

Design de concretos refratários densos com elevada resistência à explosão (Design of refractory castables with high explosion resistance)

B. P. Bezerra¹; A. P. Luz¹, V. C. Pandolfelli¹

¹Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Rod. Washington Luis, km 235 - São Carlos - SP - BR - CEP:13565-905

bezerrap.breno@gmail.com

Resumo

A etapa de secagem de concretos refratários densos contendo ligantes hidráulicos é um processo crítico, sendo executada a taxas de aquecimento baixas devido ao risco de explosão destes materiais. Neste trabalho, concretos refratários aluminosos auto-escoantes ligados com cimento de aluminato de cálcio (CAC) ou alumina hidratável foram desenvolvidos, visando otimizar a etapa de secagem destes materiais empregando agentes de secagem disponíveis comercialmente (fibra polimérica ou composto orgânico). Amostras curadas a 30°C/24h foram avaliadas quanto ao seu comportamento de secagem e resistência à explosão segundo taxas de aquecimento de 2, 5 e 20°C/min, verificando-se o impacto dos aditivos no ajuste do nível de permeabilidade, na resistência mecânica e na porosidade aparente das mesmas em diferentes temperaturas. Os resultados obtidos atestam que a aplicabilidade dos agentes de secagem selecionados foi mais favorável aos concretos baseados em CAC, os quais resistiram à explosão na taxa de secagem mais elevada.

Palavras chave: concretos refratários, cimento de aluminato de cálcio, alumina hidratável, secagem, explosão.

Abstract

The drying process of dense refractory castables bonded with hydraulic binders is a critical step, which is carried out with low heating rates due to the risk of explosion of such materials. This study evaluates self-flowing high-alumina refractory castables bonded with calcium aluminate cement (CAC) or hydratable alumina, which were designed in order to obtain an enhanced drying behavior by using commercial drying agents (polymeric fiber or organic compound). The dry-out ability of the samples cured at 30°C for 24h (with and without additives) was investigated when using heating rates of 2, 5 and 20°C/min, to identify the impact of the additives on the permeability level, flexural strength and apparent porosity of the samples evaluated at different temperatures. The results attested that the applicability of the selected drying agents was more favorable to CAC-bonded refractory castables, which withstood the explosion at the highest heating rate.

Keywords: refractory castables, calcium aluminate cement, hydratable alumina, drying, explosion.

INTRODUÇÃO

Os concretos refratários avançados compreendem materiais essenciais para as indústrias que operam a elevadas temperaturas, cujas necessidades estimulam pesquisas que buscam a otimização do desempenho destes produtos, bem como o seu processamento.

Por exemplo, em virtude da baixa permeabilidade da microestrutura dos concretos refratários densos contendo ligantes hidráulicos (cimento de aluminato de cálcio ou alumina hidratável), a etapa de secagem consiste em um processo crítico, sendo esta executada a taxas de aquecimento baixas devido ao risco de explosão destes materiais. Tal efeito é atribuído à pressurização do vapor de água (gerado devido à decomposição de fases hidratadas) no interior da microestrutura durante o primeiro aquecimento, a qual pode ser superior à resistência mecânica a verde do refratário. Por esta razão, o processo de secagem dos concretos refratários é normalmente conduzido de forma lenta, acarretando em custos ao processo industrial (maior tempo de processamento, maior custo energético).

Dentre as rotas utilizadas para mitigar tais efeitos deletérios, emprega-se aditivos de secagem que ocasionam alterações microestruturais com a formação de canais permeáveis, que possibilitam uma maior liberação da quantidade de água no primeiro estágio de aquecimento, atenuando a pressurização do vapor. Dentre os aditivos, o uso de fibras poliméricas com baixo ponto de fusão e degradação é o mais utilizado e bem discutido na literatura [1-3]. As fibras de polietileno Emsil-Dry [4] são uma nova tecnologia de secagem devido ao seu ponto de fusão (100-120°C) inferior ao das fibras de polipropileno (>150°C) normalmente utilizadas.

