

- 17 -

- Instituto Técnico de la Construcción y del Cemento -

615-21 ESTUDIO TERMICO DE UNA ESCORIA TEMPLADA DE ALTO HORNO

(Etude thermique d'un laitier trempé de haut fourneau)

Albert Nicol

De: "CENTRE D'ETUDES ET DE RECHERCHES DE L'IND. LIANTS HYDRAULIQUES",  
Pub. técnica nº 28-33, pág. 34.

Es fácil comprender que las propiedades hidráulicas de una escoria dependan de su composición y de su estructura.

La composición centesimal, conocida por el análisis, se fijó por diferentes autores entre ciertos límites, por otra parte bastante elásticos.

La estructura debe ser vitrea y se ha demostrado que la escoria se debe templar en el momento de su colada. Nos podemos proponer dos preguntas:

¿Porque se debe vitrificar la escoria?

¿Como se puede caracterizar una escoria bien templada?

Se han dado varias respuestas a la primera pregunta; en primer lugar, se puede citar, la hipótesis de Le Chatelier que la escoria templada conserva su composición, pero se encuentra a la temperatura ordinaria, en un estado inestable termodinámicamente; posee pues una mayor energía reactiva que si estuviera en estado cristalino.

Para tratar de precisar la calidad del temple, o solamente para añadir algunos conocimientos sobre el estado vitreo de la escoria y sobre su comportamiento, es necesario estudiar las variaciones de las propiedades físicas del cuerpo. Esto es lo que Le Chatelier señala diversas veces. Le Chatelier ha recomendado particularmente diversos procedimientos a las cuales aportó mejoras originales. Queremos citar el análisis térmico y la dilatación. Añadiremos el análisis del espectro X de Debye-Scherrer.

### Composición de la escoria

Hemos utilizado una escoria de alto horno granulada por temple cuyo análisis da la composición centesimal siguiente:

SiO<sub>2</sub> 31,2; CaO 45,5; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15,5; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,14; MgO 4,1; MnO 1,1; TiO<sub>2</sub> 0,7; S - no dosificados, pérdida al fuego 0,4.

El análisis espectroscópico mostró las rayas que permitieron identificar los siguientes elementos:

Al, Ca, Ti, Su, Si, Pb, Mn, Ag, Pt, Fe, Na, Mg, Cu, Ba, Gl.

### Análisis térmico

El análisis térmico utiliza el método de Le Chatelier y Saladin. Permite representar una curva que expresa las variaciones de la energía calorífica en función de la temperatura del sistema. Este necesita la comparación con un sistema de referencia cuya ley de calentamiento sea lineal, comparación que puede hacerse gracias a la utilización de un galvanómetro doble y de un dispositivo óptico apropiado.

Así sobre el registro fotográfico se lloran en abscisas las temperaturas y en ordenadas cantidades de calor.

Vamos a aplicar el método del análisis térmico a una escoria bruta y a una escoria recocida. La escoria granulada se recocó durante dos horas a una temperatura determinada. Después de enfriarla se pulveriza y se la hace pasar por el tamiz de 4.900 mallas, con un residuo del 1 %.

Las temperaturas estudiadas son sucesivamente: la temperatura ambiente (correspondiente a la escoria granulada bruta) 105°, 150, 200, 310, 410, 690, 775, 830 y 950°.

Las pruebas obtenidas se designan por las letras:

A, B, C, D, E, F, G, H, I, J.

Se observa para las muestras G H I J, una modificación en -

el color. Ya que si los primoros permanecen uniformemente gris blan-  
cuzco G H I J se tornan gris fuerte. Sin embargo el examen microscó-  
pico no dá más particularidades.

El análisis térmico efectuado sobre estas muestras permite  
efectuar las observaciones representadas en la figura 2.

Los clichés que corresponden a A, B, C, D, E, F, G. Son todos se-  
mejantes. Ponen de manifiesto la cristalización de la escoria que se  
produce irreversiblemente a los 820°. Esta cristalización es acompa-  
ñada por un desprendimiento de calor que dá lugar al fenómeno conoci-  
do bajo el nombre de recalcencia. Otros accidentes, al tipo rever-  
sible menos importantes se presentan a temperaturas del orden de los  
775 y 880°.

