

## **Nano Partículas de MgO Desenvolvidas in Situ e Seu Efeito nas Propriedades Gerais de Concretos Refratários de Alta Alumina dos Tipos BTC, UBTC e SC.**

### **(MgO Nano Particles Developed in Situ and Their Effects on the Global Properties of High Alumina Refractory Castables of the LCC, ULCC and NCC Types)**

**J. A. Alves Jr<sup>1</sup>, J. B. Baldo<sup>1</sup>**

**Universidade Federal de São Carlos – DEMa  
Via Washington Luis Km 235 – São Carlos – SP  
CEP – 13565-905  
[baldo@ufscar.br](mailto:baldo@ufscar.br)**

#### **Resumo**

*Neste trabalho, nanopartículas de MgO foram desenvolvidas in situ na matriz de concretos refratários de baixo teor de cimento(LCC), ultra baixo(ULCC) e sem cimento(NCC), através de uma resina polimérica aquosa de baixa viscosidade, produzida pelo método Pechini, contendo o elemento Mg na sua cadeia. A adição da resina líquida aos concretos desempenhou duas funções: a primeira como fonte de água de mistura enquanto que a segunda foi como precursora das nanopartículas de MgO. As partículas foram formadas "in situ" nas matrizes após pirólise e calcinação (oxidação) da resina durante a queima dos concretos. Os resultados mostraram uma melhora acentuada nas propriedades termomecânicas decorrentes do desenvolvimento das nanopartículas de MgO in situ, em todos os concretos investigados.*

*Palavras-chave: Concretos Refratários, Resinas Poliméricas, Nanopartículas de MgO, Método Pechini*

#### **Abstract**

*In this work, by means of a low viscosity aqueous polymeric resin produced by the Pechini method, MgO nanoparticles were developed in situ in the matrix of high alumina Low Cement(LCC), Ultra Low Cement (ULCC) and No Cement (NCC) refractory castables,. The addition of the liquid resin played two roles; first to serve as a supplier of mixing water and second as a precursor of MgO nanoparticles, which were formed "in situ" in the castables matrices after pyrolysis and oxidation of the resins during the firing of the castables. The results showed a strong increase in the thermomechanical properties brought by the MgO nanoparticles developed in situ in the investigated castables.*

*Keywords: Refractory Castables, Polymeric Resins, MgO Nanoparticles, Pechini Method.*

## **INTRODUÇÃO**

A tecnologia dos concretos refratários experimentou nos últimos 30 anos grandes avanços, culminando com a diminuição acentuada do teor de CaO final e/ou a utilização de ligantes virtualmente isentos desse composto. Como resultado, as propriedades termomecânicas e de

resistência à corrosão foram significativamente melhoradas, propiciando aos concretos refratários atuais (LCC, ULCC e NCC) níveis de resistência ao creep e ao ataque químico, comparáveis ou mesmo superiores aqueles dos refratários formados de mesma classe [1,2,3]. A dinâmica tecnológica de materiais, exige que pesquisas sejam continuadas com vistas à aumentar ainda mais o desempenho funcional de produtos, mesmo quando tenham avaliação positiva no mercado. Neste aspecto a evolução trazida pela incorporação de nano materiais em cerâmicas de alto desempenho, também estendeu seu uso aos refratários estruturais, notadamente os do tipo monolítico, através da incorporação de nanopós de óxidos refratários de interesse ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  etc), já prontos, ou então pelo uso de suspensões coloidais dos mesmos [4,5,6,7,8]. Neste último caso, exemplos típicos são a utilização de sílica coloidal ou alumina coloidal. No entanto, as duas rotas de inclusão manométrica enfrentam alguns desafios de viabilidade industrial. O primeiro é o elevado custo dos pós nanométricos, que devem ser usados na faixa de 3 a 5% em relação à massa total do compósito em que estejam inseridos. Por sua vez as suspensões coloidais, igualmente são de custo elevado (porém menor do que dos nanopós), mas exigem teores acima de 10% em relação à massa total do compósito. O segundo inconveniente, é que pós nanométricos são de difícil dispersão ficando geralmente aglomerados, o que dificulta a homogeneidade de sua distribuição na massa refratária, tornando difícil extrair o pleno potencial da contribuição esperada. Além desses fatores, ambas as rotas tem em comum o fato de que as nanopartículas já estão formadas e sua reatividade não fica disponível plenamente, pois se aglomeradas, começam a sinterizar ou experimentar crescimento de grão antes de participarem de reações com os agregados, perdendo sua dimensão manométrica inicial. Para contornar esses inconvenientes e aproveitar melhor o potencial de contribuição das nanopartículas de óxidos de interesse em concretos refratários, uma rota inovadora de inclusão de nanopartículas é apresentada neste trabalho. Ela consiste na utilização de resinas poliméricas aquosas do tipo Pechini de baixa viscosidade (<10cps), contendo na sua cadeia elementos metálicos (Al, Mg, Cr etc) os quais após pirólise e calcinação (oxidação) da resina durante a colocação em serviço do concreto refratário, geram in situ óxidos de caráter refratário em dimensões manométricas [9,10]. A elevada reatividade das nanopartículas geradas, aumenta o grau de ligação (densificação) entre os constituintes, podendo também facilitar a formação de eventuais fases secundárias, contribuindo para o aumento da resistência termomecânica e química da matriz do concreto refratário. Este fato é mostrado nos resultados deste trabalho onde o MgO manométrico, vindo da resina, reagiu com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  do agregado fino formando a fase Espinélio ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ). Um aspecto chave dessa nova rota, é que as nanopartículas refratárias são desenvolvidas “in situ” na matriz dos

concretos, alcançando um estado de disseminação altamente homogêneo, diferindo do que tem sido reportado na literatura especializada, que trata da adição de nanopós de óxidos refratários previamente preparados, ou suspensões de partículas coloidais de óxidos correlatos, onde aglomerados e a menor reatividade são consequências. A formação *in situ* é mais efetiva pois aproveita o estado químico “nascente” das nanopartículas e sua reatividade inerente muito mais elevada.