Adicionalmente, nos últimos anos, um novo conceito de agente de secagem para concretos refratários ligados com cimento de aluminato de cálcio (CAC) tem sido reportado na literatura: o RefPac MiPore 20 (MP) [5,6]. Este composto inovador atua modificando as sequências de hidratação do CAC, formando hidratos na forma de gel que se decompõem em torno 100-150°C, gerando uma microestrutura mais permeável e favorecendo a liberação do vapor de água até à superfície do material nessa faixa de temperatura [7]. Os impactos do uso deste aditivo em concretos contendo outros ligantes hidráulicos ainda é pouco recorrente, mas Luz *et al.* [8] reportou os efeitos do MP em refratários contendo alumina hidratável (AB).

Deste modo, este trabalho propõe avaliar o desempenho dos novos agentes de secagem disponíveis comercialmente (fibras Emsil-Dry e o composto ativo RefPac MiPore 20) no comportamento de secagem de composições de concretos refratários densos aluminosos, considerando o uso de cimento de aluminato de cálcio ou alumina hidratável como ligantes.

MATERIAIS E MÉTODOS

Concretos refratários de alta alumina foram desenvolvidos de acordo com o modelo de empacotamento de partículas de Andreasen [9], considerando o módulo de distribuição $q=0,21$, a fim de obter-se monolíticos auto-escoantes.

As matérias-primas utilizadas para as composições estudadas, como descrito na Tabela I, compreendem alumina tabular ($D \leq 6$ mm, Almatiss, Alemanha), calcinada (CL370, Almatiss, Alemanha) e reativa (CT3000SG, Almatiss, Alemanha). Como ligantes hidráulicos, foram avaliados cimento de aluminato de cálcio (Secar 71, Imerys Aluminates, França) ou alumina hidratável (Alphabond 300, Almatiss, Alemanha). Os aditivos de secagem utilizados compreenderam adições de 0,1% (em peso) de fibras poliméricas Emsil-Dry (fibras de polietileno com comprimento menor que 6 mm, Elkem, Noruega) ou o composto ativo RefPac MiPore 20 (Imerys Aluminates, França). O MP é um pó com diâmetro de partícula médio entre 10-20 μm , constituído por substâncias orgânicas ativas e principalmente por fases minerais contendo Al_2O_3 (39-43%), CaO (12-15%) e MgO (16-20%) [5]. Estudos prévios [6,7] reportam que 2,5%-p de MP em substituição ao teor de CAC é a dosagem que confere uma melhor combinação de fluidez, resistência mecânica à verde e elevada permeabilidade (em torno de 100-150°C) dos concretos. Por esta razão, neste trabalho, optou-se por substituir 2,5%-p do ligante escolhido (CAC ou AB) por MP.

Tabela I - Composição geral dos concretos refratários avaliados

Matérias-primas	Composições (%-p)					
	5CAC	5AB	5CAC-ED	5AB-ED	2.5CAC-MP	2.5AB-MP
Alumina tabular	74	77	74	77	74	77
Alumina calcinada (CL370)	11	8	11	8	11	8
Alumina reativa (CT3000SG)	10	10	10	10	10	10
Cimento de aluminato de cálcio (Secar 71)	5	-	5	-	2,5	-
Alumina hidratável (Alphabond 300)	-	5	-	5	-	2,5
Fibra Emsil-Dry	-	-	0,1	0,1	-	-
RefPac MiPore 20	-	-	-	-	2,5	2,5
Teor de água (%-p)	4,5	5,2	4,6	5,1	4,8	5,9
Fluidez-livre (%)	89	85	81	86	102*	108*

*fluidez vibrada

Distintos teores de água destilada, em peso, foram adicionados para a hidratação dos ligantes e homogeneização da mistura (Tabela I), sendo ainda incorporado às misturas 0,2%-p de dispersante polimérico (Castament FS60, BASF, Alemanha), exceto para as composições

contendo RefPac MiPore 20, uma vez que este produto já possui agentes dispersantes como seus constituintes [6]. As composições com e sem aditivos foram processadas em um reômetro [10]. Caracterizou-se a cinética de cura das amostras mediante medidas da velocidade de propagação de ondas ultrassônicas nas misturas dos concretos em função do tempo (Ultrasonic Measuring Test System IP-8, Alemanha), realizado à temperatura ambiente por 24h.

