

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

**AVALIAÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS ALTERNATIVAS COM AÇÃO LIGANTE
OU SINTERIZANTE PARA CONCRETOS REFRAATÓRIOS**

Leonardo Barbosa Consonni

São Carlos - SP

2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

**AVALIAÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS ALTERNATIVAS COM AÇÃO LIGANTE
OU SINTERIZANTE PARA CONCRETOS REFRAATÓRIOS**

Leonardo Barbosa Consonni

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito parcial
à obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Victor Carlos Pandolfelli

Coorientadora: Dra. Ana Paula da Luz

Agência Financiadora: CNPq - Processo: 132567/2018-0

São Carlos - SP

2020

DEDICATÓRIA

À minha querida avó Maria Cecília.

VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Engenharia de Materiais pela UFSCar - Universidade Federal de
São Carlos (2017).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Leonardo Barbosa Consonni, realizada em 05/08/2020.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli (UFSCar)

Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli (UFSCar)

Profa. Dra. Vânia Regina Salvini (FATEC)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Victor Carlos Pandolfelli, pela orientação e pelos ensinamentos, além da oportunidade de desenvolver este trabalho. Foi uma experiência e um período de grande crescimento pessoal e profissional.

À professora Dra. Ana Paula da Luz, pela coorientação, pelos ensinamentos, pelo apoio e pela amizade.

Aos amigos e colegas do Grupo de Engenharia e Microestrutura de Materiais (GEMM), pelas conversas, apoio e auxílio.

Aos meus pais, às minhas irmãs e aos meus cunhados, pela amizade, amor, compreensão e apoio constantes na minha vida.

Aos meus amigos de república, pela amizade, apoio, conversas e companheirismo.

Aos professores, técnico-administrativos e demais funcionários do PPGCEM, do DEMA e da UFSCar, por contribuírem para a minha formação acadêmica. Agradeço também à UFSCar por toda a infraestrutura fornecida.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - Brasil (CNPq) - Processo 132567/2018-0, pelo financiamento da bolsa de estudos do meu projeto de mestrado.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Os materiais refratários são utilizados como revestimento na maioria dos equipamentos das indústrias de base. Como estas empresas buscam continuamente reduzir gastos a fim de aumentar sua eficiência energética e produtividade, a avaliação de agentes ligantes e/ou sinterizantes tem sido estudada nos últimos anos com o objetivo de permitir a redução do tempo e da temperatura dos tratamentos térmicos de materiais cerâmicos, além de propiciar melhores propriedades aos refratários numa ampla faixa de temperatura (600-1500°C). Este trabalho investigou a viabilidade de utilização de diferentes matérias-primas (carbonato de cálcio, hidróxido de cálcio, lactato de alumínio, sínter ou fumos de magnésia) como aditivos ligantes e/ou sinterizantes alternativos ao cimento de aluminato de cálcio (CAC) em concretos refratários, visto que este último não propicia um efeito sinterizante aos produtos em temperaturas intermediárias (600-1000°C). As composições desenvolvidas foram avaliadas por ensaios mecânicos e termomecânicos, como módulo de ruptura a frio (MRF) e a quente (MRQ), entre outros, após tratamento térmico numa ampla faixa de temperatura (50-1500°C). O carbonato e o hidróxido de cálcio não apresentaram um efeito ligante eficiente (MRF entre 0,5-3,5 MPa), mas induziram mecanismos sinterizantes distintos (processo sinterização-engrossamento-coalescência e liberação de CaO, respectivamente) que resultaram em desempenhos superiores ao cimento (MRF = 8-40 MPa e MRQ = 12-40 MPa) numa ampla faixa de temperatura (600-1500°C). O sínter e os fumos de magnésia propiciaram um efeito ligante (MRF = 2-12 MPa) decorrente da geração de brucita, mas a sinterização se mostrou reduzida nesses materiais. A mistura de carbonato de cálcio e fumos de magnésia ou lactato de alumínio melhorou a resistência mecânica a verde, mas prejudicou o efeito sinterizante em temperaturas intermediárias (600-1000°C). Os resultados obtidos neste trabalho evidenciaram a viabilidade de substituição do cimento pela mistura de CaCO_3 com lactato de alumínio, podendo gerar efeitos econômicos com a redução do uso de cimento e com o desempenho adquirido.

Palavras-chave: concretos refratários; alumina; cimento; agentes sinterizantes.

ABSTRACT

EVALUATION OF ALTERNATIVE RAW MATERIALS WITH BINDER OR SINTERING ACTION FOR REFRACTORY CASTABLES

Refractory materials are used as linings in most equipment of heavy industries. As the latter are continuously seeking to reduce expenses in order to increase their energy efficiency and productivity, the evaluation of binding and/or sintering agents, which would reduce time and temperature of thermal treatments, besides providing better properties to refractories in a broad temperature range (600-1500°C), has been widely studied in last years. Considering these aspects, this work aimed to evaluate the viability of different raw materials (calcium carbonate, calcium hydroxide, aluminum lactate, dead-burnt magnesia, magnesia fumes) as alternative binding or sintering additives to calcium aluminate cement (CAC) in refractory castables, as CAC does not provide a sintering effect to refractory products at intermediate temperatures (600-1000°C). The developed compositions were submitted to mechanical and thermomechanical characterization tests, such as cold modulus of rupture (MOR) and hot modulus of rupture (HMOR) after thermal treatment at different temperatures (50-1500°C), thermal shock ($\Delta T \sim 1000^\circ\text{C}$), among others. Calcium carbonate and hydroxide did not provide an efficient binding effect (MOR 0.5-3.5 MPa), but their distinct sintering mechanisms (sintering-coarsening-coalescence process and CaO release, respectively) improved the mechanical and thermomechanical performance (MOR 8-40 MPa and HMOR 12-40 MPa) in a broad temperature range (600-1500°C). Dead-burnt magnesia and fumes provided a binding effect (MOR 2-12 MPa) due to brucite formation but sintering was limited in these castables. The mixture of calcium carbonate with magnesia fumes or aluminum lactate improved the green mechanical strength but reduced the sintering effect at intermediate temperatures (600-1000°C). These results showed the feasibility of replacing cement with the mixture of CaCO_3 and aluminum lactate, what would bring economic effects with the reduction in the use of cement and the acquired performance.

Keywords: refractory castables; alumina; cement; sintering agents.

PUBLICAÇÕES

Trabalhos completos publicados em anais de congressos:

CONSONNI, L. B.; LUZ, A. P.; PANDOLFELLI, V. C. Óxido de magnésio como ligante hidráulico alternativo ao cimento de aluminato de cálcio em concretos refratários de alta alumina. **23° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2018.

CONSONNI, L. B.; LUZ, A. P.; PANDOLFELLI, V. C. Avaliação de ligantes alternativos ao cimento de aluminato de cálcio em concretos refratários aluminosos. **63° Congresso Brasileiro de Cerâmicas**, 2019.

CONSONNI, L. B.; LUZ, A. P.; PANDOLFELLI, V. C. Aditivos ligantes para concretos refratários aluminosos contendo carbonato de cálcio como agente sinterizante. **63° Congresso Brasileiro de Cerâmicas**, 2019.

LUZ, A. P.; CONSONNI, L. B.; PAGLIOSA, C.; PANDOLFELLI, V. C. Earlier sintering of high-alumina refractory castables by using alternative calcium sources. **United International Technical Conference of Refractories**, 2019.

Trabalhos publicados em revistas internacionais:

LUZ, A. P.; CONSONNI, L. B.; PAGLIOSA, C.; ANEZIRIS, C. G.; PANDOLFELLI, V. C. MgO fumes as a potential binder for in situ spinel containing refractory castables. **Ceramics International**, v. 44, p. 15453-15463, 2018.

CONSONNI, L. B.; LUZ, A. P.; PANDOLFELLI, V. C. Binding additives with sintering action for high-alumina based castables. **Ceramics International**, v. 45, p. 15290-15297, 2019.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xxv
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 Materiais refratários.....	5
3.2 Concretos refratários.....	7
3.3 Empacotamento de partículas.....	9
3.4 Sistemas ligantes de concretos refratários.....	11
3.4.1 Ligantes hidráulicos.....	12
3.4.2 Outros ligantes.....	21
3.4.3 Análise comparativa dos sistemas ligantes disponíveis.....	24
3.5 Processamento dos concretos refratários.....	26
3.5.1 Mistura.....	27
3.5.2 Cura.....	27
3.5.3 Secagem.....	28
3.5.4 Sinterização.....	28

3.6	Sinterização de materiais cerâmicos.....	28
3.6.1	Sinterização no estado sólido.....	29
3.6.2	Sinterização com presença de fase líquida.....	31
3.6.3	Agentes sinterizantes	33
3.7	Agentes sinterizantes alternativos	37
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
4.1	Matérias-primas selecionadas	41
4.2	Composições formuladas.....	41
4.3	Processamento dos corpos de prova.....	45
4.4	Técnicas de caracterização	46
4.4.1	Ensaio de fluidez	46
4.4.2	Propriedades mecânicas a frio e a quente	46
4.4.3	Módulo elástico.....	47
4.4.4	Porosidade aparente	49
4.4.5	Sinterabilidade assistida e variação linear dimensional.....	49
4.4.6	Refratariedade sob carga (RUL).....	50
4.4.7	Resistência ao choque térmico	51
4.4.8	Difração de raios X (DRX)	51
4.4.9	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	52
4.4.10	Termogravimetria (TG), termogravimetria diferencial (DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC)	52
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
5.1	Avaliação do efeito sinterizante do carbonato de cálcio	53
5.1.1	Resistência mecânica a verde e porosidade aparente	53
5.1.2	Módulo elástico X Temperatura.....	55
5.1.3	Sinterabilidade assistida e variação linear dimensional.....	62

5.1.4	Módulo de ruptura a frio e porosidade aparente.....	66
5.1.5	Módulo de ruptura a quente	68
5.1.6	Resistência ao choque térmico	69
5.1.7	Refratariedade sob carga	70
5.2	Influência do tamanho de partículas do carbonato de cálcio	71
5.3	Aditivos ligantes para a composição 3,2CC.....	74
5.4	Avaliação dos efeitos ligante e sinterizante do hidróxido de cálcio.....	85
5.4.1	Resistência mecânica a verde e porosidade aparente	85
5.4.2	Módulo elástico X Temperatura.....	87
5.4.3	Sinterabilidade assistida e variação linear dimensional.....	89
5.4.4	Módulo de ruptura a frio e porosidade aparente.....	92
5.4.5	Módulo de ruptura a quente	94
5.4.6	Resistência ao choque térmico e refratariedade sob carga.....	95
5.5	Avaliação do efeito ligante das diferentes fontes de óxido de magnésio	96
5.5.1	Resistência mecânica a verde e porosidade aparente	97
5.5.2	Módulo elástico X Temperatura.....	101
5.5.3	Sinterabilidade assistida e variação linear dimensional.....	107
5.5.4	Módulo de ruptura a frio e porosidade aparente.....	113
5.5.5	Módulo de ruptura a quente	115
5.5.6	Resistência ao choque térmico e refratariedade sob carga.....	117
6	CONCLUSÕES	121
7	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	125
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	127

