

Avaliação de ligantes alternativos ao cimento de aluminato de cálcio em concretos refratários aluminosos

(Evaluation of alternative binders to calcium aluminate cement in alumina refractory castables)

L. B. Consonni¹; A. P. Luz¹, V. C. Pandolfelli¹

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

Rod. Washington Luiz, km 235, São Carlos, SP, 13565-905, Brasil

leoconsoni@gmail.com

Resumo

O cimento de aluminato de cálcio (CAC) é o principal ligante disponível, quando se almeja elevada resistência mecânica a verde em concretos em curto período (24h). No entanto, tais refratários necessitam de cuidados especiais durante seu primeiro aquecimento, o que normalmente resulta em limitada resistência mecânica entre 400-1000°C. Nesse contexto, desenvolveu-se diferentes composições refratárias contendo 1,0-1,2 %p de CaO e/ou MgO, sendo avaliado o efeito ligante e sinterizante do carbonato de cálcio (CaCO₃), fumos de MgO, sínter de MgO ou carbonato de magnésio (MgCO₃). De acordo com os resultados, a adição de fumos de MgO propiciou os melhores valores de resistência mecânica a verde, porém o desempenho termomecânico das amostras foi inferior à composição referência numa ampla faixa de temperatura (300-1500°C). Por outro lado, embora o carbonato de cálcio tenha apresentado reduzido efeito ligante, constatou-se uma rápida sinterização entre 500-1000°C, propiciando um desempenho superior às amostras nessa faixa de temperatura.

Palavras chave: ligantes, cimento de aluminato de cálcio, CaCO₃, MgO, concretos refratários aluminosos.

Abstract

Calcium aluminate cement (CAC) is the main binder available when the target is high green mechanical strength in refractory castables in short period (24h). However, these refractories demand particular attention during its first heating, what usually results in a limited mechanical strength between 400-1000°C. In this context, it was developed different refractory compositions containing 1.0-1.2 wt.% of CaO and/or MgO, where the binding and sintering effects of calcium carbonate (CaCO₃), magnesia fumes (MgO), sintered magnesia (MgO) or magnesium carbonate (MgCO₃) were evaluated. According to the results, the addition of magnesia fumes resulted the best green mechanical strength values, nevertheless the thermomechanical performance of samples was lower than the reference composition in a wide temperature range (300-1500°C). On the other hand, although calcium carbonate presented a restricted binding effect, it was found out a fast sintering effect between 500-1000°C, which resulted a superior performance for samples in this temperature range.

Keywords: binders, calcium aluminate cement, CaCO₃, MgO, alumina refractory castables.

INTRODUÇÃO

O cimento de aluminato de cálcio (CAC) é o ligante hidráulico mais utilizado em concretos refratários devido a sua capacidade em propiciar elevada resistência mecânica a verde em curto período de tempo (~24h) às peças moldadas [1]. Porém, a decomposição das fases hidratadas do cimento implica em dois problemas: (i) o aumento da porosidade e consequente diminuição da resistência mecânica dos refratários em temperaturas intermediárias (300-1000°C), (ii) a necessidade de uma secagem controlada a fim de que o vapor oriundo dos hidratos não resulte na explosão dos materiais [2].

O carbonato de cálcio (CaCO₃) é uma das matérias-primas empregadas na produção do CAC [1] e, recentemente, Lin e Shen [3] avaliaram a capacidade de tal matéria-prima apresentar mudanças em seu comportamento durante aquecimento entre 450-600°C pelo fenômeno “*sintering-coarsening-coalescence*”. Tal efeito resultou na redução da área superficial desses pós, não tendo relação com a decomposição de tal carbonato. Dessa forma, torna-se interessante avaliar se o CaCO₃ também apresenta esse efeito sinterizante quando utilizado em concretos refratários.