Neste trabalho são mostrados os resultados do desenvolvimento *in situ* de nanopartículas de MgO em concretos refratários LCC, ULCC e NCC, moldados utilizando-se como líquido de amassamento, uma resina polimérica aquosa contendo Mg. Os resultados são comparados aos obtidos com os mesmos concretos quando moldados com água. Foi constatada a ação altamente efetiva da nova rota na melhora das propriedades termomecânicas finais dos concretos estudados.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

### **Preparo da Resina contendo Mg usando o Método de Pechini**

A metodologia do método Pechini para produção de resinas poliméricas aquosas, consiste inicialmente na dissolução em água deionizada de um sal do metal de interesse, por exemplo neste estudo utilizou-se o nitrato de Magnésio hexahidratado. A solução é mantida sob agitação constante na faixa de 60 a 70°C por 30 a 40 minutos. A seguir um ácido orgânico por exemplo ácido cítrico é adicionado formando um citrato do metal, no caso Mg. Para terminar, um polialcool como o etileno glicol é adicionado visando-se a reação de esterificação do conjunto, sempre sendo observadas as relações molares corretas. A esterificação ocorre ao se aumentar a temperatura para a faixa de 80 a 110°C, mantendo nesta condição por 2 horas.

Neste trabalho os reagentes utilizados são mostrados na Tabela 1. A resina resultante utilizada na moldagem dos concretos refratários foi controlada (por evaporação) para uma viscosidade final em torno de 7cP.

Tabela 1- Reagentes Utilizados na produção da Resina Polimérica de Mg<sup>+2</sup>.

[Table 1 – Reagents used to produce the Mg<sup>+2</sup> polymeric resin.]

Ácido Cítrico Monohidratado (Merck Milipore)	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> .H <sub>2</sub> O
Nitrato de magnésio Hexahidratado (Merck Milipore)	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O
Etileno Glicol (Synth)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>

A comprovação tanto a formação do MgO e suas dimensões manométricas, foi feita utilizando-se difração de raios-X e BET após pirólise e calcinação da resina de Mg. O tamanho de cristalito foi determinado associando-se os resultados de raios-X com o método de Scherrer [11], utilizando-se a Equação 1.

$$T = (K\lambda/\beta\cos\theta) \dots\dots\dots(1)$$

Onde

T = Tamanho de Cristalito

K = Constante

$\lambda$  = Comprimento de onda do raio-X utilizado

$\beta$  = Alargamento na metade da altura do pico de máxima intensidade

$\theta$  = Ângulo correspondente ao pico

### Preparo dos Corpos de Prova dos Diferentes Concretos

Composições de BTC, UBTC e SC, usando as matérias primas e composições mostradas na Tabela 2, foram formuladas segundo a distribuição de Andreasen com módulo q=0.26. Corpos de prova nas dimensões de 120 x 25 x 25 mm foram moldados em moldes metálicos sob leve vibração por 20 segundos, em mesa vibratória. Os corpos de prova denominados; LCC<sub>MgO</sub>, ULCC<sub>MgO</sub>, e NCC<sub>MgO</sub>, utilizaram a resina aquosa de Mg na proporção de 8% em massa de líquido. Por outro lado os corpos de prova denominados LCC<sub>Water</sub>, ULCC<sub>Water</sub> e NCC<sub>Water</sub>, utilizaram água como líquido de amassamento na proporção de 5.8% em massa de líquido. Após 24h os corpos de prova foram desmoldados e submetidos à secagem por 24 horas à 110°C. Após secagem foram submetidos à queima até 1450°C em forno elétrico, com patamar de 2 horas nessa temperatura.

Tabela 2 – Composição dos Três Diferentes Concretos.

[Table 2 – Compositions of the three different castables.]

Materias Primas	FA 4/10 (%)	FA 10/20 (%)	FA 20/40 (%)	FA 70/140 (%)	FA #325 (%)	CA CT3000 (%)	CAC (%)	HA (%)	MS 971-U (%)	STP (%)	APA (%)
LCC	21	16	10	13	17	13	5.0	-	5	0.1	0.05
ULCC	21	16	10	13	18	14.5	2.5	-	5	0.1	0.05
NCC	21	16	10	13	18	13	0.5	3.5	5	0.1	0.05

FA= Corindon Eletrofundido AL - ELFUSA

CA= Alumina Calcinada CL-370 - ALMATIS-

CAC = Cimento SECAR 71- Kerneos

MS = Microsilica ELKEM – 971U

HA = Alphasbond 300 - ALMATIS

STP = Sodium Tripoliphosphate- MERCK

APA = Poliacrilato de Amônia - DREW SPERSE B130

### Testes Físicos e Termomecânicos

As propriedades físicas avaliadas foram; Porosidade Aparente e Densidade Aparente, determinadas pelo princípio de Arquimedes, utilizando-se pedaços dos corpos de prova fraturados nos ensaios mecânicos. Os testes mecânicos consistiram na medida da Resistência à Flexão em 3 pontos (MOR) de corpos de prova préqueimados a 1450°C/2h, em máquina de ensaios EMIC DL10000-100kN<sub>max</sub> e na determinação do Módulo Elástico Dinâmico (DEM). Este último medido pela técnica da excitação por impulso (IET) , utilizando corpos de prova apenas secos a 110°C, desde a temperatura ambiente até 1500°C e também no resfriamento. As taxas de aquecimento para as medidas de DEM foram de 5°C/minuto e de 10°C/min no resfriamento. Neste teste, o equipamento utilizado foi o RFDA-1600HT da IMCE da Bélgica. O Comportamento Dilatométrico, dos corpos de prova préqueimados, foi avaliado até 1300°C, no mesmo equipamento, sob taxa de aquecimento 5°C/minuto. A resistência ao Dano por Choque Térmico foi avaliada através da medida de MOR residual dos corpos de prova prequeimados, após serem submetidos à ação de um único ciclo de choque térmico sob os gradientes de  $\Delta T = 300, 600$ e 900°C em água corrente a 23°C.

### Análise Microestrutural

Uma análise representativa simples da microestrutura, foi realizada apenas em corpos de prova NCC moldados com e sem resina, utilizando-se Microscopia Eletrônica de Varredura em um microscópio FEI Inspect S50, com a observação na superfície desbastada.

## Análise Mineralógica

A Constituição Mineralógica (fases componentes) dos concretos após a queima, foi avaliada por difração de raios-X utilizando-se um equipamento Bruker D-8 Advanced ECO.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Características do Nanopó de MgO Após Pirólise e Oxidação da Resina Contendo Mg

Através do difratograma apresentado na Figura 1, pode-se perceber que após pirólise e oxidação (calcinação ao ar) à 600°C/1h, a resina aquosa contendo Mg, já se transforma em MgO virtualmente isento de qualquer outra fase. O caráter cristalino do MgO formado se acentua após tratamento 1000°C/1h. A porcentagem de pó de MgO obtida após calcinação, é de aproximadamente 8.4% da massa inicial da resina líquida.