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1: Classificação dos refratários quanto à forma física [8].	6
Tabela 3.2: Classificação quanto à composição química e mineralógica [8].	6
Tabela 3.3: Agregados comumente utilizados para concretos refratários. (Adaptado de [10]).	8
Tabela 3.4: Frações finas comumente utilizadas em concretos refratários e suas respectivas funções. (Adaptado de [10]).	8
Tabela 3.5: Faixas de temperatura de decomposição dos hidratos de aluminato de cálcio. (Adaptado de [20]).	15
Tabela 3.6: Relação entre o tamanho do cátion, o seu caráter ácido/base e a força da ligação com ácido fosfórico. (Adaptado de [14]).	22
Tabela 3.7: Vantagens e desvantagens dos sistemas ligantes mais comuns [14].	25
Tabela 4.1: Informações sobre as composições de referência 4CAC e 6CAC.	43
Tabela 4.2: Informações sobre as composições contendo 1,0-1,2 %-p de CaO ou MgO, sendo estas comparadas com a formulação 4CAC.	43
Tabela 4.3: Informações sobre as composições contendo 1,8-2,2 %-p de CaO e/ou MgO, sendo estas comparadas com a formulação 6CAC.	44
Tabela 4.4: Informações sobre as composições contendo 6,0-6,2 %-p de CaO e/ou MgO, sendo estas comparadas com a formulação 6CAC.	44
Tabela 4.5: Informações sobre as composições contendo 1,8 %-p de CaO, com diferentes fontes de carbonato de cálcio.	45
Tabela 5.1: Estimativa do teor (%) das fases cristalinas via ensaios de DRX e usando o método de Rietveld para a análise da matriz dos refratários 6CAC e 3,2CC após a cura a 50°C por 24h e a secagem a 110°C por 24h. [CAC = cimento de aluminato de cálcio; CC = carbonato de cálcio]	55
Tabela 5.2: Estimativa do teor (%) das fases cristalinas via ensaios de DRX e usando o método de Rietveld para a análise da matriz dos refratários 6CAC e	

3,2CC após queima a diferentes temperaturas por 5h. [CAC = cimento de aluminato de cálcio; CC = carbonato de cálcio]	57
Tabela 5.3: Diferentes composições contendo 3,2%-p de carbonato de cálcio em função do teor (%-p) de lactato de alumínio e água adicionados, além da fluidez vibrada (%) obtida. [CC = carbonato de cálcio; S = Labsynth; L = lactato de alumínio]	75
Tabela 5.4: Estimativa do teor (%) das fases cristalinas via ensaio de DRX e usando o método de Rietveld para a análise da matriz do refratário CH após a cura a 50°C por 24h e a secagem a 110°C por 24h. [CH = hidróxido de cálcio]	87
Tabela 5.5: Estimativa do teor (%) das fases cristalinas via ensaio de DRX e usando o método de Rietveld para a análise da matriz do refratário CH após queima a diferentes temperaturas por 5h. [CH = hidróxido de cálcio].....	88
Tabela 5.6: Estimativa do teor (%) das fases cristalinas via ensaio de DRX e usando o método de Rietveld para a análise da matriz do refratário FM-CC após a cura a 50°C por 24h e a secagem a 110°C por 24h. [FM = fumos de magnésia; CC = carbonato de cálcio].....	99
Tabela 5.7: Estimativa do teor (%) das fases cristalinas via ensaio de DRX e usando o método de Rietveld para a análise da matriz do refratário FM-CC após queima a diferentes temperaturas por 5h. [FM = fumos de magnésia; CC = carbonato de cálcio].....	110

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1: Representação esquemática da microestrutura de um concreto refratário. (Extraído de [2]).	7
Figura 3.2: Distribuição de partículas segundo o modelo de Alfred. (Extraído de [11]).	11
Figura 3.3: Diagrama de fases para o sistema Al_2O_3 -CaO. (Adaptado de [10]).	12
Figura 3.4: Reações de hidratação de (a) CA, (b) CA_2 e (c) $C_{12}A_7$. (Extraído de [8]).	15
Figura 3.5: Estrutura cúbica do espinélio. (Adaptado de [24]).	21
Figura 3.6: (a) Sinterização com presença de fase líquida; (b) sinterização no estado sólido. (Extraído de [50]).	29
Figura 3.7: Esquema representando os mecanismos pelos quais as partículas podem abaixar sua energia: (a) densificação seguida de crescimento de grão, (b) engrossamento no qual as partículas maiores crescem às custas das menores. (Adaptado de [50]).	30
Figura 3.8: Processos atômicos de transferência de massa que levam ao (a) engrossamento e à (b) densificação (g = contorno de grão, n = pescoço, s = superfície). (Adaptado de [50]).	31
Figura 3.9: Efeito dos estágios de sinterização com presença de fase líquida transiente na retração do corpo cerâmico. (Adaptado de [50]).	32
Figura 3.10: Evolução do módulo elástico em função da temperatura para: (a) amostras secas ($110^\circ C/24h$) e (b) amostras queimadas ($1400^\circ C/5h$). 1S = 1 %-p de sílica e 0.5B = 0,5 %-p de boro. (Adaptado de [6]).	34
Figura 3.11: Evolução do módulo elástico em função da temperatura para: (a) amostras secas ($110^\circ C/24h$) e (b) amostras queimadas ($1400^\circ C/5h$). TA = alumina tabular e B_4C = carbetto de boro. (Adaptado de [5]).	35
Figura 3.12: Redução da área superficial de partículas de $CaCO_3$ em função da temperatura (ΔS = variação da área superficial, S_0 = área superficial inicial). (Adaptado de [61]).	38

Figura 3.13: Esquema do desenvolvimento dos grãos de CA_6 de acordo com o grau de dispersão inicial das partículas de Al_2O_3 e $CaCO_3$: (a-b) aglomeradas e (c-d) bem dispersas. (Adaptado de [24]).	40
Figura 4.1: Interface de utilização do software Emma Mix Analyzer.	42
Figura 4.2: Ensaio de flexão por 3 pontos (Extraído de [8]).	47
Figura 4.3: Equipamento Scanelastic utilizado para a determinação do módulo elástico à temperatura ambiente.	48
Figura 4.4: Equipamento NETZSCH-421 utilizado para os ensaios de sinterabilidade assistida e refratariedade sob carga.	50
Figura 5.1: Módulo de ruptura a frio (a) e porosidade aparente (b) das composições contendo 1,2 ou 1,8%-p de CaO após a cura (50°C/24h) e a secagem (110°C/24h). [CAC = cimento de aluminato de cálcio; CC = carbonato de cálcio].	54
Figura 5.2: Evolução do módulo elástico em função da temperatura para as composições contendo 1,2%-p de CaO após a cura (50°C/24h) e a secagem (110°C/24h). [CAC = cimento de aluminato de cálcio; CC = carbonato de cálcio]	56
Figura 5.3: Micrografias obtidas para o refratário 6CAC após queima a 1500°C/5h. [CAC = cimento de aluminato de cálcio]	59
Figura 5.4: Perfis de DTG (a) e DSC (b) de uma amostra da matéria-prima carbonato de cálcio submetida ao aquecimento até 1000°C a 5°C/min.	61
Figura 5.5: Micrografias obtidas para o refratário 3,2CC após queima a 1500°C/5h. [CC = carbonato de cálcio].	62
Figura 5.6: Perfis dL/L_0 (a) e dL/dt (b) das composições contendo 1,2 e 1,8%-p de CaO após o primeiro aquecimento até 1500°C. As amostras foram previamente calcinadas até 600°C e a carga aplicada foi 0,02 MPa. [CAC = cimento de aluminato de cálcio; CC = carbonato de cálcio].	63
Figura 5.7: Variação linear dimensional (%) das composições contendo 1,2 e 1,8%-p de CaO após a queima em diferentes temperaturas (300-1500°C) por 5 horas. [CAC = cimento de aluminato de cálcio; CC = carbonato de cálcio]	65

Figura 5.8: Módulo de ruptura a frio (a) e porosidade aparente (b) após a secagem (110°C/24h) ou a queima (300-1500/5h) das composições contendo 1,2 e 1,8%-p de CaO. [CAC = cimento de aluminato de cálcio; CC = carbonato de cálcio].....	66
Figura 5.9: Módulo de ruptura a quente (MRQ) das composições contendo 1,2 e 1,8%-p de CaO. Os refratários foram queimados nas mesmas temperaturas de teste (300-1500°C) por 5 horas. [CAC = cimento de aluminato de cálcio; CC = carbonato de cálcio].....	68
Figura 5.10: Módulo elástico (a) e seu decaimento percentual (b) para as composições contendo 1,2%-p de CaO submetidas a 10 ciclos de choque térmico com um $\Delta T \sim 1000^\circ\text{C}$. As amostras foram pré-queimadas a 1500°C/5h. [CAC = cimento de aluminato de cálcio; CC = carbonato de cálcio]	70
Figura 5.11: Resultados de refratariedade sob carga para amostras cilíndricas das composições contendo 1,2%-p (a) ou 1,8%-p (b) de CaO aquecidas até 1600°C. As amostras foram pré-queimadas a 1550°C/5h. [CAC = cimento de aluminato de cálcio; CC = carbonato de cálcio]	71
Figura 5.12: Perfis de DTG (a) e DSC (b) das amostras de carbonato de cálcio submetidas ao aquecimento até 1000°C a 5°C/min.....	72
Figura 5.13: Módulo de ruptura a frio (a) e porosidade aparente (b) da composição de referência 6CAC e das composições 3,2CC após a cura (50°C/24h) e a secagem (110°C/24h). [CAC = cimento de aluminato de cálcio; CC = carbonato de cálcio; M = RHI Magnesita; S = Labsynth]	73
Figura 5.14: Evolução do módulo elástico em função da temperatura para a composição de referência 6CAC e as composições 3,2CC após a cura (50°C/24h) e a secagem (110°C/24h). [CAC = cimento de aluminato de cálcio; CC = carbonato de cálcio; M = RHI Magnesita; S = Labsynth]	73
Figura 5.15: Módulo de ruptura a frio (a) e porosidade aparente (b) após a cura (50°C/24h) e a secagem (110°C/24h) das composições contendo 3,2%-p de carbonato de cálcio em função do teor de lactato de alumínio (%-p) adicionado.	76

