

## **Aditivos ligantes para concretos refratários aluminosos contendo carbonato de cálcio como agente sinterizante**

### **(Binding additives for alumina refractory castables containing calcium carbonate as sintering agent)**

L. B. Consonni<sup>1</sup>; A. P. Luz<sup>1</sup>, V. C. Pandolfelli<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade 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](mailto:leoconsoni@gmail.com)

#### **Resumo**

*O carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) é um aditivo responsável por propiciar um efeito sinterizante a concretos refratários aluminosos. No entanto, tal material não proporciona a geração de uma microestrutura coesa durante a etapa de cura, resultando na obtenção de revestimentos refratários com elevada porosidade e baixa resistência mecânica a verde. Nesse contexto, este trabalho avaliou a adição do hidróxido de cálcio [ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ] ou fumos de magnésia ( $\text{MgO}$ ) a refratários contendo  $\text{CaCO}_3$ , visto que tais compostos podem atuar promovendo o preenchimento dos poros e a ligação entre os componentes destes produtos. Para isto, diferentes composições vibradas de concretos aluminosos contendo 1,8-2,2 %p de  $\text{CaO}$  e/ou  $\text{MgO}$  foram analisadas. A adição de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e  $\text{MgO}$  às composições contendo  $\text{CaCO}_3$  contribuiu para aumentar a resistência mecânica a verde dos concretos. Porém, enquanto a decomposição da brucita prejudicou o efeito sinterizante do  $\text{CaCO}_3$ , a adição de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  levou a obtenção dos melhores resultados.*

*Palavras chave: ligantes, carbonato de cálcio, agente sinterizante, concretos refratários aluminosos.*

#### **Abstract**

*Calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ) can provide a sintering effect to alumina refractory castables. However, such material doesn't generate a cohesive microstructure during the curing step, giving rise to refractory linings with high porosity and low green mechanical strength. In this context, this work evaluated the addition of calcium hydroxide [ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ] or magnesia fumes ( $\text{MgO}$ ) to refractories containing  $\text{CaCO}_3$ , as these compounds can act promoting pore filling and bond between the componentes of these products. Therefore, different alumina castable vibratable compositions containing 1.8-2.2 wt.% of  $\text{CaO}$  and/or  $\text{MgO}$  were analyzed. The addition of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and  $\text{MgO}$  to compositions containing  $\text{CaCO}_3$  increased the green mechanical strength of castables. However, whereas the brucite decomposition spoiled the sintering effect of  $\text{CaCO}_3$ , the addition of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  led to the best results.*

*Keywords: binders, calcium carbonate, sintering agent, alumina refractory castables.*

## INTRODUÇÃO

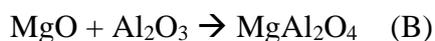
Atualmente tem-se buscado a substituição total ou parcial do cimento de aluminato de cálcio (CAC) em concretos refratários, visto que a decomposição dos hidratos do cimento e a sinterização/densificação tardia prejudicam o desempenho termomecânico desses materiais em temperaturas intermediárias (600-1200°C) [1]. Dessa forma, é grande o interesse por parte das indústrias petroquímica e do alumínio, as quais costumam operar nessa faixa de temperatura, por aditivos que promovam a antecipação do processo de sinterização/densificação a fim de propiciar um melhor desempenho para o revestimento refratário de seus equipamentos [2].

Nesse sentido, Lin e Shen [3] relataram a capacidade de pós finos de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) de apresentarem o fenômeno “*sintering-coarsening-coalescence*”, o qual ocorre entre 450-600°C e resulta na redução da área superficial desses pós, não estando relacionado a decomposição destes, visto que esta transformação ocorre somente acima de 700°C. Com base nisso, Luz et al. [4] avaliou o efeito da adição de  $\text{CaCO}_3$  em concretos refratários aluminosos, o que resultou na antecipação do fenômeno de sinterização/densificação desses materiais entre 600-1000°C. Porém, essa matéria-prima não propiciou a formação de uma microestrutura coesa após a etapa de cura, o que resultou na ausência de um efeito ligante e, portanto, em baixa resistência mecânica a verde das amostras [4]. Dessa forma, considerando o efeito sinterizante do  $\text{CaCO}_3$  em concretos aluminosos, é relevante buscar matérias-primas capazes de conferirem boas propriedades a verde a esses materiais.