Uma outra alternativa para substituição do CAC é a utilização de fontes de óxido de magnésio (MgO), visto que este pode sofrer hidratação na presença de água (Equação A), gerando brucita [Mg(OH)₂], a qual propiciaria adequada resistência mecânica a verde aos concretos. Entretanto, como a expansão volumétrica (+19% [4]) oriunda da formação desse composto pode levar ao trincamento do refratário durante as etapas de cura e secagem, deve-se tomar medidas para controlá-la. Santos Jr. et al. [5] relatou que ácidos carboxílicos podem ser adsorvidos na superfície do MgO em meio aquoso, proporcionando mais sítios para a nucleação de brucita e, conseqüentemente, limitando o crescimento desses cristais. Além disso, a fonte de MgO utilizada também é relevante, visto que quanto menor o tamanho de partícula, maior a área superficial e maior a tendência de hidratação [6,7].



Por fim, num teste especial, analisou-se se o carbonato de magnésio também pode ser submetido ao fenômeno “*sintering-coarsening-coalescence*” em concretos refratários.

Com base nos aspectos abordados anteriormente, este trabalho buscou avaliar a viabilidade de substituição do cimento de aluminato de cálcio (CAC) por CaCO₃ ou fontes de óxido de magnésio (fumos, sínter e carbonato) como ligantes em composições de concretos

refratários aluminosos. Para isso, analisou-se o efeito ligante e também o efeito sinterizante das matérias-primas nas diferentes composições elaboradas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Formulação e preparação dos corpos de prova

Conforme a Tabela I, cinco composições vibradas foram formuladas a partir do modelo de distribuição de partículas de Alfred ($q = 0,26$ [1]). Três fontes de alumina foram adicionadas às composições: aluminas tabulares (T60, Almatis, Alemanha) grosseira ($d < 6$ mm) e fina ($d < 0,045$ mm), alumina calcinada (CL370, Almatis, Alemanha) e alumina reativa (CT3000SG, Almatis, Alemanha). Cimento de aluminato de cálcio (CAC, Secar 71, Imerys Aluminates, França), carbonato de cálcio (CaCO_3 , $d < 10$ μm , RHI Magnesita, Brasil), fumos de magnésia (MgO , $d < 3$ μm , RHI Magnesita, Brasil), sínter de magnésia (MgO , $d < 75$ μm , RHI Magnesita, Brasil) ou carbonato de magnésio (MgCO_3 , PA, Labsynth, Diadema, Brasil) foram adicionados como ligantes às composições.

Tabela I: Informações gerais das composições elaboradas e avaliadas neste trabalho.

Matérias-primas	4CAC (ref.)	2,1CC	1FM	1M	2MC
Alumina tabular ($d < 6$ mm)	88,0	88,9	90,0	90,0	90,0
Alumina calcinada (CL370)	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Alumina reativa (CT3000SG)	2,0	3,0	3,0	3,0	2,0
Cimento de aluminato de cálcio	4,0	-	-	-	-
Carbonato de cálcio	-	2,1	-	-	-
Fumos de MgO	-	-	1,0	-	-
Sínter de MgO	-	-	-	1,0	-
Carbonato de magnésio	-	-	-	-	2,0
Dispersante (Castament [®] FS60)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Teor de água destilada (%-p)	4,0	4,0	-	-	4,8
Teor de solução aquosa (%-p)	-	-	4,0	4,0	-

Teor de ácido acético na solução aquosa (%-p)	-	-	0,3	0,3	-
Teor estimado de CaO ou MgO (%-p)	1,2	1,2	1,0	1,0	1,0
Fluidez vibrada (%)	130	138	167	157	153

As matérias-primas foram homogeneizadas a seco durante 1 minuto e misturadas a úmido por 3 minutos num reômetro [8]. No caso das composições contendo fumos ou sinter de magnésia adicionou-se uma solução aquosa de ácido acético (massa molar: 60 g/mol, pureza 99,7%, Labsynth, Diadema, Brasil) durante o processo de mistura a fim de controlar a hidratação da magnésia para evitar o trincamento das amostras [5]. A quantidade de água ou solução aquosa de ácido acético e a fluidez vibrada (ASTM 1445) obtida são apresentadas na Tabela I. Por fim, barras (150 mm x 25 mm x 25 mm) foram moldadas sob vibração, curadas a 50°C por 24h (em ambiente úmido no caso das composições contendo CAC, umidade relativa ~80%), secas a 110°C por 24h e queimadas na faixa de 300-1500°C com aplicação de um patamar de 5h nas temperaturas escolhidas.