- Figura 5.16: Difratoograma de uma amostra contendo a mistura de carbonato de cálcio, lactato de alumínio e água após a cura (50°C/24h) e a secagem (110°C/24h)..... 77
- Figura 5.17: Perfis de DTG (a) e DSC (b) de amostras de carbonato de cálcio puro (CaCO₃ - Synth), lactato de alumínio puro (LAC) e sua mistura com água (LAC-H₂O), além da mistura dessas três matérias-primas (CaCO₃-LAC-H₂O). As amostras foram submetidas ao aquecimento até 1000°C a 5°C/min..... 78
- Figura 5.18: Perfis de DTG (a) e DSC (b) da matriz do refratário 3,2CC misturada com lactato de alumínio e água (3,2CC-LAC-H₂O) após sua cura (50°C/24h) e secagem (110°C/24h). As amostras foram submetidas ao aquecimento até 1000°C a 5°C/min. 79
- Figura 5.19: Representação esquemática da rede formada pelo gel de lactato de alumínio. (Extraído de [76]). 80
- Figura 5.20: Evolução do módulo elástico em função da temperatura para a composição de referência 6CAC e as composições contendo 3,2%-p de carbonato de cálcio com diferentes teores de lactato de alumínio (0 ou 0,5%-p) após a cura (50°C/24h) e a secagem (110°C/24h). [CAC = cimento de aluminato de cálcio; CC = carbonato de cálcio; S = Labsynth; L = lactato de alumínio]... 82
- Figura 5.21: Módulo de ruptura a frio (a) e porosidade aparente (b) após a secagem (110°C/24h) ou a queima (300-1500/5h) da composição de referência 6CAC e das composições contendo 3,2%-p de carbonato de cálcio com diferentes teores de lactato de alumínio (0 ou 0,5%-p). [CAC = cimento de aluminato de cálcio; CC = carbonato de cálcio; S = Labsynth; L = lactato de alumínio] 83
- Figura 5.22: Módulo de ruptura a quente (MRQ) da composição de referência 6CAC e das composições contendo 3,2%-p de carbonato de cálcio com diferentes teores de lactato de alumínio (0 ou 0,5%-p). Os refratários foram queimados nas mesmas temperaturas de teste (300-1500°C) por 5 horas. [CAC = cimento de aluminato de cálcio; CC = carbonato de cálcio; S = Labsynth; L = lactato de alumínio] 84
- Figura 5.23: Módulo de ruptura a frio (a) e porosidade aparente (b) após a cura (50°C/24h) e a secagem (110°C/24h) das composições contendo CAC = cimento

de aluminato de cálcio, CH = hidróxido de cálcio e/ou CC = carbonato de cálcio como ligantes.....	86
Figura 5.24: Evolução do módulo elástico em função da temperatura para as composições contendo CAC = cimento de aluminato de cálcio, CH = hidróxido de cálcio e/ou CC = carbonato de cálcio como ligantes.....	88
Figura 5.25: Perfis dL/L_0 (a) e dL/dt (b) das composições contendo CAC = cimento de aluminato de cálcio, CH = hidróxido de cálcio e/ou CC = carbonato de cálcio como ligantes após o primeiro aquecimento até 1500°C. As amostras foram previamente calcinadas até 600°C e a carga aplicada foi 0,02 MPa.	91
Figura 5.26: Variação linear dimensional (%) das composições contendo CAC = cimento de aluminato de cálcio, CH = hidróxido de cálcio e/ou CC = carbonato de cálcio como ligantes após a queima em diferentes temperaturas (300-1500°C) por 5 horas.....	92
Figura 5.27: Módulo de ruptura a frio (a) e porosidade aparente (b) após a secagem (110°C/24h) ou a queima (300-1500/5h das composições contendo CAC = cimento de aluminato de cálcio, CH = hidróxido de cálcio e/ou CC = carbonato de cálcio como ligantes.....	93
Figura 5.28: Módulo de ruptura a quente (MRQ) das composições contendo CAC = cimento de aluminato de cálcio, CH = hidróxido de cálcio e/ou CC = carbonato de cálcio como ligantes. Os refratários foram queimados nas mesmas temperaturas de teste (300-1500°C) por 5 horas.....	94
Figura 5.29: Módulo elástico (a) e seu decaimento percentual (b) para as composições contendo CAC = cimento de aluminato de cálcio, CH = hidróxido de cálcio e/ou CC = carbonato de cálcio como ligantes, submetidas a 10 ciclos de choque térmico com um $\Delta T \sim 1000^\circ\text{C}$. As amostras foram pré-queimadas a 1500°C/5h.....	96
Figura 5.30: Módulo de ruptura a frio (a) e porosidade aparente (b) da composição de referência contendo 4%-p de cimento de aluminato de cálcio e das composições contendo 1,0%-p de MgO após a cura (50°C/24h) e a secagem (110°C/24h). [CAC = cimento de aluminato de cálcio; FM = fumos de magnésia; M = sínter de magnésia; MC = carbonato de magnésio].....	97

- Figura 5.31: Módulo de ruptura a frio (a) e porosidade aparente (b) da composição de referência contendo 6%-p de cimento de aluminato de cálcio e das composições contendo 2,1-2,2%-p de CaO e/ou MgO após a cura (50°C/24h) e a secagem (110°C/24h). [CAC = cimento de aluminato de cálcio; FM = fumos de magnésia; CC = carbonato de cálcio; MC = carbonato de magnésio]..... 98
- Figura 5.32: Módulo de ruptura a frio (a) e porosidade aparente (b) da composição de referência contendo 6%-p de cimento de aluminato de cálcio e das composições contendo 6,0-6,2%-p de CaO e/ou MgO após a cura (50°C/24h) e a secagem (110°C/24h). [CAC = cimento de aluminato de cálcio; FM = fumos de magnésia; M = sínter de magnésia; CC = carbonato de cálcio; MC = carbonato de magnésio]..... 100
- Figura 5.33: Evolução do módulo elástico em função da temperatura para a composição de referência contendo 4%-p de cimento de aluminato de cálcio e para as composições contendo 1,0%-p de MgO após a cura (50°C/24h) e a secagem (110°C/24h). [CAC = cimento de aluminato de cálcio; FM = fumos de magnésia; M = sínter de magnésia; MC = carbonato de magnésio] 102
- Figura 5.34: Evolução do módulo elástico em função da temperatura para a composição de referência contendo 6%-p de cimento de aluminato de cálcio e para as composições contendo 2,1-2,2%-p de CaO e/ou MgO após a cura (50°C/24h) e a secagem (110°C/24h). [CAC = cimento de aluminato de cálcio; FM = fumos de magnésia; CC = carbonato de cálcio; MC = carbonato de magnésio]..... 104
- Figura 5.35: Evolução do módulo elástico em função da temperatura para a composição de referência contendo 6%-p de cimento de aluminato de cálcio e para as composições contendo 6,0-6,2%-p de CaO e/ou MgO após a cura (50°C/24h) e a secagem (110°C/24h). [CAC = cimento de aluminato de cálcio; FM = fumos de magnésia; M = sínter de magnésia; CC = carbonato de cálcio; MC = carbonato de magnésio] 106
- Figura 5.36: Perfis dL/L_0 (a) e dL/dt (b) da composição de referência contendo 4%-p de cimento de aluminato de cálcio e das composições contendo 1,0%-p de MgO após o primeiro aquecimento até 1500°C. As amostras foram previamente

- calcinadas até 600°C e a carga aplicada foi 0,02 MPa. [CAC = cimento de aluminato de cálcio; FM = fumos de magnésia; S = sínter de magnésia] 108
- Figura 5.37: Perfis dL/L_0 (a) e dL/dt (b) da composição de referência contendo 6%-p de cimento de aluminato de cálcio e da composição contendo 1,0%-p de MgO e 1,2%-p de CaO após o primeiro aquecimento até 1500°C. As amostras foram previamente calcinadas até 600°C e a carga aplicada foi 0,02 MPa. [CAC = cimento de aluminato de cálcio; FM = fumos de magnésia; CC = carbonato de cálcio]..... 109
- Figura 5.38: Variação linear dimensional (%) da composição de referência contendo 4%-p de cimento de aluminato de cálcio e das composições contendo 1,0%-p de MgO após a queima em diferentes temperaturas (300-1500°C) por 5 horas. [CAC = cimento de aluminato de cálcio; FM = fumos de magnésia; M = sínter de magnésia]..... 111
- Figura 5.39: Variação linear dimensional (%) da composição de referência contendo 6%-p de cimento de aluminato de cálcio e da composição contendo 1,0%-p de MgO e 1,2%-p de CaO após a queima em diferentes temperaturas (300-1500°C) por 5 horas. [CAC = cimento de aluminato de cálcio; FM = fumos de magnésia; CC = carbonato de cálcio] 112
- Figura 5.40: Módulo de ruptura a frio (a) e porosidade aparente (b) da composição de referência contendo 4%-p de cimento de aluminato de cálcio e das composições contendo 1,0%-p de MgO após a cura (50°C/24h) e a secagem (110°C/24h). [CAC = cimento de aluminato de cálcio; FM = fumos de magnésia; M = sínter de magnésia]..... 113
- Figura 5.41: Módulo de ruptura a frio (a) e porosidade aparente (b) da composição de referência contendo 6%-p de cimento de aluminato de cálcio e da composição contendo 1,0%-p de MgO e 1,2%-p de CaO após a cura (50°C/24h) e a secagem (110°C/24h). [CAC = cimento de aluminato de cálcio; FM = fumos de magnésia; CC = carbonato de cálcio] 114
- Figura 5.42: Módulo de ruptura a quente (MRQ) da composição de referência contendo 4%-p de cimento de aluminato de cálcio e das composições contendo 1,0%-p de MgO. Os refratários foram queimados nas mesmas temperaturas de

teste (300-1500°C) por 5 horas. [CAC = cimento de aluminato de cálcio; FM = fumos de magnésia; M = sínter de magnésia]	116
Figura 5.43: Módulo de ruptura a quente (MRQ) da composição de referência contendo 6%-p de cimento de aluminato de cálcio e da composição contendo 1,0%-p de MgO e 1,2%-p de CaO. Os refratários foram queimados nas mesmas temperaturas de teste (300-1500°C) por 5 horas. [CAC = cimento de aluminato de cálcio; FM = fumos de magnésia; CC = carbonato de cálcio]	117
Figura 5.44: Módulo elástico (a) e seu decaimento percentual (b) para a composição de referência contendo 4%-p de cimento de aluminato de cálcio e para as composições contendo 1,0%-p de MgO submetidas a 10 ciclos de choque térmico com um $\Delta T \sim 1000^\circ\text{C}$. As amostras foram pré-queimadas a 1500°C/5h. [CAC = cimento de aluminato de cálcio; FM = fumos de magnésia; M = sínter de magnésia].....	118
Figura 5.45: Módulo elástico (a) e seu decaimento percentual (b) para a composição de referência contendo 6%-p de cimento de aluminato de cálcio e para a composição contendo 1,0%-p de MgO e 1,2%-p de CaO submetidas a 10 ciclos de choque térmico com um $\Delta T \sim 1000^\circ\text{C}$. As amostras foram pré-queimadas a 1500°C/5h. [CAC = cimento de aluminato de cálcio; FM = fumos de magnésia; CC = carbonato de cálcio]	119

SÍMBOLOS E ABREVIações

ρ	Densidade (g/cm ³)
ν	Coeficiente de Poisson
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AH ₃	Hidróxido de alumínio
Al ³⁺	Íons alumínio
Al ₂ O ₃	Alumina
ASTM	American Society for Testing Materials
B	Boro
b	Largura (mm)
Ca ²⁺	Íons cálcio
CA	Monoaluminato de cálcio
CA ₂	Dialuminato de cálcio
CA ₆	Hexaluminato de cálcio
C ₁₂ A ₇	Heptaluminato de dodecálcio
CaCO ₃	Carbonato de cálcio
CAC	Cimento de aluminato de cálcio
C ₃ AH ₆	Aluminato tricálcico hexaidratado
CaO	Óxido de cálcio ou cálcia
CO ₂	Dióxido de carbono ou gás carbônico
CPFT	Percentual acumulado de partículas com diâmetro menor que D
D	Tamanho de uma partícula qualquer (mm)
D _f	Diâmetro final (mm)

D_i	Diâmetro inferior do cone (mm)
DIN	Deutsches Institut für Normung (Instituto Alemão para Normatização)
D_L	Tamanho da maior partícula (mm)
DRX	Difração de raios X
D_s	Tamanho da menor partícula (mm)
E	Módulo elástico (GPa)
EDS	Espectrômetro de energia-dispersiva
f_f	Frequência fundamental de ressonância da barra em flexão (Hz)
G	Módulo de cisalhamento (GPa)
h	Altura (mm)
H ₂ O	Água
H ₃ PO ₄	Ácido fosfórico
HMOR	Módulo de ruptura a quente (Hot Modulus of Rupture) (MPa)
L	Distância entre os apoios (mm)
L_i	Comprimento inicial (mm)
L_f	Comprimento final (mm)
m	Massa (g)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
m_i	Massa imersa (g)
Mg ²⁺	Íons magnésio
MgAl ₂ O ₄	Espinélio de alumínio e magnésio
MgCO ₃	Carbonato de magnésio
MgO	Óxido de magnésio ou magnésia

Mg(OH) ₂	Hidróxido de magnésio ou brucita
MOR	Modulus of rupture (módulo de ruptura) (MPa)
OH ⁻	Íons hidroxila
m _s	Massa seca (g)
m _u	Massa úmida (g)
P _{ap}	Porosidade aparente (%)
P _{máx}	Força de ruptura (N)
q	Módulo de distribuição
RUL	Refratariedade sob carga (Refractoriness Under Load)
SiO ₂	Sílica
T ₁	Fator de correção para o modo flexural de barras com altura finita
VLD	Variação linear dimensional (%)

1 INTRODUÇÃO

Os materiais refratários exibem propriedades que são de grande importância tecnológica, tais como alto ponto de fusão ($>1500^{\circ}\text{C}$), retenção da sua resistência mecânica em altas temperaturas (acima de 538°C [1]), resistência ao choque térmico e, principalmente, o fato de serem química e fisicamente estáveis a altas temperaturas em diferentes condições de operação. Dessa forma, eles atendem aos principais critérios necessários para aplicações industriais, tendo como função básica o revestimento de equipamentos a fim de conter materiais fundidos, fluxos de ar quente, além de evitar a perda de calor nesses processos [2].