Nesse âmbito, pode-se buscar a adição de outras fontes de óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ), como o hidróxido [ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ], aos concretos aluminosos contendo  $\text{CaCO}_3$ , visto que a literatura não apresenta estudos sobre a utilização dessa matéria-prima em refratários, além de que ela pode atuar também preenchendo os poros e promovendo a ligação entre os componentes do concreto refratário.

Uma outra possibilidade é o uso combinado de fontes de óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ) com  $\text{CaCO}_3$  já que o primeiro sofre hidratação na presença de água (Equação A), formando brucita [ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ], a qual pode atuar preenchendo os poros na microestrutura. Nesse sentido, Luz et al. [5] relatou que fumos de  $\text{MgO}$  (pó do óxido resultante da produção de magnésia eletrofundida) podem conferir um efeito ligante promissor para concretos refratários aluminosos. No entanto, tais autores reportaram que devem ser adicionados baixos teores (~1%-p) desta fonte de  $\text{MgO}$  a composições refratárias com alto teor de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), pois a decomposição da brucita e a elevada expansão volumétrica (+8% [6]) advinda da formação de espinélio ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , Equação B) acima de 1200°C prejudicaram a densificação/sinterização

dos refratários, levando à obtenção de produtos com limitado desempenho termomecânico numa ampla faixa de temperatura (600-1500°C).



Portanto, este trabalho buscou avaliar os efeitos da adição de possíveis ligantes a concretos refratários aluminosos contendo carbonato de cálcio como agente sinterizante. Com esse intuito, desenvolveu-se composições contendo hidróxido de cálcio ou fumos de magnésia e avaliou-se o efeito ligante e a influência dessas matérias-primas sobre o efeito sinterizante do carbonato de cálcio.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Formulação e confecção dos corpos de prova

A Tabela I apresenta as três composições vibradas formuladas a partir do modelo de distribuição de partículas de Alfred ( $q = 0,26$  [7]). Três fontes de alumina foram adicionadas às composições: aluminas tabulares (T60, Almatiss, Alemanha) grosseira ( $d < 6$  mm) e fina ( $d < 0,045$  mm), alumina calcinada (CL370, Almatiss, Alemanha) e alumina reativa (CT3000SG, Almatiss, Alemanha). Carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ,  $d < 10$   $\mu\text{m}$ , RHI Magnesita, Brasil), hidróxido de cálcio [ $\text{Ca(OH)}_2$ , PA, Labsynth, Diadema, Brasil] ou fumos de magnésia ( $\text{MgO}$ ,  $d < 3$   $\mu\text{m}$ , RHI Magnesita, Brasil) foram adicionados como ligantes às composições.

As matérias-primas foram homogeneizadas a seco durante 1 minuto e misturadas a úmido por 3 minutos num reômetro [8]. No caso da composição contendo fumos 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 [9]. A quantidade de água ou solução aquosa de ácido acético adicionada 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, secas a 110°C por 24h e queimadas na faixa de 300-1500°C com aplicação de patamar de 5h na temperatura escolhida.

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

<b>Matérias-primas</b>	<b>3,2CC (ref.)</b>	<b>CC-CH</b>	<b>CC-FM</b>
Alumina tabular (d < 6 mm)	88,0	88,0	88,0
Alumina calcinada (CL370)	6,0	6,0	6,0
Alumina reativa (CT3000SG)	2,8	3,2	2,9
Carbonato de cálcio	3,2	1,6	2,1
Hidróxido de cálcio	-	1,2	-
Fumos de MgO	-	-	1,0
Dispersante (Castament® FS60)	0,2	0,2	0,2
<b>Teor de água destilada (%-p)</b>	4,5	4,3	-
<b>Teor de solução aquosa (%-p)</b>	-	-	4,4
<b>Teor de ácido acético na solução aquosa (%-p)</b>	-	-	0,3
<b>Teor estimado de CaO e/ou MgO (%-p)</b>	1,8	1,8	2,2
<b>Fluidez vibrada (%)</b>	165	142	185

#### Resistência mecânica e porosidade aparente

Para avaliar o efeito ligante do carbonato de cálcio, do hidróxido de cálcio e dos fumos de MgO, amostras curadas e secas 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

A fim de acompanhar possíveis transformações durante o primeiro aquecimento dos refratários, amostras a verde 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 ( $p_{O_2} = 0,21$  atm) com uma taxa de aquecimento/resfriamento de 2°C/min, obtendo-se a evolução do módulo elástico (E) com a temperatura.