Foram moldadas amostras com e sem aditivos na forma de: 1) cilindros (50mm x 50mm), para os ensaios de secagem e explosão; 2) discos ($d = 75$ mm, $h = 26$ mm), para as medidas de permeabilidade; e 3) barras (150 mm x 25 mm x 25 mm), para o ensaio de resistência a flexão em três pontos a frio e posterior medida de porosidade aparente. A cura foi realizada a 30°C/24h em estufa, sendo que para as amostras contendo CAC, estas foram inseridas em sacos plásticos fechados e contendo um béquer com água para que fosse favorecido a obtenção de um ambiente úmido. Após a cura, as amostras foram secas a 110°C/24h e alguns corpos-de-prova para avaliação da permeabilidade e resistência mecânica à flexão foram queimados (após cura e secagem) nas temperaturas de 200, 300 e 400°C, segundo uma taxa de aquecimento de 1°C/min e patamar de 5h na temperatura requerida.

O comportamento de secagem e resistência à explosão das amostras curadas foi realizado por meio de um aparato que registra simultaneamente os perfis termogravimétricos e os de temperatura no centro da amostra durante o aquecimento do forno [11], segundo as taxas de aquecimento 2, 5 e 20°C/min até 600°C.

As medidas de permeabilidade foram realizadas à temperatura ambiente em amostras obtidas após secagem a 110°C/24h e queima em 200, 300 e 400°C/5h por meio de um permeâmetro [12]. A magnitude das constantes de permeabilidade Darciana (k_1) e não-Darciana (k_2) foi calculada mediante o ajuste polinomial da curva do gradiente de pressão imposto em função da velocidade do fluido (v_s), de acordo com a equação de Forchheimer para fluidos compressíveis (Eq. A) [1].

$$\frac{P_e^2 - P_s^2}{2P_s L} = \frac{\mu}{k_1} v_s + \frac{\rho}{k_2} v_s^2 \quad (A)$$

onde, P_e e P_s são, respectivamente, as pressões de entrada e de saída do fluido percolante na/da amostra; L , a espessura da amostra; μ e ρ são, respectivamente, a viscosidade e a densidade do fluido à temperatura ambiente.

Adicionalmente, determinou-se o modulo de ruptura a frio das amostras curadas, secas e queimadas a 200, 300 e 400°C/5h por meio do ensaio de flexão em três pontos (ASTM C133-97) e, posteriormente, a porosidade aparente (ASTM C380-00) das respectivas composições,

utilizando-se querosene como líquido de imersão.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O comportamento de cura das composições avaliadas pode ser analisado na Fig. 1.

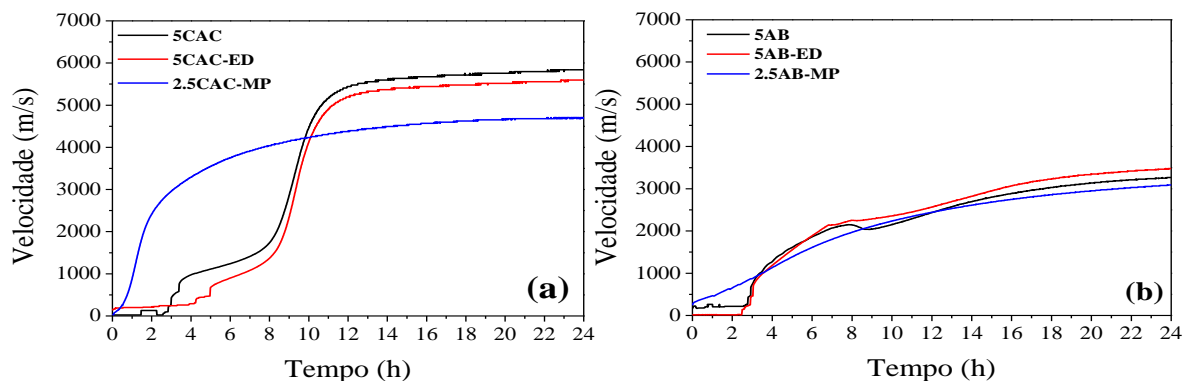


Figura 1 – Cinética de cura dos concretos refratários desenvolvidos: composições com cimento de aluminato de cálcio (a) e alumina hidratável (b).