Com isso, os materiais refratários encontram vasta utilização nas indústrias de base, principalmente na siderurgia, metalurgia, petroquímica e nas indústrias de vidro e cimento. Dentre eles, destacam-se os tijolos e os concretos refratários, sendo que estes últimos vêm substituindo os produtos conformados (que possuem formato pré-definido durante sua fabricação) devido a sua maior facilidade de instalação e menor tempo de manutenção, o que tem contribuído para reduzir custos e tempo de parada dos equipamentos industriais, aumentando a produtividade. Além disso, os concretos contendo um alto teor de alumina (Al_2O_3) são um dos mais utilizados, visto que eles possuem excelentes propriedades em altas temperaturas, tais como a refratariedade, a resistência a abrasão e a corrosão por escória ou metal líquido [3].

Apesar dos avanços obtidos com a substituição dos tijolos pelos concretos refratários em processos industriais, os produtores desses materiais buscam constantemente a melhoria da qualidade dos seus produtos, uma vez que a maioria dos seus clientes requerem o estabelecimento de contratos baseados no desempenho dos produtos cerâmicos fornecidos. Desta forma, deseja-se tanto por parte do fabricante como do usuário dos refratários que estes produtos apresentem o maior tempo de operação possível, evitando a necessidade de reparos e paradas dos equipamentos industriais. Além disso, a etapa de aquecimento empregada para secagem e densificação dos revestimentos refratários recém-instalados costuma ser longa e realizada em altas temperaturas ($600\text{-}1500^{\circ}\text{C}$), exigindo um elevado consumo de energia,

principalmente térmica, e impactando no custo final dos produtos das indústrias de base.

Nesse contexto, pode-se dizer que há um grande interesse dessas indústrias na otimização dos refratários existentes e da eficiência energética durante o processo de aquecimento desses materiais. Quanto a isso, o que se busca é a redução do ciclo de queima ou até mesmo a sua realização a temperaturas inferiores. No caso dos concretos refratários, um dos ligantes – matéria-prima que propicia a resistência mecânica a verde e a formação de fases refratárias em altas temperaturas – mais utilizados na sua produção, o cimento de aluminato de cálcio (CAC), permite a obtenção de materiais com propriedades mecânicas máximas apenas quando eles são tratados termicamente acima de 1000°C. Na literatura [4–6] existem exemplos de agentes sinterizantes (fontes de sílica ou boro) que permitem antecipar a sinterização/densificação dos concretos refratários ligados com cimento para temperaturas entre 600-1000°C, porém pode-se afetar as propriedades termomecânicas desses materiais acima dessa faixa devido à formação de fases líquidas permanentes na microestrutura resultante.

Portanto, ainda se faz necessário o estudo de matérias-primas capazes de conferir um efeito sinterizante a concretos refratários, permitindo a sua sinterização/densificação em temperaturas intermediárias (600-1000°C) mas sem prejudicar as propriedades termomecânicas em temperaturas superiores. Sendo assim, este trabalho avaliou o uso do carbonato de cálcio (CaCO_3), do hidróxido de cálcio [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] e de diferentes fontes de óxido de magnésio (MgO) como aditivos alternativos ao CAC, visto que este último não possui um efeito sinterizante entre 600-1000°C e, quando utilizado em conjunto com os agentes sinterizantes existentes, pode gerar fases líquidas permanentes que prejudicam o desempenho dos concretos refratários aluminosos. No entanto, é importante considerar que o efeito ligante do CAC à temperatura ambiente e até 110°C é relevante e difícil de ser reproduzido por outros aditivos.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar a viabilidade da utilização de matérias-primas alternativas visando um efeito ligante e/ou sinterizante em concretos refratários aluminosos em temperaturas na faixa entre a ambiente e 1000°C, visto que os agentes sinterizantes encontrados na literatura quando combinados com cimento podem afetar as propriedades termomecânicas desses materiais a altas temperaturas (>1000°C). Nesse âmbito, estabeleceu-se os seguintes objetivos específicos:

- Avaliação do carbonato de cálcio como ligante/sinterizante em concretos refratários, visando verificar os benefícios e a melhor compreensão do processo de sinterização antecipada (mecanismo de sinterização-engrossamento-coalescência) da microestrutura, o qual pode estar associado à presença deste aditivo.
- Análise do papel do hidróxido de cálcio como ligante/sinterizante em concretos a fim de identificar sua influência na microestrutura desses materiais.
- Desenvolvimento de concretos vibrados contendo diferentes fontes de óxido de magnésio como ligante com o objetivo de otimizar a resistência mecânica a verde, verificando os mecanismos de atuação dessas matérias-primas na microestrutura dos concretos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Materiais refratários

Refratários são materiais, em geral, não-metálicos, capazes de suportarem temperaturas elevadas (acima de 538°C [1]) sem que sofram mudanças significativas de suas propriedades físicas e químicas. Dentre eles, destacam-se as cerâmicas refratárias, cujos maiores representantes são a alumina (Al_2O_3), a sílica (SiO_2), a zircônia (ZrO_2), a magnésia (MgO), o carbetto de silício (SiC), entre outros. Estes materiais possuem duas funções principais: (i) atuar como uma barreira protetora de vasos e equipamentos, suportando solicitações mecânicas, erosão térmica e corrosão química causadas por gases de combustão, metais líquidos e escórias fundidas; e (ii) promover o isolamento térmico, minimizando as perdas de calor entre o recipiente e o ambiente. Por isso, as cerâmicas refratárias são utilizadas como revestimento em diversos processos industriais que ocorrem em temperaturas elevadas, como na indústria de base (siderurgia, metalurgia, petroquímica, cimento e vidro) [1,7].

A principal classificação dos refratários é baseada na sua forma física, dividindo-os em conformados e não conformados. A primeira classe abrange materiais com formato e dimensões definidas, sendo que os tijolos são os principais representantes deste grupo. Já os refratários não conformados ou monolíticos são comercializados na forma de uma mistura de componentes particulados, os quais podem ser preparados e moldados de acordo com a necessidade do usuário. Dentre os representantes dessa última classe estão as argamassas, os concretos, entre outros. Os tijolos vêm sendo amplamente substituídos pelos refratários monolíticos (principalmente os concretos) já que estes apresentam maior facilidade de aplicação e não possuem juntas, sendo que a presença destas tende a facilitar o processo corrosivo e de desgaste dos revestimentos [8,9]. A Tabela 3.1 resume a classificação dos formatos e tipos de refratários.

Outra possível classificação dos materiais refratários considera a sua composição química e mineralógica, separando-os em três classes: ácidos, básicos e neutros. Há também uma classe especial para os materiais que não se enquadram nas divisões anteriores, como mostrado na Tabela 3.2 [8].

Tabela 3.1: Classificação dos refratários quanto à forma física [8].

Classe	Exemplos
Conformados	Tijolos Peças com formatos padronizados Peças com formatos especiais
Não conformados	Concretos Argamassas Massas de socar Massas plásticas Massas de projeção

Tabela 3.2: Classificação quanto à composição química e mineralógica [8].

Classe	Exemplos
Ácidos	Silicosos Sílica-alumina
Básicos	Magnesianos Magnésia-cromita Cromita-magnésia Dolomíticos Magnésia-carbono
Neutros	Aluminosos Alumina-carbono Alumina-carbeto-carbono Alumina-cromita Cromita Carbono Grafíticos
Especiais	Carbeto de silício Cordierita Mulita

3.2 Concretos refratários

Os concretos refratários são constituídos por partículas grosseiras (agregados) e finas (matriz), agentes ligantes, dispersantes e outros aditivos químicos. Os agregados são partículas com tamanho na ordem de milímetros e constituem entre 60-80%-p da formulação, sendo responsáveis por formar o “esqueleto” da composição. As partículas finas geralmente são menores que 100 μm e preenchem os espaços vazios deixados pelos agregados, propiciando um melhor empacotamento ao material. Os ligantes, por sua vez, promovem a coesão entre partículas finas e grosseiras a partir de sua interação com o líquido usado na etapa de mistura, sendo os produtos destas reações responsáveis por conferir a resistência mecânica inicial dos refratários. A Figura 3.1 apresenta uma ilustração da microestrutura de um concreto refratário. Além disso, os ligantes também podem fornecer as matérias-primas necessárias para as reações que ocorrerão a altas temperaturas ($>900^{\circ}\text{C}$) entre os componentes da matriz, levando à formação *in-situ* de fases de interesse, como é o caso da mulita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), do espinélio (MgAl_2O_4) e dos aluminatos de cálcio (CaAl_2O_4 , CaAl_4O_7 e $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$). Por fim, os dispersantes têm a função de evitar a aglomeração das partículas finas, melhorando o empacotamento e reduzindo o consumo de água [7,8].

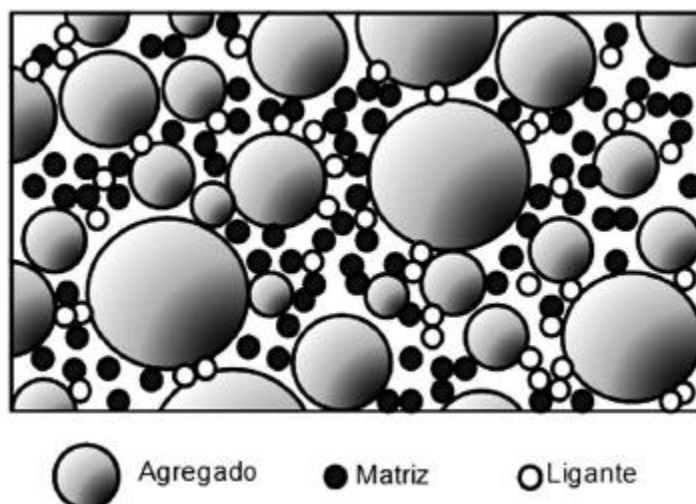


Figura 3.1: Representação esquemática da microestrutura de um concreto refratário. (Extraído de [2]).