Resistência mecânica e porosidade aparente

A fim de avaliar o efeito ligante das diferentes matérias-primas estudadas, amostras a verde foram submetidas aos ensaios de resistência a flexão por 3 pontos a frio (ASTM C133-97) e de porosidade aparente (ASTM C380-00, com imersão das amostras em querosene). As amostras queimadas na faixa de temperatura 300-1500°C também foram submetidas aos mesmos ensaios para avaliação de suas propriedades mecânicas, sendo que, no caso do ensaio de porosidade, usou-se água como líquido de imersão.

Evolução do módulo elástico com a temperatura

Com o intuito de acompanhar as mudanças no valor do módulo elástico (E) com a temperatura, amostras apenas curadas e secas a 110°C/24h foram submetidas ao ensaio de ultrassom por ressonância de barras (Scanelastic, ATCP, Brasil) de acordo com a norma ASTM C 1198-91. Os testes foram conduzidos entre 30-1400°C ao ar ($pO_2 = 0,21$ atm) com uma taxa de aquecimento/resfriamento de 2°C/min.

Propriedades termomecânicas

O módulo de ruptura a quente (MRQ, ASTM 583) foi obtido por meio do ensaio de flexão por 3 pontos (equipamento HBTS 422, Netzsch, Alemanha), o qual foi efetuado nas respectivas temperaturas de queima selecionadas previamente. Além disso, as amostras queimadas a 1500°C foram submetidas a 10 ciclos de choque térmico a 1025°C ($\Delta T \sim 1000^\circ\text{C}$), visando-se acompanhar o decaimento do módulo elástico em função do número de ciclos térmicos, a partir do uso da técnica de ultrassom por ressonância de barras (Scanelastic, ATCP, Brasil) a temperatura ambiente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Considerando que se busca um ligante alternativo ao CAC, duas das principais propriedades a serem analisadas são o módulo de ruptura e a porosidade aparente após a cura e a secagem (Figura 1). Observou-se que a composição 4CAC apresentou um desempenho superior às outras, o que é consequência da formação dos hidratos do cimento durante a cura e a secagem (AH_3 e C_3AH_6 , sendo $\text{A} = \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{H} = \text{H}_2\text{O}$ e $\text{C} = \text{CaO}$), os quais são responsáveis pelo preenchimento dos poros (Figura 1b) e, logo, aumento da resistência mecânica (Figura 1a). A composição 1FM obteve o segundo melhor desempenho, o qual é explicado pela formação da brucita, que apresenta um mecanismo de atuação similar ao dos hidratos do cimento, mas a menor reatividade do MgO em relação ao CaO justifica a maior porosidade e, conseqüentemente, os menores valores de resistência mecânica apresentados por 1FM em relação à 4CAC. Por fim, as composições 2,1CC, 1M e 2MC apresentaram resultados similares, o que pode ser justificado pela ausência de um efeito ligante efetivo para os carbonatos de cálcio e magnésio, enquanto que o sínter de MgO apresentou uma reatividade menor que os fumos de MgO devido ao seu maior tamanho de partículas ($d < 75 \mu\text{m}$ e $d < 3 \mu\text{m}$, respectivamente), havendo uma menor formação de brucita.

Dessa forma, com base apenas nos resultados de resistência mecânica e porosidade aparente após a cura (50°C/24h) e a secagem (110°C/24h), pode-se afirmar que a matéria-prima alternativa ao CAC que apresentou o melhor efeito ligante foi os fumos de MgO. Como ilustra a Figura 1a, a composição 1FM apresentou módulos de ruptura muito superiores às outras composições (4~7 contra 1~3 MPa, respectivamente).