### 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**

A análise dos resultados de módulo de ruptura a frio e de porosidade aparente após a cura (50°C/24h) e a secagem (110°C/24h) das amostras revela que os dados são consistentes, visto que a resistência mecânica (Figura 1a) aumenta com a adição de  $\text{Ca(OH)}_2$  ou fumos de MgO enquanto a porosidade (Figura 1b) diminui. Na composição CC-CH, o hidróxido de cálcio foi responsável por preencher os poros na matriz, enquanto que em CC-FM os fumos de MgO são hidratados formando a brucita, a qual preenche os vazios durante a expansão advinda da sua formação. É importante salientar que essa reação de hidratação é mais proeminente durante a etapa de secagem, quando o MgO reage com o vapor de água, sendo possível notar um grande aumento no módulo de ruptura de CC-FM entre a cura e a secagem (Figura 1a). Por fim, o aumento de porosidade (Figura 1b) entre a cura e a secagem para todas as composições é consequência da eliminação de água adsorvida, sendo que o simultâneo aumento no módulo de ruptura (Figura 1a) advém do fortalecimento da interação entre as partículas.

Além disso, é importante comparar o efeito ligante dos aditivos  $\text{Ca(OH)}_2$  e fumos de MgO com o cimento de aluminato de cálcio (CAC), visto que este é o principal ligante utilizado em concretos aluminosos. De acordo com Luz et al. [4], um refratário contendo 6%-p de cimento (teor de CaO similar ao utilizado no presente estudo) possui um módulo de ruptura a frio por flexão em 3 pontos em torno de 20 MPa após a cura (50°C/24h) e a secagem (110°C/24h), valor muito acima daqueles mostrados na Figura 1a. No entanto, mesmo com a resistência mecânica a verde reduzida, foi possível desmoldar e manusear corretamente os refratários 3,2CC, CC-CH e CC-FM, ou seja, não restringindo o seu potencial de utilização.

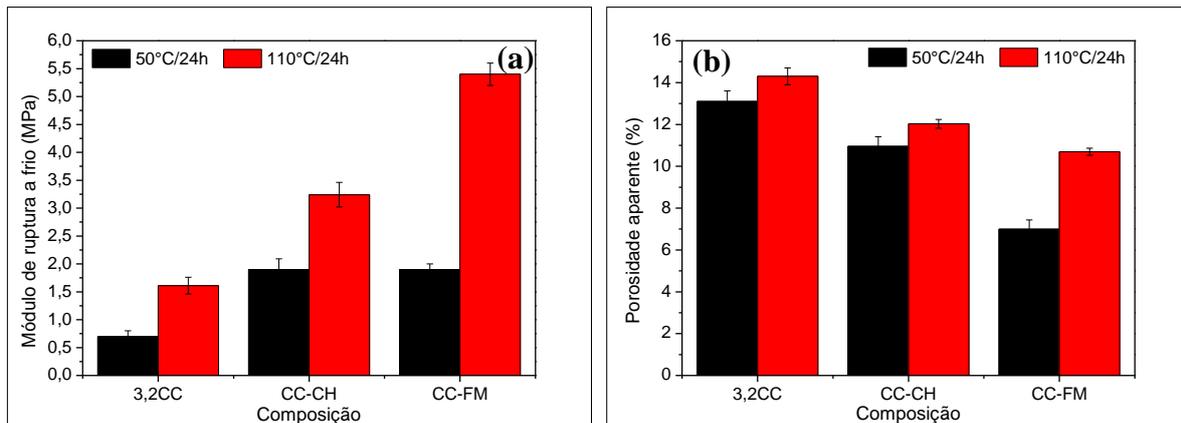


Figura 1: Módulo de ruptura a frio (a) e porosidade aparente (b) das composições após a cura (50°C/24h) e a secagem (110°C/24h).