As misturas ligadas com CAC (Fig. 1a) atingiram velocidade máxima de propagação da onda ultrassônica entre 5 e 13 h, enquanto que quando ligadas com AB (Fig. 1b) não desenvolveram um aumento considerável nos valores de velocidade ao longo do tempo, tal comportamento está associado à diferença do processo de hidratação deste ligante, quando comparado ao da alumina hidratável, e no menor tempo de cura destes concretos. Baseado nestes resultados, espera-se que uma maior resistência mecânica à verde, após a cura, deva ser obtida para os refratários contendo CAC.

Durante o período de cura dos concretos ligados com CAC, a precipitação de fases hidratadas, tais como C_2AH_8 , C_3AH_6 , CAH_{10} , AH_3 , normalmente depende do tempo, da temperatura e da umidade/teor de água [13]. Acima de $35^\circ C$, as reações de hidratação predominantes dão origem aos cristais C_3AH_6 e AH_3 , que crescem gradualmente conferindo resistência mecânica à verde às amostras curadas [13].

Por outro lado, a hidratação da alumina hidratável é caracterizada pela formação de um gel na superfície das partículas desse ligante durante a etapa de mistura. Durante a cura dos concretos refratários, parte desse gel cristaliza-se em baierita ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) e boemita [$Al_2O_3 \cdot (1-2)H_2O$] e o gel remanescente atua preenchendo os poros da microestrutura resultante, o que confere a resistência mecânica à verde e a baixa permeabilidade de tais materiais [14].

As fibras Emsil-Dry não alteraram a cinética de cura dos ligantes hidráulicos utilizados, uma vez que o comportamento entre os concretos com e sem este aditivo são muito similares. Entretanto, os pós do MP modificaram as sequências de hidratação dos ligantes para formar

hidratos na forma de gel, acelerando a pega dos concretos [5-8].

A Fig. 2 resume o comportamento de secagem e explosão das amostras após 30°C/24h. À uma taxa de aquecimento de 2°C/min (Fig. 2a-2b), nenhuma amostra apresentou explosão, pois os efeitos de pressurização do vapor foram inibidos pela cinética de secagem mais lenta.