Para las muestras H I J que corresponden a las temperaturas  
de recocido de 775, 830, 950° se destaca una modificación progresiva  
de las curvas precedentes. Los accidentes que se ponen de manifiesto  
en los otros gráficos se borran sucesivamente. La modificación de  
las variaciones térmicas del sistema debe estar ligada necesariamente  
a un cambio de la estructura de la escoria puesto que no puede  
ser la consecuencia de una reacción. Parece pues que su origen debe  
buscarse en la desvitricación de la escoria.

Mientras la temperatura de recocido es inferior a aquella  
en la que se manifiestan los fenómenos caloríficos no deben existir  
modificaciones en la estructura de la escoria. Continúa en el esta-  
do vítreo producido por el temple. Pero para temperaturas superiores  
a la que provoca las modificaciones térmicas, debe cesar el estado  
de tensión creado por el temple y producirse una cristalización.

Sobre los clichés H I J se puede comprobar igualmente una  
absorción de calor que se caracteriza por una fuerte concavidad. -  
Probablemente se trata del resultado de una modificación de la capa-  
cidad calorífica del polvo debida a una nueva textura.

La desvitrificación que según el análisis térmico cosa para H I J se puede poner de manifiesto por los espectros X.

Hemos examinado los espectros X obtenidos por el método Debye Scherrer de las diferentes muestras. A, B, C, D, E, F, G, tienen un espectro X de cuerpo amorfo, solo aparece un doble halo central.

H I J, por el contrario, dan espectros con rayas. Se comprueba que el número de rayas crece a medida que desaparecen los accidentes térmicos puestos de manifiesto por el análisis, es decir - que la escoria se desvitrifica tanto más cuanto mayor sea la temperatura de recocido.

Hemos pensado poder comparar estas rayas con las de algunos de los cuerpos puros que pueden existir en la escoria. Hemos preparado  $\text{SiO}_2$  2 CaO  $\text{SiO}_2$  2,55 CaO  $\text{SrO}_2$  3 CaO  $\text{Al}_2\text{O}_3$  CaO y 3  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5 CaO junto con la gelenita. Para estos últimos cuerpos solo tomábamos las rayas susceptibles de interesarnos para esta comparación de espectros. Un cuadro del original muestra la coincidencia entre todas las rayas obtenidas con las muestras recocidas y las que forman parte de los espectros de los cuerpos puros, más arriba citados.

Nos guardaremos de concluir formalmente la presencia de tal o cual individualidad química, dada la poca cantidad de rayas obtenida.

Si consideramos la curva suministrada por el análisis térmico, comprobamos, como hemos dicho, que las cantidades de calor que aparecen durante la recristalización se llevan en ordenadas y las temperaturas correspondientes en abscisas.

Por otra parte mientras mayor es la cantidad de calor, más completa será la vitrificación. Si nos colocamos en el punto de vista puramente teórico que no enfoca más que las modificaciones térmicas que provienen únicamente de la cristalización podemos hacer el siguiente razonamiento.

Sea  $Q$  la cantidad de calor desprendida durante la recristalización, cuando la temperatura pasa de  $t_1$  a  $t_2$  para una masa de escoria igual a la unidad.

Sea:

$$C_{t.t_2} = \frac{Q}{t_2 - t_1}$$

Cuando  $t_1$  y  $t_2$  tienden hacia  $t$  se puede escribir:

$$C = \frac{dQ}{dt}$$

La presión no interviene puesto que es constantemente igual a la presión atmosférica.

Por consiguiente si utilizamos  $m$  gramos de producto tendremos:

$$dQ = m C dt$$

y cuando la temperatura pase de  $T_1$  a  $T_2$  se tendrá.

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} m C dt$$

Esta cantidad de calor está representada por el área de la curva. Es pues una medida del calor de recristalización o de recocción.

