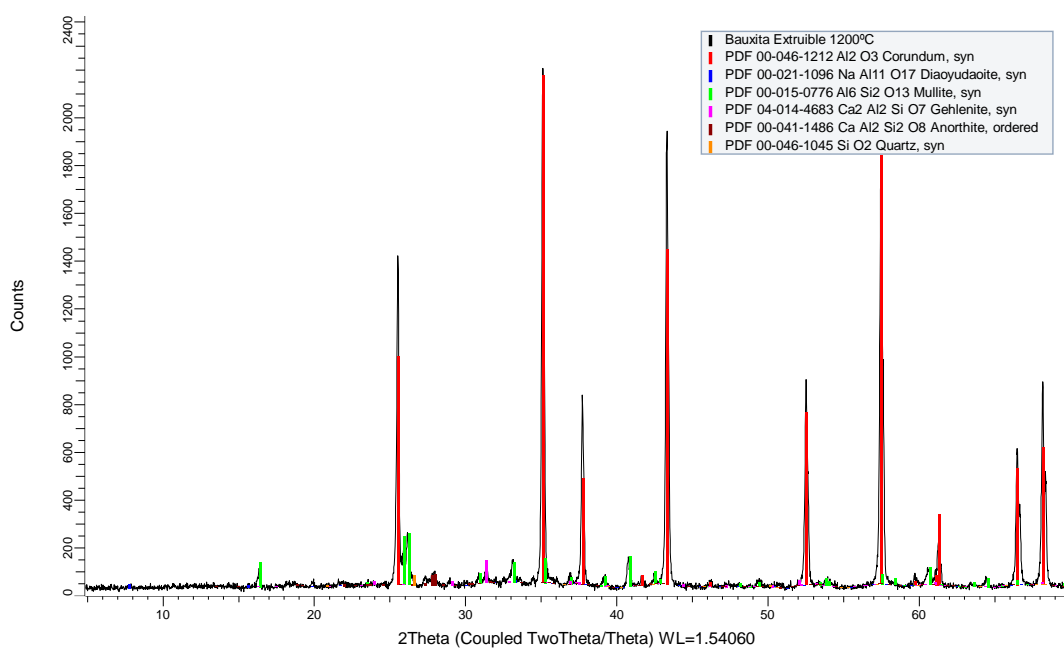


Figura 78. Difractograma de la formulación de Bauxita extruible tras tratamiento a 1200°C.

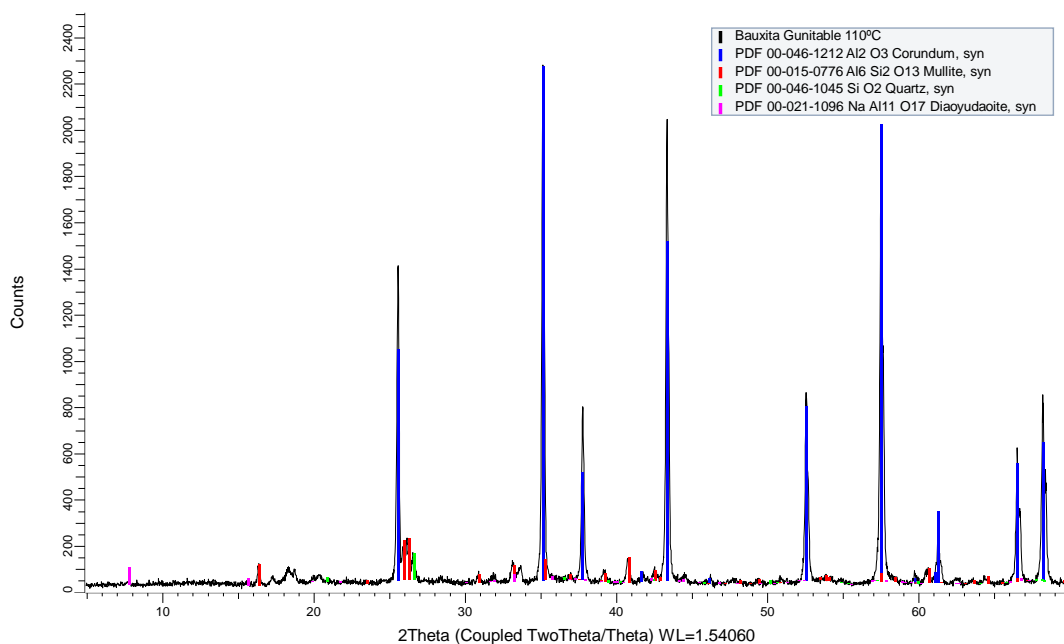


Figura 79. Difractograma de la formulación de Bauxita gunitable tras tratamiento a 110°C.

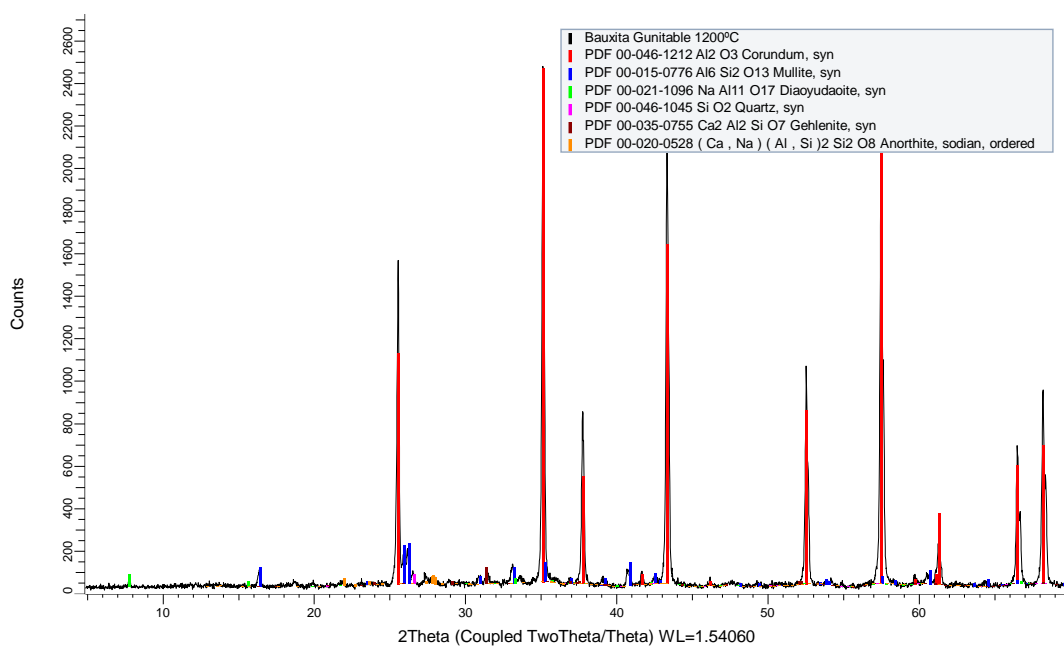


Figura 80. Difractograma de la formulación de Bauxita gunitable tras tratamiento a 1200°C.

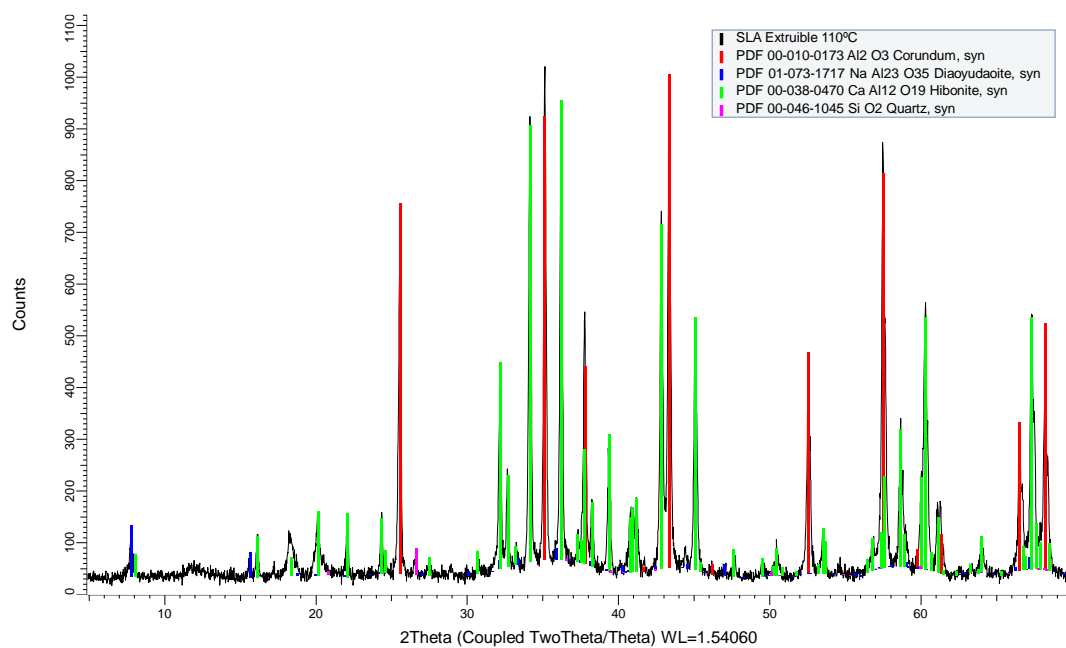


Figura 81. Difractograma de la formulación de SLA extruible tras tratamiento a 110°C.

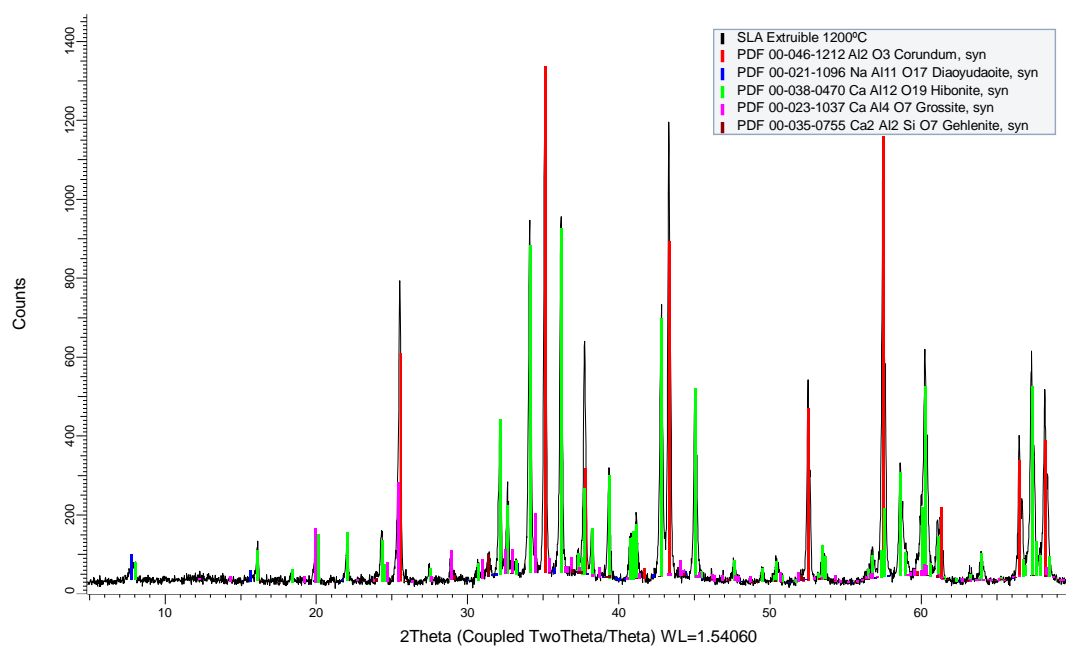


Figura 82. Difractograma de la formulación de SLA extruible tras tratamiento a 1200°C.

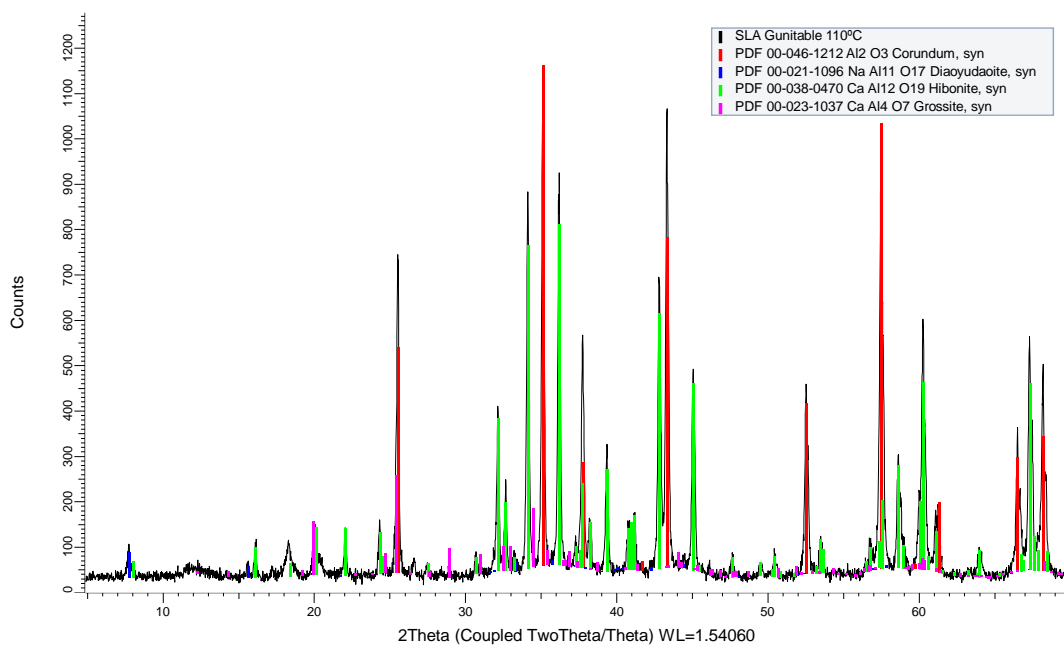


Figura 83. Difractograma de la formulación de SLA gunitable tras tratamiento a 110°C.

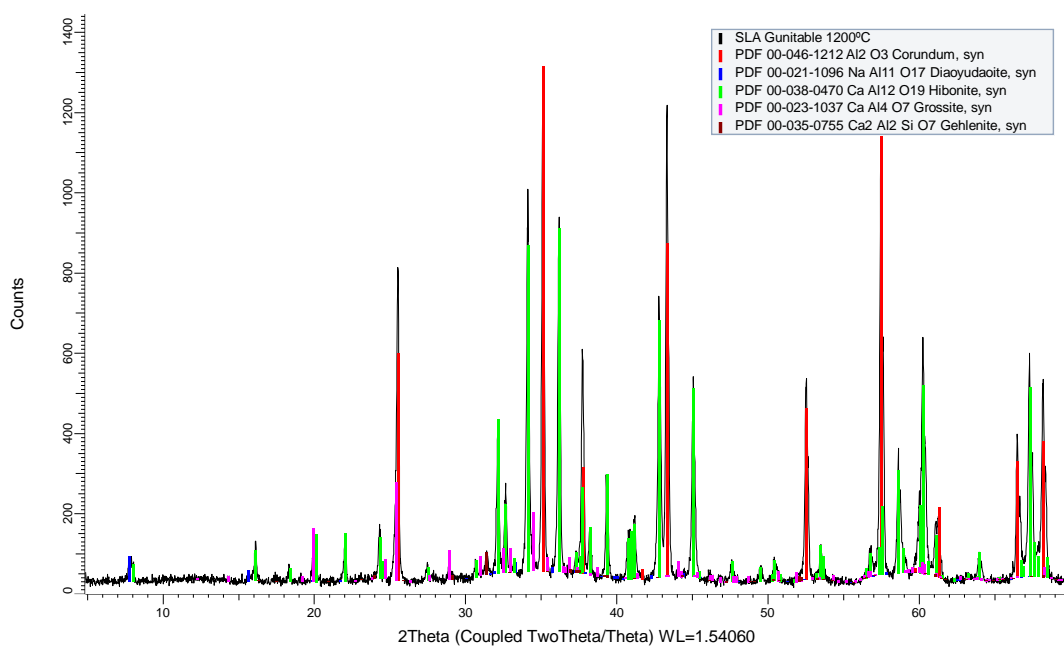


Figura 84. Difractograma de la formulación de SLA gunitable tras tratamiento a 1200°C.

La Tabla 29 presenta las fases cristalinas identificadas en las distintas formulaciones.

Fases Cristalinas		A60 (colado)		Baux (colado)		SLA (colado)		Baux (gunitable)		Baux (extruible)		SLA (gunitable)		SLA (extruible)	
		110°C	1200°C	110°C	1200°C	110°C	1200°C	110°C	1200°C	110°C	1200°C	110°C	1200°C	110°C	1200°C
Andalucita	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	X	X												
Corindón	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Cuarzo	SiO_2	X	X					X		X	X	X		X	
Mullita	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	X	X	X	X			X	X	X	X				
Aluminosilicato de Magnesio	$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	X													
Cristobalita	SiO_2		X												
Gehlenita	$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$		X						X		X	X	X	X	X
Anortita	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$		X						X		X				
Diaoyudaoita	$\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$			X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Dialuminato de calcio	$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$														
Hexaaluminato de calcio	$\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$					X	X					X	X	X	X
Aluminato de calcio	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$				X		X					X	X	X	X

Tabla 29. Fases cristalinas identificadas por difracción de rayos X.

3.3 HITO 3. PROCESADO A ESCALA SEMI-INDUSTRIAL DE LOS HORMIGONES REFRACTARIOS.

3.3.1 ESTABLECIMIENTO DE REQUISITOS PARA EL PROCESADO A ESCALA SEMI-INDUSTRIAL (COLADO, GUNITADO E IMPRESIÓN) (T.3.1)

En base a los trabajos realizados anteriormente se establecieron a priori una serie de requisitos a cumplir por ambos tipos de hormigón - el hormigón denso, para cara de trabajo en contacto con fundidos, y el hormigón aislante, capaz de procurar aislamiento a alta temperatura - tras el procesado a escala semi-industrial por los métodos de colado, gunitado e impresión y su secado a 110°C (que por otra parte son las propiedades básicas que los fabricantes de refractarios generalmente establecen en sus Hojas Técnicas):

Material	Densidad aparente (g cm ⁻³)	Porosidad aparente (%)	Resistencia mecánica (CCS) (MPa)	Conductividad (W m ⁻¹ K ⁻¹)
Hormigón denso base Bauxita	2.60 - 2.80	< 17	> 25	< 4
Hormigón aislante base SLA	1.30 - 1.60	< 60	> 1.50	< 0.60

Tabla 30. Requisitos deseables para los materiales a desarrollar.

Parece conveniente resumir a modo de recordatorio los trabajos realizados y que condujeron al desarrollo de ambos tipos de hormigón refractario.

En un principio desarrollaron y caracterizaron a nivel de laboratorio una serie de matrices de hormigón refractario que resultasen imprimibles. Tras optimizarlas se llevó a cabo la selección de los agregados (esto es, las materias primas granulares de mayor tamaño: entre 0.5 y 8 mm) que junto con la matriz constituyen el hormigón.

En general, para el desarrollo de hormigones densos - propios de la cara de trabajo en contacto con los fundidos - la dificultad de esta tarea radica en alcanzar un compromiso entre las exigencias térmicas (por ejemplo la resistencia a la corrosión a alta temperatura, característica de los hormigones densos) y la capacidad de la matriz para cohesionarlos sin comprometer esas exigencias, pero que en este caso permitan a la vez su aplicación mediante la técnica de procesado deseada; en este caso fundamentalmente la impresión por "contour crafting" que constituye el objetivo del proyecto.

Por otra parte en el caso de los hormigones aislantes se trata de conseguir unas propiedades de aislamiento térmico a alta temperatura, combinadas con una resistencia mecánica suficiente, y que además el material permita también su aplicación mediante impresión 3D.

A continuación se evaluó un amplio abanico de materias primas, tanto densas como aislantes, con diferentes granulometrías y se realizaron los correspondientes diseños de formulaciones.

Durante 2019 se utilizaron modelos de empaquetamiento volumétrico de partículas para la formulación de los hormigones refractarios denso y aislante. El objetivo era alcanzar un compromiso entre el grado de empaquetamiento y porosidad, que permita obtener las propiedades físicas y mecánicas deseadas, y que van desde una buena capacidad de aislamiento térmico (generada precisamente por la porosidad del material) a

una resistencia mecánica suficiente (aportada por el empaquetamiento) o una resistencia al choque térmico adecuada.

La Figura 15 presenta de forma esquemática un modelo de empaquetamiento teórico, que nos permitirá establecer la relación agregado/matriz.

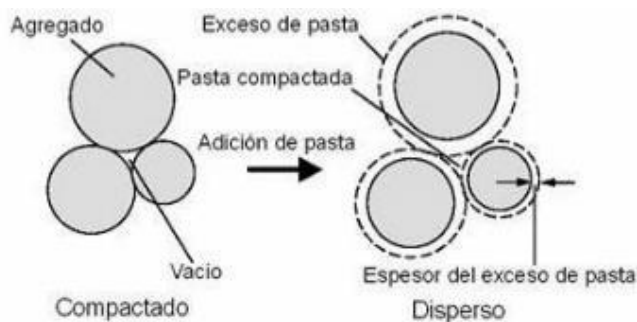


Figura 85. Esquema empaquetamiento teórica agregado/matriz

La Figura 16 corresponde a un ejemplo de un modelo de empaquetamiento volumétrico. A la izquierda se muestra la representación gráfica de la curva de empaquetamiento ideal (curva magenta), mientras la derecha corresponde a la comparativa entre esa curva ideal y la formulación real desarrollada para una mezcla de agregados y matriz (curva azul).

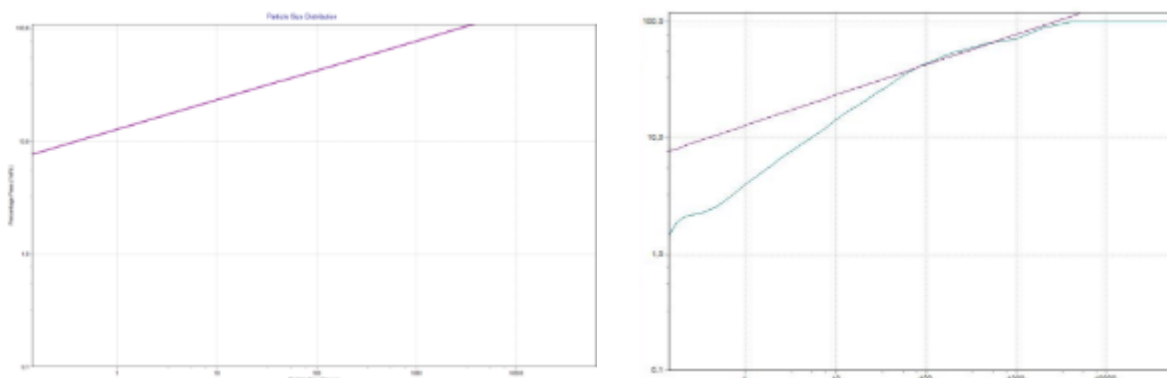


Figura 86. Modelo de empaquetamiento por volumen (teórica vs. práctica)

En los modelos de empaquetamiento se parte de la distribución de tamaño de las partículas y sus respectivas densidades. Por tanto han sido precisos ensayos granulométricos, tanto de tamizado por vía seca de todas las materias primas seleccionadas con tamaños de partícula mayor de 500 micras, como por difracción láser, de las materias primas <500 micras (características de la matriz). También fue necesario determinar la densidad aparente de todas las materias primas.