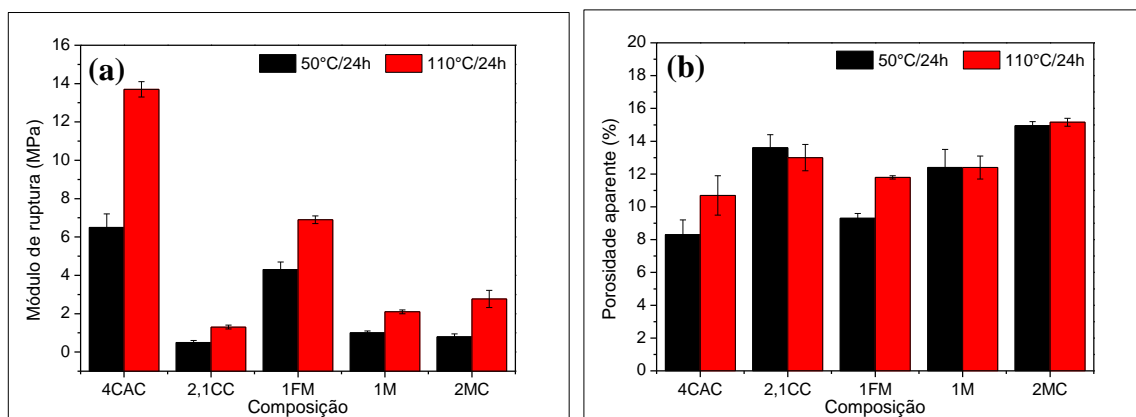


Figura 1: Módulo de ruptura a frio (a) e porosidade aparente (b) das composições após a cura (50°C/24h) e a secagem (110°C/24h).

A Figura 2 apresenta a evolução do módulo elástico em função da temperatura para amostras que foram apenas curadas e secas. Confirmando os resultados vistos na Figura 1a, a composição 4CAC apresentou maior valor inicial de módulo elástico (100 GPa), sendo seguida por 1FM (75 GPa) e as composições restantes (50 GPa). Entre 200 e 400°C houve uma queda no módulo elástico de 4CAC e 1FM, o que é consequência da decomposição dos hidratos (AH_3 , C_3AH_6 e $Mg(OH)_2$, respectivamente) que acaba por aumentar a porosidade das amostras e, assim, reduzir a rigidez dos materiais.

Outros dois aspectos relevantes na Figura 2 são o efeito sinterizante do $CaCO_3$ entre 600-1000°C, o qual decorre do fenômeno “*sintering-coarsening-coalescence*” [3], e o fato que as outras composições apresentam início da sinterização somente acima de 1000°C. Quanto ao fenômeno SCC ao qual o $CaCO_3$ é submetido, este leva à redução da área superficial dos pós de carbonato, o que facilita a interação entre as partículas da matriz do refratário, antecipando a formação de aluminatos de cálcio ($C_{12}A_7$ e CA, principalmente) responsáveis pelo aumento do módulo elástico entre 600-1000°C para 2,1CC (Figura 2). No caso de 4CAC esses aluminatos se formam somente acima de 1000°C, justificando a sinterização tardia desse refratário. Quanto às composições 1FM, 1M e 2MC, a formação de espinélio ($MgAl_2O_4$) é responsável pelo aumento do módulo elástico a partir de 1000°C.

Por fim, é importante salientar que a composição 2MC não apresentou um aumento do módulo elástico entre 600-1000°C, o que evidencia que o $MgCO_3$ não atua de modo similar ao $CaCO_3$. Considerando essa constatação e que 2MC apresentou o pior valor final de módulo elástico (90 GPa), excluiu-se essa composição de outros ensaios.