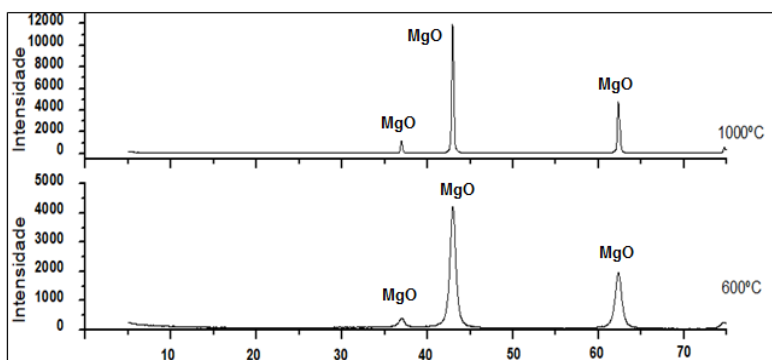


Figura 1: Difração de raios X do pó resultante da pirólise e queima da resina polimérica de  $Mg^{+2}$  em duas temperaturas 600 e 1000°C/1h

[Figure 1: X-ray diffraction of powder resulting from the pyrolysis and firing of the  $Mg^{+2}$  polymeric aqueous resin. in two temperatures 600 and 1000°C/1h]

Os resultados da superfície específica (BET), do tamanho de partícula e de cristalito (Scherrer) do pó obtido após calcinação a 1000°C/1h, são mostrados na Tabela 3. Fica evidente que o pó formado de MgO formado a partir da resina aquosa líquida é realmente nanométrico.

Tabela III- Tamanho de Partícula, Área Superficial e Tamanho de Cristalito após pirólise e queima (1000°C/1h) da resina polimérica de Mg.

[Table III – Particle size, surface area and crystallite size after pyrolysis and firing (1000°C/1h) of the Mg polymeric aqueous resin.]

<b>Area Superficial MgO (BET) m<sup>2</sup>/g</b>	83.1
Tamanho de partícula (nm)	21
Tamanho de cristalito (nm)	18

### Resultados de Propriedades Físicas dos Concretos Refratários

Na Tabela 4 são apresentados os resultados de Porosidade Aparente e Densidade Aparente após queima a 1450°C/2h dos concretos estudados. Pode-se perceber que os concretos moldados com a resina apresentaram níveis menores de porosidade aparente e maiores de densidade aparente, indicando uma maior densificação. Estes resultados até certo ponto podem ser considerados inesperados. Isto por que a quantidade utilizada de 8% em massa da resina líquida, teoricamente iria gerar maior porosidade (do que nos concretos moldados com 5.8% de água), pois além da quantidade de água a ser eliminada (adsorvida e dos produtos de hidratação), existe a perda adicional por queima da parte de carbono da resina que sofreu pirólise e oxidação, o que poderia colaborar para o aumento da porosidade final. Conclui-se portanto que o pó manométrico mesmo em quantidade tão pequena (0.67% da massa total dos concretos) auxiliou na densificação.

Tabela 4- Resultados das Porosidade e Densidade Aparentes dos Concretos investigados após queima a 1450°C/2h.

[Table 4 – Results of Apparent Porosity and Density of the investigated castables after firing at 1450°C/2h.]

<b>Castable</b>	<b>Apparent Density (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Apparent Porosity(%)</b>
LCC <sub>Water</sub>	3.02	21%
ULCC <sub>water</sub>	2.91	21%
NCC <sub>water</sub>	2.85	19%
LCC <sub>MgO</sub>	3.07	19%
ULCC <sub>MgO</sub>	3.16	19%
NCC <sub>MgO</sub>	3.29	16%

### Resultados de Análise Microestrutural por MEV

Na Figura 2 são apresentadas as microfotografias obtidas por MEV apenas dos concretos NCC com e sem resina, pois eles exemplificam bem o que foi observado para todos os

outros. Pode-se perceber que a microestrutura do concreto  $NCC_{MgO}$  é visivelmente mais homogênea e compacta do que a do concreto  $NCC_{water}$ . Este fato corrobora os resultados das propriedades físicas mostrados na Tabela 4.

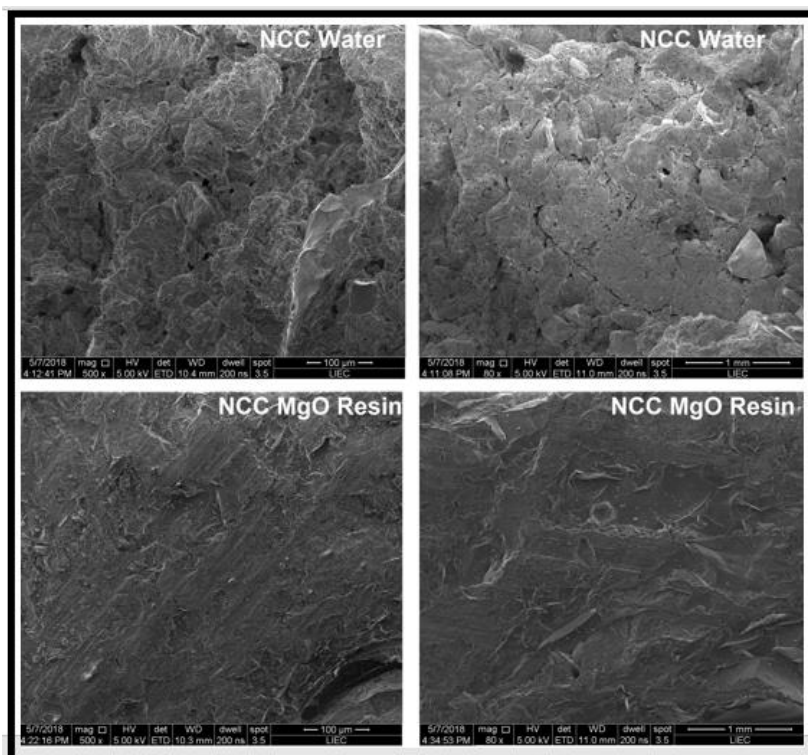


Figura 2: Microscopia Eletrônica de Varredura dos Concretos  $NCC_{MgO}$  e  $NCC_{water}$   
[Figure 2: Scanning Electron Microscopy of NCC Castables with and without Resin.]

### Resultados da Análise Mineralógica dos Concretos Estudados

Nas Figuras 3 e 4 são apresentados os difratogramas dos concretos LCC e NCC moldados com e sem resina após queima  $1450^{\circ}C/2h$ .

Nas Figuras 3A e 3B, podemos perceber que as principais diferenças nas composições mineralógicas entre os concretos  $LCC_{water}$  e  $LCC_{MgO}$  são as seguintes:

- A presença de Espinélio ( $MgAl_2O_4$ ) no concreto  $LCC_{MgO}$
- Maior teor de fase Mulita ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) e Hebonita ( $CaO \cdot 6Al_2O_3$ ) e menor teor de Ghelenita ( $CaO \cdot 6Al_2O_3$ ) foram desenvolvidas no  $LCC_{MgO}$ .