Una vez diseñadas las formulaciones teóricas, se llevaron a cabo las pruebas a escala de laboratorio de los hormigones mediante su mezcla y amasado, la caracterización reológica de las pastas frescas a la formulación y la evaluación de los ligantes previamente seleccionados.

En principio se habían elegido las 5 materias primas refractarias de uso común que la Tabla 8 relaciona. Finalmente los trabajos se centraron en hormigones de base bauxita, para los densos, y base SLA para los aislantes. A lo largo del proyecto se acopiaron las cantidades necesarias para realizar las pruebas de una manera coherente.

Agregados Seleccionados
Alúmina Tabular 1-3 mm y 0-1 mm
Andalucita 1-3 mm
Bauxita China 1-3 mm, 0-1 mm
SLA 92 3-6 mm, 1-3 mm, 0-1 mm

Tabla 31. Relación de agregados de materia prima refractaria seleccionados para el estudio.

A continuación se caracterizaron reológicamente los hormigones formulados. Las mezclas se eligieron en base al ajuste de la adición de ligante hidráulico, el uso de distintos dispersantes, retardantes y acelerantes, el control de las adiciones de agua y finalmente la adición de los aglomerantes para controlar la extruibilidad de la masa. Posteriormente se ajustó el fraguado, variando para ello la cantidad de retardante para una adición de dispersante y agua determinados. Una vez conseguido el ajuste del fraguado, se ajustó de nuevo la cantidad de agua intentando reducirla al mínimo posible. El objetivo de reducir la proporción de agua es optimizar las propiedades finales del hormigón, en especial las mecánicas, que, al igual que la resistencia a la corrosión, dependen de la porosidad del material. Por último se realizaron una serie de pruebas con distintos aglomerantes, aditivos que controlarán la conformabilidad de la masa extruible en el cabezal de impresión 3D.

A continuación se muestran algunas fotografías que corresponden a la realización en el laboratorio de los ensayos referidos.



Figura 87. Proceso de desarrollo de los hormigones refractarios en base a ratones de laboratorio de detalle de las medidas de flujo

Una vez optimizadas las relaciones agua/cemento, los tipos y cantidades de aditivos y los agregados, para cada tipo de hormigón se llevaron a cabo pequeñas pruebas de extrusión a escala de laboratorio con la extrusora disponible en Fundación IDONIAL.

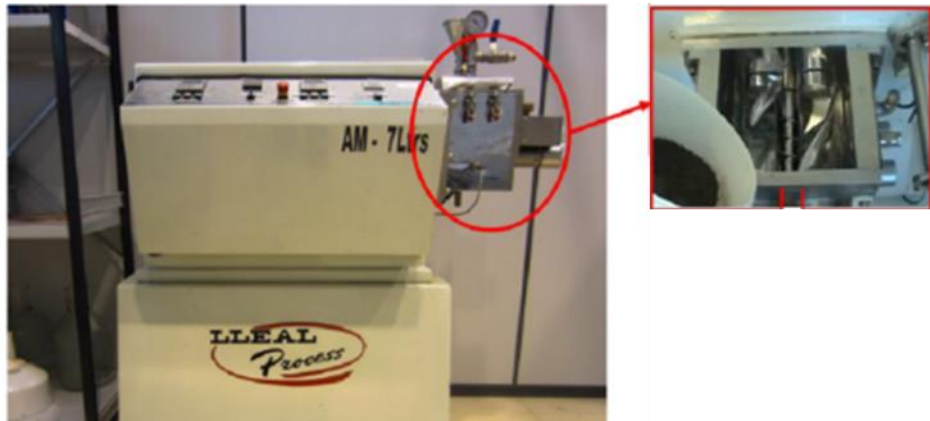


Figura 88. Extrusora AM-7 de Fundación IDONIAL

De este modo se desarrollaron y procesaron formulaciones completas de los dos tipos de refractario objetivo del proyecto: un refractario denso (finalmente utilizando como agregado bauxita) y un refractario aislante (basado en un agregado aislante denominado SLA de la firma Almatís). En aquella etapa, y a efectos comparativos, también se procesó un material comercial de un fabricante mundialmente reconocido como el estándar en hormigones refractarios.

3.3.2 PRUEBAS A ESCALA SEMI-INDUSTRIAL DE LOS DIFERENTES PROCEDIMIENTOS DE APLICACIÓN: COLADO, GUNITADO E IMPRESIÓN (T.3.2)

3.3.2.1 *Conformado por Impresión (fabricación aditiva)*

Durante 2020, se ha desarrollado y posteriormente perfeccionado un sistema de extrusión controlada que, a nivel de laboratorio y acoplado a una máquina Universal de Ensayo, permitirá en el futuro medir la fuerza de extrusión necesaria para el procesado de los materiales refractarios antes de ser llevados a la impresora semi-industrial. Este trabajo resulta particularmente prometedor ya que la extrusora de laboratorio disponible no permite controlar la presión de extrusión.

Y la práctica ha demostrado que las pruebas semi-industriales realizadas exigen una logística considerable. Quizá en el futuro se pueda ampliar el número de formulaciones desarrolladas al disponer ahora de un filtro de la viabilidad haciendo uso de este dispositivo.



Figura 89. Dispositivo desarrollado para la comprobación y medida de la extruibilidad de cualquier formulación refractaria.

Las formulaciones de cada tipo de material, denso y aislante, fueron procesadas semi-industrialmente en el sistema de fabricación aditiva de IDONIAL en nuestro laboratorio de Gijón. Este sistema de impresión consta de los siguientes elementos:

- Una **tolva de alimentación** (ver Figura 90) en la que se deposita el hormigón seco, que posteriormente se transporta mediante un tornillo al sinfín a la zona de mezclado.
- **Zona de mezclado** (ver Figura 91) en el que se produce la adición de agua y se realiza la mezcla efectiva con un paleta agitadora. Tras esta mezcla el material cae por gravedad hasta un tornillo sinfín.
- **Tornillo sinfín**: que transporta la muestra hacia una manguera de aproximadamente cuatro metros de longitud (ver Figura 92).
- **Sistema de impresión**: formado por la boquilla y un sistema que permite su desplazamiento en tres ejes (ver Figura 93).



Figura 90. Tolva de alimentación.



Figura 91. Zona de mezcla del material seco.



Figura 92. Tornillo sinfín de alimentación.



Figura 93. Sistema de impresión.

Las condiciones de conformado se detallan a continuación:

- **Boquilla de impresión:** La boquilla de impresión utilizada se presenta en la Figura 94. Tiene unas dimensiones aproximadas de 100 mm x 60 mm en la zona de salida y un diámetro de 40 mm en la zona de entrada de la alimentación.
- **Caudal de alimentación de material:** El material se alimenta con ayuda de un tornillo sinfín cuya velocidad de giro se regula con una variador de frecuencia. Se utilizó la velocidad de alimentación habitual con un ajuste del variador de frecuencia al 4.5. El caudal másico de material seco alimentado se determinó experimentalmente, siendo aproximadamente de 42 kg min⁻¹.
- **Velocidad de desplazamiento de la boquilla:** La velocidad de desplazamiento se ajustó al 50%, lo que se traduce en una velocidad lineal de aproximadamente 140 mm s⁻¹.
- **Caudal de alimentación de agua:** El caudal de alimentación de agua obtenido a partir de un rotámetro instalado en el equipo se ajustó a 250 L h⁻¹.

En estas condiciones la cantidad de agua utilizada fue aproximadamente del **9.9%**.

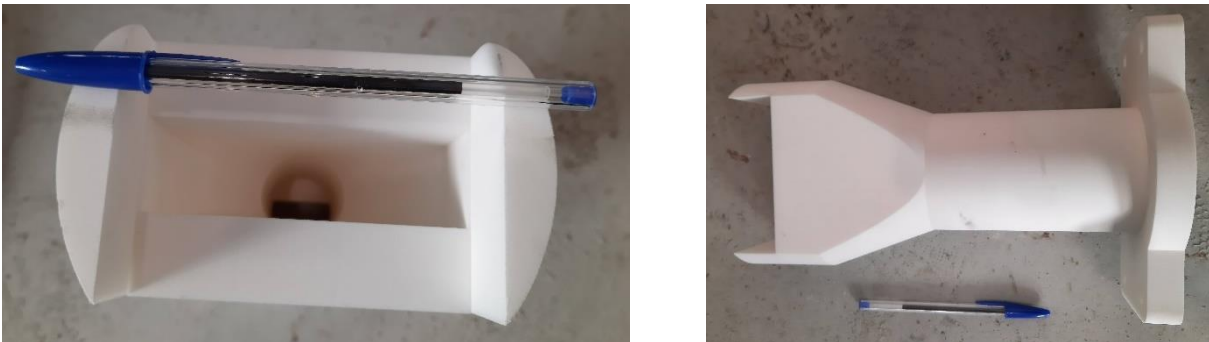


Figura 94. Boquilla utilizada en el conformado por fabricación aditiva.

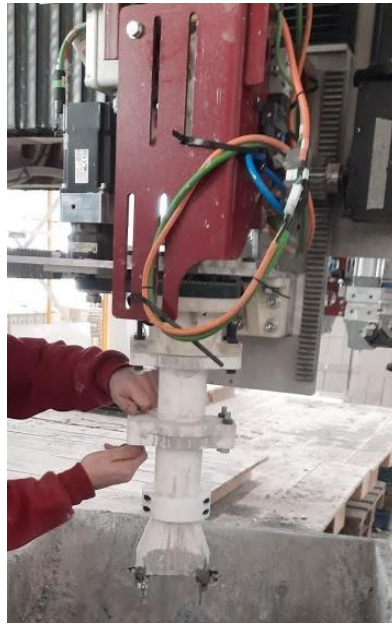


Figura 95. Detalle de la boquilla una vez instalada en el cuerpo de la máquina.



Figura 96. Detalle de la impresión del hormigón refractario BAUX.

1.1.1.1 Conformado por Gunitado

Las formulaciones BAUX y SLA para el gunitado fueron aplicadas mediante el sistema de gunitado de IDONIAL de nuestro laboratorio de Llanera. Este sistema consta básicamente de los siguientes elementos:

- Una **tolva de alimentación** (Figura 97) del material. La tolva dispone de un sistema de vibración por aire comprimido y el material cae al rotor.
- **Rotor** (Figura 98). Desde el rotor el material es transportado neumáticamente, a través de una tubería o manguera, hasta la boquilla de proyección.
- **Boquilla de proyección** (Figura 99). En la boquilla el material se humedece en la proporción necesaria para la proyección. La capacidad de proyección es de 0,5 a 1,1 m³/h de material suelto, en un tamaño máximo de grano de 15 mm.
- **Cuadro de control de la gunitadora** (Figura 100). Desde el cuadro de control se eligen las condiciones de trabajo del equipo, que puede trabajar entre 0.5 y 6 bar de impulsión (Figura 101), pudiendo transportar el material gunitable a una distancia de hasta 200 metros.

Las siguientes Figuras ilustran las diferentes partes de equipo, así como su operación hasta la obtención semi-industrial de probetas.



Figura 97. Tolva de alimentación de la gunitadora.



Figura 98. Cámaras del rotor de la gunitadora para la admisión e impulsión neumática del material.



Figura 99. Boquilla de proyección.



Figura 100. Cuadro de control de la gunitadora.



Figura 101. Sistema de la gunitadora para la impulsión neumática del material



Figura 102. Operación de carga de la tolva de alimentación del hormigón seco a la gunitadora.



Figura 103. Operación de gunitado.



Figura 104. Detalle del espesor de la capa gunitada de hormigón Baux.



Figura 105. Aspecto de las probetas de hormigón SLA tras ser gunitadas.

3.3.2.2 Conformado por Colado.

El colado de los hormigones se realizó también en IDONIAL Llanera haciendo uso de su mezcladora semi-industrial Eirich



Figura 106. Mezcladora semi-industrial Eirich utilizada para el colado de los hormigones.



Figura 107. Detalle de los elementos mezcla y descarga de la mezcladora EIRICH.



Figura 108. Detalle del cuadro de mandos de la mezcladora para el colado.



Figura 109. Detalle del recipiente de descarga para el colado desde la mezcladora.

3.3.3 INSPECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN (FÍSICA, MECÁNICA Y TÉRMICA) DE MUESTRAS DE LAS PRUEBAS SEMI-INDUSTRIALES. (ENTREGABLE E.III.1)

La caracterización básica de los materiales procesados a escala semi-industrial por las tres rutas de procesamiento comprendió las siguientes técnicas:

- Determinación de la densidad aparente y porosidad aparente tras secado a 110°C según ISO 1927-6.
- Determinación de la densidad aparente y porosidad aparente tras secado a 600°C según ISO 1927-6.
- Determinación de la densidad aparente y porosidad aparente tras secado a 1200°C según ISO 1927-6.
- Determinación de la resistencia a la compresión en frío tras secado a 110°C según ISO 1927-6.
 - Determinación de la resistencia a la compresión en frío tras secado a 600°C según ISO 1927-6.
 - Determinación de la resistencia a la compresión en frío tras secado a 1200°C según ISO 1927-6.

Posteriormente, en las formulaciones de mayor interés, se procedió a una caracterización más detallada, que incluyó una serie de propiedades complementarias:

- Variación lineal permanente tras secado a 110°C, 600°C y 1200°C según ISO 1927-6.
- Refractariedad bajo carga por el método diferencial de acuerdo a la norma ISO 1893.
- Determinación de la dilatación térmica hasta 600°C según UNE-EN 993-19.
- Determinación de la conductividad térmica en el rango de 200°C a 600°C según UNE-EN 993-15.
- Módulo elástico por el método de impulso.
- Evolución del módulo de elasticidad con ciclos de enfriamiento y calentamiento.

3.3.3.1 Hormigones refractarios de Base Bauxita

Tras la aplicación semi-industrial del hormigón de base bauxita mediante las tres técnicas: colado, gunitado e impresión, se determinaron inicialmente las propiedades básicas de los materiales: la densidad aparente, la porosidad aparente y la resistencia a la compresión en frío, que se recogen en las Figuras 110 a 112.

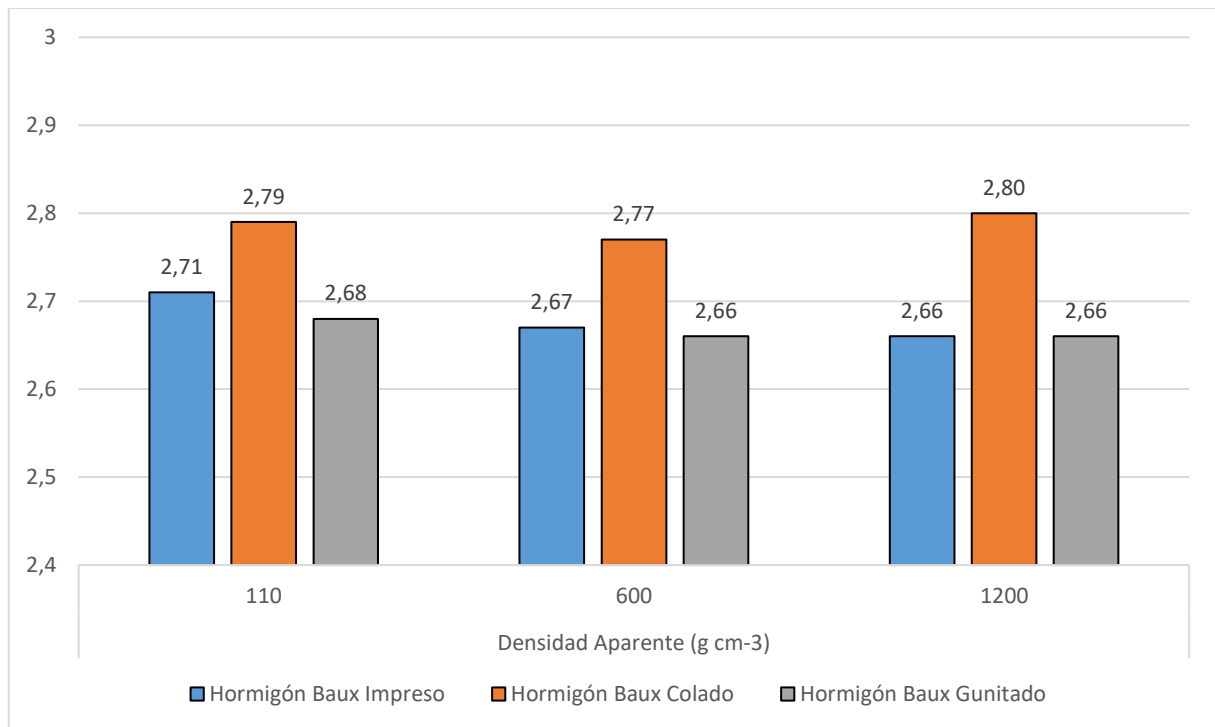


Figura 110. Densidad aparente a 110, 600 y 1200°C del hormigón de base bauxita Impreso, Colado y Gunitado.

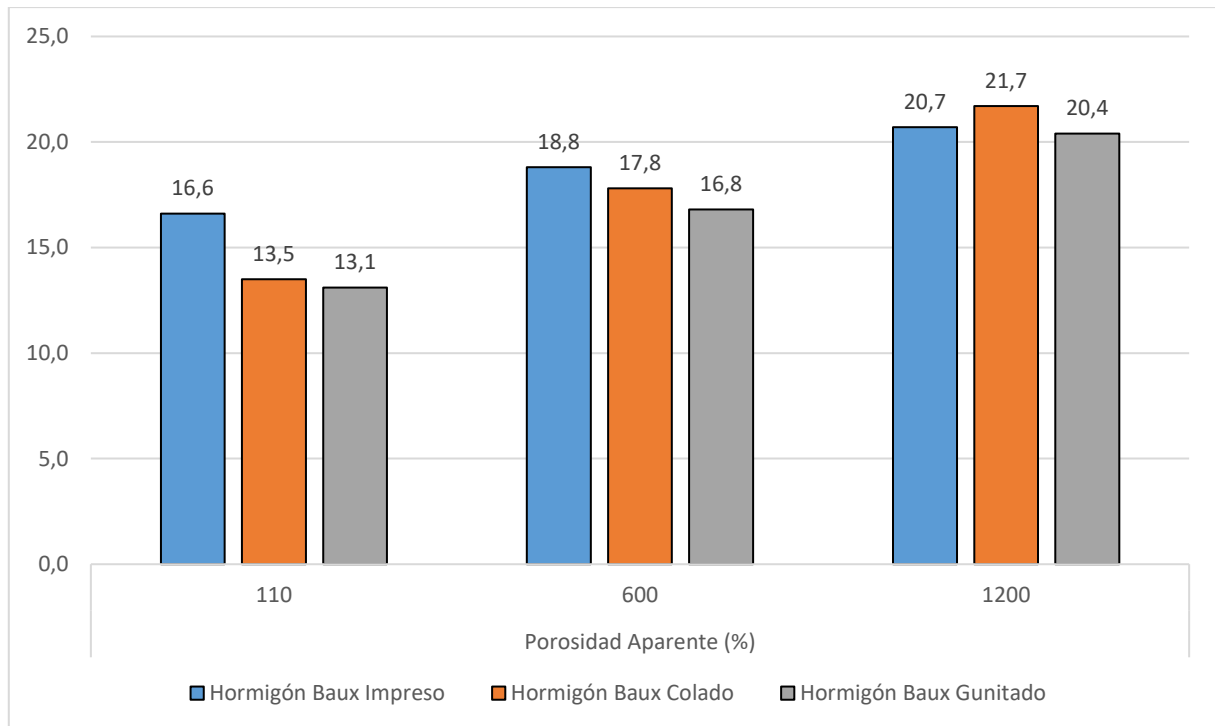


Figura 111. Porosidad aparente a 110, 600 y 1200°C del hormigón de base bauxita Impreso, Colado y Gunitado.

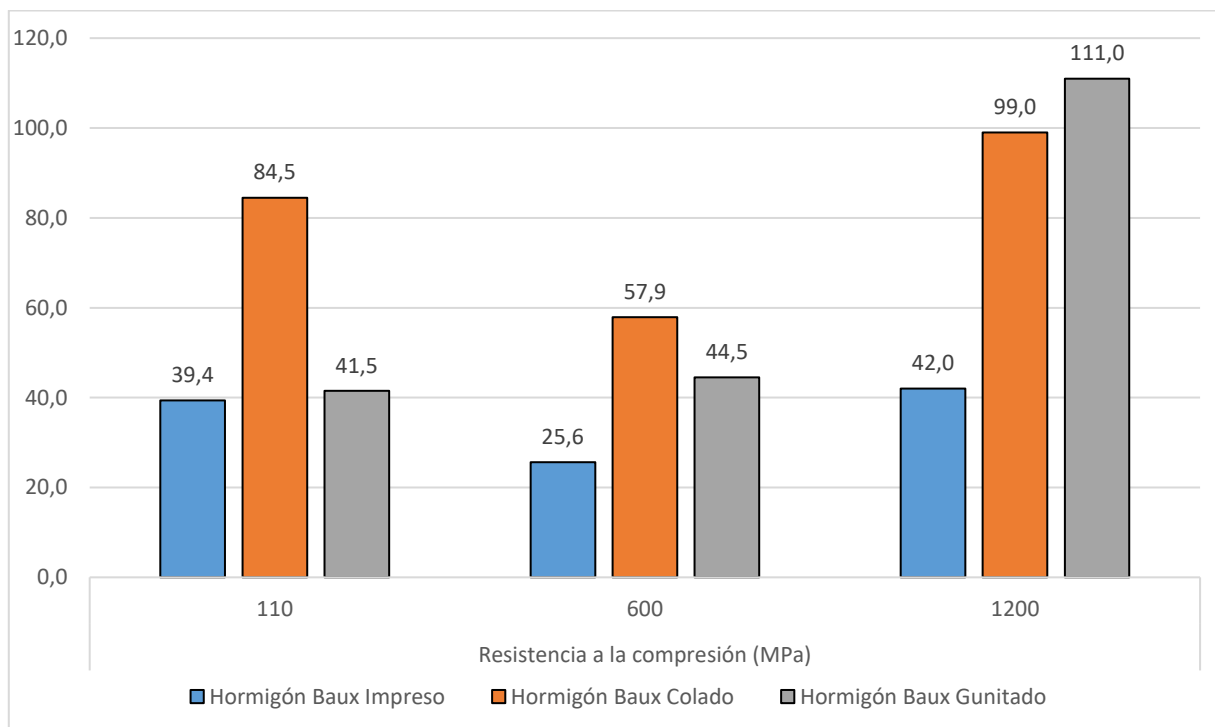


Figura 112. Resistencia a la compresión a 110, 600 y 1200°C del hormigón de base bauxita Impreso, Colado y Gunitado.