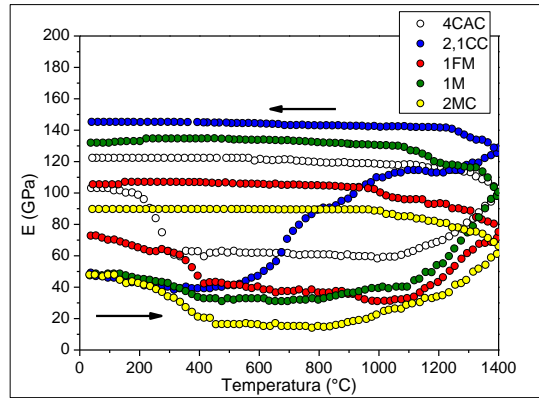


Figura 2: Evolução do módulo elástico das composições em função da temperatura para amostras curadas (50°C/24h) e secas (110°C/24h).

A fim de avaliar o desempenho termomecânico das diferentes composições preparadas numa ampla faixa de temperatura (110-1500°C), realizou-se ensaios de flexão em 3 pontos a frio (Figura 3a) e a quente (Figura 4), além da análise da porosidade aparente (Figura 3b) das amostras obtidas após a queima.

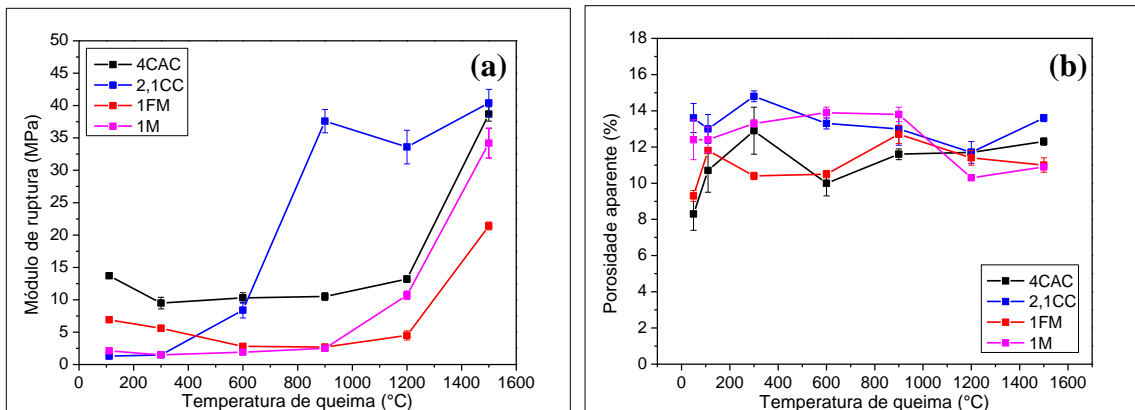


Figura 3: Módulo de ruptura a frio (a) e porosidade aparente (b) das composições após a secagem (110°C/24h) e a queima (300-1500/5h).

Os ensaios do módulo de ruptura a frio (Figura 3a) reforçam a importância do efeito sinterizante do CaCO_3 , visto que identificou-se um aumento significativo da resistência mecânica da composição 2,1CC entre 600 e 900°C, o que foi acompanhado por uma leve diminuição da porosidade aparente (Figura 3b), evidenciando que esse efeito aumentou a interação entre as partículas da matriz por meio do fortalecimento das ligações cerâmicas. Outro ponto importante foi a diminuição no módulo de ruptura das composições 4CAC e 1FM entre 110-600°C, o que é consequência da decomposição dos respectivos hidratos e o aumento da porosidade dessas amostras. O melhor desempenho de 1M em relação a 1FM entre 1200-1500°C pode ser explicado pela maior reatividade dos fumos de MgO, o que resultou na

formação mais efetiva da fase espinélio ($MgAl_2O_4$, Equação B). Desta forma, a maior expansão volumétrica (+8% [9]) decorrente desta transformação provavelmente gerou mais trincas e defeitos no refratário 1FM.