Através da intensidade relativa dos picos da fase Espinélio, podemos inferir que todo o MgO formado pela calcinação da resina foi consumido pela reação com a alumina fina dos agregados. Isto é justificado quando analisamos o fato de que 85 em massa da resina líquida resulta apenas em 0.67 de MgO na massa total dos concretos. Em adição as fases Espinélio e Hebonita, desenvolvidas após a queima dos concretos, são importantes para a ligação dos grãos dos agregados e aumento da resistência química e ao choque térmico.



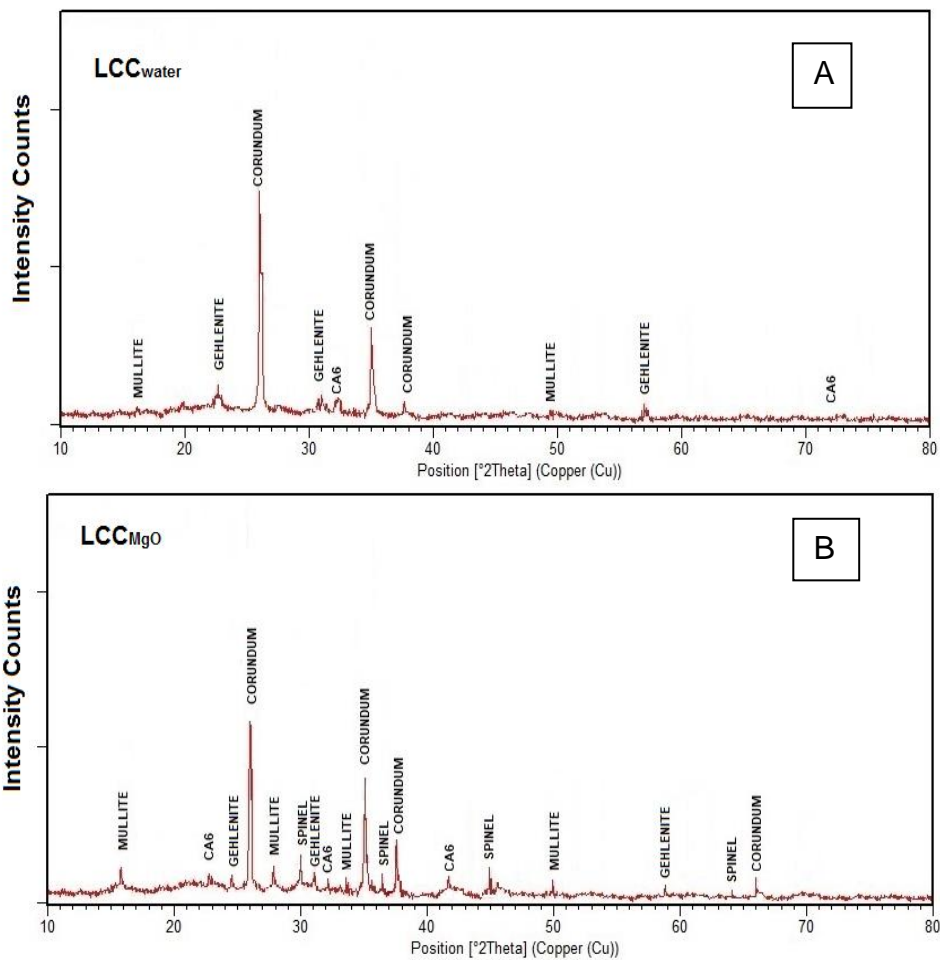


Figura 3: Difratoigramas de Raios X dos concretos Baixo Teor de Cimento moldados com água (A) e Baixo Teor de Cimento moldado com a Resina de MgO (B) após queima a 1450 °C/2horas.

[Figure 3 :X-Ray diffraction of castables LCC<sub>water</sub> (A) and LCC<sub>MgO</sub> (B) after firing at 1450°C/2h.]

De modo similar, uma comparação entre as Figuras 4A e 4B, podemos perceber que as principais diferenças nas composições mineralógicas entre os concretos NCC<sub>Water</sub> e NCC<sub>MgO</sub> são as seguintes:

- a) A presença de Espinélio ( $MgAl_2O_4$ ) no concreto NCC<sub>MgO</sub>, porém em menor quantidade do que no LCC<sub>MgO</sub>.
- b) Um teor de Hebonita ( $CaO.6Al_2O_3$ ) mais elevado do que o da fase Mulita ( $3Al_2O_3.2SiO_2$ ) foi desenvolvidas no NCC<sub>MgO</sub>.

A virtual ausência da fase Ghelenita, nos leva a concluir que todo CaO vindo dos 0.5% de CAC adicionado independente do concreto (com ou sem resina), foi consumido na formação de Hebonita pela reação com a alumina fina da matriz. Por sua vez pode-se também inferir que toda a sílica vinda da microsílica adicionada foi consumida na formação de Mulita, pela reação com a alumina fina da matriz. Neste aspecto pode-se também inferir que aparentemente que o MgO vindo da resina ajuda na mineralização da fase Mulita e que o CaO

vindo do CAC mineraliza a formação de Espinélio. Estas ocorrências trazem contribuição significativa para a união dos agregados e aumento da resistência química e mecânica e ao choque térmico.