A Figura 2 apresenta a evolução do módulo elástico durante o aquecimento/resfriamento até 1400°C das diferentes composições. Em concordância com a Figura 1, percebe-se que CC-CH e CC-FM possuem os maiores valores de E iniciais devido ao preenchimento dos poros por  $\text{Ca(OH)}_2$  e  $\text{Mg(OH)}_2$ , respectivamente. No caso da composição CC-FM, observou-se uma leve queda no módulo elástico entre 200-400°C, o que advém da decomposição da brucita que aumenta a porosidade do refratário e, assim, diminui a sua rigidez. Dessa forma, a maior porosidade no material CC-FM dificulta o fortalecimento das ligações cerâmicas entre as partículas da matriz e, com isso, o efeito sinterizante do  $\text{CaCO}_3$  acaba sendo postergado para 800-1200°C. Já no caso da composição CC-CH, há uma antecipação do efeito sinterizante do  $\text{CaCO}_3$ , pois a decomposição do  $\text{Ca(OH)}_2$  entre 200-400°C libera  $\text{CaO}$  altamente reativo, sendo que ambos os processos contribuem para que esse refratário possua o maior valor final de módulo elástico (140 GPa), sendo seguido por 3,2CC (130 GPa) e CC-FM (120 GPa).

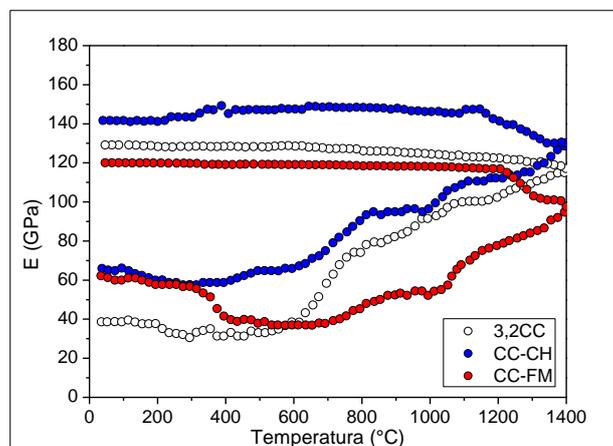


Figura 2: Evolução do módulo elástico das composições em função da temperatura para amostras curadas (50°C/24h) e secas (110°C/24h).

O módulo de ruptura entre 110-1500°C (Figura 3a) evidencia que a adição dos fumos de MgO ao CaCO<sub>3</sub> na composição CC-FM acabou por postergar o efeito sinterizante dessa matéria-prima devido à decomposição da brucita que aumentou a porosidade das amostras entre 300-900°C (Figura 3b). Por outro lado, as composições 3,2CC e CC-CH apresentaram resultados semelhantes na ampla faixa de temperatura avaliada, visto que ambas foram submetidas a uma sinterização efetiva entre 400-1000°C (Figura 2). Quanto a porosidade aparente (Figura 3b), percebe-se que 3,2CC apresentou um comportamento mais constante, enquanto CC-CH e CC-FM um comportamento mais oscilante. O aumento da porosidade entre 110 e 300°C é consequência da decomposição dos hidratos presentes [Ca(OH)<sub>2</sub> e Mg(OH)<sub>2</sub>], sendo que CC-FM não apresenta diminuição da sua porosidade antes de 1200°C, quando predomina o seu efeito sinterizante por conta da formação de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Por fim, o aumento simultâneo de resistência mecânica e porosidade entre 1200 e 1500°C é consequência da formação da fase hexaluminato de cálcio (CA<sub>6</sub>, sendo C = CaO e A = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), a qual confere boas propriedades mecânicas às três composições mas, ao mesmo tempo, possui morfologia alongada [10], sendo de difícil acomodação na matriz e, assim, pode gerar pequenos defeitos e trincas na microestrutura.