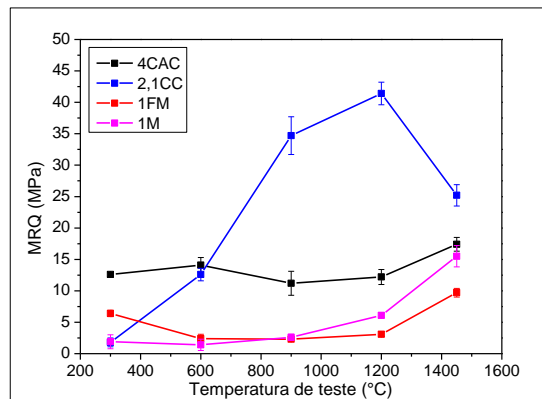
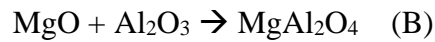


Figura 4: Módulo de ruptura a quente das composições após a queima entre 300-1500°C por 5h.

Quanto ao módulo de ruptura a quente (Figura 4), a composição 4CAC apresentou um desempenho praticamente constante nas cinco temperaturas de teste, sendo os valores obtidos superiores àqueles das composições 1FM e 1M. Cabe ressaltar que a 300°C a composição 1FM apresentou maior resistência mecânica do que 1M, o que decorre da maior presença de brucita nessa composição, já que os fumos de MgO são mais reativos que o sinter. Por outro lado, entre 1200 e 1450°C a situação se inverte, o que pode ser explicado pela expansão volumétrica do $MgAl_2O_4$, a qual é mais intensa no refratário 1FM por conta da maior presença dessa fase. O melhor desempenho de 2,1CC entre 900-1450°C é, mais uma vez, consequência do efeito sinterizante do $CaCO_3$, propiciando resultados duas vezes maiores que aqueles obtidos com o CAC. A queda no valor do módulo de ruptura a quente de 2,1CC entre 1200 e 1450°C é causada pela expansão volumétrica dos grãos aciculares de hexaluminato de cálcio (CA_6), os quais são de difícil acomodação na matriz do refratário, podendo gerar trincas e defeitos. Apesar disso, o desempenho de 2,1CC ainda se mantém superior ao das outras composições.

O ensaio de choque térmico com um gradiente de temperatura de 1000°C evidencia que há poucas diferenças entre o desempenho das composições desenvolvidas, exceto por 1FM que apresentou resultados inferiores tanto no valor do módulo elástico (Figura 5a) quanto no seu decaimento percentual (Figura 5b). Esse comportamento é, novamente, consequência da expansão volumétrica associada à formação do $MgAl_2O_4$, o qual provavelmente se encontra numa maior concentração nesse refratário do que em 1M.

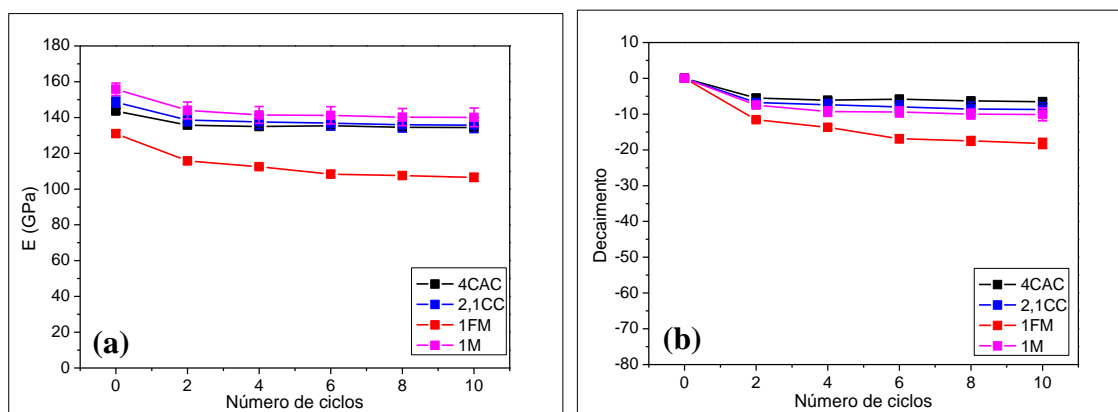


Figura 5: Módulo elástico (a) e seu decaimento (b) em função do número de ciclos de choque térmico com gradiente de temperatura de 1000°C para as composições após queima a 1500°C/5h.