Esto es evidente puesto que independientemente de la restricción expuesta más arriba, no podría ser una medida de cantidad de calor de valor absoluto.

Prácticamente es suficiente una evaluación aproximada del área. Es suficiente para que las medidas sean comparables que se opere sobre escorias de composición centesimal semejante y que se efectúen tomas del mismo valor. Es evidente que la operación se refiere a escorias con la misma pulverización, que además no hayan sufrido nunca una temperatura superior a aquella en que empieza la cristali-

zación, o sea los 700°. Es preferible operar sobre escorias secadas a 105, 110°.

La superficie de la curva considerada se forma entre las temperaturas entre las que se produce la recocición, es decir sensiblemente entre los 700 y los 950°.

Por este procedimiento parece que se puede uno informar a priori del grado de vitrificación en valor relativo.

#### Dilatación

El estudio de las variaciones de la dilatación de un cuerpo en función de la temperatura creciente de manera regular ha proporcionado frecuentemente informes sobre las modificaciones de la estructura del cuerpo en cuestión. Esto ha encontrado aplicación en el estudio de los cuerpos de formas alotrópicas y de los cuerpos vítreos.

Nos hemos propuesto emplear este método para las escorias. Hemos utilizado un dilatómetro diferencial que permite conocer, en cada instante, la dilatación de la muestra con respecto a la dilatación de un patrón. La dilatación del patrón viene representada por una función sensiblemente lineal.

Para preparar la muestra, hemos mezclado la escoria pulverizada con engrudo de almidón, comprimido en una prensa hasta las 400 Kg/cm<sup>2</sup> y secado de la estufa a 110°. Así hemos obtenido cilindros rígidos.

Primero hemos hecho un ensayo testigo con alúmina pulverizada, aglomerada en las mismas condiciones. Así hemos verificado la legitimidad del procedimiento.

A continuación hemos operado sobre dos muestras, una de escoria bruta templada y la otra recocida a 950°.

Entre las diferentes maneras de representar los resultados gráficamente hemos escogido aquella que era más simple. En ordenadas

llevamos las diferencias de alargamiento entre el patrón y la probeta, en abscisas las temperaturas (fig. 3).

Obtenemos la curva I. OABCD, para la escoria sin recocer, y la curva II OC' D' para la escoria recocida a 950°.

Nos ha parecido interesante confrontar estos resultados con los obtenidos por varios investigadores en el estudio de los cuerpos vítreos que son más sencillos químicamente.

Vemos aparecer sobre I, si despreciamos los accidentes I y 2 que haría falta verificar, una parte de curva OA en la que la variación de la dilatación es poco más o menos constante, un trozo AB en el que hay una clara variación del régimen de dilatación, seguido de otra nueva variación BC. En el punto C hay una discontinuidad y la variación cambia de signo continuando hacia CD.

Para la curva II se puede observar una variación de la dilatación regular hasta C'. En C' se produce una discontinuidad y un cambio de signo, la representación gráfica continúa hacia D'D'.

Si comparamos estos resultados con los indicados por Lafon en un estudio sobre los esmaltes, podemos encontrar la marcha general del fenómeno estudiado.

A saber: una variación de la dilatación con relación al patrón constante para un producto no recocido (curva AB) y la desaparición de esta particularidad a continuación del recocido. Además un punto de variación brusca tanto para el producto recocido como para el que no lo está.

Puede ser posible caracterizar en los puntos C y C', el primer punto de transformación del cuerpo vítreo. Se trata de una propiedad general de los cuerpos vítreos, el que el estado vítreo no existe más que para temperaturas inferiores al primer punto de transformación, ligado, por otra parte, a un valor crítico de la viscosidad.

A partir de este punto el cuerpo vítreo empezaría a sufrir una despolimerización acompañada de una fusión en una parte más fusible. Es posible que tanto para las escorias como para los demás cuerpos vítreos, este punto puede ser una característica de la vitrificación.

Si bien es cierto que en algunos casos la viscosidad es un criterio más seguro, no parece que las medidas pudieran hacerse con facilidad en el caso de una escoria.