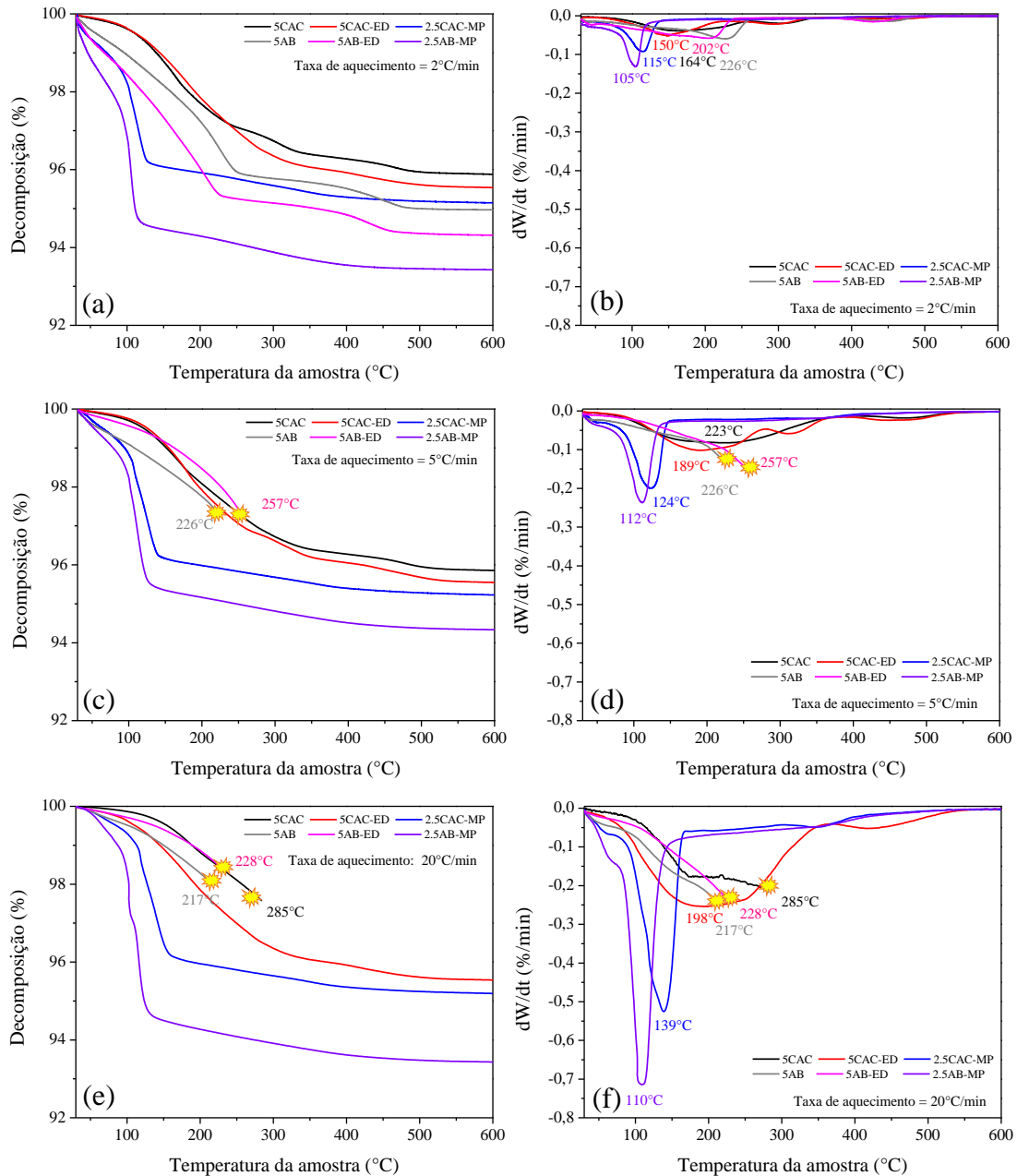


Figura 2 – Perfis termogravimétricos (a,c,e) e de comportamento de secagem (b,d,f) dos concretos refratários desenvolvidos, segundo diferentes taxas de aquecimento.

A evolução da perda de massa com o aumento da temperatura das amostras com e sem a adição de fibras são similares (Fig. 2a, 2c e 2e), com evaporação da água livre e decomposição de hidratos até 350°C (C_3AH_6 e AH_3) para 5CAC e 5CAC-ED e as amostras contendo AB apresentando maior liberação de vapor devido ao maior teor de água requerido no seu

processamento.

O efeito do MP nas composições avaliadas foi caracterizado pela grande perda de massa na faixa de temperatura entre 100 e 150°C (Fig. 2a, 2c e 2e), associada à evaporação da água de processamento e à decomposição do gel formado na hidratação dos ligantes [5]. Torna-se evidente o impacto positivo deste aditivo em uma cinética de secagem mais rápida e segura, uma vez que a pressurização do vapor de água aumenta exponencialmente em função da temperatura na qual a água é liberada [5].

As amostras ligadas com AB sem aditivos e com fibras explodiram quando aquecidas a 5 e 20°C/min, o que pode ser justificado devido ao gel (formado na hidratação da AB durante a cura das amostras) que preenche os poros da microestrutura. A explosão da 5AB-ED ocorreu a 257°C (Fig. 2d), uma temperatura inferior à de degradação térmica da fibra (>320°C) e na faixa de decomposição dos hidratos AH_3 . Assim, é provável que o polímero fundido também tenha preenchido os poros existentes na microestrutura, reduzindo ainda mais o nível de permeabilidade do concreto. A 20°C/min, apenas 5CAC-ED resistiu à explosão, considerando as amostras de referência ligadas com CAC (sem aditivos e contendo fibras).

Uma microestrutura mais densa está relacionada a uma maior resistência mecânica e a baixos níveis de permeabilidade e porosidade. As composições ligadas com AB são mais porosas em relação às que contendo CAC (Fig. 3a e 3b) e, portanto, apresentaram menor resistência mecânica (Fig. 3c e 3d). Tais diferenças nessas propriedades estão atribuídas aos mecanismos de hidratação do CAC e da AB durante a cura destes materiais.