Se observa cómo el modo y condiciones de aplicación de una misma calidad de hormigón de bauxita afecta a las propiedades mecánicas fundamentales. Así a 110°C la formulación procesada por colado fue la que

mayor densidad aparente presentaba a todas las temperaturas. Sin embargo las probetas gunitadas presentan una porosidad aparente ligeramente menor a 110 y 600°C, mientras que a 1200°C, una vez que comienza la sinterización del material, la porosidad es muy próxima en los tres casos.

En el caso de la resistencia a compresión, es claramente superior a 110°C para el material colado, pero una vez tratadas a 1200°C la resistencia del material gunitado se incrementa claramente, también debido a la sinterización del material.

Material	Densidad aparente (g cm ⁻³)	Porosidad aparente (%)	Resistencia mecánica (CCS) (MPa)
Hormigón denso base Bauxita (BAUX)	2.60 - 2.80	< 17	> 25
Impreso TT 110°C	2.71	16.6	39.4
Colado TT 110°C	2.79	13.5	84.5
Gunitado TT 110°C	2.68	13.1	41.5
Impreso TT 600°C	2.67	18.8	25.6
Colado TT 600°C	2.77	17.8	57.9
Gunitado TT 600°C	2.66	16.8	44.5
Impreso TT 1200°C	2.66	20.7	42.0
Colado TT 1200°C	2.80	21.7	99.0
Gunitado TT 1200°C	2.66	20.4	111.0

Tabla 32. Comprobación inicial de las propiedades de los hormigones de bauxita según forma de aplicación.

En la Tabla 32 comparamos las propiedades de las muestras procesadas por cada vía de aplicación y tras cada tratamiento térmico con las establecidas a priori como meta.

Vemos que a 110°C los tres sistemas de aplicación del hormigón de bauxita cubren las expectativas marcadas. En negrita se indican los valores máximos de cada propiedad.

A 110°C la densidad y la porosidad aparentes están dentro de los requisitos establecidos, mientras la resistencia a la compresión está bastante por encima de la de diseño.

Sin embargo tras el tratamiento térmico a 600°C y 1200°C la porosidad abierta (o aparente) ya supera el 17%.

De ahí que en general y a efectos prácticos sea más conveniente conocer los requisitos del refractario a la temperatura de trabajo, y no solamente a la temperatura de secado (110°C). También es conveniente contar con otra serie de propiedades que pueden resultar de utilidad en el diseño de los componentes refractarios para su aplicación industrial.

Así por ejemplo la Variación Lineal Permanente suele ser de gran importancia para determinar las tensiones que el refractario puede sufrir o transmitir a la calderería. La variación lineal de las muestras a 110°C, 600°C y 1200°C se determinó de acuerdo a la norma ISO 1927-6.

La Tabla 33 recoge los resultados.

Muestra	Variación Lineal (%)		
	110°C	600°C	1200°C
BAUX COLADO	-0.08	-0.24	-0.37
BAUX IMPRESO	-0.02	-0.12	-0.21
BAUX GUNITADO	-0.02	-0.13	-0.24

Tabla 33. Variación lineal permanente de los hormigones BAUX procesados semi-industrialmente.

También importante en ciertos casos es la Resistencia a la Flexión, que se determinó tras tratamiento térmico a 110°C, 600°C y 1200°C de acuerdo a la norma ISO 1927-6. La Tabla 34 presenta los resultados.

Muestra	Resistencia a la Flexión (MPa)		
	110°C	600°C	1200°C
BAUX COLADO	11.7	20.5	19.3
BAUX IMPRESO	8.1	8.1	8.2
BAUX GUNITADO	9.6	10.2	16.6

Tabla 34. Resistencia a la flexión de los hormigones BAUX procesados semi-industrialmente.

La Resistencia a la Flexión en Caliente a 1200°C de acuerdo a la norma EN 993-7. La Tabla 35 recoge los resultados obtenidos.

Muestra	Resistencia a la Flexión (MPa)
BAUX COLADO	5.0
BAUX IMPRESO	2.9
BAUX GUNITADO	6.2

Tabla 35. Resistencia a la flexión de los hormigones BAUX procesados semi-industrialmente.

Además de la densidad y porosidad aparente se determinaron por picnometría de intrusión de gases la densidad Densidad Real y la Porosidad Total.

Muestra	Temp. (°C)	Densidad Real (g cm⁻³)	Porosidad Total (%)
BAUX COLADO	110	3.54	21.2
	600	3.58	22.6
	1200	3.64	23.1
BAUX IMPRESO	110	3.75	27.7
	600	3.57	25.2
	1200	3.58	25.7
BAUX GUNITADO	110	3.44	22.1
	600	3.51	24.2
	1200	3.54	24.9

Tabla 36. Densidad y porosidad aparentes, densidad real y porosidad total de los hormigones BAUX procesados semi-industrialmente.

La distribución de poros se determinó mediante porosimetría de mercurio de las muestras tras tratamiento térmico a 110°C, 600°C y 1200°C. La Tabla 37 recoge los resultados obtenidos.

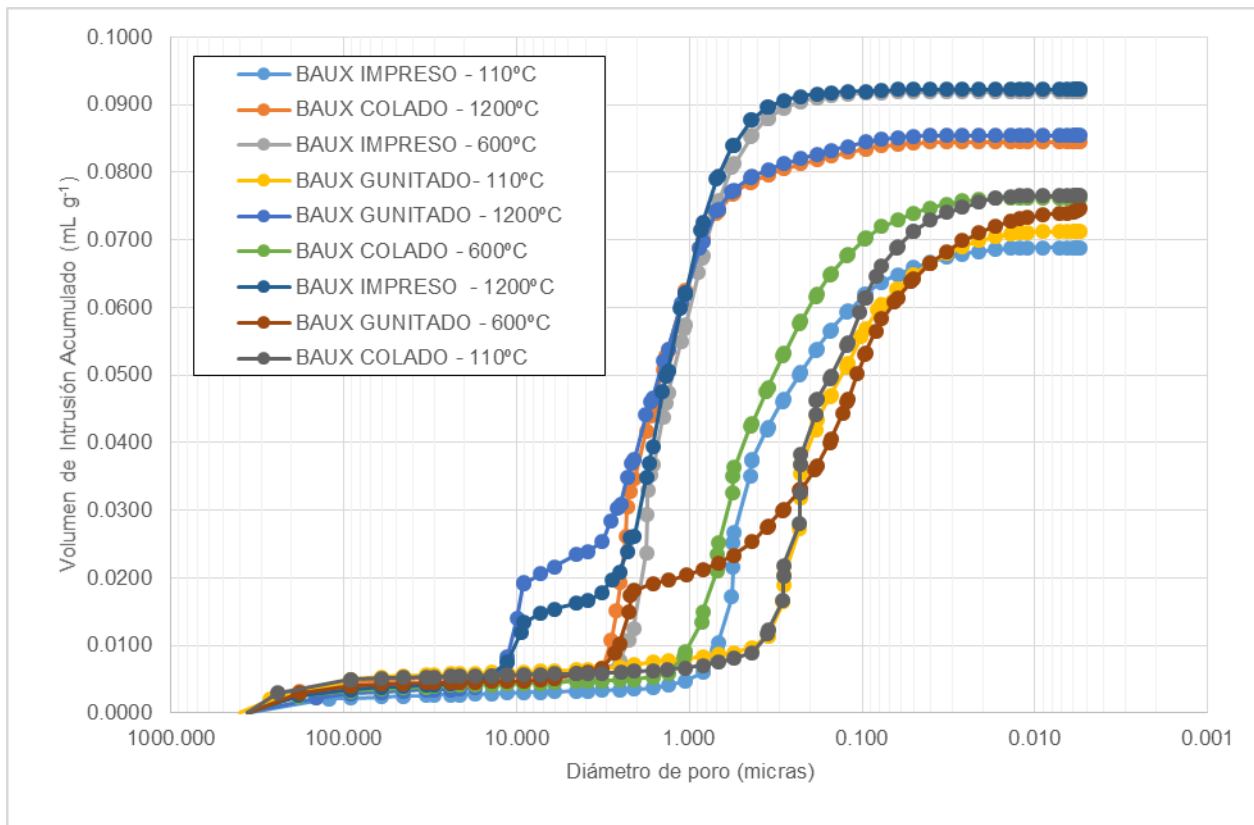


Figura 113. Curvas de intrusión de mercurio para los hormigones refractarios BAUX procesados semi-industrialmente.

		BAUX COLADO			BAUX IMPRESO			BAUX GUNITADO		
		110°C	600°C	1200°C	110°C	600°C	1200°C	110°C	600°C	1200°C
Volumen total de intrusión	mL g ⁻¹	0.0766	0.0645	0.0845	0.0688	0.0816	0.0919	0.0713	0.0747	0.0855
Área total de poros	m ² g ⁻¹	2.371	3.917	0.366	1.339	3.731	0.384	2.375	3.499	0.346
Mediana de diámetro de poro (volumen)	µm	0.2267	0.1537	1.7550	0.4496	0.6444	1.3706	0.2275	0.1751	1.8522
Mediana de diámetro de poro (Área)	µm	0.0874	0.0238	0.6212	0.1050	0.0109	0.7589	0.0715	0.0328	0.5434
Diámetro de poro medio (4V/A)	µm	0.1292	0.0659	0.9229	0.2057	0.0875	0.9573	0.1200	0.0854	0.9864
Densidad aparente (a 0.51 psia)	g cm ⁻³	2.6324	2.80	2.6593	2.7168	2.67	2.Pre6394	2.6418	2.6541	2.6394
Densidad esquelética (aparente)	g cm ⁻³	3.2968	3.41	3.4304	3.3418	3.41	3.4845	3.2544	3.3099	3.4080
Porosidad abierta total	%	20.1541	18.04	22.4808	18.70	21.79	24.2535	18.8251	19.8141	22.5536
Dporo para 90% volumen intrusión	µm	0.65	0.46	3.04	0.79	1.30	2.40	2.13	3.01	11.3
Dporo para 75% volumen intrusión	µm	0.29	0.20	2.47	0.57	1.03	1.79	0.28	1.86	6.35
Dporo para 50% volumen intrusión	µm	0.23	0.15	1.75	0.45	0.65	1.37	0.22	0.18	1.85
Dporo para 25% volumen intrusión	µm	0.11	0.09	1.03	0.21	0.17	0.81	0.11	0.09	1.00
Dporo para 10% volumen intrusión	µm	0.06	0.03	0.59	0.10	0.04	0.51	0.05	0.04	0.58

Tabla 37. Resultados de la porosimetría de intrusión de mercurio para las muestras de hormigones BAUX procesados semi-industrialmente.

La Refractariedad Bajo Carga se determinó de acuerdo a la norma EN ISO 1893 en muestras tratadas previamente a 1200°C. La Tabla 38 recoge los resultados obtenidos, mientras que las Figuras 114 a 116.

Muestra	dmax (%)	Tmax (°C)	T0.5 (°C)	T1 (°C)	T2 (°C)
BAUX COLADO	0.199	1073	1298	1326	1358
BAUX IMPRESO	0.531	1054	1230	1257	1291
BAUX GUNITADO	0.531	1056	1230	1257	1291

Tabla 38. Dilatación máxima, temperatura de máxima dilatación, T_{0.5}, T₁ y T₂ de los hormigones BAUX procesados semi-industrialmente.

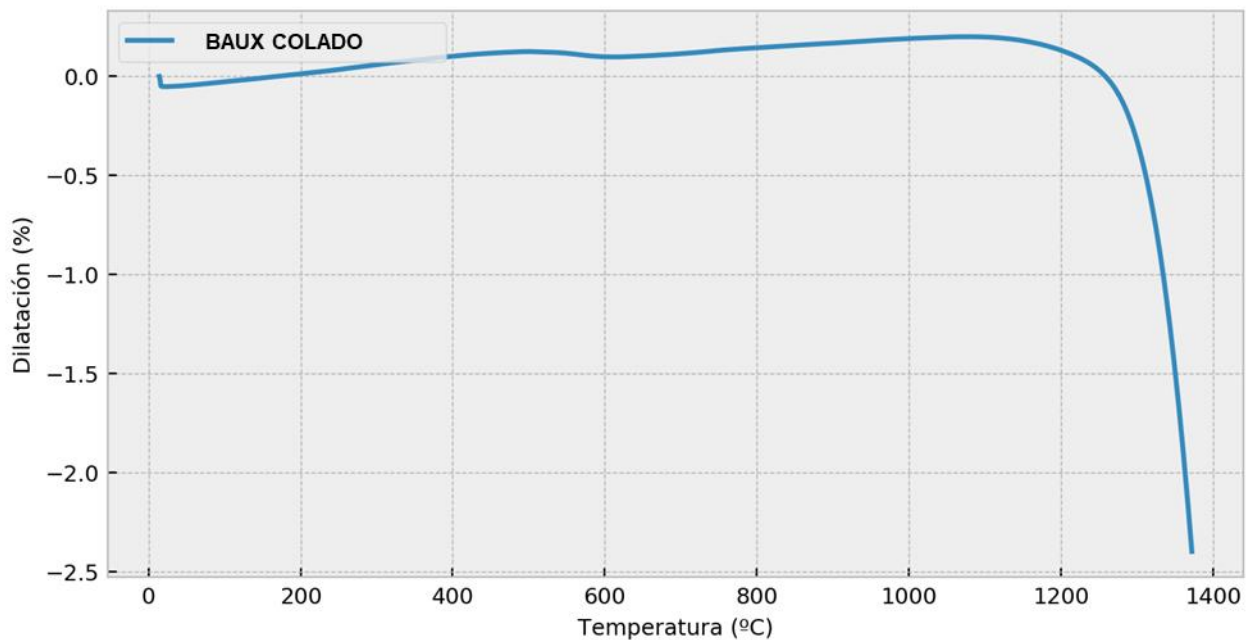


Figura 114. Curva de dilatación del ensayo de refractariedad bajo carga de la muestra BAUX COLADO.

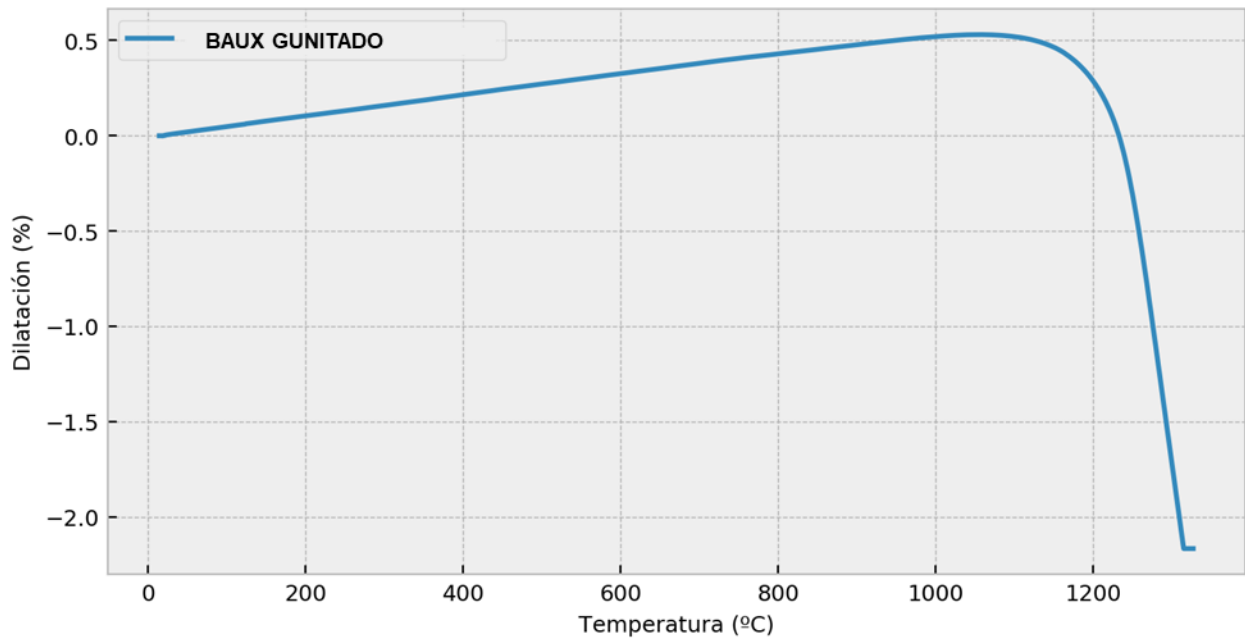


Figura 115. Curva de dilatación del ensayo de refractariedad bajo carga de la muestra BAUX GUNITADO.

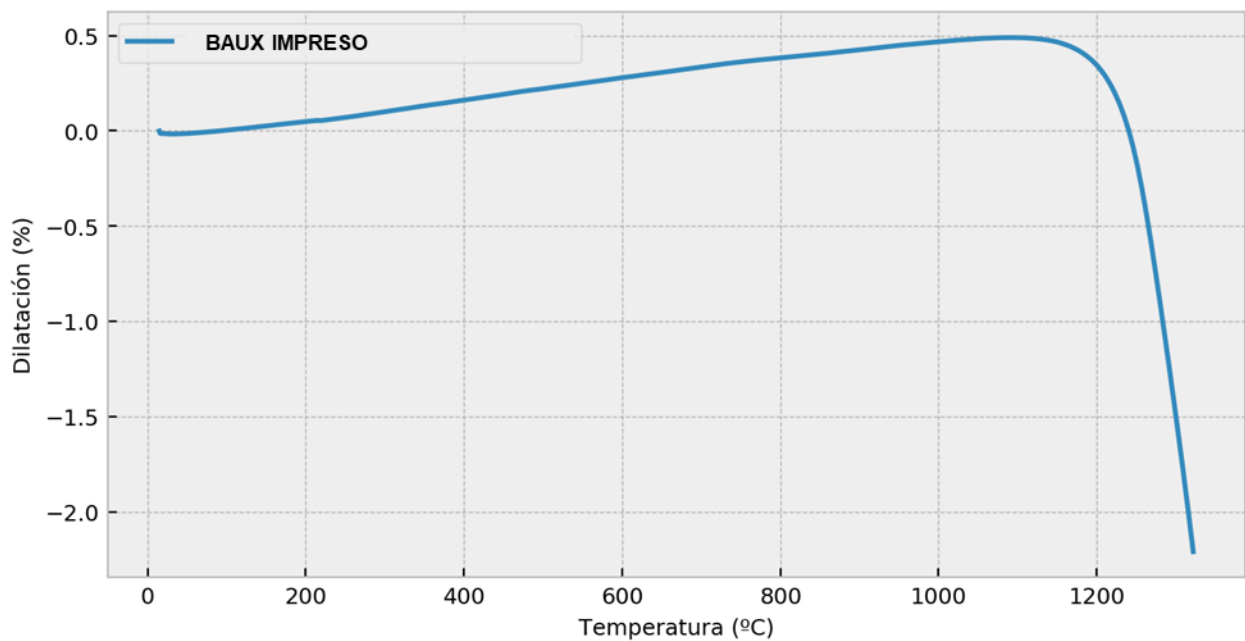


Figura 116. Curva de dilatación del ensayo de refractariedad bajo carga de la muestra BAUX IMPRESO.

Finalmente se determinó el Módulo Elástico mediante el método de impulso. La Tabla 39 recoge los resultados obtenidos.

Muestra	Módulo de Elasticidad (MPa)
	1200°C
BAUX COLADO	42.6
BAUX IMPRESO	24.4
BAUX GUNITADO	43.6

Tabla 39. Módulo de elasticidad de las muestras de hormigón BAUX procesados semi-industrialmente.

3.3.3.2 Hormigones refractarios de Base SLA

El agregado ligero SLA-92 es una materia prima basada en el hexa-aluminato cálcico (CA6) que se ha tomado de base para el desarrollo de una familia de hormigones aislantes.

EL agregado SLA-92 contiene aproximadamente un 90% de CA6, y sólo pequeñas trazas de corindón y di-aluminato cálcico CA2.

Los agregados de CA6 presentan una estructura en forma de placas hexagonales (Fig. 1 and 2) y tiene una porosidad típica del 70 al 75%.

Los resultados obtenidos en la determinación de la densidad aparente, la porosidad aparente y la resistencia a la compresión en frío de la formulación de hormigón refractario aislante de base SLA-92, aplicado mediante las tres técnicas utilizadas: impresión, colado y gunitado, se recogen en Figura 117 a Figura 119.