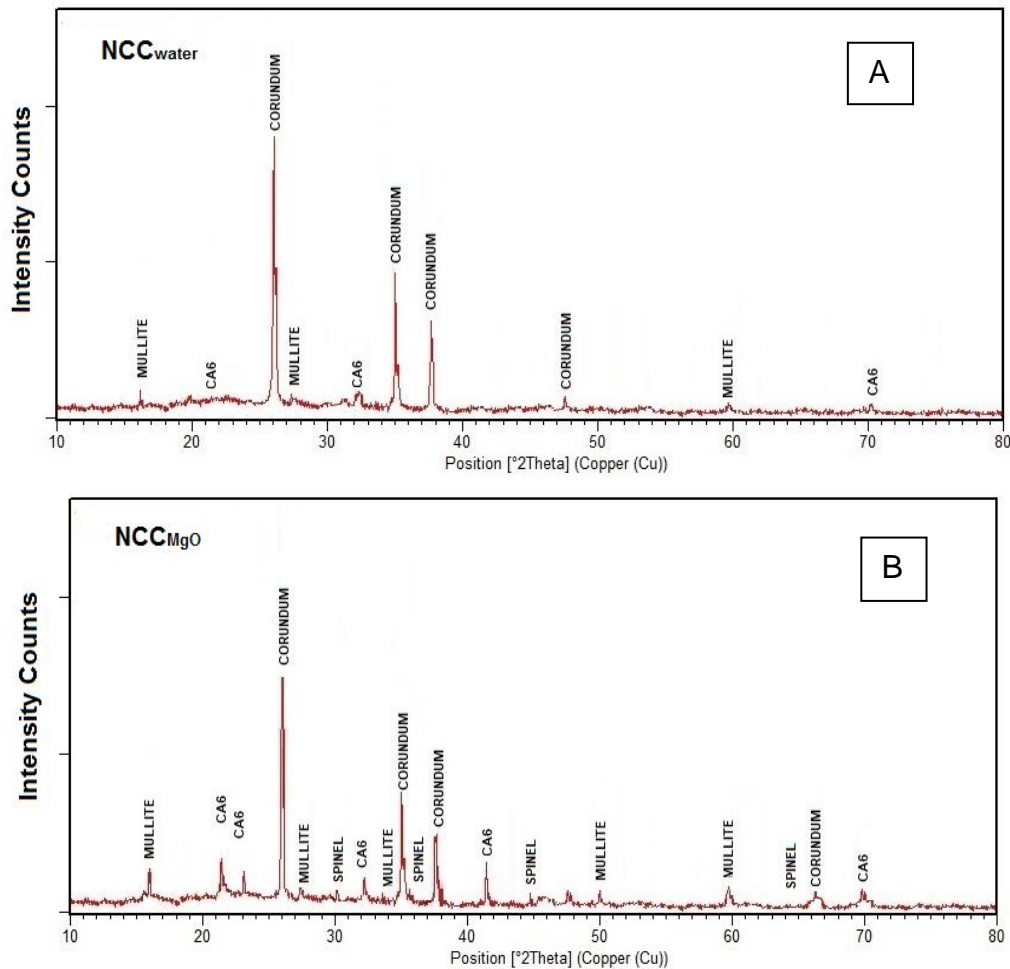


Figura 4: Difratomogramas de Raios X dos concretos NCC<sub>water</sub> (A) e NCC<sub>MgO</sub> (B) após queima a 1450°C/2horas.

[Figure 4 : X-Ray diffraction of castables NCC<sub>water</sub> (A) and NCC<sub>MgO</sub> (B) after firing at 1450°C/2h.]

### Resultados de Resistência Mecânica

Os resultados da Resistência à Flexão em 3 pontos (MOR), são apresentados na Figura 5. Fica evidente que a os concretos moldados com a resina de Mg, desenvolveram níveis de resistência a flexão acentuadamente mais elevados (>75%), do que os obtidos para os concretos moldados com água. Neste aspecto a combinação da resina precursora do MgO com a alumina hidratada (Alphabond) parece ter propiciado condições para a obtenção de valores muito elevados de resistência mecânica, mesmo com um nível razoável de porosidade. Este fato pode ser creditado ao aumento da reatividade das partículas manométricas desenvolvidas in situ e sua capacidade de ligação dos agregados na matriz.

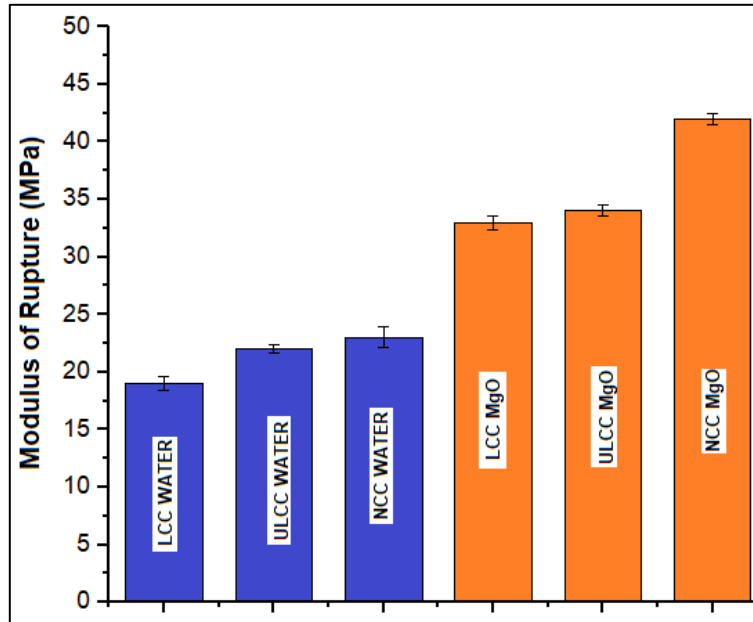


Figura 5: Módulo de Ruptura à Flexão (sob três pontos) na temperatura ambiente dos concretos estudados após queima a 1450°C/2horas. Valores são a média de 5 corpos de prova de cada concreto.

[Figure 5: Room temperature Modulus of Rupture in 3 Point Bend of the investigated castables after firing at 1450°C/2h. Values are the average of 5 tested specimens for each castable.]

### Resultados de Comportamento Dilatométrico

Nas Figuras 6 e 7 é apresentado o comportamento dilatométrico dos concretos investigados até 1250°C sob taxa de aquecimento de 5°C/min.

Pode-se perceber na Figura 6, que a expansão térmica até 800°C dos concretos moldados com água, estabelece o seguinte ranking  $NCC_{water} < ULCC_{water} < LCC_{water}$ . Ou seja; a diminuição do teor de CAC aparentemente leva a uma diminuição da porcentagem de expansão final até aproximadamente 800°C, mas essa diferença se elimina a partir de 1200°C. Um outro fato digno de nota é que o coeficiente de expansão térmica linear reversível (inclinação das curvas), é praticamente o mesmo para os três concretos até aproximadamente 500°C. A partir dessa temperatura fica aparente que o concreto com maior o teor de CAC ( $LCC_{water}$ ), apresenta a maior coeficiente de expansão térmica até aproximadamente 1100°C, enquanto que para os concretos  $NCC_{water}$  e  $ULCC_{water}$  a diferença é praticamente inexistente.