La dilatación puede pues suministrar datos capaces de clasificar las escorias según su estado de vitrificación.

En este primer trabajo, hemos encaminado tres medios experimentales que nos permitían precisar el estado de vitrificación y fijar un orden de clasificación a priori.

Quedan dos cuestiones por resolver: comprobar si el orden establecido por uno de los métodos es el mismo que fija el otro; después basándose en este conocimiento de la estructura interna y de sus modificaciones en función de la temperatura, establecer una relación práctica con la aptitud reactiva de la escoria en su empleo conglomerante hidráulico.

\* \* \*



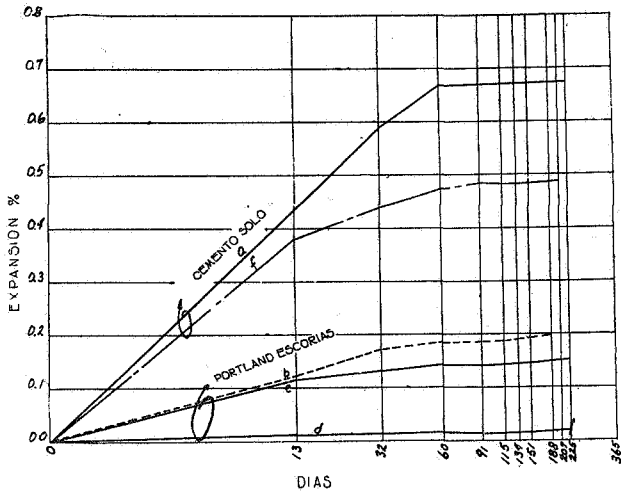


Fig. 1.

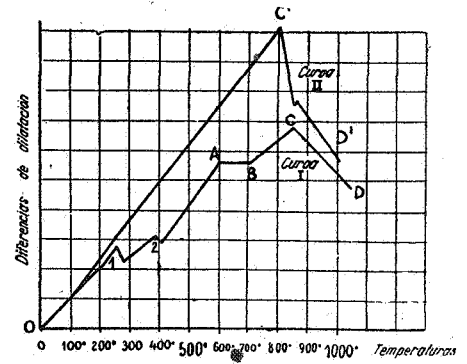


Fig. 3.

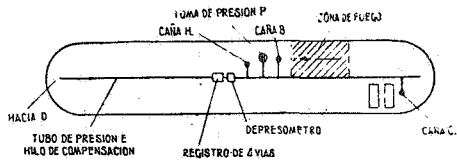


Fig. 4.

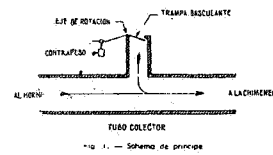


Fig. 5.

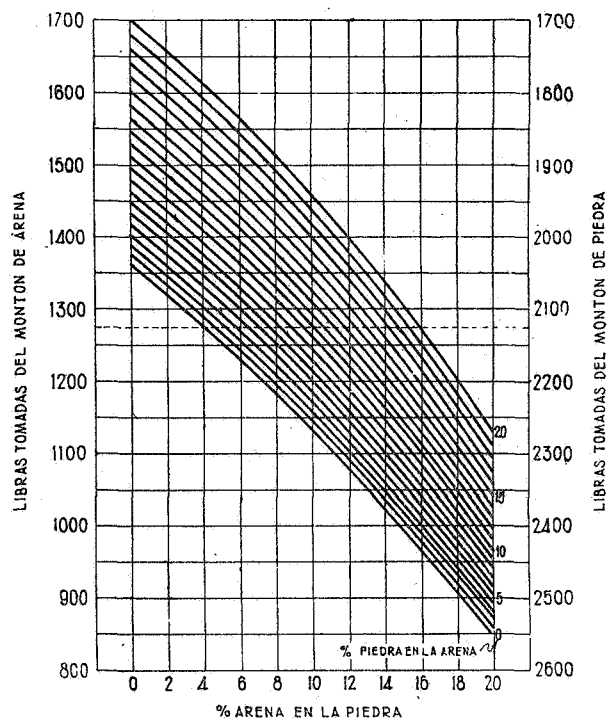


Fig. 6.