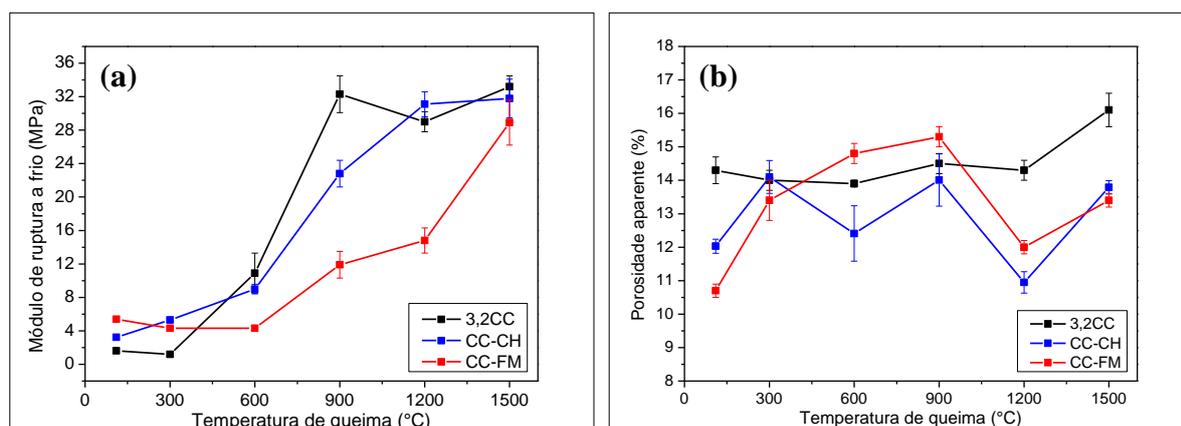


Figura 3: Módulo de ruptura a frio (a) e porosidade aparente (b) das composições após a secagem (110°C/24h) e a queima (300-1500/5h).

Outra importante propriedade termomecânica avaliada foi o módulo de ruptura a quente, o qual é apresentado na Figura 4. Percebe-se grande semelhança no desempenho das composições 3,2CC e CC-CH já que ambas possuem um efeito sinterizante entre 400-1000°C, sendo que a última apresentou melhores resultados a 300°C e 1200°C. Por outro lado, o refratário CC-FM apresentou resultados inferiores às outras duas composições, o que é causado pela decomposição da brucita entre 110-300°C, aumentando a porosidade do material (Figura 3b) e, assim, dificultando a atuação do efeito sinterizante do CaCO<sub>3</sub> para fortalecer as ligações

cerâmicas entre as partículas da matriz. Essa composição atinge um módulo de ruptura a quente próximo às outras composições somente após queima a 1500°C/5h, visto que o efeito sinterizante advém principalmente da formação de  $MgAl_2O_4$  a partir de 1200°C.

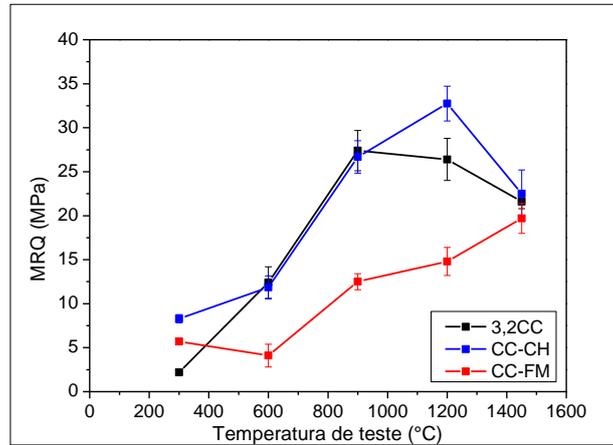


Figura 4: Módulo de ruptura a quente das composições após a queima entre 300-1500°C por 5h.

Além disso, avaliou-se também a resistência ao choque térmico das composições elaboradas (Figura 5). O valor inicial do módulo elástico (Figura 5a) das amostras queimadas após queima a 1500°C/5h é semelhante, como já havia sido constatado na Figura 3a. Apesar disso, a análise da Figura 5b evidencia que o decaimento percentual da composição CC-FM foi maior que o das outras composições, o que é provavelmente consequência de um maior trincamento dessa amostra por conta da expansão seguida de retração térmica do espinélio ( $MgAl_2O_4$ ).