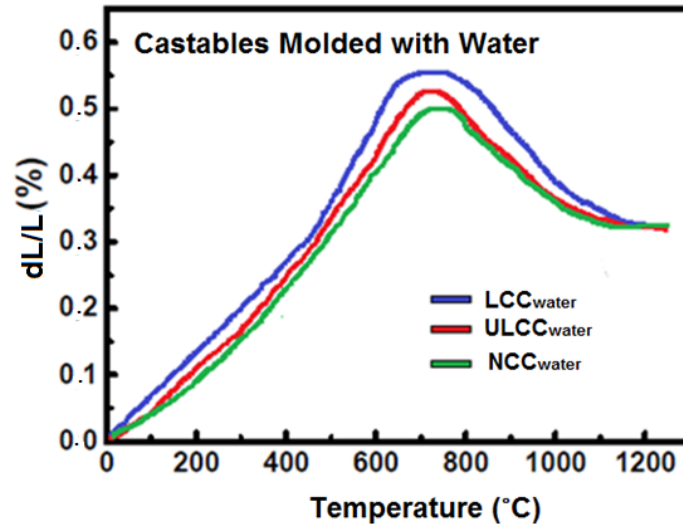


Figura 6: Variação linear dimensional (mm/mm%) das espécies dos diferentes concretos moldados com 5,8% de água, após serem queimados a 1450°C/2h.

[Figure 6: Linear dimensional variation (mm/mm%) of the different castables specimens molded with 5.8wt% water, after being fired at 1450°C/2h.]

Na Figura 7 podemos perceber que os concretos moldados com resina de Mg apresentam comportamento geral similares aos apresentados pelos concretos refratários moldados com água. Ou seja o mesmo ranking dilatométrico ( $NCC_{MgO} < ULCC_{MgO} < LCC_{MgO}$ ) é apresentado. A diferença principal é que a moldagem com resina levou a valores globais de pelo menos 10% menores da expansão de térmica dos concretos  $NCC_{MgO} < ULCC_{MgO} < LCC_{MgO}$  comparativamente aos moldados com água. O mesmo ocorrendo com os coeficientes de expansão (inclinação das curvas), que aparentemente não se alteram para os concretos moldados com resina de Mg até aproximadamente 900°C. Além disso outro fato digno de nota é que a retração dos concretos moldados com resina de Mg, começa a ocorrer a 900°C, temperatura essa substancialmente maior do que para os concretos moldados com água. Essas diferenças trazidas pela nova rota de processamento apresentada, podem ser creditadas à formação da fase espinélio e também ao desenvolvimento de maiores quantidades das fases  $CA_6$  e mulita cujos coeficientes de expansão térmica linear reversível, são relativamente mais baixos do que do córindon e ghelenita [12-15].

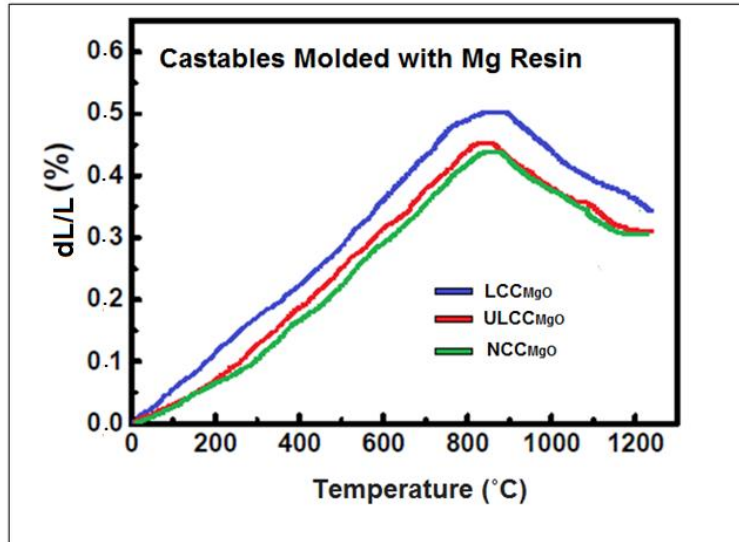


Figura 7: Variação linear dimensional (mm/mm%) das espécies dos diferentes concretos moldados com 8% da resina polimérica de  $Mg^{+2}$ , após serem queimados a  $1450^{\circ}C/2h$ .

[Figure 7: Linear dimensional variation (mm/mm%) of the different castables specimens molded with 8wt% Mg aqueous polymeric resin, after being fired at  $1450^{\circ}C/2h$ .]

### Resultados de Medidas de Módulo Elástico Dinâmico

O módulo elástico dinâmico (DEM) é uma propriedade cuja determinação é importante, considerando que ela indica o comportamento elástico/piroplástico [16,17], que são repercussões de alterações microestruturais e mineralógicas relevantes. Na Figura 8 de A até F, são apresentados os resultados do comportamento do módulo elástico dinâmico (em tempo real), durante um ciclo (ida e volta) de aquecimento/resfriamento, desde a temperatura ambiente até  $1500^{\circ}C$ .

Analisando as figuras pode-se observar as seguintes ocorrências:

- Os valores de DEM de todos os concretos moldados com a resina de Mg, é substancialmente maior do que aqueles apresentados pelos concretos moldados com água.
- Para todos os concretos investigados, independentemente de terem sido moldados com água ou com resina, existe uma tendência clara indicando que ao se diminuir o teor de CAC o DEM aumenta, formando um ranking :  $DEM_{LCC} < DEM_{ULCC} < DEM_{NCC}$ .
- Para todos os concretos foi observada durante o aquecimento, uma perda de sinal (damping) em maior ou menor escala, para temperaturas acima de  $1200^{\circ}C$ , tendo sido mais pronunciada para os que foram moldados com água. Este amortecimento pode se relacionar ou a mudanças microestruturais (coalescência de poros, microtrincamento etc) ou desenvolvimento de fase líquida acompanhada de piroplasticidade. Tal fato pode também estar relacionado à região de metaestabilidade decorrente da

formação de mulita, a qual comumente ocorre em concretos de alta alumina contendo microsílca, capazes de criar condições para desenvolvimento dessa fase. Além disso os valores de DEM na temperatura ambiente dentro do ciclo de resfriamento, são sempre menores do que os valores nas mesmas temperaturas dentro do ciclo de aquecimento, indicando uma ação reforçadora decorrente das nanopartículas de MgO desenvolvidas in situ..

d) Pode-se também identificar a existência de um desencontro entre as curvas de aquecimento e resfriamento criando uma histerese. Esta histerese é mais acentuada para os concretos moldados com água. O fenômeno, pode ser creditado à aspectos de estabilidade microestrutural. Isto tem origem no fato de que os concretos refratários apresentam microestrutura dinâmica, cuja estabilização em termos químico/mineralógicos e microestrutural só ocorre após ser submetido por período prolongado em temperatura elevada. Neste aspecto podemos concluir que os concretos moldados com a resina de Mg, apresentam menor área de histerese indicando um grau de maturação mais elevado do que os moldados com água, sob as mesmas condições de exposição ao binômio tempo/temperatura.