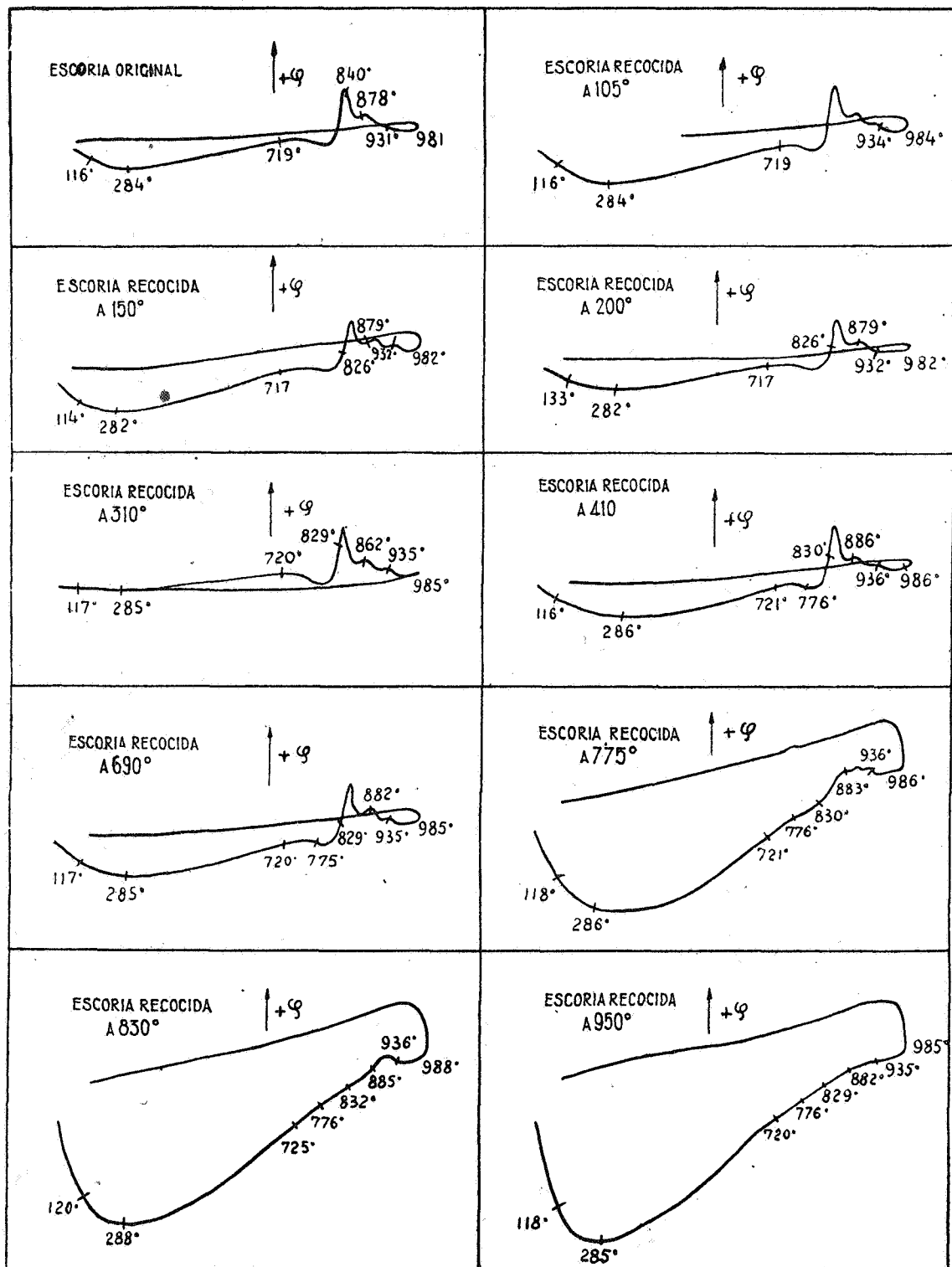


Fig. 2.