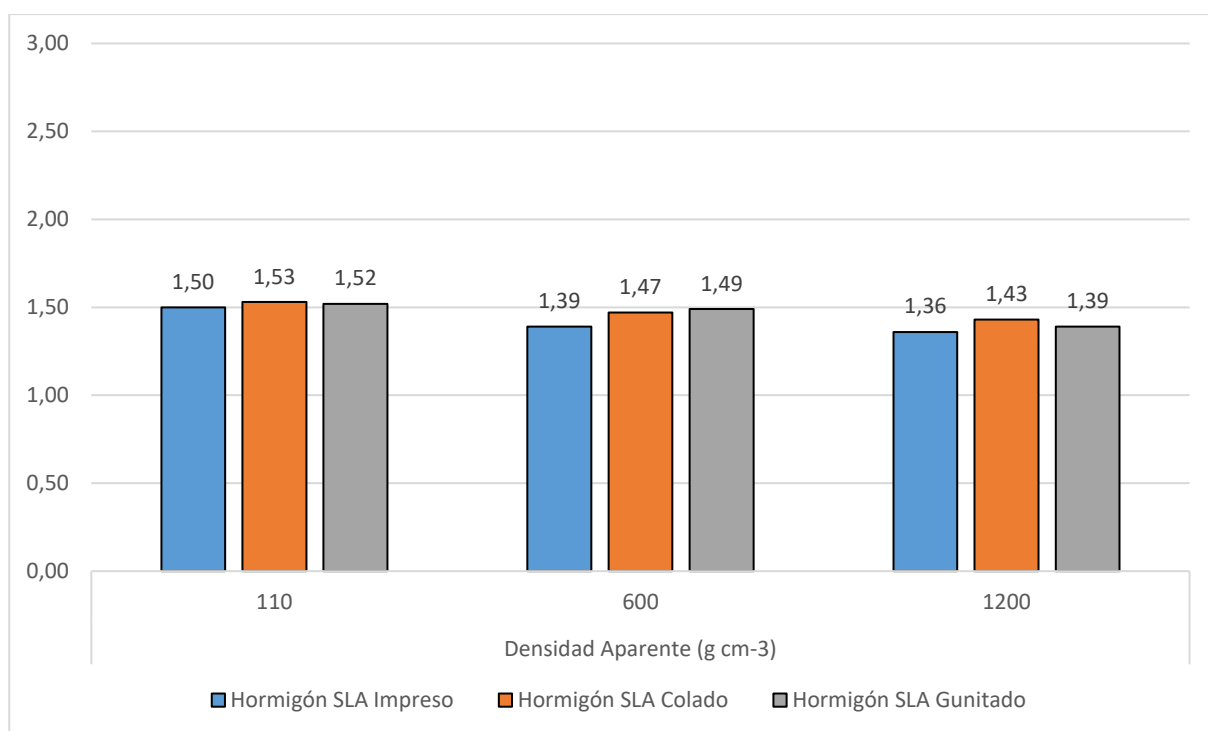


Figura 117. Densidad aparente a 110, 600 y 1200°C del hormigón aislante de base SLA Impreso, Colado y Gunitado.

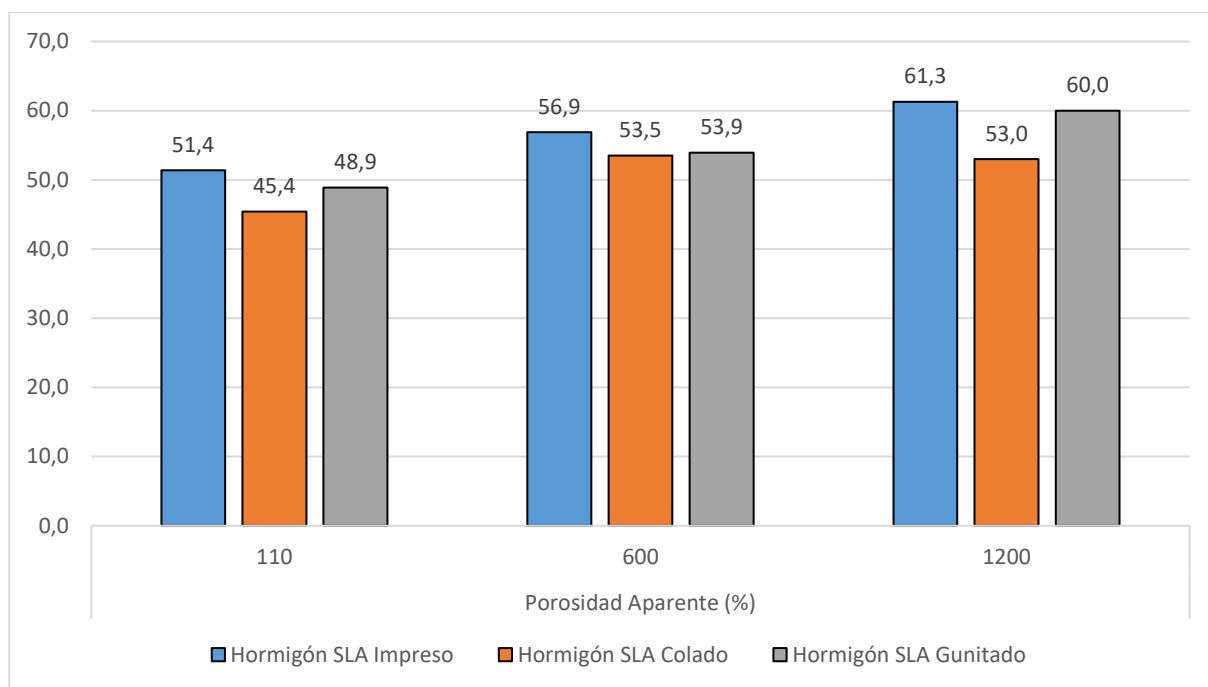


Figura 118. Porosidad aparente a 110, 600 y 1200°C del hormigón aislante de base SLA Impreso, Colado y Gunitado.

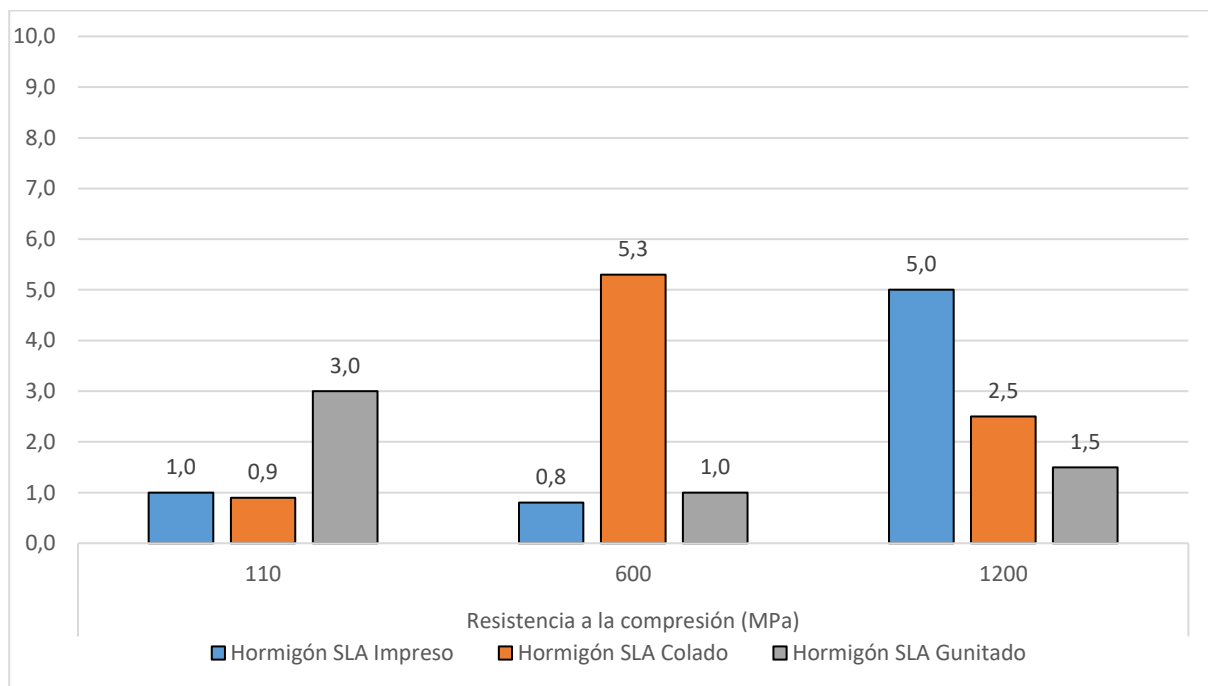


Figura 119. Resistencia a la compresión a 110, 600 y 1200°C del hormigón aislante de base SLA Impreso, Colado y Gunitado.

Al igual que en el caso del hormigón denso se observa que el tipo y condiciones de aplicación semi-industrial afectan a las propiedades mecánicas fundamentales de una misma formulación básica.

Así, la formulación SLA procesada por colado fue la que mayor densidad aparente presentaba a todas las temperaturas: 110°C, 600 y 1200°C. Y, a diferencia de lo que ocurría en el hormigón denso, el tratamiento térmico a las distintas temperaturas influye solamente en la resistencia a compresión en frío (CCS), curiosamente hace que el máximo de la CCS vaya pasando con cada temperatura de tratamiento (110, 600 y

1200°C) de un sistema de procesamiento del material a otro. Esto parece indicar que el modo de procesamiento está afectando de alguna manera al estado de la microestructura formada en cada caso.

Material	Densidad aparente (g cm ⁻³)	Porosidad aparente (%)	Resistencia mecánica (CCS) (MPa)
Hormigón aislante base SLA	1.30 - 1.60	< 60	> 1.50
Impreso TT 110°C	1.50	51.4	1.0
Colado TT 110°C	1.53	45.4	0.9
Gunitado TT 110°C	1.52	48.9	3.0
Impreso TT 600°C	1.39	56.9	0.8
Colado TT 600°C	1.47	53.5	5.3
Gunitado TT 600°C	1.44	53.9	1.0
Impreso TT 1200°C	1.36	61.3	5.0
Colado TT 1200°C	1.43	53.0	2.5
Gunitado TT 1200°C	1.39	60.0	1.5

Tabla 40. Comprobación inicial de las propiedades de los hormigones de bauxita según forma de aplicación.

La Tabla 40 compara las propiedades obtenidas en las muestras de cada vía de procesamiento del material SLA y tras cada tratamiento térmico con respecto a las propiedades establecidas para el mismo a priori.

Observamos que las tres condiciones iniciales de densidad aparente, porosidad aparente y resistencia mecánica se cumplen a 110°C para la muestra gunitada, mientras que tratadas a 600°C y 1200°C se cumplen para todas ellas.

Por tanto sería necesario definir con mayor precisión las sollicitaciones a soportar en una aplicación definida para determinar si cualquiera de las tres formas de aplicación del material podría ser admisible.

Aparte de las consideraciones mecánicas básicas se deberían también tener en cuenta los requisitos de sollicitaciones térmicas. De ahí que en general sea siempre preciso establecer los requisitos de un refractario a la temperatura de trabajo, y no solamente a la temperatura de secado (110°C).

Al igual que para los hormigones densos en los hormigones aislantes de base SLA se caracterizaron otra serie de propiedades que pueden resultar de utilidad en el diseño de los componentes refractarios para su aplicación industrial.

La Variación Lineal Permanente se determinó de acuerdo a la norma ISO 1927-6. La Tabla 33 recoge los resultados.

Muestra	Variación Lineal (%)		
	110°C	600°C	1200°C
SLA GUNITADO	+0.07	-0.34	-0.09
SLA IMPRESO	-0.07	-0.06	+0.32
SLA COLADO	+0.01	-0.24	-0.12

Tabla 41. Variación lineal permanente de los hormigones aislantes de base SLA Gunitado, Impreso y Colado.

La resistencia a la flexión se determinó tras tratamiento térmico a 110°C, 600°C y 1200°C de acuerdo a la norma ISO 1927-6. La Tabla 34 presenta los resultados.

Muestra	Resistencia a la Flexión (MPa)		
	110°C	600°C	1200°C
SLA GUNITADO	1.5	1.5	5.6
SLA IMPRESO	0.8	0.8	1.9
SLA COLADO	0.9	1.0	4.3

Tabla 42. Resistencia a la flexión de los hormigones aislantes de base SLA Gunitado, Impreso y Colado.

La densidad real y la porosidad real se determinaron mediante picnometría de intrusión de gases.

Muestra	Temp. (°C)	Densidad Real (g cm ⁻³)	Porosidad Total (%)
SLA GUNITADO	110	3.25	53.2
	600	3.56	59.3
	1200	3.65	60.3
SLA IMPRESO	110	3.34	54.2
	600	3.63	59.8
	1200	3.70	61.6
SLA COLADO	110	3.27	53.2
	600	3.60	59.2
	1200	3.65	60.8

Tabla 43. Densidad y porosidad aparentes, densidad real y porosidad total de los hormigones aislantes de base SLA Gunitado, Impreso y Colado.

Mediante porosimetría de mercurio se determinó la distribución de poros de las muestras de hormigón aislante. La Tabla 44 recoge los resultados obtenidos.

		SLA GUNITADO	SLA IMPRESO	SLA COLADO
Volumen total de intrusión	mL g ⁻¹	0.3863	0.3575	0.3795
Área total de poros	m ² g ⁻¹	14.293	3.690	12.647
Mediana de diámetro de poro (volumen)	µm	0.559	0.903	0.824
Mediana de diámetro de poro (Área)	µm	0.013	0.162	0.011
Diámetro de poro medio (4V/A)	µm	0.108	0.388	0.120
Densidad aparente (a 0.51 psia)	g cm ⁻³	1.467	1.464	1.479
Densidad esquelética (aparente)	g cm ⁻³	3.387	3.069	3.370
Porosidad abierta total	%	56.68	52.32	56.12
Dporo para 90% volumen intrusión	µm	0.06	0.18	0.08
Dporo para 75% volumen intrusión	µm	0.21	0.46	0.31
Dporo para 50% volumen intrusión	µm	0.56	0.90	0.82
Dporo para 25% volumen intrusión	µm	1.25	1.40	1.68
Dporo para 10% volumen intrusión	µm	2.05	1.84	2.28

Tabla 44. Resultados de la porosimetría de intrusión de mercurio.

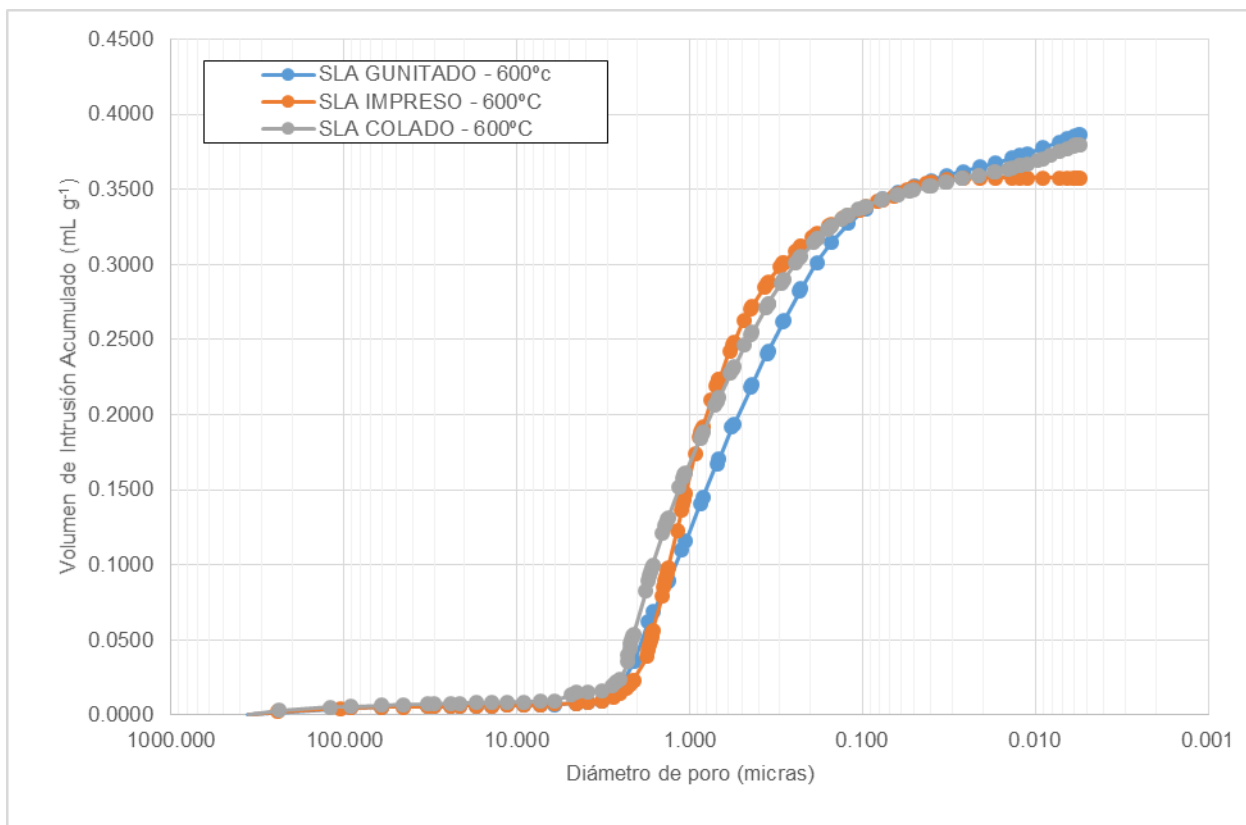


Figura 120. Curvas de intrusión de mercurio para los hormigones refractarios de base SLA procesados semi-industrialmente por gunitado, impresión y colado y tratados a 600°C.

Por otra parte se realizó un estudio por difracción de rayos X para determinar las fases mineralógicas formadas en cada calidad a distintas temperaturas de tratamiento: 110, 1200 y 1690°C. Al tratarse de composiciones semejantes, las fases detectadas en cada tipo de procesamiento aplicado a cada tipo de hormigón han sido las mismas. A continuación se reflejan las correspondientes a las muestras del hormigón BAUX (Figura 121 a Tabla 45) y del hormigón SLA (Figura 124 a Tabla 46).

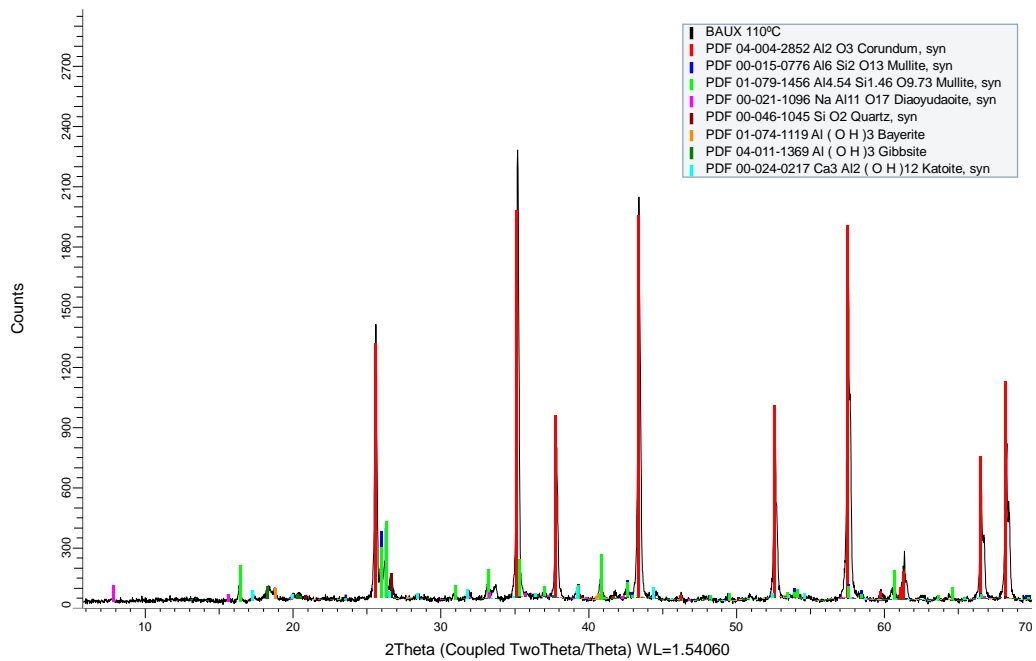


Figura 121. Difractograma de la calidad BAUX secada a 110°C.

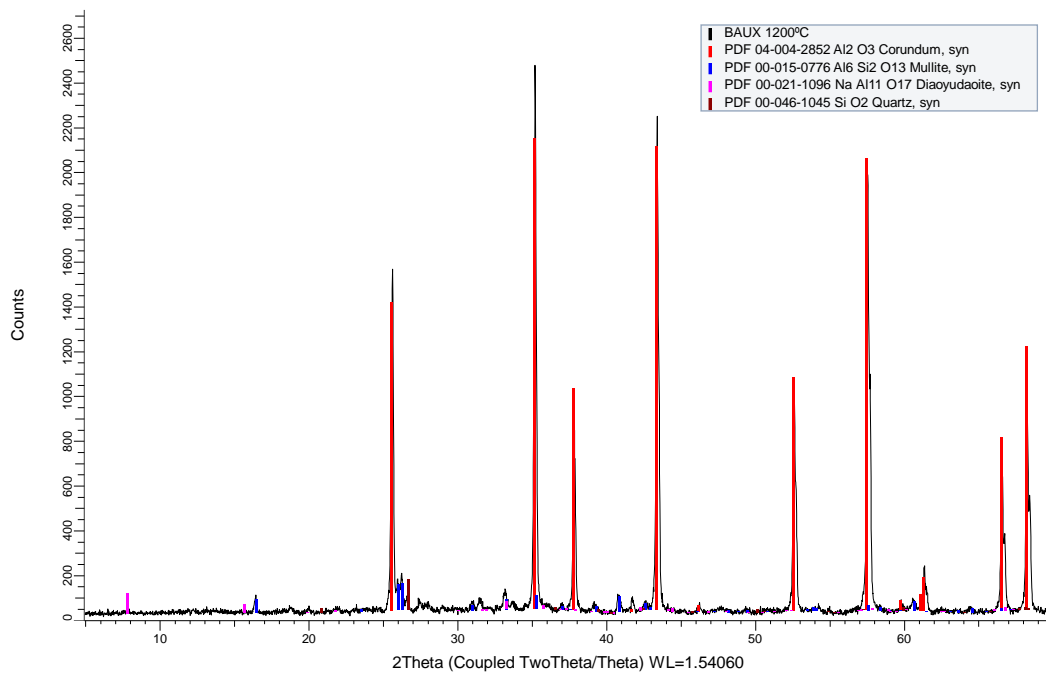


Figura 122. Difractograma de la calidad BAUX tratada a 1200°C.

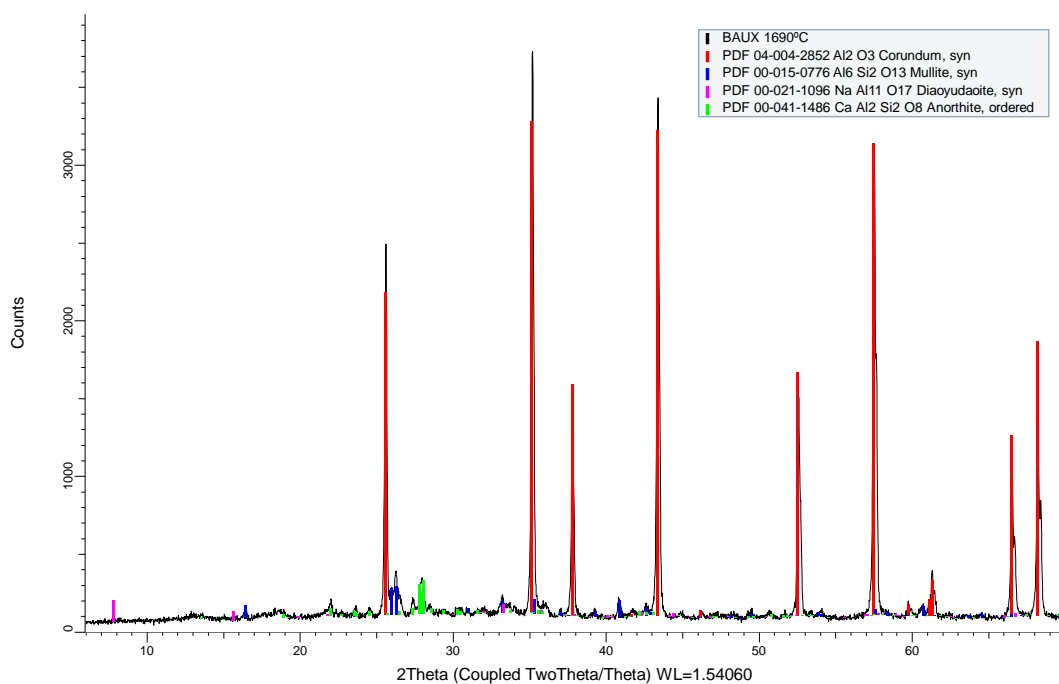


Figura 123. Difractograma de la calidad BAUX tratada a 1690°C.