Diferentes matérias-primas podem ser utilizadas como fontes de agregados e partículas finas para a formulação de concretos refratários, sendo as mais comuns a alumina tabular, as aluminas calcinadas e reativas, a sílica, a magnésia e a mulita. As Tabelas 3.3 e 3.4 apresentam algumas das matérias-primas que podem ser utilizadas como agregados e parte da matriz, respectivamente, em formulações refratárias.

Tabela 3.3: Agregados comumente utilizados para concretos refratários. (Adaptado de [10]).

Agregado	Al₂O₃ (%-p)	SiO₂ (%-p)	Massa específica (g/cm³)	Temperatura máxima de uso (°C)
Alumina tabular ou fundida branca	99	0	3,5-3,7	1870
Alumina fundida marrom	94-98	0,5-2	3,94-3,97	1650
Bauxita	84-90	5-7	2,0-2,6	1760
Mulita	74-76	19-24	2,74-2,88	1650
Andalusita	54-62	37-44	3,17	1400
Sílica fundida	0,1	99,7	2,2	1370

Tabela 3.4: Frações finas comumente utilizadas em concretos refratários e suas respectivas funções. (Adaptado de [10]).

Frações finas	Fórmula química	Função
Alumina		
Calcinada	α -Al ₂ O ₃	Ajuste químico/mineralógico, modificação/desenvolvimento de ligações.
Reativa	α -Al ₂ O ₃	Ajuste de fluidez/reologia, modificação/desenvolvimento de ligações.
Sílica		
Quartzo	SiO ₂	Controle da retração (~800°C).
Microsílica	SiO ₂	Ajuste da fluidez/reologia, modificação/desenvolvimento de ligações, formação de mulita.

Magnésia	MgO	Modificação/desenvolvimento de ligações, formação de espinélio, redução do ataque por metal/escória.
Mulita	Al ₆ Si ₂ O ₁₃	Controle da retração (1325-1410°C), ajuste químico/mineralógico, propriedades gerais.
Espinélio	MgAl ₂ O ₄	Preenchimento da matriz, redução do ataque por metal/escória.
Carbeto de silício	SiC	Ajuste da condutividade térmica e melhoria da resistência ao choque térmico.
Argilas	Hidratos de alumino-silicatos	Preenchimento da matriz, ajuste da fluidez/reologia.
Zirconita	ZrSiO ₄	Redução do ataque por metal/escória/álcalis.
Grafite/outras fontes de carbono	C	Redução do ataque por metal/escória, aumento da condutividade térmica.
Antioxidantes	Al, Si, SiC, B ₄ C e outros	Inibição ou retardo da oxidação por carbono, modificação/desenvolvimento de ligações.
Fibras poliméricas	Vários	Aumento da permeabilidade, facilidade de secagem.
Fibras metálicas	Aço inoxidável	Aumento da tenacidade e resistência ao choque térmico.
Aditivos nanométricos	Vários	Otimização do empacotamento e propriedades termomecânicas, modificação/desenvolvimento de liga.
Cinzas	Várias	Preenchimento da matriz.

3.3 Empacotamento de partículas

Durante a etapa de preparação das composições dos concretos refratários, um aspecto importante a ser considerado é o grau de empacotamento das partículas. Como as matérias-primas empregadas

apresentam diferentes tamanhos de partículas, torna-se fundamental reduzir os espaços entre elas, o que influenciará o comportamento reológico dos concretos, seu desempenho e método de aplicação. Nesse sentido, deve-se promover uma distribuição seletiva do tamanho de partículas de maneira que os espaços sejam progressivamente preenchidos por partículas menores [8]. Modelos matemáticos foram desenvolvidos para auxiliar neste processo, sendo que eles podem apresentar uma abordagem discreta ou contínua.

A abordagem discreta considera as partículas individualmente e seu principal representante é o modelo de Furnas. Já a abordagem contínua considera que todos os tamanhos de partículas podem estar presentes, sendo os de Andreasen e Alfred os modelos mais usados [11,12].

O modelo de Andreasen se baseia numa distribuição de partículas sucessivamente menores, assumindo a inexistência de um diâmetro mínimo de partícula [12]. Posteriormente, Dinger e Funk [13] mostraram que a inexistência de partículas infinitamente pequenas poderia acarretar em desvios significativos no empacotamento previsto, incorporando ao modelo de Andreasen um valor mínimo de tamanho de partícula, o que é uma característica de sistemas reais [12]. Com isso, os autores desenvolveram o modelo de Alfred, o qual é definido pela Equação 3.1:

$$\text{CPFT (\%)} = \left(\frac{D^q - D_s^q}{D_L^q - D_s^q} \right) \cdot 100 \quad (3.1)$$

onde: CPFT é o percentual acumulado de partículas com diâmetro menor que D, D é o tamanho de uma partícula qualquer, D_s é o tamanho da menor partícula e D_L é o diâmetro da maior partícula, q é o módulo de distribuição. É interessante notar que se o valor de D_s for igual a zero, reduz-se a equação ao modelo de Andreasen [12].

O valor do módulo de distribuição (q) está associado à inclinação da curva “CPFT X D” apresentada na Figura 3.2, traduzindo a relação entre as partículas grosseiras (agregados) e as finas (matriz) da formulação, ou seja, quanto maior o valor de q, maior a quantidade de partículas grosseiras presentes na formulação. Dessa forma, pode-se definir o comportamento reológico do concreto refratário com base no teor de partículas finas adicionadas (matriz),

pois estas podem atuar como um “lubrificante” entre os agregados, facilitando a movimentação e evitando o atrito destes. Concretos auto-escoantes têm um teor elevado de finos e, portanto, estas formulações são baseadas em curvas de empacotamento com valores de q próximos a 0,21, enquanto os vibrados podem ser elaborados a partir de $q \sim 0,31$. Já um módulo de distribuição intermediário ($q = 0,26$) permite a produção de materiais diferenciados, pois o método de aplicação (auto-escoante ou vibrado) varia de acordo com o teor de água adicionado, resultando em melhor desempenho termomecânico [9].

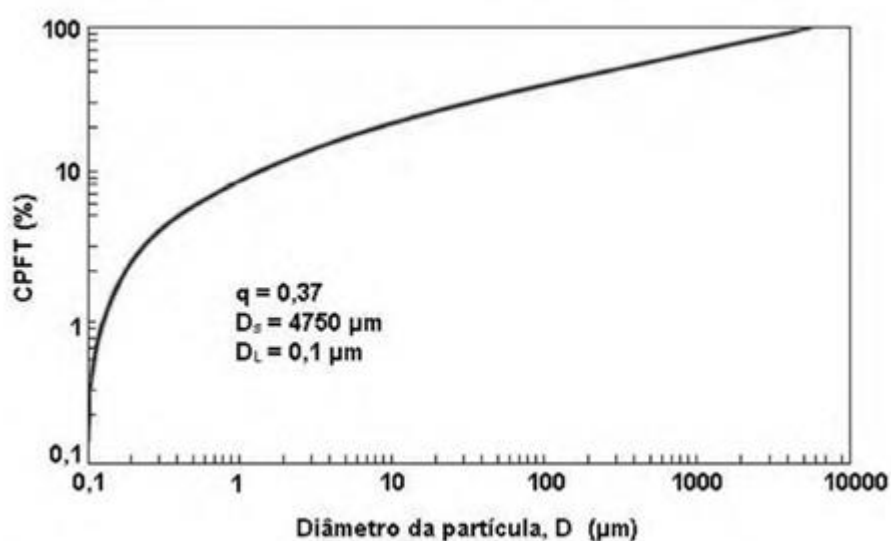


Figura 3.2: Distribuição de partículas segundo o modelo de Alfred. (Extraído de [11]).

3.4 Sistemas ligantes de concretos refratários

Os ligantes utilizados em concretos refratários exercem um papel fundamental, pois eles promovem a coesão entre as partículas finas e grosseiras, garantindo a resistência mecânica a verde, além de contribuírem para a formação de fases refratárias durante o primeiro tratamento térmico destes produtos [8]. Há diversos tipos de sistemas ligantes, sendo que os mais comuns serão apresentados a seguir.

3.4.1 Ligantes hidráulicos

Os ligantes hidráulicos foram os primeiros materiais estudados em concretos refratários [14], sendo constituídos geralmente por óxidos anidros que, na presença de água, geram fases hidratadas responsáveis por conferir resistência mecânica a verde aos corpos cerâmicos [15]. Dentre os representantes desse grupo estão o cimento de aluminato de cálcio, a alumina hidratável e, mais recentemente, o óxido de magnésio [16].

3.4.1.1 Cimento de aluminato de cálcio

O cimento de aluminato de cálcio (CAC) é o ligante hidráulico mais empregado em aplicações industriais devido a sua capacidade em propiciar resistência mecânica a verde aos concretos refratários em curto período (~24h), além de ser resistente a vários ambientes quimicamente agressivos [7,14].

A produção do CAC é realizada por meio da reação em altas temperaturas entre carbonato de cálcio (CaCO_3) e alumina (Al_2O_3) via calcinação em forno rotativo, geralmente entre $1315\text{-}1425^\circ\text{C}$. A temperatura e a razão $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ definem a quantidade e o tipo de fases de aluminato de cálcio formadas durante esse processo, conforme pode ser previsto pelo diagrama de fases $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ na Figura 3.3 [14].

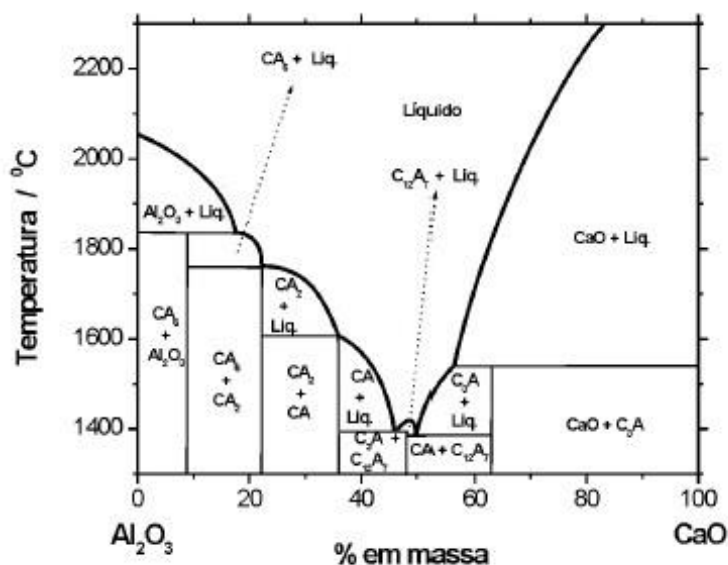
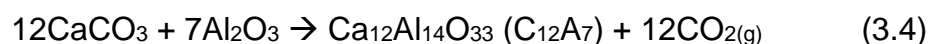
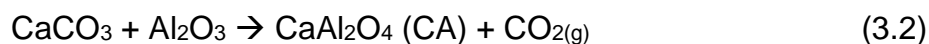


Figura 3.3: Diagrama de fases para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$. (Adaptado de [10]).

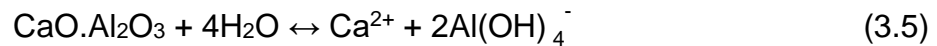
As reações envolvidas na produção do CAC podem ser resumidas pelas equações 3.2-3.4, onde C = CaO e A = Al₂O₃ [17].