As fases geradas nos concretos contendo CAC, em relação aos que contêm AB, conferem a estes materiais menor porosidade aparente (Fig. 3a e 3b) e maior resistência mecânica à flexão (Fig. 3c e 3d). Além disso, a o teor de água adicionado às amostras contendo AB é superior aos das que contêm CAC, gerando mais porosidade aberta à medida que a água vai sendo eliminada ao longo do tratamento térmico.

A adição de fibras não compromete a resistência mecânica e porosidade aparente dos refratários avaliados (Fig. 3a e 3b). Entretanto, as Fig. 3c e 3d mostram que a adição do MP aos sistemas tem grande impacto na resistência mecânica destes materiais, em relação aos sistemas sem aditivos, como reportado na literatura [5-8]. A elevada taxa de secagem do 2.5CAC-MP e 2.5AB-MP entre 100 e 150 °C (Fig. 2f) implica no aumento considerável da porosidade aparente a partir desta faixa de temperatura, comprometendo a resistência mecânica destes sistemas quando comparados aos de referência. Sendo assim, com o aumento da cinética de cura (Fig. 1) dos concretos contendo MP, a permeabilidade destes materiais aumenta (Fig. 4) enquanto a resistência mecânica diminui (Fig. 3c e 3d) [5-8].

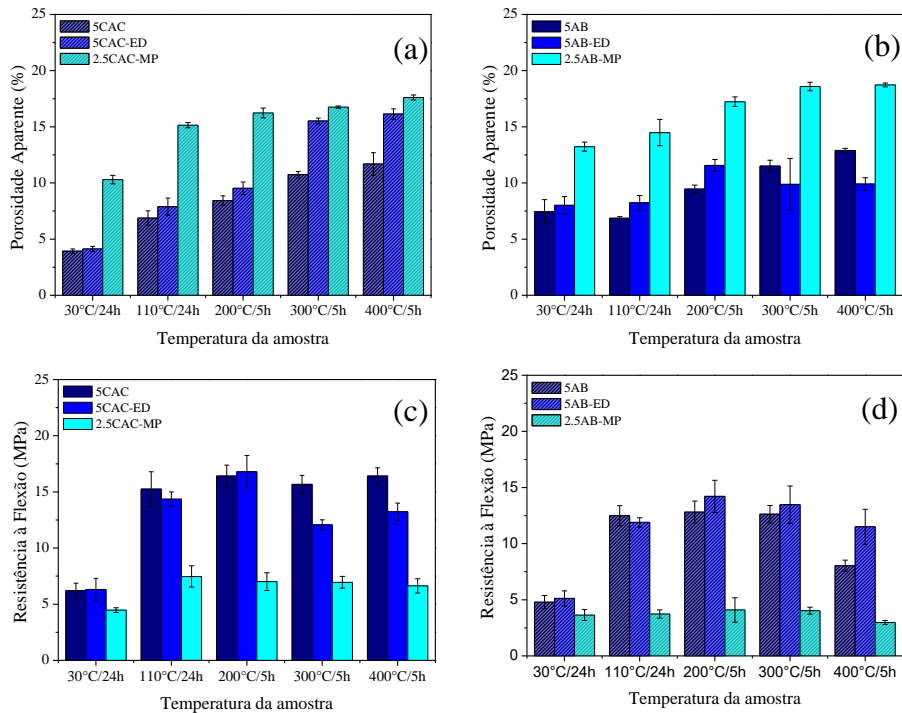


Figura 3 – Porosidade aparente (a-b) e resistência à flexão a frio (c-d) dos concretos refratários desenvolvidos após a cura (30°C/24h), secagem (110°C/24h) e queima (200-400 °C/5h).

O impacto das fibras Emsil-Dry na permeabilidade dos concretos é pouco nítido, pois os valores das constantes k_1 e k_2 calculados foram muito próximos aos dos materiais de referência (Fig. 4a e 4c).