Fases cristalinas	110°C	1200°C	1690°C
<i>Corindón (Al₂O₃)</i>	X	X	X
<i>Mullita (3 Al₂O₃ · 2 SiO₂)</i>	X	X	X
<i>Diaoyudita (Na Al₁₁ O₁₇)</i>	X	X	X
<i>Cuarzo (SiO₂)</i>	X	X	-
<i>Bayerita (Al(OH)₃)</i>	X	-	-
<i>Gibsita (Al(OH)₃)</i>	X	-	-
<i>Catoita (Ca₃Al₂(OH)₁₂)</i>	X	-	-
<i>Anortita (Ca Al₂Si₂O₈)</i>	-	-	X

Tabla 45. Resumen de las fases cristalinas presentes tras el tratamiento a 110, 1200 y 1690°C de la calidad BAUX.

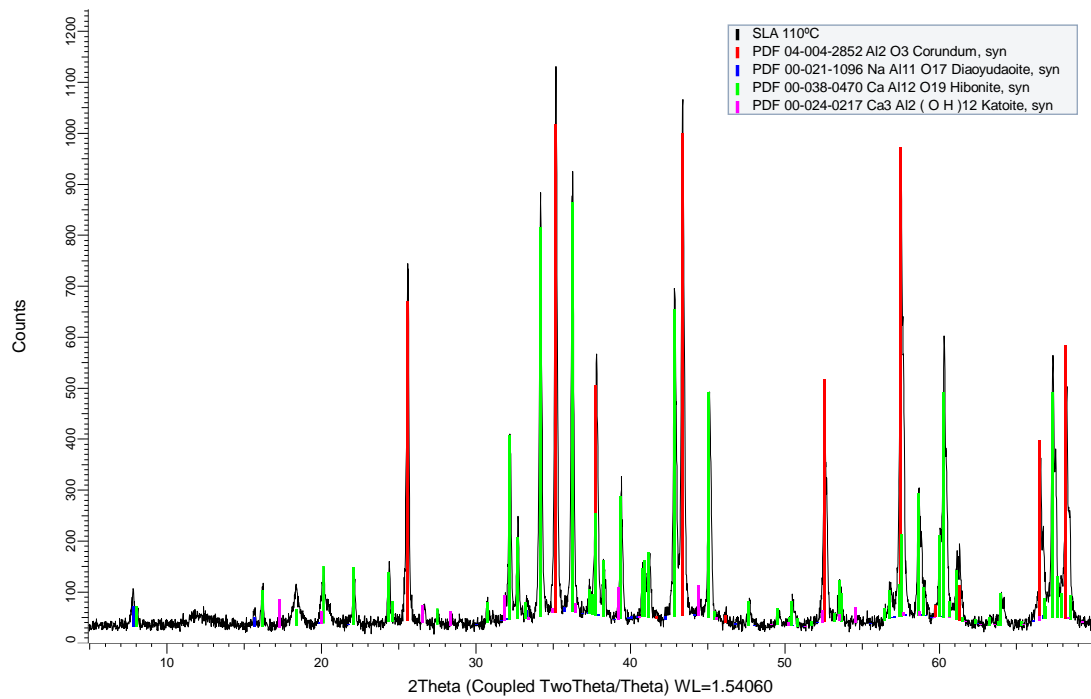


Figura 124. Difractograma de la calidad SLA tratada a 110°C.

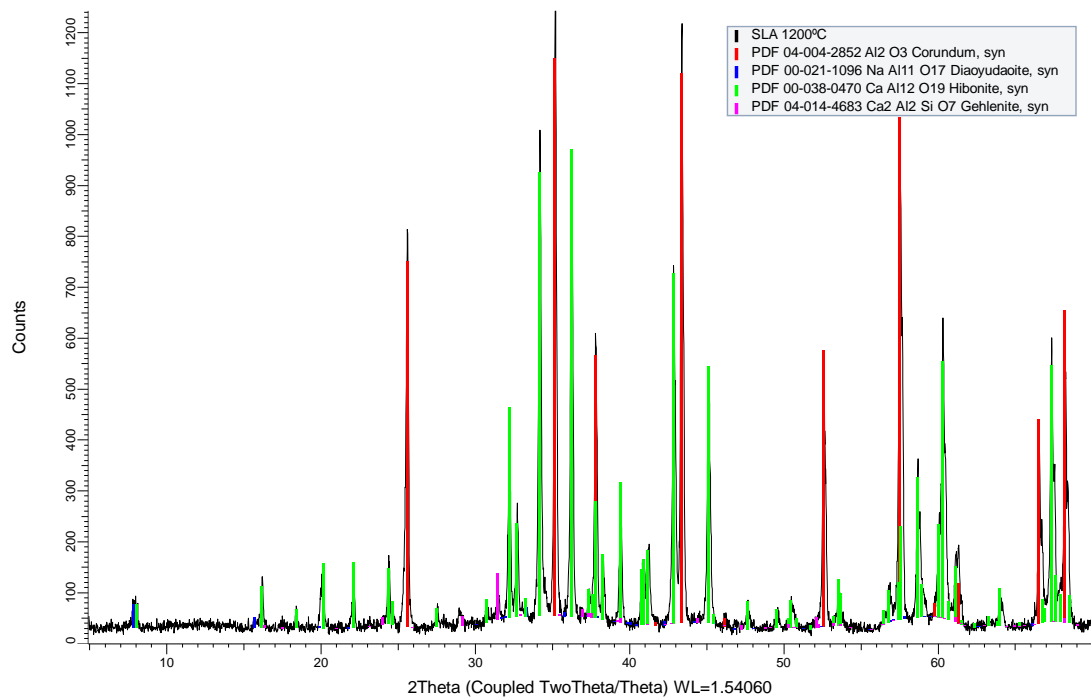


Figura 125. Difractograma de la calidad SLA tratada a 1200°C.

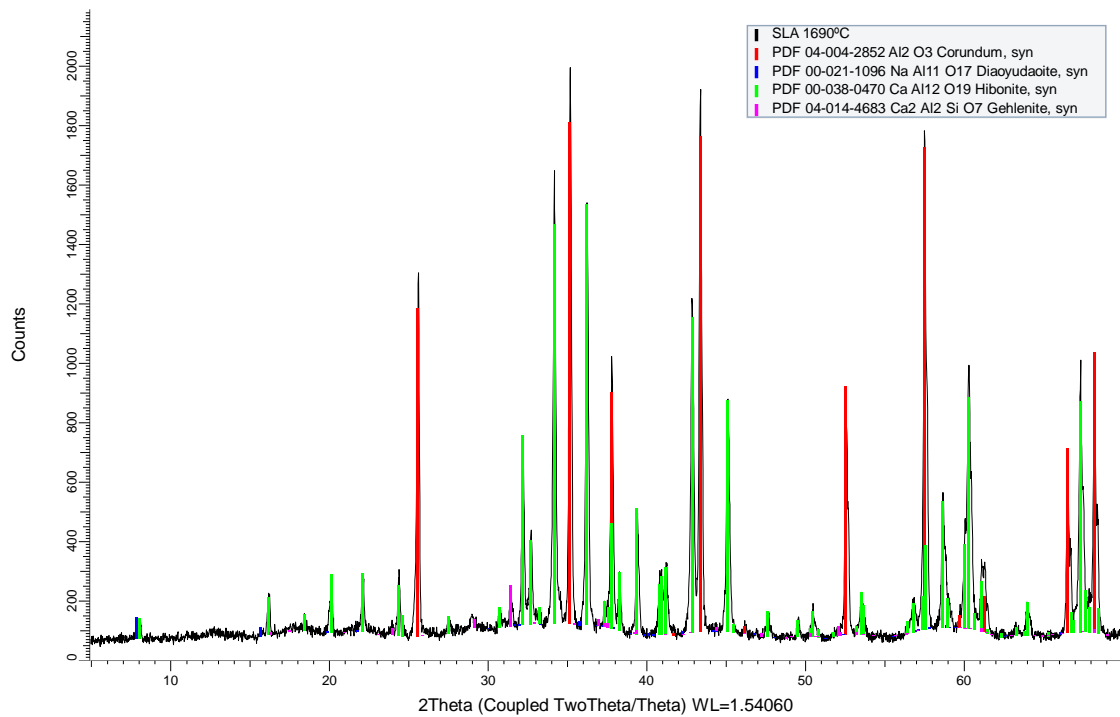


Figura 126. Difractograma de la calidad SLA a 1690°C.

Fases cristalinas	110°C	1200°C	1690°C
Corindón (Al_2O_3)	X	X	X
Diayoudita ($Na Al_{11} O_{17}$)	X	X	X
Hibonita ($Na Al_{11} O_{17}$)	X	X	X
Catoita ($Ca_3Al_2(OH)_{12}$)	X	-	-
Gelenita ($Ca_2 Al_2 Si O_7$)	-	X	X

Tabla 46. Resumen de las fases cristalinas presentes tras el tratamiento a 110, 1200 y 1690°C de la calidad SLA.

3.4 HITO 4. PRUEBAS DE VALIDACIÓN DE LOS MATERIALES REFRACTARIOS.

3.4.1.1 PRUEBAS DEMOSTRACIÓN DE ATAQUES POR FUNDIDOS DE LAS MUESTRAS DE PRUEBAS SEMI-INDUSTRIALES.

Como prueba de demostración del ataque por fundidos en el caso del hormigón denso de base bauxita se realizó el ensayo de corrosión en horno rotativo, siguiendo esencialmente la norma ASTM C874:09: "Standard Test Method for Rotary Slag Testing of Refractory Materials". Para ello se mecanizaron las probetas de ensayo obtenidas por colado, impresión y gunitado y como temperatura de ensayo se eligió 1450°C.

La Figura 127 presenta un esquema del corte transversal y el aspecto de la probeta de ensayo estándar.

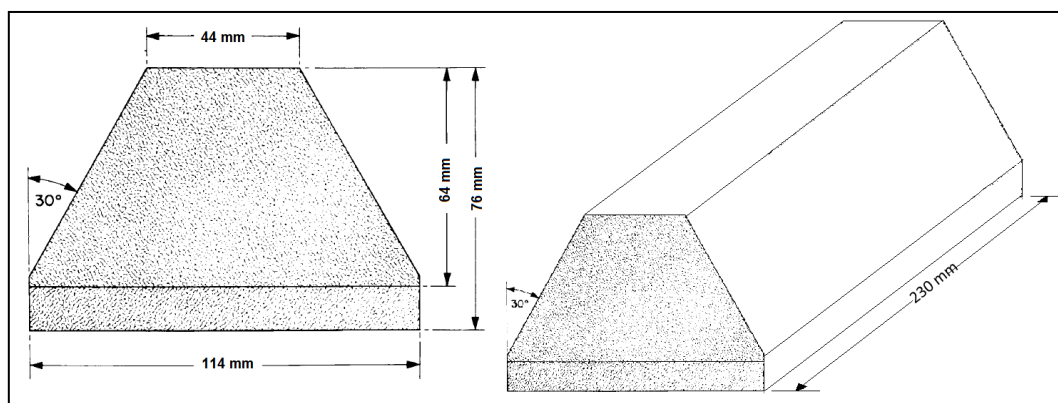


Figura 127. Sección transversal y probeta de ensayo de acuerdo a la norma ASTM C874

El ensayo en el horno rotativo se llevó a cabo siguiendo las indicaciones generales de la norma y empleando un pirómetro óptico para controlar la temperatura de ensayo solicitada de 1450°C.

Las probetas se dispusieron formando un hexágono situado en el centro del horno rotativo (según se indica en la Figura 128), que gira a una velocidad constante de 2½ rpm y que tiene una inclinación longitudinal de 3°. El horno se calienta empleando una lanza oxiacetilénica (Figura 130 y Figura 131).

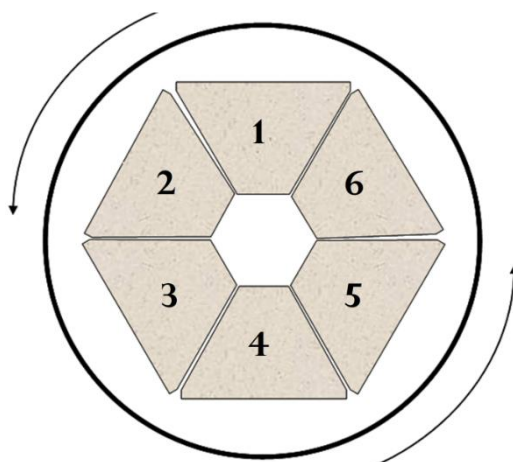


Figura 128. Representación esquemática de la disposición del probetas en el horno

La carga del agente corrosivo sintético, en forma de pellets, se realiza por la parte posterior del horno. A medida que los pellets lo recorren se van fundiendo y la masa fundida descarga por el orificio delantero.

El horno se precalentó durante 1 hora hasta alcanzar la temperatura de ensayo. A continuación, y a fin de obtener un pie de baño, se adicionó 1.0 kg de pellets del agente corrosivo. Transcurrida una hora comienza la adición agente corrosivo a un ritmo de 1.0 kg de pellets por hora hasta la finalización del ensayo transcurridas 5 horas.

La Figura 129 presenta la evolución de la temperatura del ensayo; la media fue de 1486°C con una desviación típica de 30°C.

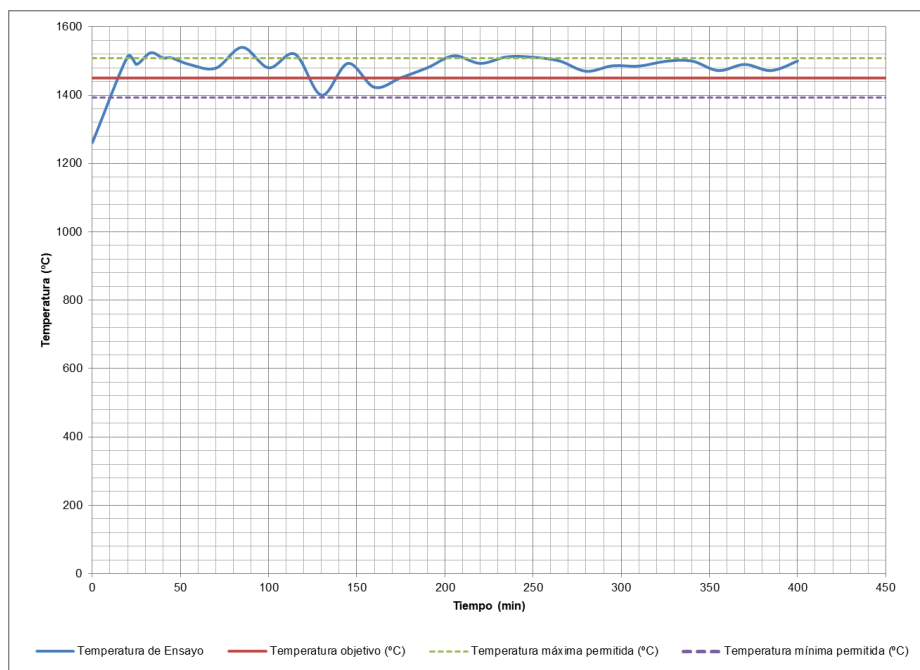


Figura 129. Evolución de la temperatura del ensayo rotativo.



Figura 130. Aspecto general del ensayo de corrosión en horno rotativo.

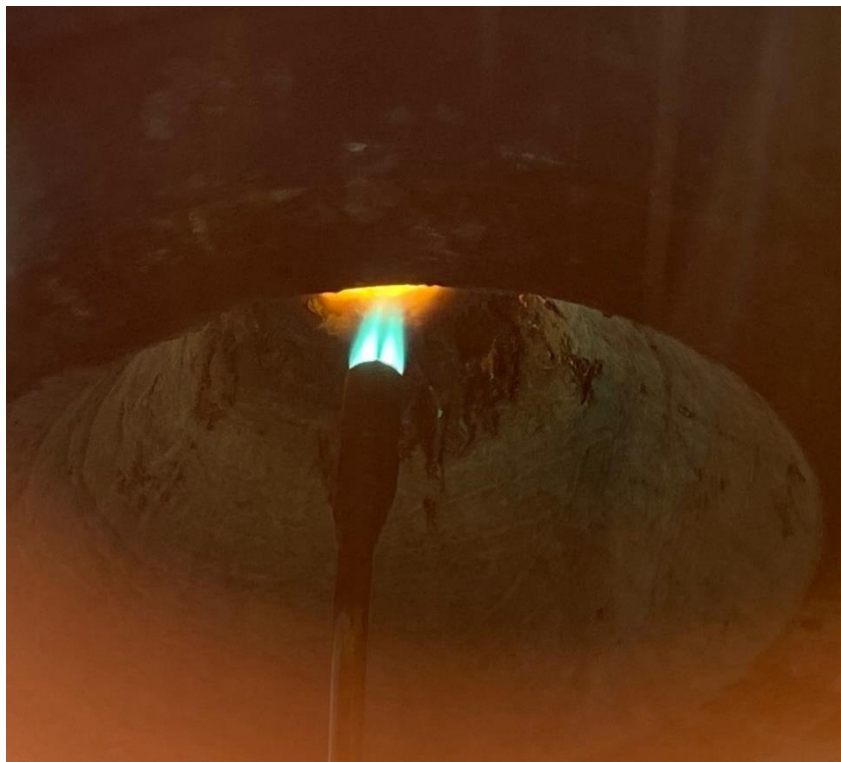


Figura 131. Detalle de la lanza de calentamiento del horno rotativo.

Las Figura 132 a Figura 134 presentan diferentes vistas del ensayo de corrosión en horno rotativo durante su ejecución.



Figura 132. Precalentamiento del horno sin carga



Figura 133. Vista de una carga de pellets



Figura 134. Vista del baño de corrosión

La Figura 135 presenta el aspecto tras el ensayo de corrosión en horno rotativo de las probetas del hormigón BAUX procesadas por los tres métodos de conformado.



Figura 135. Aspecto de las probetas centrales en el desmontaje del horno rotativo. Las muestras enfrentadas corresponden a cada una de los métodos de procesamiento del hormigón BAUX.

En el estudio post-mortem el ladrillo central de cada refractario ensayado se corta longitudinalmente y sobre la sección obtenida se determina el grado de corrosión e infiltración que ha sufrido. En la sección 3.2.2. se presenta el análisis post-mortem realizado.

Como pruebas de demostración de ataques por fundidos de las muestras de hormigón aislante en base SLA obtenidas en las pruebas semi-industriales se realizaron primeramente microscopías de calefacción hasta 600°C utilizando como sustrato los propios hormigones refractarios y como agente corrosivo una mezcla equimolar de NaNO_3 y KNO_3 típica de un tanque de sales. Se realiza este ensayo para estudiar el efecto sobre el hormigón aislante SLA de la peor circunstancia que podría darse en una aplicación de aislamiento en un tan que de sales, que sería la perforación del mismo. Esto es, en ningún caso el material aislante está diseñado para trabajar constantemente en contacto con las sales.

Para la muestra SLA gunitada la mezcla equimolar de nitratos tiene un ángulo de mojado muy superior a 90° hasta aproximadamente 350°C. A partir de esa temperatura el ángulo de mojado se va reduciendo hasta que, debido a la porosidad de la muestra, la mezcla fundida de sales se infiltra por completo en la probeta de ensayo a aproximadamente 393°C.

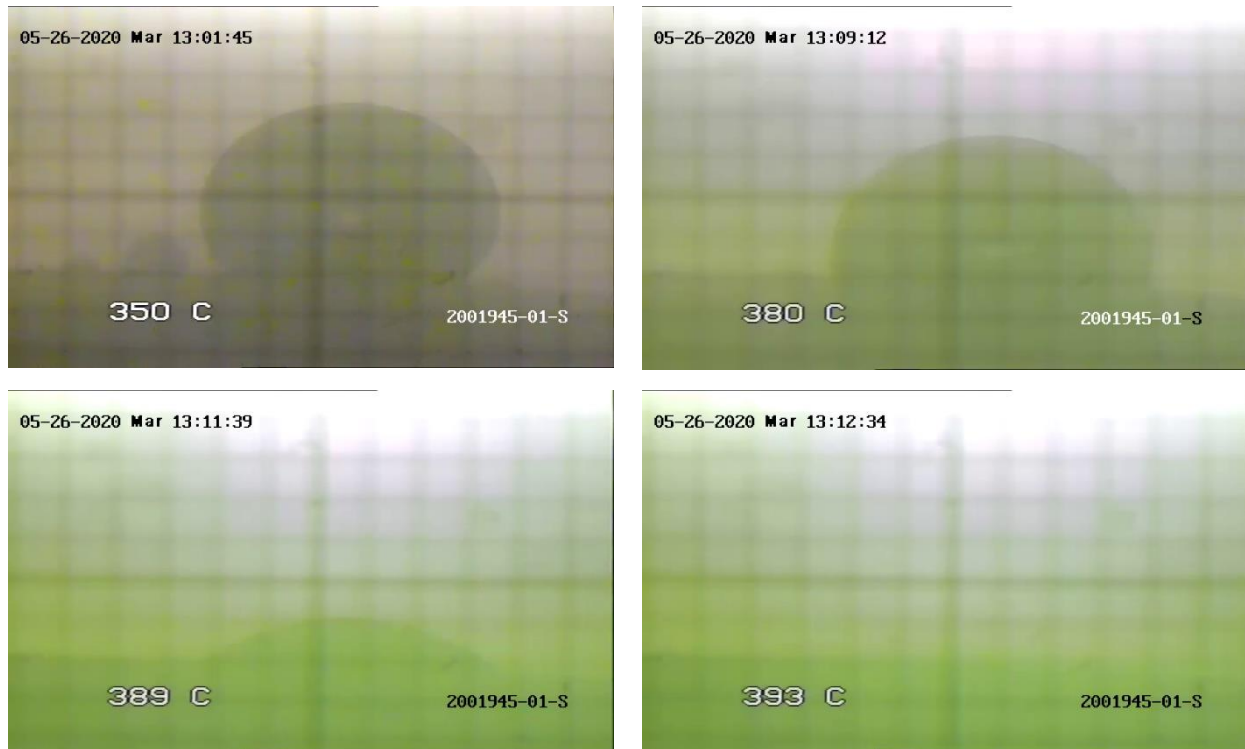
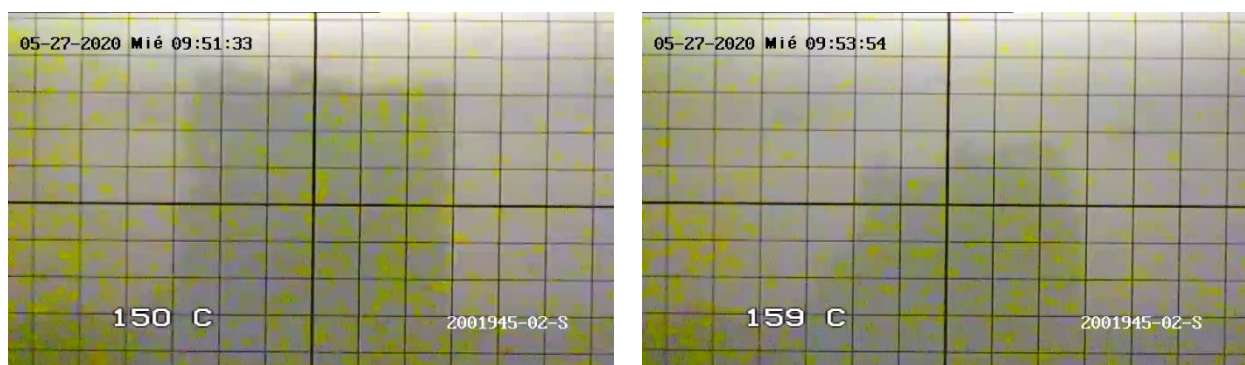


Figura 136. Capturas de la microscopía de calefacción del hormigón SLA GUNITADO.