Dessa forma, com base nos resultados apresentados, pode-se afirmar que, dentre os ligantes alternativos, os fumos de magnésia e o carbonato de cálcio conferiram os melhores resultados às composições elaboradas. Por um lado, constatou-se um efeito ligante para os fumos, enquanto que para o carbonato verificou-se um efeito sinterizante entre 600-1000°C. Cabe ressaltar que, apesar do reduzido efeito ligante, as amostras contendo CaCO₃ puderam ser corretamente desmoldadas e manuseadas.

CONCLUSÕES

Verificou-se que o carbonato de cálcio não possui um efeito ligante em baixas temperaturas, mas o mesmo permitiu a antecipação da sinterização/densificação dos concretos aluminosos para temperaturas entre 600-1000°C. Esse resultado é explicado pelo fenômeno “*sintering-coarsening-coalescence*” que promoveu o fortalecimento das ligações cerâmicas entre as partículas da matriz do refratário, visto que houve, nessa faixa de temperatura, uma melhora no desempenho termomecânico do refratário sem um decréscimo significativo da sua porosidade. Quanto às fontes de óxido de magnésio, embora o refratário contendo fumos de magnésia tenha evidenciado um efeito ligante (módulos de ruptura a frio de 4 e 7 MPa após a cura e a secagem, respectivamente), as composições apresentaram um desempenho termomecânico inferior à referência contendo 4 %-p de cimento por conta da decomposição da brucita e do início da sinterização somente acima de 1000°C.

Portanto, dentre as matérias-primas avaliadas, o carbonato de cálcio tem o maior potencial para substituir o cimento de aluminato de cálcio como ligante em concretos refratários. Embora

seu efeito ligante seja reduzido, as amostras puderam ser corretamente desmoldadas e manuseadas, além de apresentaram um desempenho termomecânico superior às amostras contendo cimento numa ampla faixa de temperatura (600-1500°C).

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo financiamento deste trabalho, à FIRE (Federação Internacional para Pesquisas e Educação em Refratários) pelo apoio a este trabalho, à Almatiss, à Imerys Aluminates e à RHI-Magnesita pelo fornecimento das matérias-primas utilizadas.

REFERÊNCIAS

- [1] A. P. Luz, M. A. L. Braulio, V. C. Pandolfelli, *Refractory Castable Engineering*, Göller Verlag, Baden-Baden (2015) pp. 157–256.
- [2] A. P. Luz, M. A. L. Braulio, V. C. Pandolfelli, *Refractory Castable Engineering*, Göller Verlag, Baden-Baden (2015) pp. 317–418.
- [3] P. W. Lin, P. Shen, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 3265–3272.
- [4] S. Chatterji, *Cem. Concr. Res.* 25 (1995) 51–56.
- [5] T. Santos Jr., J. Santos, A. P. Luz, C. Pagliosa, V. C. Pandolfelli, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 2152–2163.
- [6] T. M. Souza, M. A. L. Braulio, A. P. Luz, P. Bonadia, V. C. Pandolfelli, *Ceram. Int.* 38 (2012) 3969–3976.
- [7] T. M. Souza, A. P. Luz, M. A. L. Braulio, C. Pagliosa, V. C. Pandolfelli, *J. Am. Ceram. Soc.* 97 (2014) 1233–1241.
- [8] R. G. Pileggi, A. E. Paiva, J. Gallo, V. C. Pandolfelli, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 79 (2000) 54–58.
- [9] M. A. L. Braulio, M. Rigaud, A. Buhr, C. Parr, V. C. Pandolfelli, *Ceram. Int.* 37 (2011) 1705–1724.