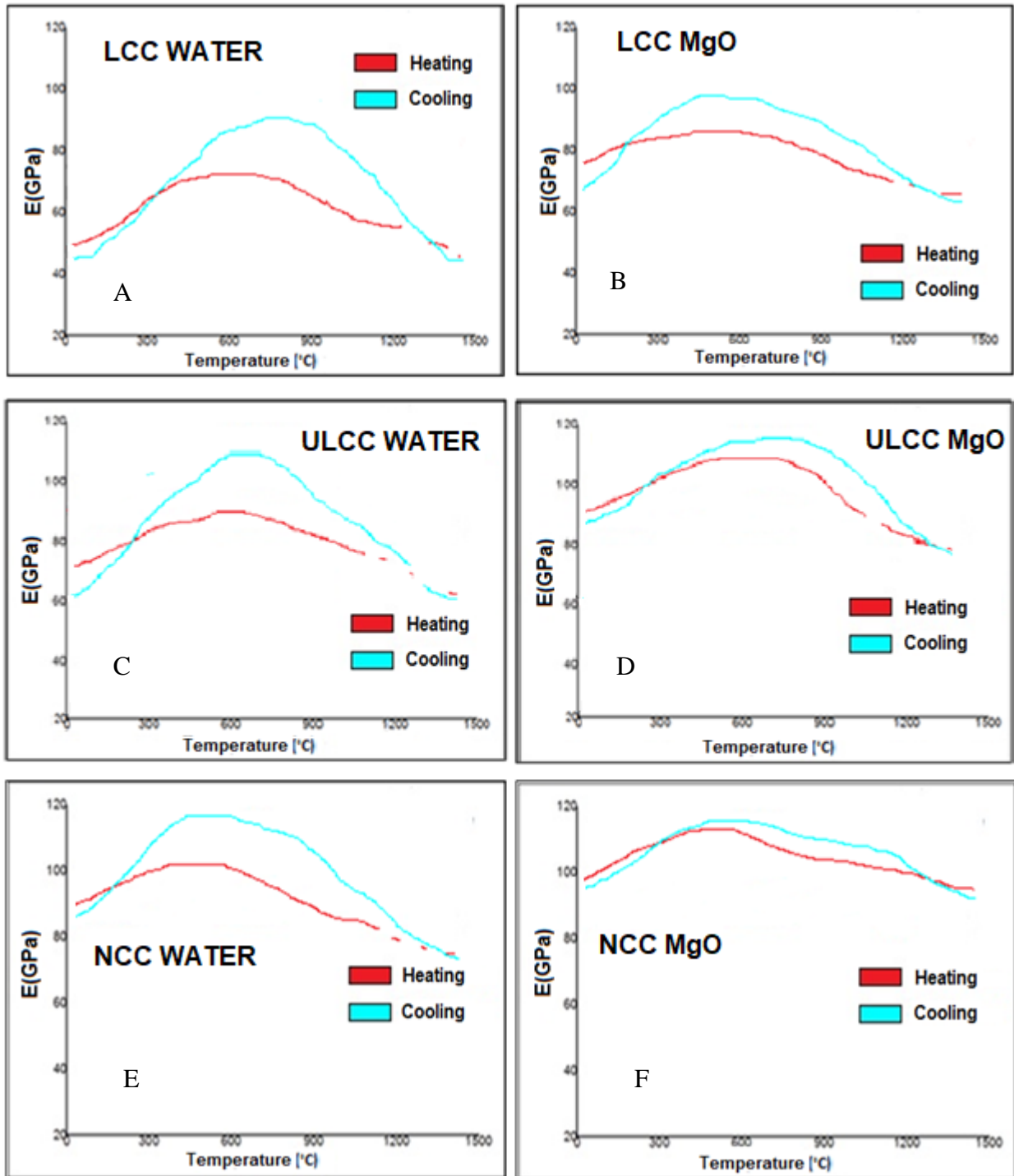


Figura 8: Medidas do Módulo Elástico Dinâmico em tempo real usando a TEI, de corpos de prova secos (110°C/12h). Taxa de aquecimento de 5°C/minuto até 1500°C com taxa de resfriamento a 10°C/minuto.

[Figure 8: Dynamic Elastic Modulus measurements using IET, of just dried (110°C/12h) bars of the investigated castables. Heating up rate of 5°C/minute till 1500°C with a cooling down rate of 10°C/minute.]

### Resultados de Resistência ao Dano Choque Térmico

Na Figura 9, são apresentadas as resistências mecânicas residuais dos concretos investigados, após serem submetidos a um único ciclo de choque térmico segundo os  $\Delta T$ 's = 300, 600 e 900°C. Pode-se perceber que o  $\Delta T = 300^\circ\text{C}$  é crítico para qualquer dos concretos investigados, uma vez que após esse choque térmico, experimentam um decréscimo acentuado (>50%) na resistência mecânica inicial na ausência do choque térmico. Pode-se notar que embora sofram uma perda de resistência mecânica residual elevada, os concretos moldados com a resina de Mg (exceto o  $\text{LCC}_{\text{MgO}}$ ), apresentam quase nenhuma variação no nível de resistência para choques térmicos mais severo, retendo níveis de resistência à flexão ainda bastante elevados. Este fato indica que os concretos refratários  $\text{ULCC}_{\text{MgO}}$  e  $\text{NCC}_{\text{MgO}}$  possuem uma microestrutura com maior potencial para frear crescimento de trincas do que os concretos moldados com água. Este fato pode ser creditado à presença das fases Espinélio e  $\text{CA}_6$ , esta última sabidamente capaz de ligar fortemente os agregados[. Ainda pode-se inferir que a presença de CAC com a formação de fases colaterais (principalmente a ghlenita) contribuiu para menor resistência ao dano por choque térmico [17,18].