Para la muestra SLA Impresa la mezcla equimolar de nitratos comienza a reblandecerse a aproximadamente 150°C, a partir de esa temperatura la mezcla va reduciendo su altura hasta alcanzar la temperatura de fluidez a aproximadamente 165°C siendo el ángulo de mojado en todo momento menor de 90°. A partir de unos 185°C el fundido se ha infiltrado por completo en la porosidad abierta de la muestra de refractario.



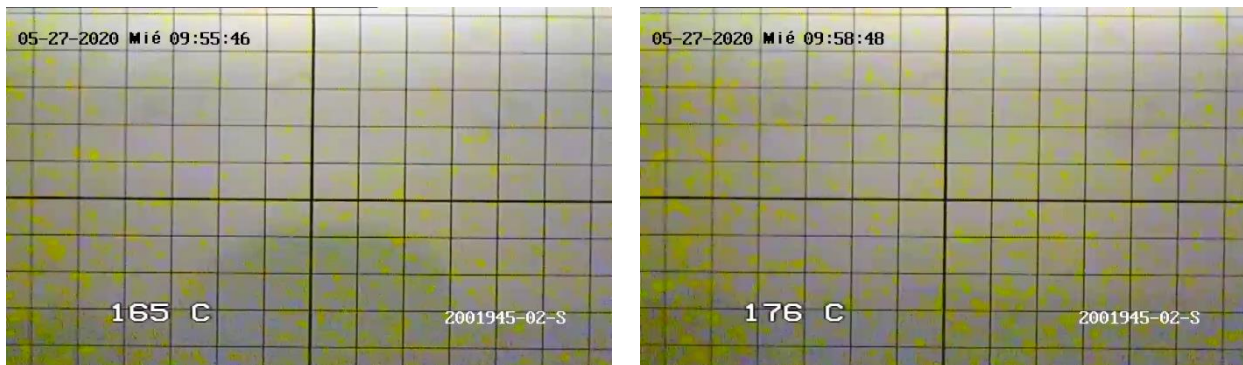


Figura 137. Capturas de la microscopía de calefacción del hormigón SLA IMPRESO.

Para la muestra SLA COLADO la mezcla equimolar de nitratos comienza a reblandecerse a aproximadamente 150°C, a partir de esa temperatura la mezcla va reduciendo su altura hasta alcanzar la temperatura de fluidez a aproximadamente 165°C, siendo el ángulo de mojado en todo momento menor de 90°. A partir de unos 185°C el fundido se ha infiltrado por completo en la porosidad abierta de la muestra.

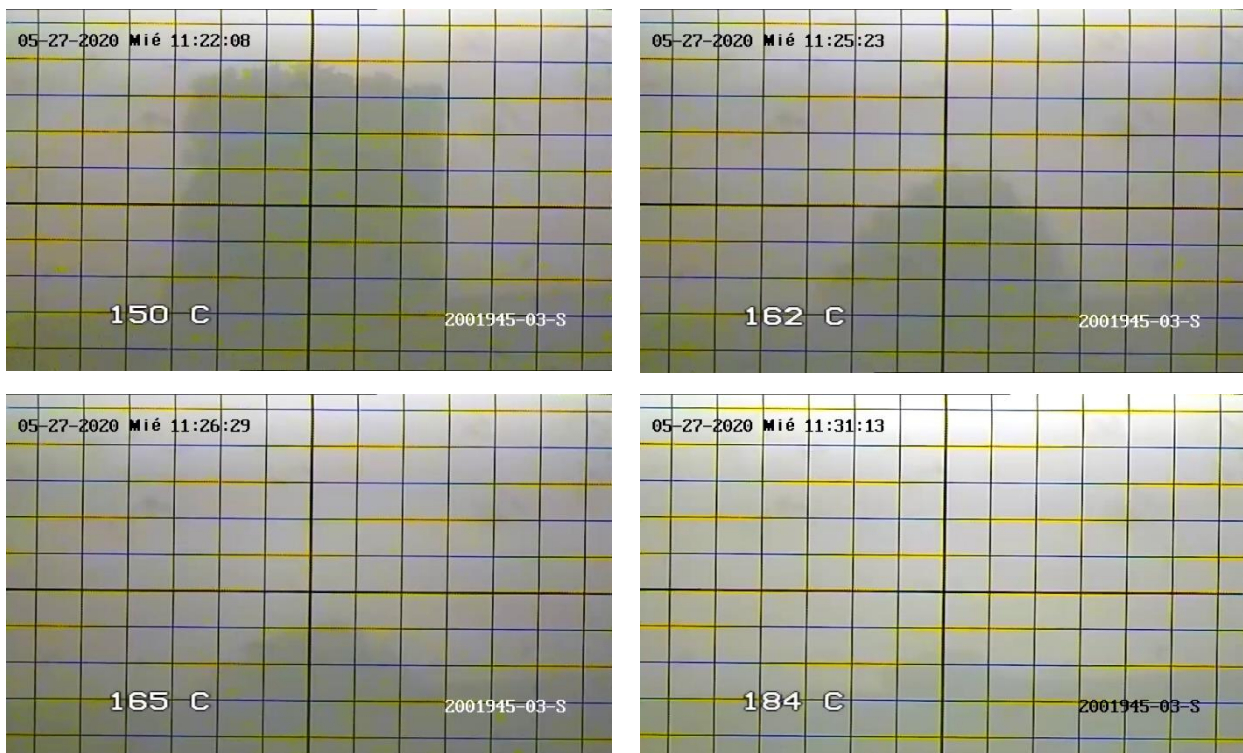


Figura 138. Capturas de la microscopía de calefacción del hormigón SLA COLADO.

A continuación y para simular de nuevo las condiciones más desfavorable de operación real, en las que los hormigones aislantes de base SLA desarrollados y procesados semi-industrialmente por los métodos de gunitado, impresión y colado fueran utilizados en la base de los tanques de sales termosolares y se diera una circunstancia de perforación, se analizó mediante ensayos en crisol estático a 600°C durante 5 horas su contacto directo con las sales siendo el agente corrosivo utilizado, la misma mezcla equimolar de NaNO_3 y KNO_3 .

La Tabla 47 refleja los resultados obtenidos.

Muestra	Masa Inicial Crisol (g)	Masa Final Crisol (g)	Masa Inicial Tapa (g)	Masa Final Tapa (g)	Masa Sales (g)	Penetración observable (mm)
SLA GUNITADO	438.6	439.9	126.9	124.5	10.74	0
SLA IMPRESO	422.4	423.0	75.3	73.2	10.81	0
SLA COLADO	456.6	457.6	71.7	70.0	10.73	0

Tabla 47. Resultados del ataque por crisol estático de las muestras de hormigón.

El aspecto de los crisoles tras el ataque se puede observar en las Figura 139 a Figura 141, en las que se observa una infiltración total sin afección a la integridad del refractario.

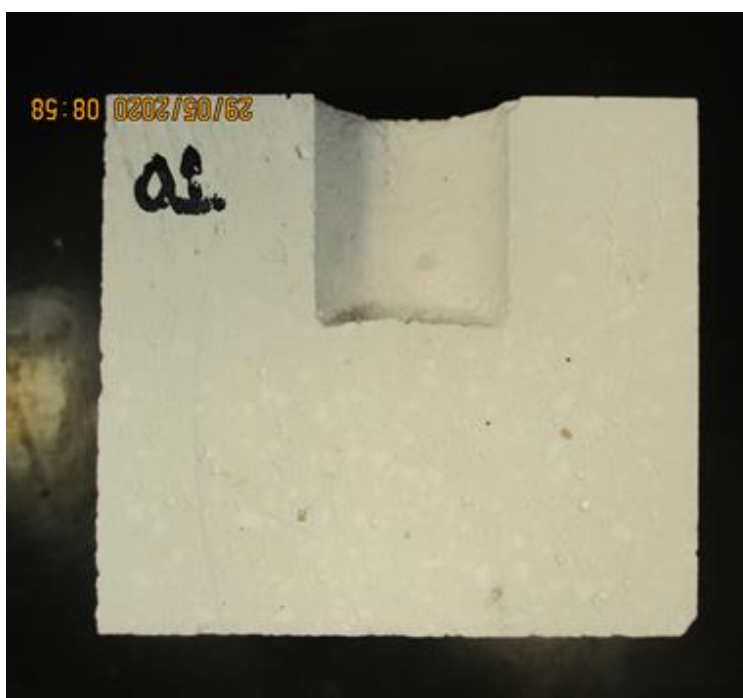


Figura 139. Aspecto tras el ensayo de corrosión del hormigón SLA GUNITADO.

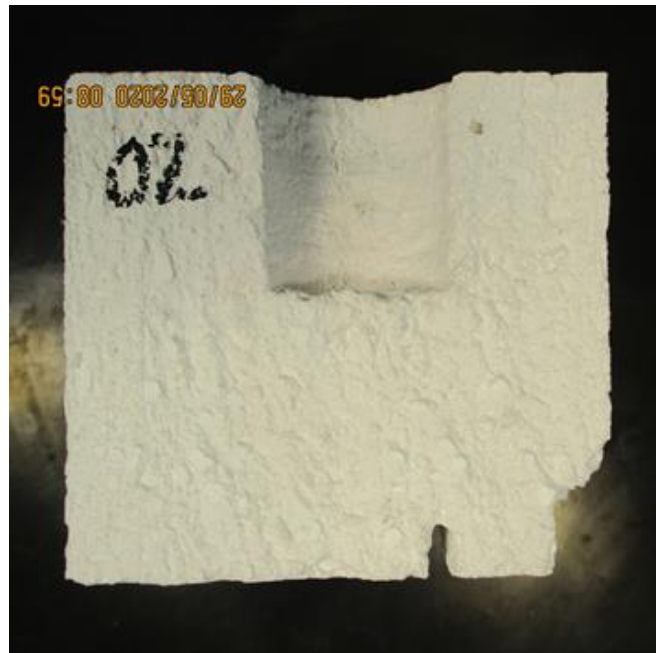


Figura 140. Aspecto tras el ensayo de corrosión del hormigón SLA IMPRESO.

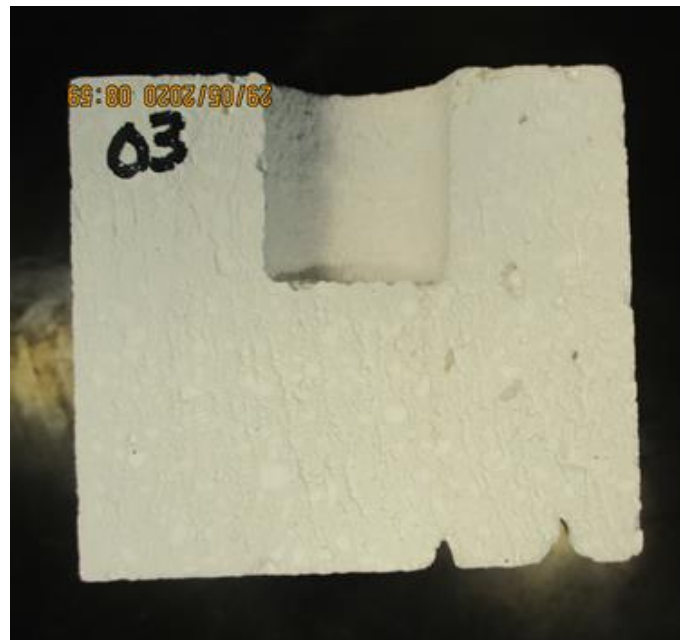


Figura 141. Aspecto tras el ensayo de corrosión del hormigón SLA COLADO.

3.4.1.2 ANÁLISIS POST-MORTEM DE LOS REFRACTARIOS TRAS LA PRUEBA DEMOSTRACIÓN DE ATAQUES POR FUNDIDOS. (ENTREGABLE E.IV.1)

Las Figuras a continuación presentan el corte longitudinal, una vez finalizado el ensayo en el horno rotativo, de las probetas representativas de cada material procesado.

El perfil de desgaste esquematiza los perfiles de corrosión de cada tipo de probeta.

La zona 1 es la más próxima a la llama (salida de la escoria) y la zona 5 la más alejada (más próxima a la alimentación del agente corrosivo).

Cabe destacar que no se ha producido infiltración en ninguna de las muestras, si bien el desgaste fue superior en la muestra procesada por Impresión.

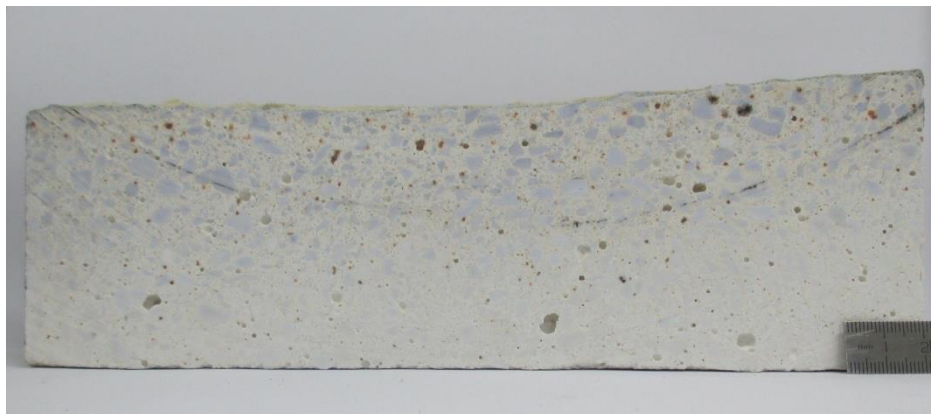


Figura 142. Sección de la probeta del hormigón BAUX COLADO

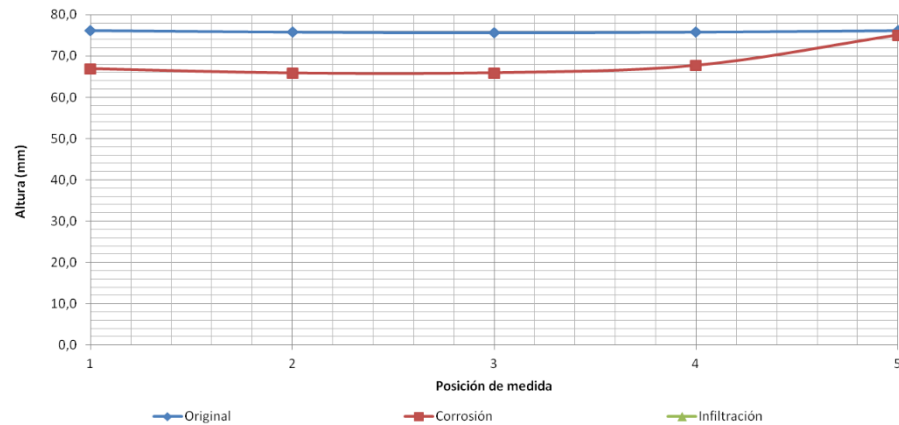


Figura 143. Perfil de desgaste del hormigón BAUX COLADO

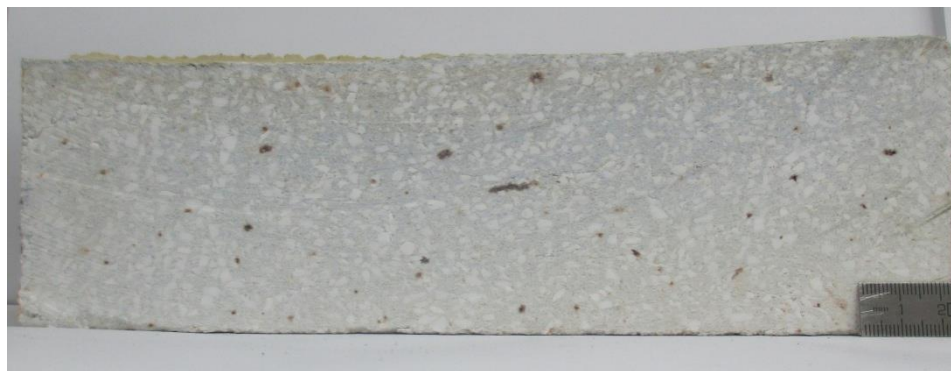


Figura 144. Sección de la probeta del hormigón BAUX GUNITADO

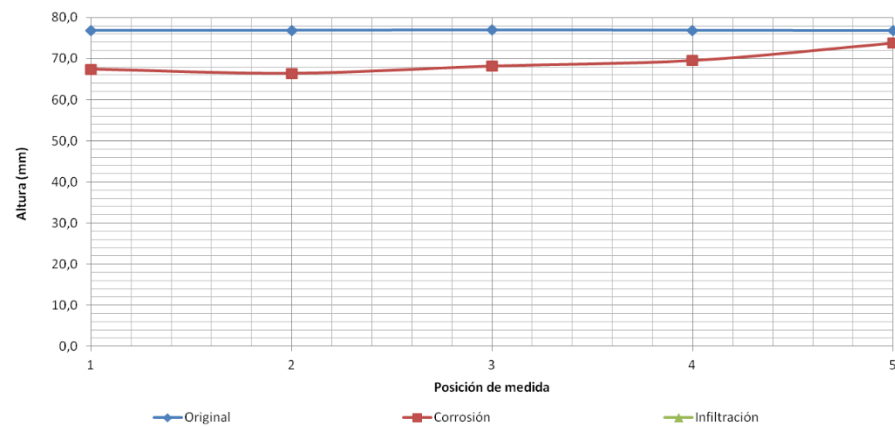


Figura 145. Perfil de desgaste del hormigón BAUX GUNITADO



Figura 146. Sección de la probeta del hormigón BAUX IMPRESO

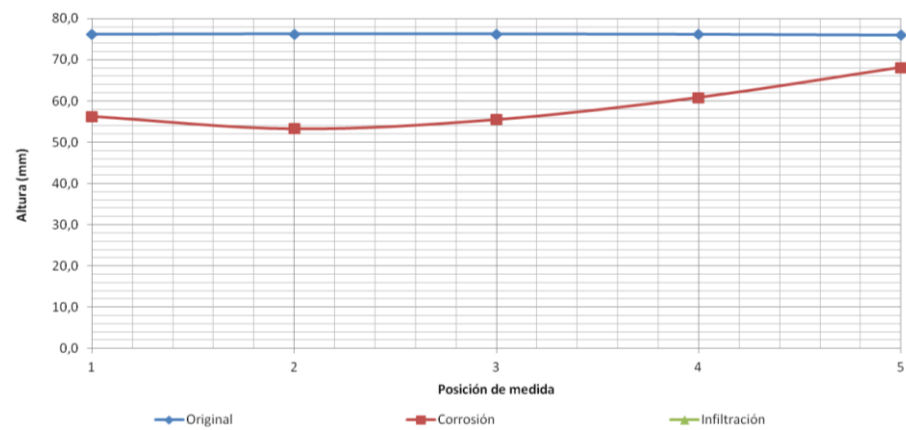


Figura 147. Perfil de desgaste del hormigón BAUX IMPRESO

De cada una de los especímenes ensayados se extrajeron por corte con herramienta diamantada muestras para su observación mediante microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de rayos X.

Al tratarse de muestras no conductoras fueron recubiertas con una delgada capa de grafito para evitar su carga. De este modo se observó la microestructura de las zonas atacadas y su composición elemental, así como el tipo de afección sufrida durante el ataque en el horno rotativo.

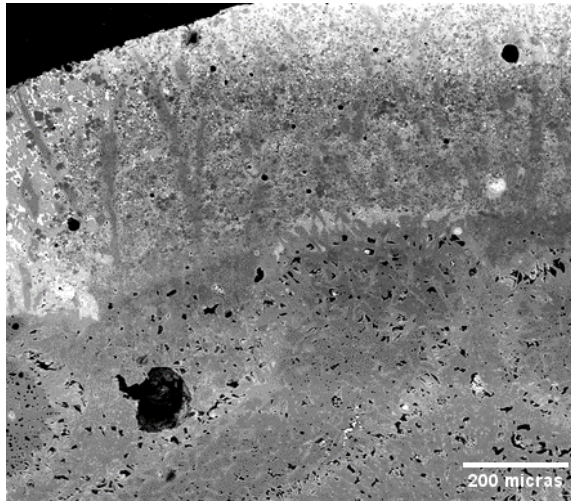
Como medio de ataque se utilizó una escoria de las utilizadas en el procesado de productos largos de acero calmado al Si-Mn. La composición nominal de esta escoria se refleja en la Tabla 48.