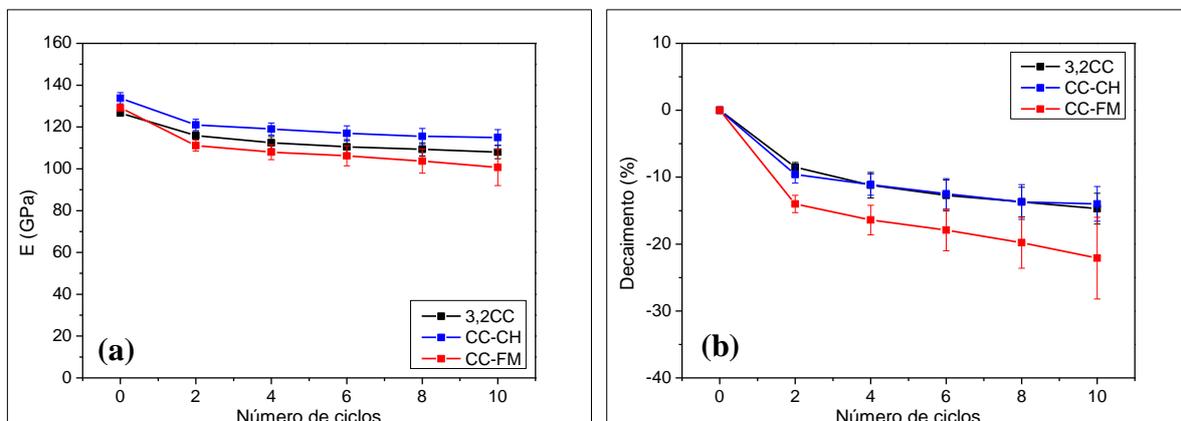


Figura 5: Módulo elástico (a) e seu decaimento (b) em função do número de ciclos de choque térmico com gradiente de temperatura de 1000°C para as composições após queima a 1500°C/5h.

Por fim, os resultados do ensaio de refratariedade sob carga até 1600°C das três composições elaboradas (resultados não apresentados aqui) evidenciou que todas têm um comportamento similar durante o aquecimento e alta refratariedade ( $T_{0,5} > 1600^{\circ}\text{C}$ ), permitindo o uso desses materiais em altas temperaturas.

Portanto, apesar das composições contendo os aditivos  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e fumos de MgO apresentarem resistência mecânica a verde inferior àquela contendo cimento de aluminato de cálcio, os refratários preparados neste trabalho puderam ser corretamente desmoldados e manuseados. A composição CC-CH apresentou resultados similares a 3,2CC numa ampla faixa de temperatura (600-1500°C). Dessa forma, com base em estudo anterior [4], a adição de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a concretos aluminosos propiciou um melhor desempenho termomecânico entre 600-1500°C em comparação aqueles ligados com cimento.

## CONCLUSÕES

Este trabalho buscou avaliar a influência da adição de hidróxido de cálcio ou fumos de magnésia a concretos refratários aluminosos contendo carbonato de cálcio como agente sinterizante. Considerando que este carbonato já propiciou um desempenho termomecânico superior a composições ligadas com cimento de aluminato de cálcio numa ampla faixa de temperatura (600-1500°C) [4], adotou-se a composição 3,2CC como referência e verificou-se o desempenho das composições contendo os aditivos selecionados.

Constatou-se que, embora os fumos de magnésia tenham propiciado os melhores resultados de resistência mecânica a verde ao refratário, a decomposição da brucita acabou por afetar o efeito sinterizante do carbonato de cálcio, postergando-o para temperaturas superiores. Por outro lado, o hidróxido de cálcio gerou um efeito ligante menos proeminente, mas não afetou o processo “*sintering-coarsening-coalescence*” do carbonato de cálcio. Portanto, dentre os aditivos testados, o hidróxido de cálcio foi aquele que mais contribuiu para melhorar o desempenho de concretos aluminosos contendo carbonato de cálcio como agente sinterizante.

## 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 Almatís e à RHI-Magnesita pelo fornecimento das matérias-primas utilizadas.

## REFERÊNCIAS

- [1] J. Roy, S. Chandra, S. Maitra, *Ceram. Int.* 45 (2019) 19–29.
- [2] A. P. Luz, A. B. Silva Neto, T. Santos Jr., J. Medeiros, V. C. Pandolfelli, *Ceram. Int.* 39 (2013) 9063–9070.
- [3] P. W. Lin, P. Shen, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 3265–3272.
- [4] A. P. Luz, L. B. Consoni, C. Pagliosa, C. G. Aneziris, V. C. Pandolfelli, *Ceram. Int.* (2018).
- [5] A. P. Luz, L. B. Consoni, C. Pagliosa, C. G. Aneziris, V. C. Pandolfelli, *Ceram. Int.* (2018).
- [6] M. A. L. Braulio, M. Rigaud, A. Buhr, C. Parr, V. C. Pandolfelli, *Ceram. Int.* 37 (2011) 1705–1724.
- [7] A. P. Luz, M. A. L. Braulio, V. C. Pandolfelli, *Refractory Castable Engineering*, Göller Verlag, Baden-Baden (2015) pp. 157–256.
- [8] R. G. Pileggi, A. E. Paiva, J. Gallo, V. C. Pandolfelli, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 79 (2000) 54–58.
- [9] T. Santos Jr., J. Santos, A. P. Luz, C. Pagliosa, V. C. Pandolfelli, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 2152–2163.
- [10] C. Domínguez, J. Chevalier, R. Torrecillas, L. Gremillard, G. Fantozzi, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 907–917.