A partir disso, pode-se inferir os aluminatos de cálcio geralmente presentes nos CACs, sendo que um maior teor de Al₂O₃ resulta em fases de superior refratariedade, enquanto um maior teor de CaO favorece a formação de compostos que irão promover um enrijecimento mais rápido e favorecer a obtenção de composições refratárias com melhor resistência mecânica a verde. As principais fases presentes em cimentos de alta pureza (70-80 %-p de Al₂O₃) são [14]:

- a) Aluminato de cálcio (CA) que representa cerca de 40-70 %-p da composição do CAC, enrijecendo suficientemente rápido para a necessidade da indústria em reparos de manutenção, o que se deve ao seu alto teor de CaO.
- b) O dialuminato de cálcio (CA₂) necessita de um maior tempo para enrijecimento por ter uma menor atividade hidráulica.
- c) O heptaluminato de dodecálcio (C₁₂A₇) é a fase mais reativa, dissolvendo-se e hidratando rapidamente na presença de água.
- d) O coríndon (α-Al₂O₃) advém da adição de alumina após a produção do cimento, sendo responsável por aumentar a refratariedade e a resistência mecânica do material.

O processo de hidratação do CAC é complexo, sendo que os mecanismos ainda não foram completamente compreendidos, mas este pode ser dividido em três etapas: dissolução, nucleação e precipitação. Inicialmente, ao entrar em contato com a água, a superfície das partículas de cimento são hidroxiladas e estas são dissolvidas, liberando na solução íons Ca²⁺ e Al(OH)₄⁻ (Equação 3.5). Este último íon, por sua vez, dissocia-se posteriormente em Al³⁺ e OH⁻ (Equação 3.6) [14].



Após certo tempo de reação entre o cimento e a água, a suspensão se torna supersaturada nos íons mencionados acima, os quais permanecem em constante movimento, podendo colidir com as moléculas de água e, assim, formar e desfazer ligações temporárias. Ao superar a barreira energética de ativação necessária para a reação, tem-se a nucleação do primeiro hidrato, o qual irá crescer propiciando a precipitação de outros hidratos por meio do consumo dos íons de cálcio e alumínio presentes na suspensão. Conforme esta vai se tornando pobre nesses íons, mais aluminatos de cálcio são dissolvidos até que uma nova condição de supersaturação seja atingida, propiciando a retroalimentação do ciclo de precipitação [14].

A nucleação e a precipitação dos hidratos promovem o crescimento de cristais que formam uma rede interconectada entre as partículas dos agregados e da matriz dos refratários, o que induz a pega (enrijecimento) das peças e, assim, propicia a resistência mecânica a verde após a etapa de cura. A razão $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (C/A) inicial, a temperatura de cura e a quantidade de água disponível influenciam nas taxas de hidratação. A Figura 3.4 apresenta a quantidade de água necessária para a hidratação de CA, CA₂ e C₁₂A₇, sendo que maiores temperaturas e tempo favorecem a formação de fases estáveis e menos solúveis (C₃AH₆ e AH₃). Estas também são geradas quando há pouca disponibilidade de água, como é normalmente almejado no caso do processamento de concretos refratários [14].

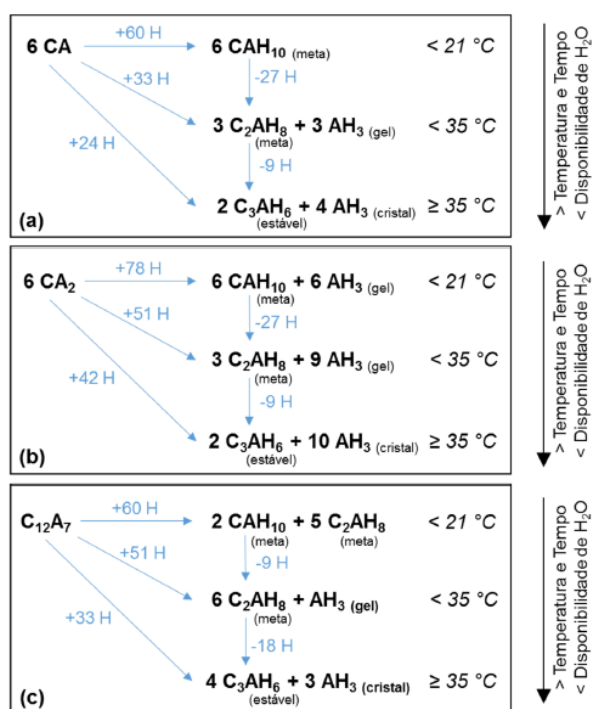


Figura 3.4: Reações de hidratação de (a) CA, (b) CA₂ e (c) C₁₂A₇. (Extraído de [8]).

No primeiro tratamento térmico dos concretos refratários, os hidratos formados durante a etapa de cura serão decompostos, sendo as temperaturas de desidratação de alguns deles apresentadas na Tabela 3.5. Considerando que os concretos refratários são materiais densos e de baixa permeabilidade, o vapor de água oriundo da decomposição dos hidratos pode ter dificuldade para deixar a estrutura, o que pode gerar uma pressão de vapor capaz de superar o limite de resistência mecânica a verde do concreto refratário [18,19].

Tabela 3.5: Faixas de temperatura de decomposição dos hidratos de aluminato de cálcio. (Adaptado de [20]).

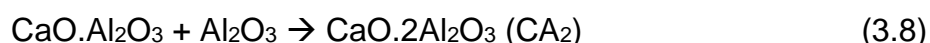
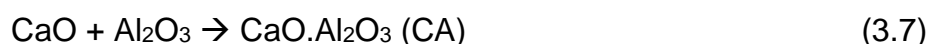
Hidratos	CAH ₁₀	C ₂ AH ₈	C ₃ AH ₆	AH ₃
Temperatura de desidratação (°C)	120	170-195	240-370	210-300

Dessa forma, a fim de evitar a explosão do material refratário, a etapa de secagem deve considerar a eliminação da água livre por volta de 100°C e a decomposição dos hidratos em temperaturas superiores. Apesar disso, as taxas

de secagem e os patamares são definidos com base em conhecimentos empíricos sobre a composição refratária, a geometria e o tamanho do material [21]. Alguns produtores costumam insistir no uso de baixas taxas de secagem (25°C/h), o que implica em maior tempo de parada do equipamento onde está sendo feito a instalação do revestimento cerâmico e também maior consumo energético [22].

Além disso, o aumento de porosidade decorrente da decomposição dos hidratos e a ausência de fortes ligações cerâmicas justificam uma queda na resistência mecânica dos concretos em temperaturas intermediárias (300-1000°C) [23]. Por outro lado, a decomposição dos hidratos gera óxido de cálcio e alumina no estado amorfo, os quais serão capazes de reagir com a matriz do refratário em temperaturas a partir de 900°C [8,23].

A possível formação de aluminatos de cálcio (CA, CA₂, CaAl₁₂O₁₉ ou CA₆) durante o primeiro tratamento térmico de concretos contendo alto teor de Al₂O₃ e cimento é de grande interesse, pois estas transformações contribuem para a densificação dos refratários. As seguintes reações são observadas durante a formação dos diferentes aluminatos de cálcio [24]:



sendo que elas ocorrem em altas temperaturas por meio da interdifusão dos íons Ca²⁺, Al³⁺ e O²⁻ nos pontos de contato entre as partículas. As reações 3.7 e 3.8 se iniciam geralmente entre 1000-1100°C, enquanto a reação 3.9 se dá acima de 1300°C [25].

É importante ressaltar que o CA₆ é o composto mais rico em alumina no sistema Al₂O₃-CaO (Figura 3.3), além de poder gerar estruturas com alta resistência mecânica e ser termodinamicamente estável em relação a matriz de alumina [26,27]. Os grãos de CA₆ apresentam um crescimento preferencial na direção do seu plano basal [24], o que justifica o fato da morfologia dessa fase poder variar de equiaxial para acicular. Estudos anteriores [24,27] apontaram que a morfologia dos grãos de CA₆ pode ser modificada por meio da presença

de certos aditivos e/ou das condições de processamento, como será explicado na seção 3.5. Nesse sentido, há um grande interesse na formação do CA_6 com morfologia acicular na microestrutura de concretos refratários, visto que grãos alongados podem atuar como pontes atrás da ponta de uma trinca, dificultando a sua propagação e conferindo melhores propriedades mecânicas ao material em questão [28]. Por outro lado, grãos aciculares podem ser de difícil acomodação na matriz de um refratário, o que pode implicar num aumento de porosidade [29,30].

3.4.1.2 Alumina hidratável

A alumina hidratável é um ligante hidráulico desenvolvido entre as décadas de 80 e 90 [14], visando a substituição do CAC para a produção de concretos refratários isentos de CaO [31]. Esse ligante é obtido pela calcinação rápida da gibsita ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), originando principalmente $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ (>88 %-p) e outras aluminas de transição [14,31]. Esta alumina apresenta uma elevada área superficial (entre 100 e 200 m^2/g [32]), baixa cristalinidade e, na presença de água, sofre hidratação conforme a Equação 3.10 [14]:



Ao entrar em contato com a água, a alumina hidratável se solubiliza parcialmente, formando um gel de boemita [$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1-2)\text{H}_2\text{O}$] que, após 1 ou 2h (acima de 20°C), pode cristalizar como baierita [$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$], a qual forma estruturas cristalinas na superfície dos agregados, conectando-os à matriz [14,33]. Dessa forma, o gel e a estrutura da baierita são responsáveis por preencher os poros do concreto refratário, propiciando a resistência mecânica a verde [14]. Durante o primeiro tratamento térmico, as fases hidratadas perdem a água quimicamente ligada, dando origem a aluminas de transição que, em altas temperaturas, geram a forma estável da alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), a qual será responsável pela formação das ligações cerâmicas [31].

Além da ausência de CaO, as aluminas hidratáveis, em comparação ao CAC, não necessitam de umidade adicional para desenvolver os hidratos responsáveis pela resistência mecânica e têm suas propriedades pouco

dependentes do tempo de cura [31]. Por outro lado, devido à elevada área superficial das aluminas hidratáveis, torna-se necessária a utilização de maiores teores de água e dispersante, além de um maior tempo de mistura [14,31]. Deve-se também ter um controle preciso da etapa de secagem já que os hidratos formados, ao preencherem os poros, acabam reduzindo a permeabilidade do concreto e aumentam consideravelmente o risco de explosão. Durante essa mesma etapa (300-1000°C) nota-se uma queda na resistência mecânica devido à decomposição dos hidratos e aumento da porosidade da microestrutura [31].

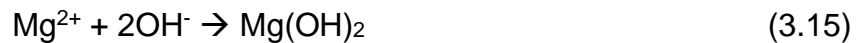
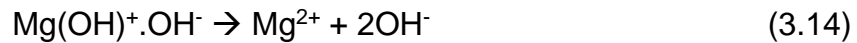
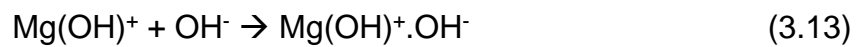
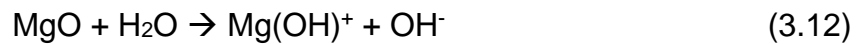
3.4.1.3 Óxido de magnésio

Estudos abordando a viabilidade de utilização do óxido de magnésio (MgO) como ligante hidráulico em concretos refratários datam das duas últimas décadas [16,34,35], sendo que eles se baseiam na hidratação deste material em contato com a água, levando à formação de brucita [Mg(OH)₂], conforme Equação 3.11:



Porém, o que dificulta a aplicação desta matéria-prima como um ligante clássico é a grande expansão volumétrica (+19% [36]) associada à hidratação deste óxido devido às diferenças de densidade entre MgO ($\rho_{\text{MgO}} = 3,5 \text{ g/cm}^3$) e Mg(OH)₂ ($\rho_{\text{Mg(OH)}_2} = 2,4 \text{ g/cm}^3$) [34]. Tal expansão pode resultar na formação de trincas na matriz dos concretos durante as etapas de cura e secagem, comprometendo as propriedades do material [34]. Considerando este aspecto, alguns autores [37,38] desenvolveram diferentes mecanismos visando controlar a hidratação do MgO para viabilizar a sua utilização como ligante hidráulico.