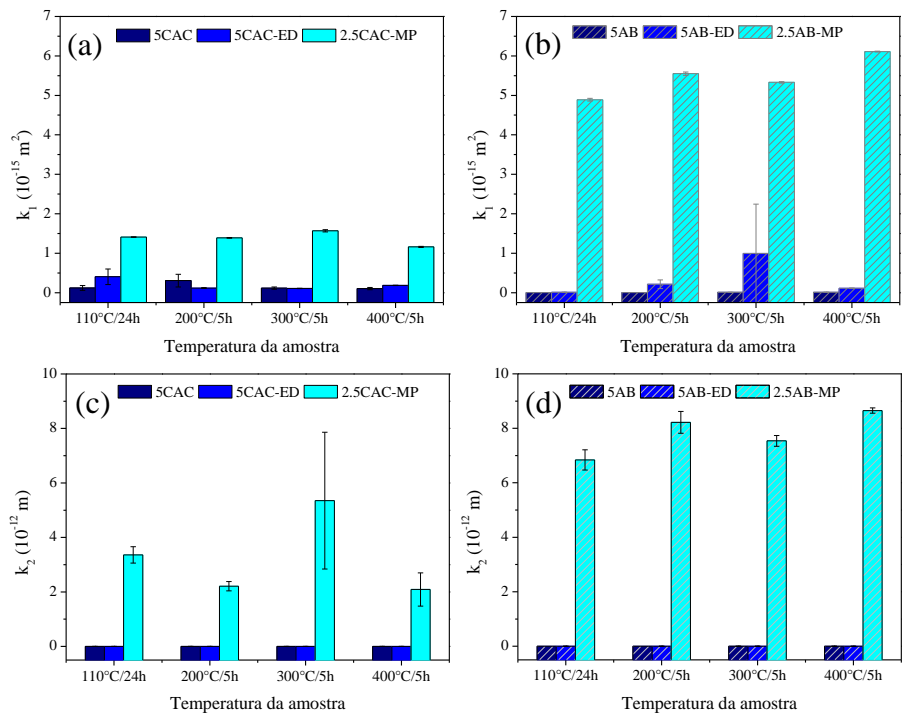


Figura 4 – Constantes de permeabilidade [a,b] darciana (k_1) e [c,d] não-Darciana (k_2) após secagem (110°C/24h) e queima em diferentes temperaturas dos refratários desenvolvidos.

Para a composição 5CAC, comparada com a 5CAC-ED, a 200°C, os valores de k_1 e k_2 variaram de 3,07 a 1,17 (10^{-16} m^2) e de 0,33 a 4,04 (10^{-16} m), respectivamente, indicando que, provavelmente, a pequena atenuação dos efeitos inerciais na microestrutura resultante a partir da fusão das fibras (100-120°C) é suficiente para torná-la hábil para acomodar as tensões internas resultantes da pressurização do vapor de água durante a secagem, resistindo à explosão.

Devido à baixa permeabilidade da 5AB, não foi possível medir os valores de k_1 e k_2 após secagem a 110°C e queima a 200°C por meio da técnica utilizada neste trabalho [10], considerando os valores destas constantes inferiores aos das amostras após queima a 300°C ($k_1 = 8,98 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ e $k_2 = 4,70 \times 10^{-18} \text{ m}$). A adição de fibras nos concretos ligados com AB não estabeleceu um nível suficiente de permeabilidade para inibir a explosão da amostra.

O ajuste no nível de permeabilidade das amostras contendo MP já ocorreu a partir de 100°C, corroborando com o comportamento de secagem destes materiais (Fig. 2). O impacto da adição deste aditivo foi mais pronunciado para os concretos ligados com AB (Fig. 4a e 4c) [7], obtendo-se valores para k_1 e k_2 de mais de cinco ordens maiores que os de referência.

CONCLUSÕES

Neste trabalho, avaliou-se o impacto da adição dos novos aditivos de secagem comerciais em sistemas refratários aluminosos densos contendo cimento de aluminato de cálcio ou alumina hidratável: fibras de polietileno (Emsil-Dry) e o composto ativo RefPac MiPore 20.

As fibras poliméricas Emsil-Dry, após fusão e degradação, promoveram um ajuste baixo na permeabilidade das amostras, sendo suficiente para inibir a explosão apenas para os refratários ligados com CAC. Sendo assim, aponta-se como desvantagem a ineficiência deste aditivo quando o ligante hidráulico é a alumina hidratável.