	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃
Escoria para acero calmado	8-10 %	6-9 %	20-25 %	50-60 %	2-4 %	1-3 %

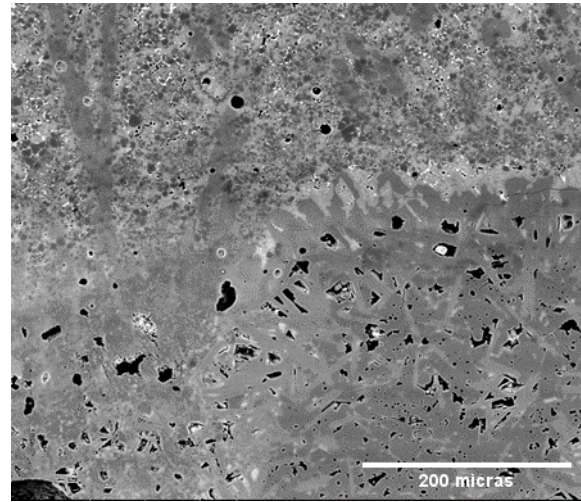
Tabla 48. Composición nominal de la escoria utilizada en el ensayo.

Las microestructuras observadas en el análisis de las calidades de hormigón BAUX: COLADA, IMPRESA y GUNITADA han resultado muy similares, como no podía ser de otra forma ya que básicamente el material sólo varía su forma de aplicación. Las siguientes Tablas y Figuras presentan para cada método de procesado: colado, impresión y gunitado, ejemplos de las microestructuras observadas en sus análisis post-mortem, así como los correspondientes análisis elementales de distintas zonas en cada una de ellas.

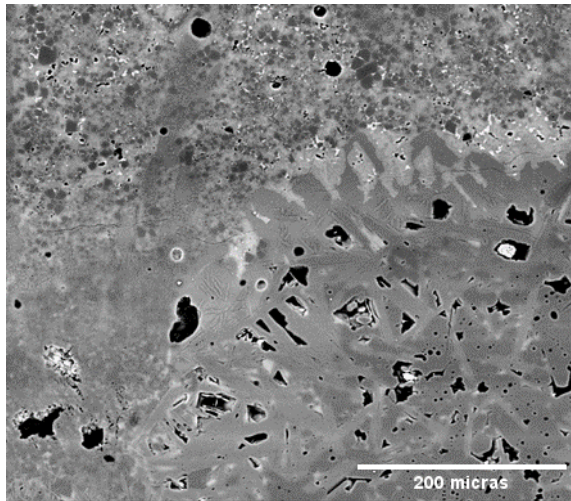
En el ensayo de horno rotativo de la muestra de hormigón denso BAUX COLADO puesta en contacto con una escoria típica para el calmado de un acero presenta un desgaste significativo, que progresa por la reacción de la matriz con la escoria con la formación de una interfase de unas 200 micras de espesor, según se observa en Figura 148 a Figura 151.



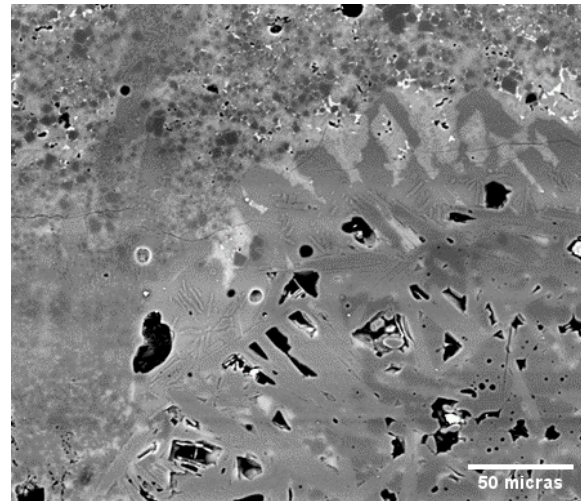
Zona superficial corroída de la muestra BAUX COLADA –
x250 BSE



Zona superficial corroída de la muestra BAUX COLADA –
x500 BSE



Zona superficial corroída de la muestra BAUX COLADA –
x750 BSE



Zona superficial corroída de la muestra BAUX COLADA –
x1000 BSE

Figura 148. Observación mediante SEM (BSE) de la zona superficial corroída de la muestra BAUX COLADA

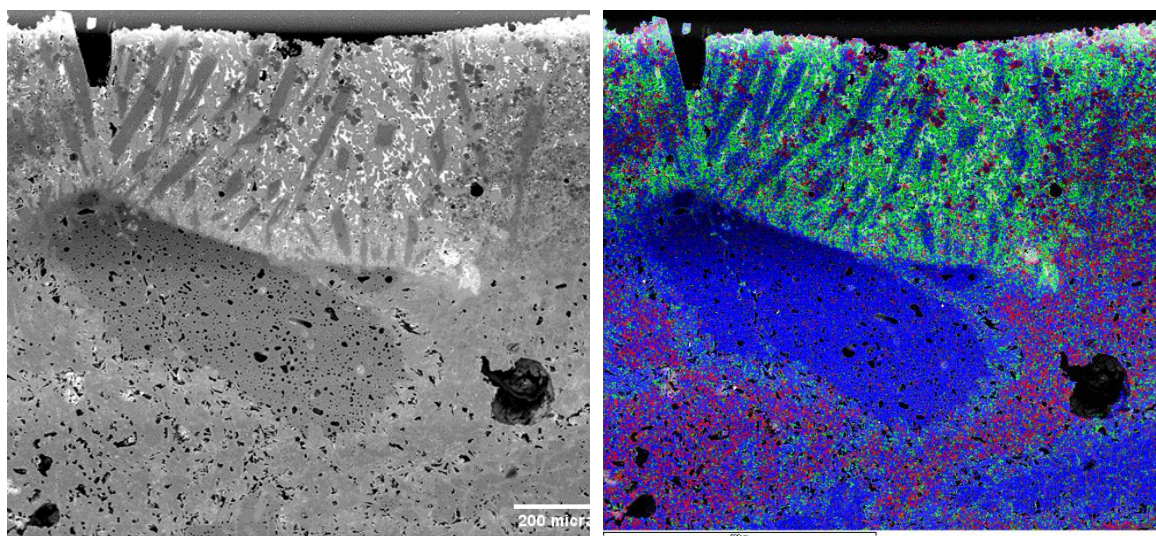


Imagen SEM

Mapa elemental

(Rojo = Mg, Verde = Ca, Azul = Al)

Figura 149. Mapa elemental de la zona superficial corroída de la muestra BAUX COLADA (x250 BSE).

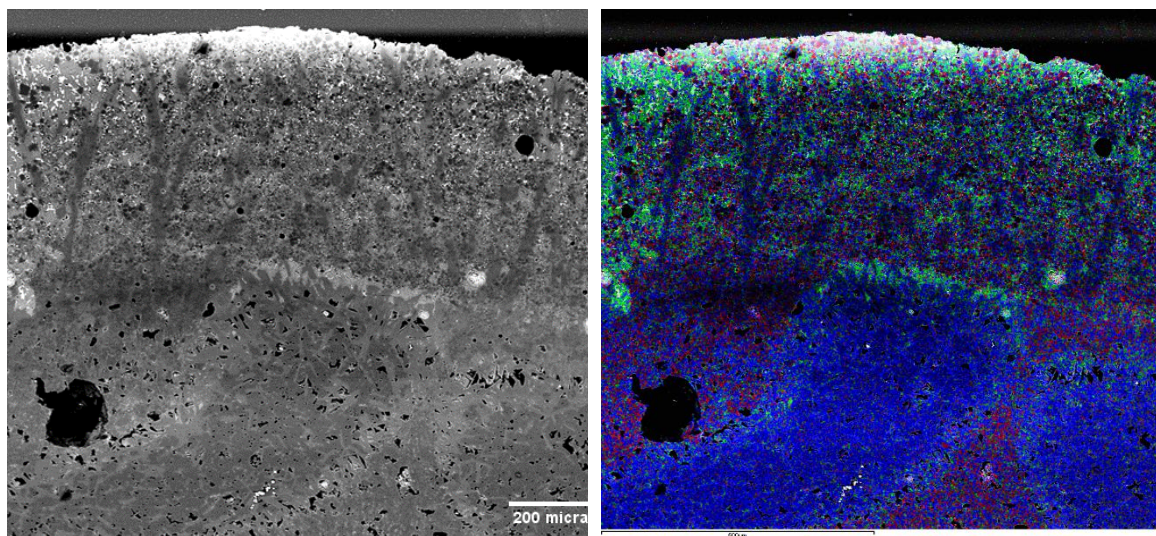
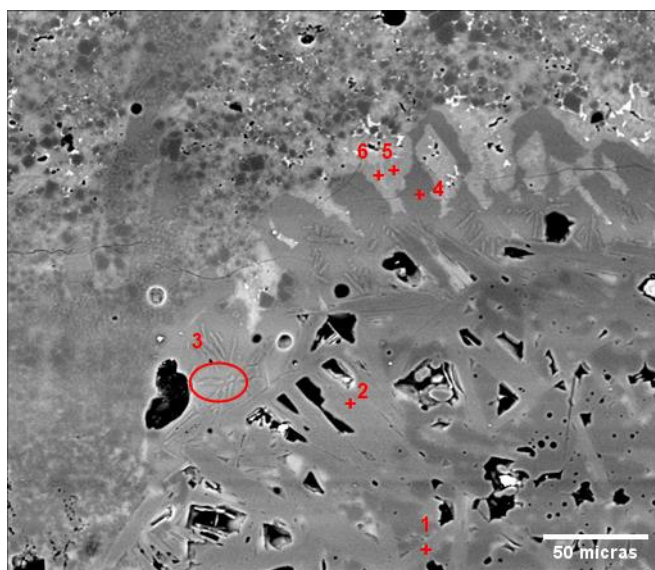


Imagen SEM

Mapa Elemental

(Rojo = Mg, Verde = Ca, Azul = Al)

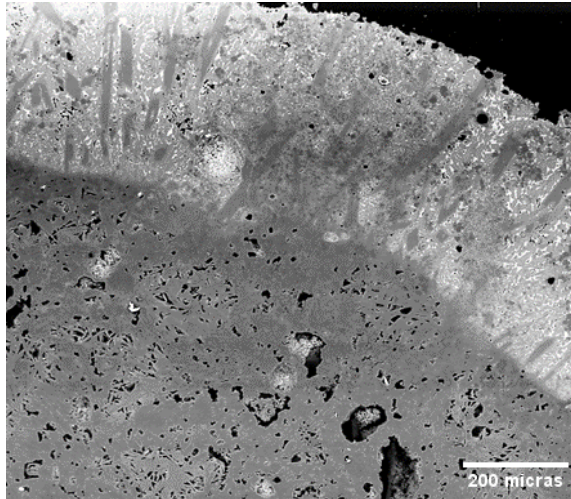
Figura 150. Mapa elemental de la zona superficial corroída de la muestra BAUX COLADA (x250 BSE).



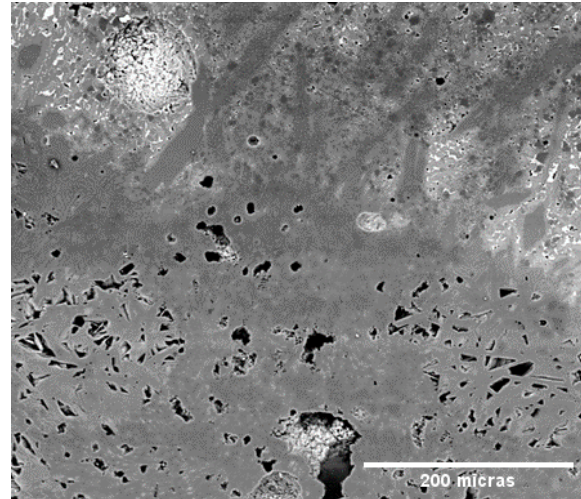
1		2		3		4		5	
Elemento	% peso	Elemento	% peso	Elemento	% peso	Elemento	% peso	Elemento	% peso
O	49.25	O	49.22	O	51.73	O	46.35	O	44.47
Al	44.91	Mg	0.33	Al	41.62	Al	38.36	Al	29.16
Ca	5.83	Al	44.40	Ca	6.65	Ca	14.28	Ca	23.28
---	---	Si	0.41	---	---	Fe	1.01	Fe	3.09
---	---	Ca	5.63	---	---	---	---	---	---
6		---		---		---		---	
Elemento	% peso	---	---	---	---	---	---	---	---
O	44.11	---	---	---	---	---	---	---	---
Al	21.71	---	---	---	---	---	---	---	---
Si	5.87	---	---	---	---	---	---	---	---
Ca	25.13	---	---	---	---	---	---	---	---
Fe	3.19	---	---	---	---	---	---	---	---

Figura 151. Resultados del análisis elemental de la muestra de distintos puntos de la zona superficial corroída de la muestra BAUX COLADA.

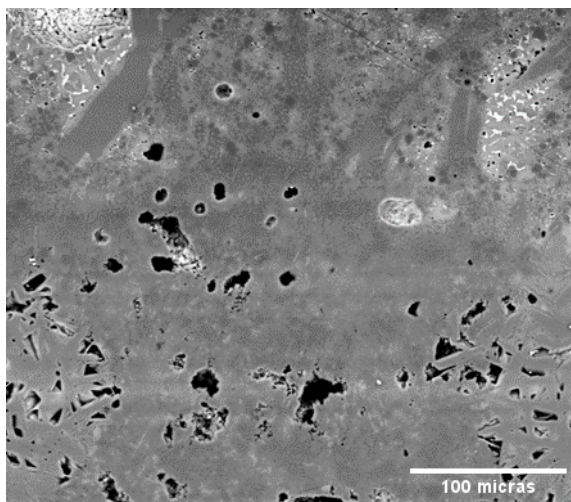
El estudio de la microestructura de la zona superficial atacada del hormigón BAUX GUNITADO (Figura 152 a Figura 153) presenta un aspecto similar con una interfase de aproximadamente 250 micras.



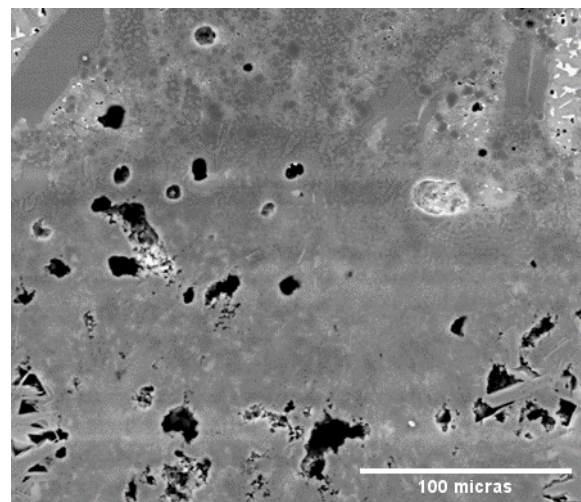
Zona superficial corroída hormigón BAUX GUNITADO – x250 BSE



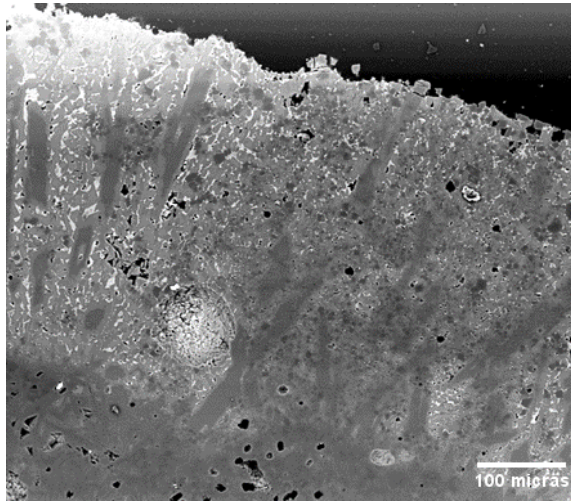
Zona superficial corroída hormigón BAUX GUNITADO – x500 BSE



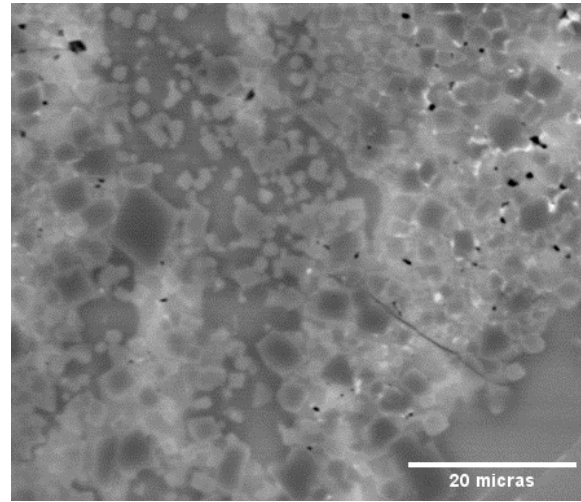
Zona superficial corroída hormigón BAUX GUNITADO – x750 BSE



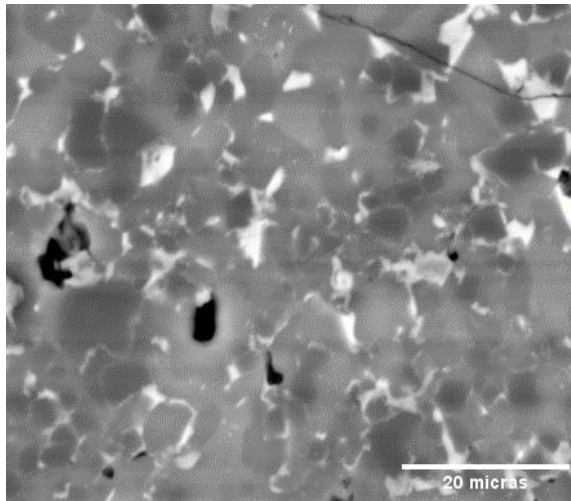
Zona superficial corroída hormigón BAUX GUNITADO – x1000 BSE



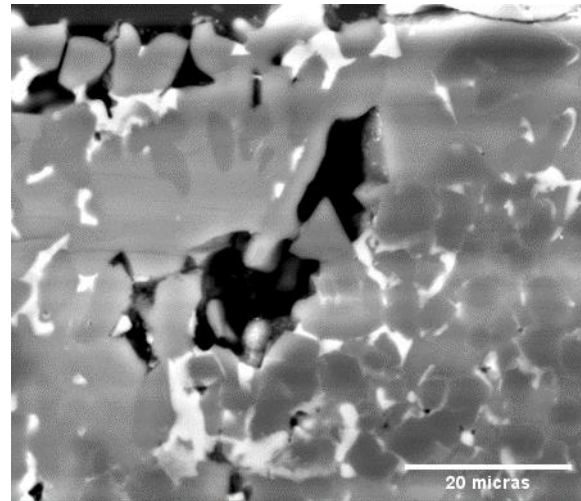
Zona superficial corroída hormigón BAUX GUNITADO – x420 BSE



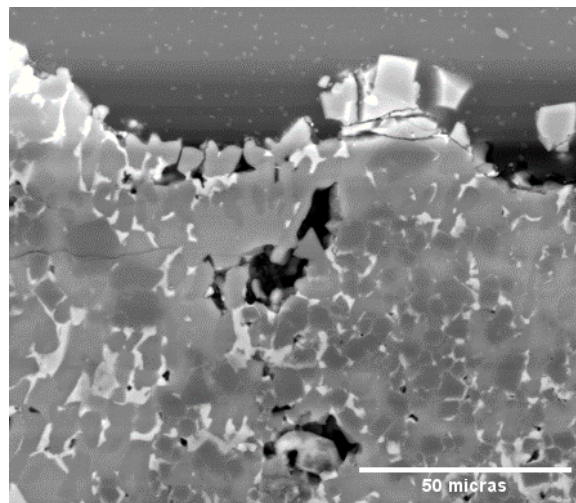
Detalle de la zona superficial corroída hormigón BAUX GUNITADO – x4000 BSE



Zona subsuperficial corroída del hormigón BAUX GUNITADO – x4000 BSE

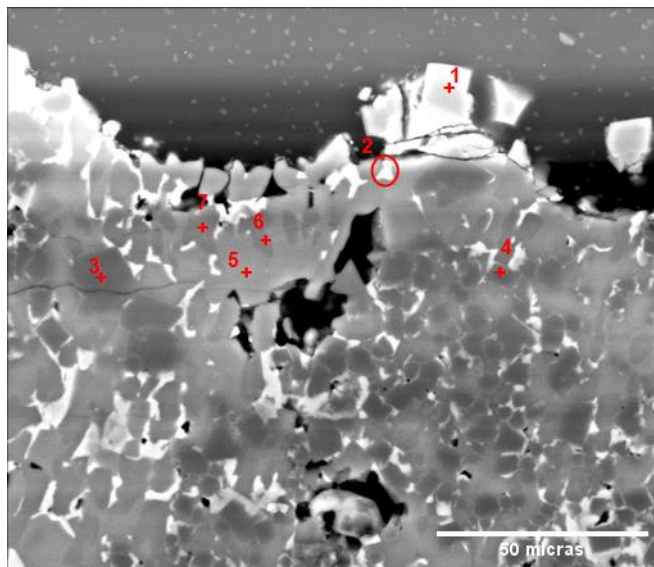


Zona subsuperficial corroída del hormigón BAUX GUNITADO – x4000 BSE



Detalle de la zona corroída del hormigón BAUX GUNITADO próxima a una zona de poro – x2000 BSE

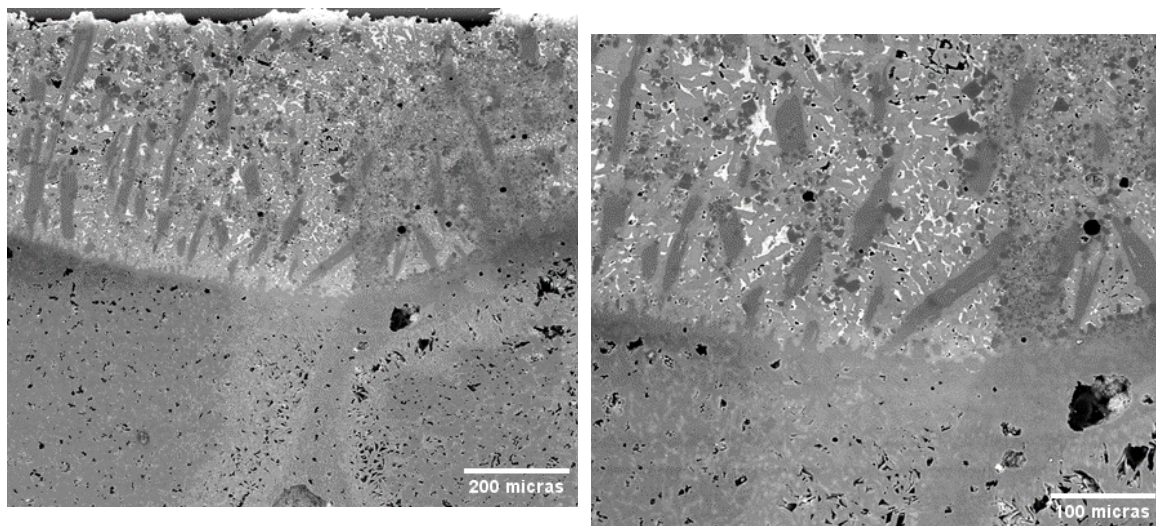
Figura 152. Micrografía de la zona superficial corroída correspondiente al hormigón BAUX GUNITADO.