O processo de hidratação do MgO se inicia com a sua dissolução na água (Equação 3.12), causando a protonação da superfície das partículas por íons H⁺, sendo que o óxido atua como um doador de elétrons e, assim, forma-se o íon Mg(OH)⁺. Este, por sua vez, acaba por atrair os íons OH⁻ (Equação 3.13). Como resultado, os íons Mg²⁺ e OH⁻ são liberados na suspensão (Equação 3.14) até que suas concentrações atinjam o ponto de supersaturação, quando ocorre a precipitação da brucita (Equação 3.15) [37].



As principais variáveis que afetam o processo de hidratação do MgO são o tempo, a temperatura, o número de sítios disponíveis para nucleação e a sua taxa de ativação. Alguns desses parâmetros podem ser alterados por meio da seleção da fonte de MgO, enquanto que a ativação dos sítios pode ser modificada com o uso de certos aditivos e controlando o pH do sistema [37].

Algumas pesquisas [37,38] têm se concentrado na avaliação de agentes hidratantes em concretos refratários contendo MgO, pois estes podem (i) acelerar o processo de hidratação e (ii) alterar a morfologia da brucita. Santos Jr. et al. [38] observou que ácidos carboxílicos podem ser adsorvidos na superfície do MgO em meio aquoso, o que proporciona maior número de sítios para a nucleação da brucita, favorecendo a hidratação mais rápida do MgO. Esse processo é explicado pela decomposição heterolítica (quebra eletronicamente assimétrica) das moléculas do ácido na superfície do óxido, liberando cátions H^+ e ânions carboxilato que podem ser adsorvidos pelos íons O^{2-} e Mg^{2+} , respectivamente. Com isso, a brucita pode se formar antes do enrijecimento do concreto, quando ainda há liberdade para acomodação da expansão oriunda da sua formação, o que evita a geração de tensões e trincamento no material.

Durante a etapa de secagem, a brucita sofre decomposição originando novamente MgO e água na forma de vapor. Assim como no caso da alumina hidratável, a brucita é responsável pelo fechamento de poros na estrutura do concreto refratário, reduzindo a sua permeabilidade e dificultando a eliminação do vapor de água. Dessa forma, deve-se utilizar baixas taxas de secagem para que não haja pressurização do vapor de água nos poros, evitando assim a explosão do material. Além disso, na secagem também se nota uma queda na resistência mecânica dos refratários devido à decomposição da brucita e aumento da porosidade da microestrutura.

A adição de MgO em concretos refratários aluminosos traz uma vantagem adicional que advém da reação desse óxido com Al_2O_3 da matriz durante o primeiro tratamento térmico do material, levando à formação do espinélio (MgAl_2O_4) como indicado na Equação 3.15. Esta reação ocorre geralmente acima de 1300°C e pode ser acompanhada de expansão volumétrica de até 8% [39].



A formação do espinélio ocorre por meio de uma reação no estado sólido, na qual os íons Al^{3+} e Mg^{2+} sofrem contra-difusão até as interfaces $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4$, respectivamente. De maneira a garantir a eletroneutralidade, três íons Mg^{2+} se difundem para o lado da alumina enquanto dois íons Al^{3+} para o lado da magnésia. Dessa forma, a reação entre 4 MgO e 2 Al^{3+} resulta em 1 MgAl_2O_4 na fronteira $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$, enquanto a reação de 4 Al_2O_3 com 3 Mg^{2+} gera 3 MgAl_2O_4 na fronteira $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4$. Portanto, há uma maior taxa de formação de espinélio na interface da alumina [39].

A estrutura cristalina do espinélio (Figura 3.5) é formada pelo empacotamento cúbico de ânions de oxigênio, onde metade dos interstícios octaédricos é preenchida por cátions de alumínio e apenas um oitavo dos interstícios tetraédricos por cátions de magnésio. Estes podem ser substituídos por outros cátions metálicos de mesma carga elétrica, o que possibilita a formação de diversas soluções sólidas [39].

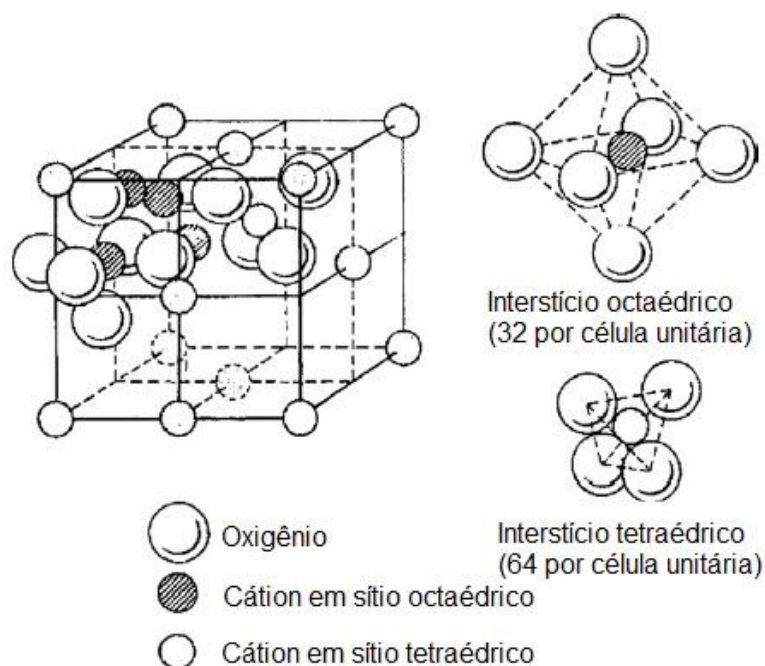


Figura 3.5: Estrutura cúbica do espinélio. (Adaptado de [24]).

Concretos refratários aluminosos contendo espinélio apresentam boa resistência à corrosão e ao desgaste quando em contato com escórias de siderurgia, sendo que o seu teor ótimo se encontra em torno de 21%-p [40]. Essas características podem ser explicadas pela capacidade de formação de soluções sólidas do espinélio, pois, dessa forma, ele irá acomodar os íons Mn^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} em sua estrutura. Já o CaO da escória reage com a alumina da matriz, formando aluminatos de cálcio com altos pontos de fusão (CA_2 e CA_6 , principalmente). Por fim, a escória se torna rica em dióxido de silício (SiO_2), o que leva ao aumento da sua viscosidade, reduzindo a sua capacidade de penetração através dos poros e, conseqüentemente, aumentando a resistência à corrosão e ao desgaste do refratário [39,41].

3.4.2 Outros ligantes

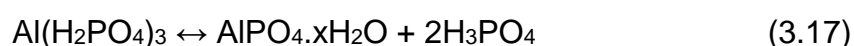
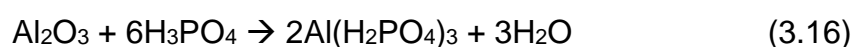
Além dos ligantes hidráulicos, existem outros materiais que desempenham tal função, como os fosfatos e as soluções coloidais. Dentre os ligantes químicos, os principais representantes deste grupo são os fosfatos, os quais podem promover a formação das ligações nos refratários por meio da

reação entre óxidos metálicos e ácido fosfórico (H_3PO_4), resultando em uma reação ácido-base responsável pela formação de fases sólidas [42]. Nesse sentido, Kingery [43] reportou que o H_3PO_4 pode reagir com muitos óxidos de caráter básico ou anfótero cujos raios iônicos sejam pequenos (Tabela 3.6), proporcionando ligações efetivas. Por outro lado, a interação do ácido com óxidos de forte caráter básico resulta em materiais com estrutura porosa e frágil [14].

Tabela 3.6: Relação entre o tamanho do cátion, o seu caráter ácido/base e a força da ligação com ácido fosfórico. (Adaptado de [14]).

Cátion	Caráter	Raio iônico (nm)	Efeito na força da ligação
Be^{2+}	Anfótero	0,31	Aumento
Al^{3+}	Anfótero	0,50	Aumento
Fe^{3+}	Base fraca	0,60	Aumento
Mg^{2+}	Base fraca	0,65	Aumento
Ca^{2+}	Base forte	0,99	Diminuição
Th^{3+}	Base fraca	1,10	Diminuição
Ba^{2+}	Base forte	1,35	Diminuição

Considerando que a Al_2O_3 é o óxido mais empregado em composições refratárias, é comum a utilização de soluções ou pós de fosfatos contendo os íons Na^+ , Ca^{2+} , entre outros. Estes compostos irão sofrer dissociação em água gerando o ácido fosfórico (H_3PO_4), o qual irá reagir com a Al_2O_3 acima de 127°C , formando o monofosfato de alumínio (Equação 3.16). A decomposição deste é seguida da precipitação de $\text{AlPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Equação 3.17), levando ao enrijecimento do material [14]. Pode-se, por outro lado, adicionar MgO como agente de pega, o qual irá reagir com o ácido fosfórico à temperatura ambiente gerando fosfato de magnésio tri-hidratado (Equação 3.18) e levando ao enrijecimento do concreto [44].



Apesar de conferirem boa resistência mecânica a verde e boas propriedades mecânicas em temperaturas intermediárias (250-1000°C), os ligantes fosfatados contribuem para a obtenção de refratários com reduzida trabalhabilidade e limitada refratariedade acima de 1000°C [14].

Quanto aos ligantes coloidais, eles se baseiam em suspensões contendo pós nanométricos já dispersos no meio líquido. Dentre os seus representantes estão a sílica coloidal e a alumina coloidal.

A sílica coloidal consiste em uma suspensão estável de partículas nanométricas de sílica hidroxiladas (Si-OH), as quais podem se ligar entre si através de mecanismos de enrijecimento, tais como a gelificação e a coagulação, propiciando certa resistência mecânica ao material. No caso da gelificação, a interação entre as partículas de sílica se dá por meio de ligações siloxano (Si-O-Si), o que permite a formação de uma rede tridimensional. Já na coagulação, um aditivo (agente coagulante) une as partículas formando aglomerados compactos. Ambos os mecanismos são influenciados por mudança de pH, tamanho e concentração das partículas de sílica, presença de eletrólitos e líquidos orgânicos, além da temperatura [45,46].

Na produção de concretos refratários, costuma-se empregar a mudança de pH e agentes coagulantes para promover o enrijecimento desses materiais. O aumento do pH e, conseqüentemente, da concentração de íons hidroxila OH⁻ favorece a condensação das partículas de sílica hidroxiladas (Si-OH) em ligações siloxano (Si-O-Si), acelerando a coagulação do sistema. Para tanto, pode-se adicionar sais, óxidos ou líquidos orgânicos, os quais atuam por meio de seu comportamento químico (ácido, anfótero ou básico), da liberação de íons hidroxila ou de íons que reduzem a repulsão entre as partículas de sílica. Um dos agentes coagulantes mais utilizados é o MgO, o qual favorece a formação de Mg(OH)₂ em suspensões aquosas e a remoção de íons hidrogênio dos grupos Si-OH, induzindo a formação de mais ligações siloxano, acelerando a coagulação do sistema [14].