O RefPac MiPore 20 revelou-se um aditivo com uma grande vantagem diferencial em relação aos agentes normalmente utilizados: a obtenção de uma microestrutura mais permeável que facilita a maior liberação de água entre 100 e 150°C durante o processo de secagem. Esta vantagem também foi possível quando utilizada a AB como ligante, ressaltando a viabilidade deste agente para sistemas refratários contendo outros ligantes além do CAC. Tal comportamento deve-se à modificação dos mecanismos de hidratação dos ligantes hidráulicos, que forma uma fase gel (em vez dos hidratos cristalinos) que se decompõe nessa faixa de temperatura. Desta forma, o MP garante uma etapa de secagem mais rápida e segura. Por outro lado, este aditivo conferiu baixa resistência mecânica aos concretos refratários, sendo este um efeito indesejável.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Os autores agradecem também à Almatris pelo fornecimento de matérias-primas para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] R. Salomão, L.R.M. Bittencourt, V.C. Pandolfelli. High-performance drying additives for refractory castables: engineered polymeric fibers. *Am. Cer. Soc. Bull.*, 87 [2] 9101-9106.
- [2] R. Salomão, F.A. Cardoso, M.D.M. Innocentini; L.R.M. Bittencourt; V.C. Pandolfelli, Effect of polymeric fibers on refractory castables permeability. *Am.Cer.Soc.Bull.*, 82 [04] (2002) 51-56.
- [3] R. Salomão; C.S. Isaac; F.A. Cardoso; M.D.M. Innocentini; V.C. Pandolfelli, PSD, Polymeric Fibers and the permeability of refractory castables. *Am.Cer.Soc.Bull.*, 82 [10] (2003) 931-935.
- [4] H. Peng; B. Myhre, Improvements in drying behaviour and explosion resistance of microsilica-gel bonded no-cement castables. *Refractories WORLDFORUM 9* (2017) 61–67.
- [5] C. Wöhrmeyer, J.M. Auvray, C. Zetterstrom, Dry out of dense refractory castables via use of permeability enhancing active compound. In *Proceedings of 59th International Colloquium on Refractories*, Aachen, Germany, (2016) 40-44.
- [6] J.M. Auvray, C. Zetterstrom, C. Wöhrmeyer, C. Parr, F. Kebli, The impact of permeability for a rapid dry-out of refractory castables. In *Proceedings of UNITECR 2015*, Viena, Austria, (2015) 1-4.
- [7] C. Zetterstrom, J.M. Auvray, C. Wöhrmeyer, C. Parr, Enhanced permeability for a rapid dry-out of refractory castables. In *Proceedings of UNITECR 2015*, Viena, Austria, (2015) 1-4.
- [8] A.P. Luz, M.H. Moreira, C. Wöhrmeyer, C. Parr, V.C. Pandolfelli, Drying behavior optimization of dense refractory castables by adding a permeability enhancing active compound. *Ceramics International*, 45 [7A] (2019) 9048-9060.
- [9] A.P. Luz, V.C. Pandolfelli, M.A.L. Braulio, Particle size distribution and packing desing, *Refract. Castable Eng*, 1st., Göller Verlag GmbH, Germany, (2015) 91–155.
- [10] R.G. Pileggi, V.C. Pandolfelli, A.E. Paiva, J. Gallo, Novel rheometer for refractory castables, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 79 (2000) 54–58.
- [11] M.D.M. Innocentini, A. R.F. Pardo, V.C. Pandolfelli, Modified pressure-decay technique for evaluating the permeability of highly dense refractories. *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [1] (2000) 220-222.
- [12] M.D.M. Innocentini, A. Cardoso, M.M. Akiyoshi, V.C. Pandolfelli, Drying stages during the heating of high-alumina, ultra-low-cement refractory castables, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 1146–1148.
- [13] F.A. Cardoso, M.D.M. Innocentini, M.M. Akiyoshi, V.C. Pandolfelli, Effect of curing time on the properties of CAC bonded refractory castables. *J. Euro. Ceram. Soc.* 24(2004) 2073–78.
- [14] W. Ma, P.W. Brown, Mechanisms of reaction of hydratable aluminas. *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (2) 453–456.