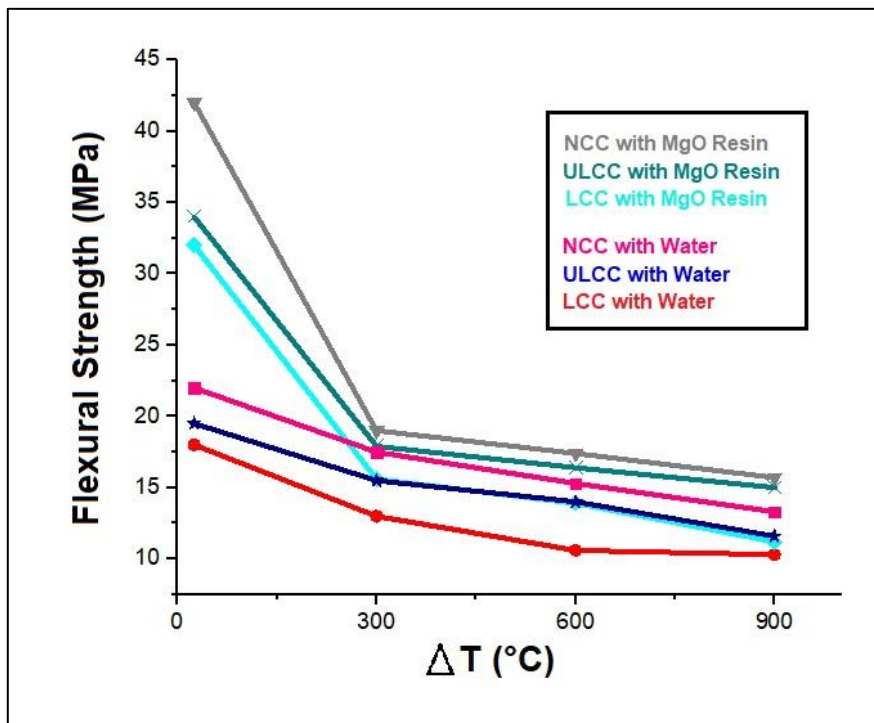


Figura 9: Resistência a flexão sob três pontos após um ciclo de choque térmico nas temperaturas de 25°C (sem choque térmico), 300°C, 600°C e 900°C

[Figure 9: Residual Flexural Strength after a single thermal shock under the sudden temperature gradients of;  $\Delta T = 25^\circ\text{C}$  (without thermal shock), 300°C, 600°C and 900°C.]



## CONCLUSÕES

Pelos resultados obtidos podemos concluir que o desenvolvimento de nano partículas de MgO in situ na matriz dos concretos refratários investigados, propiciou um aumento acentuado nas propriedades termomecânicas, com uma diminuição do coeficiente de expansão térmica, somadas aos aspectos benéficos da nucleação de espinélio e mineralização da fase CA<sub>6</sub>, contribuindo também para inibição do desenvolvimento da fase ghelenita.

Um fator altamente relevante advindo da rota utilizada (de modo inédito) para nucleação in situ de nanopartículas, é que a quantidade final gerada dos óxidos em forma de nanopartículas, é menor do que 1% em relação à massa total do concreto, o que surpreendentemente causa uma melhoria acentuada das propriedades termomecânicas mesmo sob tão baixa concentração.

## AGRADECIMENTOS

Os Autores agradecem à FAPESP através do CDMF/CEPID e à CAPES.

## REFERÊNCIAS

- [1] - F. I. Tomsu, S. Palco, From Conventional Refractory Castables to Actual High-Quality Hydraulic Bonded Products – Development during the last forty years, International Ceramic Review. 3(4) (2011) 202-207.
- [2] - W.E. Lee, W. Vieira, S. Zhang, K.G. Ahari, H. Sarpoolaky, C. Parr. Castable Refractory Concretes, International Materials Reviews. 46(3) (2001) 145-167
- [3] - T.A. Bier, E. N. Bunt, C. Parr, Calcium aluminate bonded castables: their advantages and applications, The Latin-American Association of Refractory Manufacturers Meeting, ALAFAR, Buenos Aires. (1996) 75-84.
- [4] - M. Nouri-Khezrabad, M. A. Braulio, V. C. Pandolfelli and F. Golestani-Fard – “Nano Bonded Refractory Castables” – Ceramics International vol 39 [4] – (2013) -3479-3497.
- [5] – Jagannath Roy, Sudip Chandra and Sarkat Maitra ‘- “Nanotechnology in Castable Refractory” – Ceramics International vol 45(1) (2019) – 19-29
- [6] - S. Mukhopadhyaya, P. K. Daspothdar.- “ Role of Nanocrystalline Spinel Additive on the Properties of Low Cement Castable Refractories,” - Materials and Manufacturing Processes. 21(3) (2006) 669-675.

- [7] Sasan Otoj, Arash Daghighi – “Microstructure and Phase Evolution of Alumina–Spinel Self-flowing Refractory Castables Containing Nano-alumina Particles” - *Ceramics International* 37 (2011) 1003–1009.
- [8] – Badiiee H. S. and Ostoj, S. – “The effect of Nano Titania Addition on the Properties of High Alumina Low Cement refractory Castables” – *Ceramics Silikaty* 55(4) 319-325 (2011)
- [9] - M. P. Pechini - US Patent 3 330697, 11 July 1967.
- [10] - João Baptista Baldo, Elson Longo da Silva and José Antonio Alves Jr – “Advanced Refractory Castables Containing Nanoparticles of Oxides Produced by the Pechini Method” - *Concretos Avançados contendo Nanopartículas de Óxidos produzidos pelo Método Pechini – Patente Submetida ao INPI- Processo Ain – PI-2018/011.*
- [11] - Ahmad Monshi, Mohammad Reza Foroughi, Mohammad Reza Monshi D. – “Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD” - *World Journal of Nano Science and Engineering*, 2012, 2, 154-160.
- [12]- M. Schnabel, A. Buhr, R. Exenberger, C. Rampitsch – “Spinel: In situ versus Preformed – Clearing the Myth” - *refractories WORLDFORUM* 2 [2] pp- (2010)- 87-93
- [13] Ahlesh Kumar Sing and Ritwik Sarkar – “Development of Spinel Sol Bonded High Pure Alumina Castable Composition” – *Ceramics International* vol 42 [15] 17410-17419 – (2016)
- [14] L. Nevřivová, - "The Impact of *In Situ*-Formed Spinel on the Porosity of No-Cement Refractory Castables" - *Materials Science Forum*, Vol. 908, pp. 139-144 – (2017)
- [15] Sasan Otoj, Arash Daghighi – “Microstructure and phase evolution of alumina–spinel self-flowing refractory castables containing nano-alumina particles” - *Ceramics International* 37 (2011) 1003–1009
- [16] – Tonnensen, T, Telle, R, Evaluation of Thermal Shock by Resonant Frequency and Damping Method – In Proceedings of the 49 Internationales Feuerfest Kolloquium Aachen, Germany (2006) 133,137.
- [17] - Tonnesen , T. and Telle, R. – “Evaluation of Thermal Shock Damage in Castables by a Resonant Frequency and Damping Method” - in 49 - Aachen International Refractories Colloquium pp136 – 136 – 2006.
- [18] G.B. Cintra, M. A. L. Braulio, M. A. M. Brito, L. R. M. Bittencourt, V. C. Pandolfelli. Espinelização in-situ e seu efeito na resistência ao choque térmico de concretos refratários. *Cerâmica*, São Paulo , v. 54, n. 331, p. 287-295, set. 2008 .