1		2		3		4		---	
Elemento	% peso	Elemento	% peso	Elemento	% peso	Elemento	% peso	Elemento	% peso
O	52.06	O	44.12	O	51.43	O	52.57	---	---
Mg	13.38	Al	10.85	Mg	13.63	Mg	11.88	---	---
Al	26.60	Si	3.70	Al	27.56	Al	24.07	---	---
Ca	0.24	P	0.37	Ca	0.36	Si	0.58	---	---
Cr	1.20	Ca	25.54	Cr	0.75	Ca	3.68	---	---
Mn	2.05	Ti	0.48	Mn	2.16	Cr	0.21	---	---
Fe	4.47	Mn	4.11	Fe	4.11	Mn	2.10	---	---
---	---	Fe	10.82	---	---	Fe	4.91	---	---
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

Figura 153. Análisis elemental de la anterior zona superficial corroída correspondiente a l hormigón BAUX GUNITADO.

En el caso del hormigón BAUX IMPRESO la microestructura de la zona atacada es muy similar a los dos casos anteriores (Figura 154) si bien la interfase de ataque presenta un espesor cercano a las 300 micras. Esta zona de interacción superficial es significativamente mayor a la de las muestras colada y gunitada, lo que junto con la mayor porosidad de la muestra BAUX impresa, explicarían su menor resistencia frente al ataque corrosivo.



Zona corroída del hormigón BAUX IMPRESO – x250 BSE

Zona corroída del hormigón BAUX IMPRESO – x250 BSE

Figura 154. Región superficial atacada del hormigón BAUX IMPRESO.

3.4.1.3 PRUEBAS DEMOSTRACIÓN DE AISLAMIENTO TÉRMICO DE LAS MUESTRAS DE PRUEBAS SEMI—INDUSTRIALES.

La conductividad térmica de los hormigones BAUX a 200°C, 400°C y 600°C fue medida de acuerdo a la norma UNE-EN 993-15: “Métodos de ensayo para productos refractarios. Determinación de la conductividad térmica por el método del hilo caliente (paralelo)”. La Figura 155 presenta el dispositivo utilizado.



Figura 155. Vista del dispositivo de ensayo de conductividad térmica.

Las probetas se secaron a 110°C antes del ensayo. La Tabla 49 recoge los resultados obtenidos.

Muestra	Conductividad Térmica (W m ⁻¹ K ⁻¹)			Referencia inicial
	200°C	400°C	600°C	
BAUX COLADO	4.3	3.6	2.2	< 4 W m ⁻¹ K ⁻¹
BAUX IMPRESO	3.6	2.7	2.4	
BAUX GUNITADO	3.7	2.9	2.7	

Tabla 49. Conductividad térmica de los hormigones BAUX procesados semi-industrialmente.

Mediante los tres métodos de procesado la formulación BAUX cumple la referencia inicial de conductividad, que gráficamente se presenta en la Figura 156.

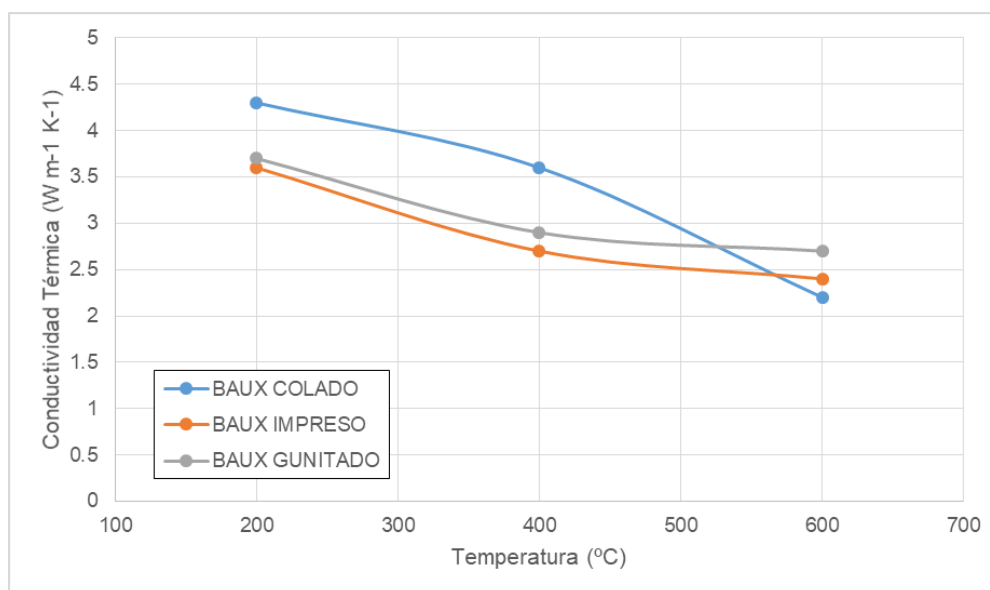


Figura 156. Conductividad térmica de los hormigones BAUX procesados semi-industrialmente.

Del mismo modo la Conductividad Térmica de los hormigones aislante de base SLA procesados semi-industrialmente fue determinada de acuerdo a la norma UNE-EN 993-15. Las probetas se secaron a 110°C antes del ensayo. La Tabla 49 recoge los resultados obtenidos.

Muestra	Conductividad Térmica (W m ⁻¹ K ⁻¹)			Referencia inicial
	200°C	400°C	600°C	
SLA GUNITADO	0.540	0.438	0.437	< 0.6 W m ⁻¹ K ⁻¹
SLA IMPRESO	0.511	0.384	0.397	
SLA COLADO	0.536	0.414	0.425	

Tabla 50. Conductividad térmica de los hormigones.

Como vemos la formulación SLA conformada mediante los tres métodos de procesado también cumplen su referencia inicial de conductividad. Su evolución se representa en la Figura 157.

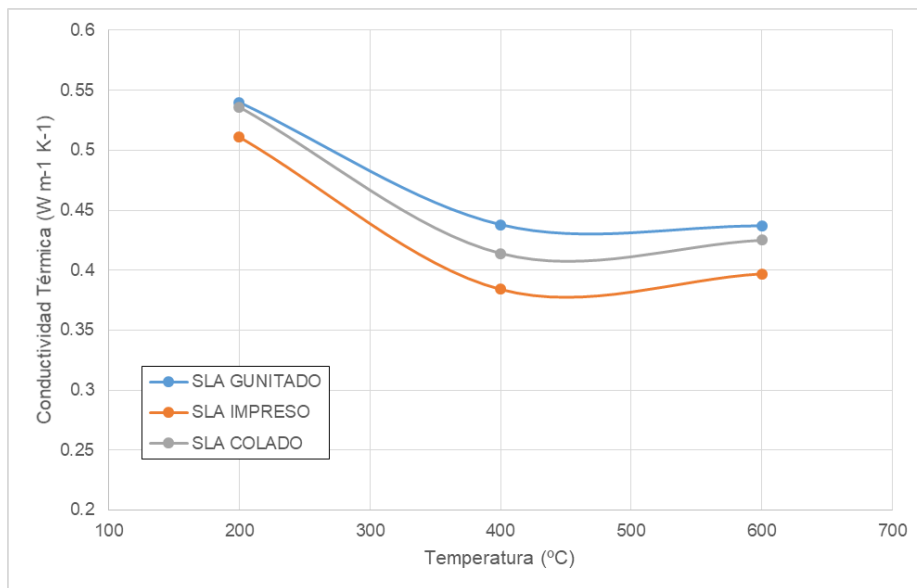


Figura 157. Conductividad térmica de los hormigones refractarios aislantes de base SLA Gunitado, Impreso y Colado.

3.4.1.4 ANÁLISIS POST-MORTEM DE LOS REFRACTARIOS TRAS LA PRUEBA DEMOSTRACIÓN DE AISLAMIENTO TÉRMICO. (ENTREGABLE E.IV.2)

Tanto para las calidades de los hormigones denso BAUX y aislante SLA se realizó como estudio post-mortem el análisis de la evolución de su módulo elástico tras una serie de ciclos de calentamiento y enfriamiento entre 300°C y 600°C, que se consideran representativos los posibles ciclos que los materiales pueden sufrir en una aplicación real, en este caso considerando su aplicación en un tanque de sales (Figura 158).

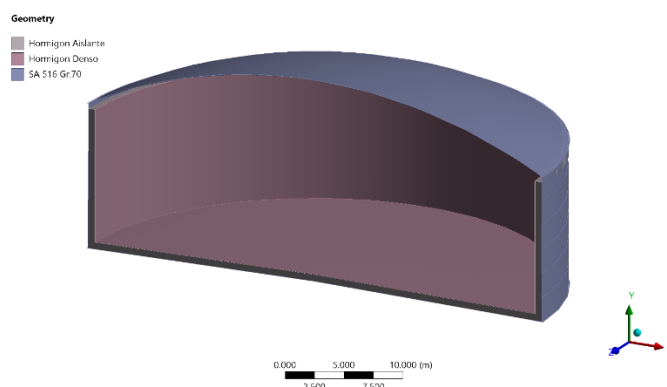


Figura 158. Posible aplicación de los hormigones denso y aislante desarrollados en un tanque de sales para termosolar.

Además esta propiedad física presenta la ventaja de evaluar de modo no destructivo la degradación mecánica sufrida por el material en condiciones de ciclado térmico, que son habituales en cualquier trabajo de un refractario, y concretamente en este caso supuesto su uso en un tanque de sales.

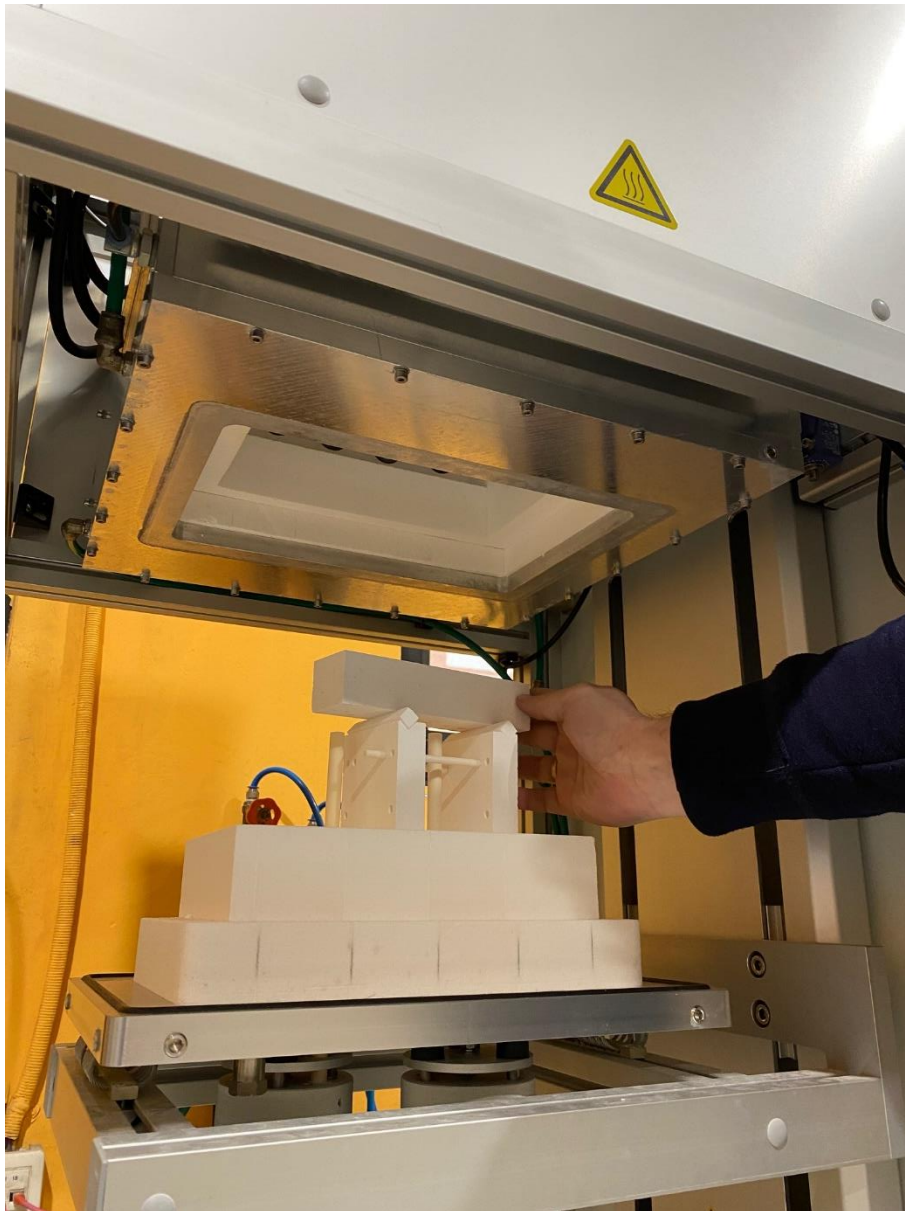


Figura 159. Aspecto del dispositivo utilizado en el ensayo del módulo elástico a alta temperatura.

Los hormigones fueron ciclados térmicamente entre 300°C y 600°C en el dispositivo mostrado en la Figura 159. El ensayo se extendió durante 120 ciclos.

La Figura 160 y la Figura 161 recogen los resultados obtenidos respectivamente para la formulación BAUX y la formulación SLA sobre las probetas previamente utilizadas en las medidas de la conductividad.

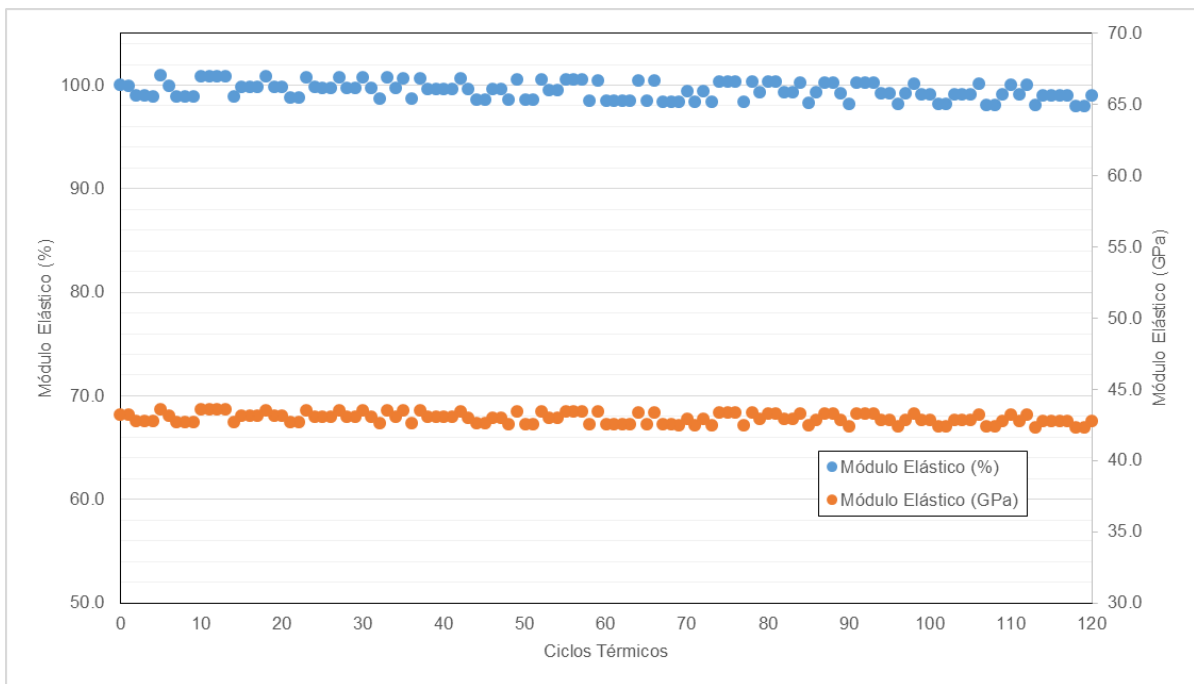


Figura 160. Evolución del módulo de elasticidad de la formulación Baux con el ciclado térmico en valor absoluto y en términos relativos.

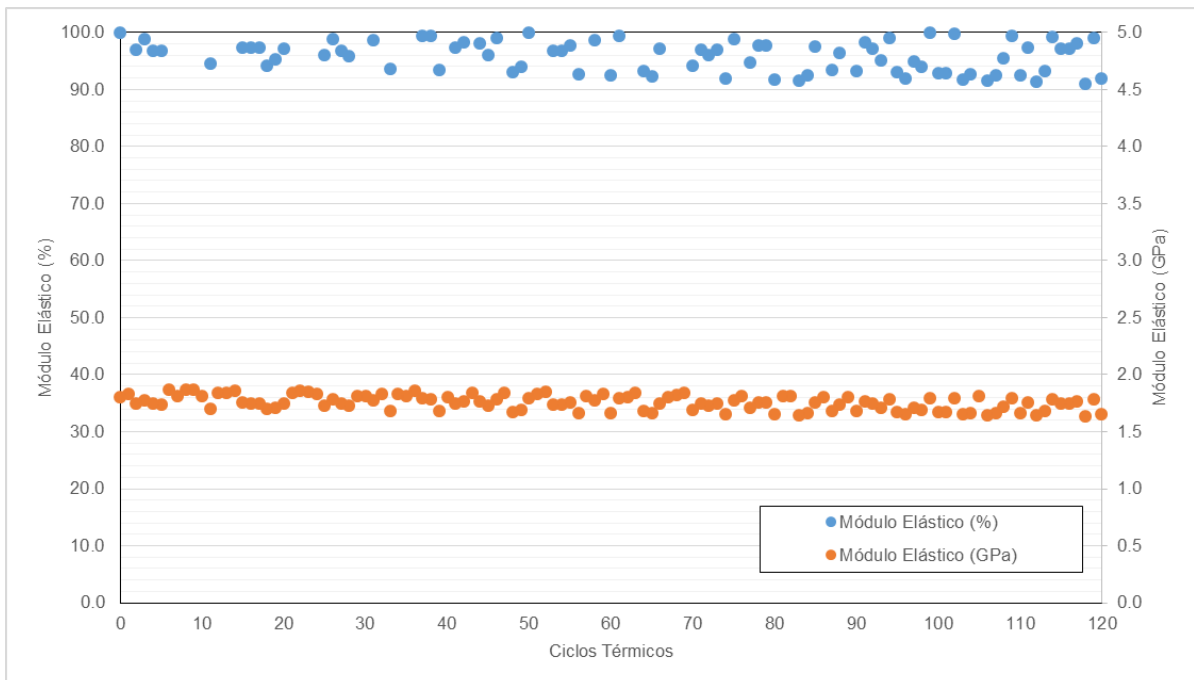


Figura 161. Evolución del módulo de elasticidad de la formulación SLA con el ciclado térmico en valor absoluto y en términos relativos.

En el caso de la formulación Baux el módulo de elasticidad se redujo en aproximadamente un 1% tras 120 ciclos térmicos. Este valor está dentro del rango del error del método de ensayo, aunque se observa una tendencia descendente.

Para la formulación de tipo SLA el error relativo de la técnica es mucho mayor que en el caso de la bauxita, debido al pequeño valor del módulo elástico. En las condiciones de ensayo se observó una reducción del módulo elástico del 6%. En términos absolutos esta variación fue aproximadamente de 0.11 GPa, lo que se considera dentro del error experimental del método. Desde un punto de vista práctico no se observó una disminución significativa de las propiedades mecánicas de las formulaciones refractarias de base SLA debidas al ciclado térmico entre 300°C y 600°C.

Los análisis post-mortem de los materiales refractarios tras las pruebas demostración de aislamiento térmico aportan pues una información importante de cara a establecer su viabilidad en aplicación, según hayan sido aplicados por una u otra tecnología. Sin embargo serían necesarios análisis ingenieriles más completos para establecer de modo definitivo su validez para una aplicación concreta.

4 CONCLUSIONES

En base a la planificación establecida, durante la anualidad 2020 se han completado los trabajos de desarrollo del uso de la impresión 3D tipo contour crafting como tecnología de aplicación de dos hormigones refractarios desarrollados exprofeso y se compararon los resultados obtenidos en su aplicación mediante esta técnica con los obtenidos por los métodos de aplicación tradicional: el colado y el gunitado.

En resumen, durante la anualidad 2020 por una parte se completó el desarrollo de un refractario denso, en base bauxita, aplicable en contacto con fundidos a alta temperatura. Esta formulación, denominada BAUX, fue procesada semi-industrialmente por las rutas de colado, gunitado e impresión y tras una caracterización completa de los materiales obtenidos por cada uno de ellas, su comportamiento se ensayó en horno rotativo frente a una escoria metalúrgica a alta temperatura, ya que se trata de una aplicación común para este tipo de material en uso real, por ejemplo en siderurgia.

Por otra parte se completó el desarrollo de un refractario aislante, en base agregado SLA. Esta formulación, denominada SLA, está destinada al aislamiento térmico de las vasijas de trabajo a alta temperatura. También esta formulación fue procesada semi-industrialmente por las rutas de colado, gunitado e impresión, y los materiales obtenidos, tras ser caracterizadas de modo completo, fueron ensayados frente a una mezcla de sales característica de los tanques de sales de la industria termosolar, que pudiera ser una de las aplicaciones reales de este tipo de material.

Los trabajos realizados permiten contar con una referencia muy completa de las propiedades físicas de cada formulación, que en el futuro pueden servir de referencia en nuevos desarrollos y en cualquier caso han permitido a IDONIAL desarrollar un conocimiento único del procesado de hormigones refractarios mediante fabricación aditiva o impresión 3D, habiendo definido parámetros críticos de la impresión 3D, a saber:

- velocidad de bombeo y extrusión del material;
- velocidad de impresión de la máquina;
- diseño y configuración de (forma y tamaño) de las boquillas.

Podemos afirmar que este conocimiento es verdaderamente singular ya que recientemente hemos estado en contacto con responsables de una empresa mundial de refractarios interesados en la impresión 3D.