É importante ressaltar que a elevada área superficial das partículas de sílica (200 m²/g) permite, durante a sinterização, a formação de mulita (3Al₂O₃.2SiO₂) em concretos aluminosos, melhorando a sua resistência química

e suas propriedades a quente [47]. Porém, o uso de sílica coloidal apresenta uma desvantagem que é justamente a presença da sílica no produto final, o que inibe a sua utilização em alguns sistemas, como o $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ [45].

Nesse contexto, o emprego de alumina coloidal aparece como uma opção alternativa. Os avanços no seu processamento levaram a obtenção de suspensões aquosas de até 60 %-p de partículas de alumina, permitindo produzir refratários com um maior teor dessa matéria-prima e, ao mesmo tempo, um menor teor de água [45]. A sua adição a composições refratárias tem sido limitada até 4 %-p já que teores superiores podem aumentar o consumo de água de mistura, o que afetaria as propriedades mecânicas e a resistência a corrosão desses materiais [14,45].

O enrijecimento dos refratários contendo alumina coloidal se dá por meio da coagulação das nanopartículas durante a cura. A rede formada confere um efeito ligante e a resistência advém da ativação química das ligações de contato, sendo que a solidificação completa ocorre após a secagem. Os mecanismos de coagulação das partículas de alumina se baseiam na desestabilização de misturas inicialmente dispersas, o que se dá por meio de uma reação que promova uma mudança de pH e/ou um aumento na força iônica da solução [14].

Os ligantes coloidais levam à obtenção de refratários com elevada permeabilidade, acelerando a etapa de secagem já que o risco de explosão é reduzido. Apesar disso, o tempo de enrijecimento desses ligantes costuma ser mais longo e a resistência mecânica a verde mais baixa que os refratários ligados com o cimento de aluminato de cálcio [14].

3.4.3 Análise comparativa dos sistemas ligantes disponíveis

A fim de sintetizar as vantagens e as desvantagens dos sistemas ligantes apresentados anteriormente, elaborou-se a Tabela 3.7:

Tabela 3.7: Vantagens e desvantagens dos sistemas ligantes mais comuns [14].

Sistema ligante	Vantagens	Desvantagens
Cimento de aluminato de cálcio (CAC)	<ul style="list-style-type: none"> Resistência mecânica a verde em curto período (24h). Resistência a vários ambientes quimicamente agressivos. Formação de CA_6 em concretos aluminosos. 	<ul style="list-style-type: none"> Presença de CaO, que pode prejudicar o desempenho termomecânico em alguns sistemas. Taxa de secagem de alguns produtos. Propriedades mecânicas abaixo de 1000°C.
Alumina hidratável	<ul style="list-style-type: none"> Ausência de CaO. Propriedades termomecânicas acima de 1400°C. 	<ul style="list-style-type: none"> Maiores teores de água e dispersante (trincas podem surgir durante a secagem). Taxa de secagem lenta para evitar explosão. Propriedades mecânicas abaixo de 1000°C.
Óxido de magnésio	<ul style="list-style-type: none"> Resistência mecânica a verde. Presença de espinélio acima de 1200°C, aumentando a resistência à corrosão em meios básicos. 	<ul style="list-style-type: none"> Expansões que acompanham a formação da brucita e do espinélio. Propriedades mecânicas entre 300-1000°C. Taxa de secagem lenta para evitar explosão.
Ligantes fosfatados	<ul style="list-style-type: none"> Propriedades mecânicas abaixo de 1000°C. Resistência mecânica a verde. 	<ul style="list-style-type: none"> Trabalhabilidade e sensibilidade ao teor de água. Controle do enrijecimento. Refratariedade e propriedades mecânicas acima de 1000°C.
Ligantes coloidais	<ul style="list-style-type: none"> Alta permeabilidade, facilitando a secagem. No caso da sílica coloidal, pode-se formar mulita. Densificação abaixo de 1000°C. 	<ul style="list-style-type: none"> Baixa resistência mecânica a verde. Presença de sílica, prejudicando as propriedades termomecânicas. Controle do enrijecimento.

Percebe-se que a seleção do sistema ligante a ser utilizado durante a formulação de uma composição refratária envolve considerar o desempenho do material tanto a verde quanto após a queima, a dificuldade de seu processamento, além das suas condições de utilização.

O CAC é, ainda hoje, um dos ligantes hidráulicos mais utilizados devido ao seu baixo custo e a sua capacidade em propiciar boa resistência mecânica a verde, além da geração da fase CA_6 em altas temperaturas, melhorando o desempenho termomecânico do refratário [14]. Já o MgO pode também atuar como um ligante hidráulico e é capaz de gerar $MgAl_2O_4$ em altas temperaturas, o qual aumenta a resistência à corrosão do refratário.

Quanto aos outros ligantes, a utilização da alumina hidratável costuma ser evitada devido à dificuldade na etapa de secagem, visto que ela deve ser muito lenta a fim de evitar a explosão do refratário [31]. Já os ligantes fosfatados são mais empregados em formulações de massas de reparo devido ao seu rápido enrijecimento, além de que sua baixa refratariedade acima de $1000^\circ C$ e a introdução de fósforo no sistema comprometem a sua utilização em refratários para a siderurgia [14]. Por fim, os ligantes coloidais possuem um custo elevado e não propiciam boa resistência mecânica a verde, o que é essencial no caso de um agente ligante.

3.5 Processamento dos concretos refratários

Após a seleção das matérias-primas a serem utilizadas na produção dos concretos refratários, tanto os agregados como as partículas finas, deve-se proceder o processamento desses materiais, o que envolve uma série de etapas, tais como: desenvolver as formulações refratárias por meio de modelos de empacotamento de partículas, misturar a composição com a água ou outro líquido (por exemplo, ácido fosfórico, solução coloidal, resinas, entre outros), realizar a cura e a secagem do material moldado e, por fim, a sinterização para obtenção do produto final.

Diversos ensaios de caracterização são utilizados para verificar o comportamento e o desempenho de concretos refratários durante e após o

processamento. O ensaio de fluidez permite avaliar a adequação da formulação e do teor de líquido a ser adicionado. A cura e o desenvolvimento da microestrutura podem ser acompanhados por ensaios de resistência mecânica, enquanto a secagem pode ser avaliada por ensaios termogravimétricos. Por fim, ensaios como refratariedade sob carga, módulo de ruptura a quente, choque térmico, entre outros, permitem examinar o desempenho do material nas temperaturas de serviço.

3.5.1 Mistura

A mistura de concretos refratários envolve a quebra dos aglomerados do pó seco para a homogeneização das partículas, sendo seguida pela adição de líquido até que se atinja um estado fluido, que é conhecido como o ponto de virada do concreto. Por fim, após a adição total do líquido, o material é misturado até se tornar estável e homogêneo [48].

3.5.2 Cura

A cura dos concretos é caracterizada pela hidratação dos ligantes, envolvendo o tempo de pega e o desenvolvimento da resistência mecânica a verde do material. Em laboratório esta etapa pode ser realizada em estufa com ambiente saturado ou numa câmara climática com controle de umidade. Já na indústria a cura é geralmente realizada à temperatura ambiente, sendo que o material moldado deve ser recoberto com plástico ou sacos de estopa umedecidos a fim de controlar a umidade.

O período de cura determina o tempo para a desmoldagem do material, visto que é nele que ocorre o desenvolvimento da resistência mecânica a verde associado à hidratação/coagulação dos ligantes. Esta deve ser suficiente para permitir a desmoldagem adequada sem a geração de defeitos no material. Após essa etapa, o material desmoldado segue para a secagem, onde se elimina a água livre e se decompõem os hidratos formados durante a cura.

3.5.3 Secagem

Após a cura, os concretos possuem água retida fisicamente nos poros e compostos hidratados oriundos dos ligantes ou fases presentes no material. A secagem deve ser realizada em temperaturas acima do ponto de ebulição da água, ocorrendo em três estágios: evaporação e ebulição da água livre e decomposição dos hidratos [21,49].

A evaporação da água ocorre entre a temperatura ambiente e $\sim 100^{\circ}\text{C}$. Entre $100\text{-}170^{\circ}\text{C}$ se ultrapassa o ponto de ebulição da água, havendo geração de vapor e podendo ocorrer a pressurização do sistema dependendo da permeabilidade da microestrutura, o que aumenta a possibilidade de explosão. Por fim, em temperaturas superiores a 200°C há a eliminação dos hidratos, ou seja, da água quimicamente ligada, estágio durante o qual se requer a utilização de baixas taxas de secagem para evitar a explosão do concreto [21,49].

3.5.4 Sinterização

Por fim, após a secagem há a etapa de sinterização, na qual ocorre a consolidação do corpo verde durante a queima, resultando normalmente na sua retração e densificação. É nessa etapa que ocorrem transformações de fase e/ou reações químicas que levam à formação de novas fases, as quais podem envolver uma expansão do corpo cerâmico. Com isso, caso a reação de expansão prevaleça sobre a densificação, pode haver um aumento de porosidade e até mesmo a expansão do material.

3.6 Sinterização de materiais cerâmicos

Como definido por Barsoum [50], a sinterização é o processo no qual um compacto de pós cerâmicos é transformado durante o aquecimento em altas temperaturas (geralmente entre 0,5 e 0,8 da temperatura de fusão [51]) num corpo cerâmico denso. Esse processo pode ocorrer sem ou com a presença de uma fase líquida, sendo estes conhecidos como sinterização no estado sólido e sinterização com presença de fase líquida (Figura 3.6), respectivamente.

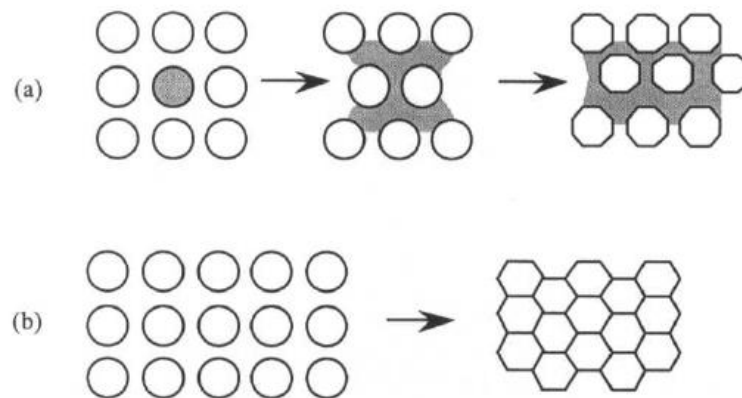


Figura 3.6: (a) Sinterização com presença de fase líquida; (b) sinterização no estado sólido. (Extraído de [50]).

3.6.1 Sinterização no estado sólido

A força motriz para o processo de sinterização é a redução do excesso de energia associado a existência de superfícies [50,51], o que acontece por dois meios: (i) redução da área superficial pelo aumento do tamanho médio das partículas, o que leva ao seu engrossamento (Figura 3.7b), e/ou (ii) a eliminação de interfaces sólido/vapor e a geração de contornos de grão, o que é seguido de crescimento de grão, levando à densificação (Figura 3.7a). Esses dois mecanismos geralmente estão em competição, sendo que se os processos atômicos que levam a densificação prevalecem, os poros diminuem e desaparecem ao longo do tempo, levando à retração do corpo cerâmico. Por outro lado, se os processos atômicos que levam ao crescimento de grão prevalecem, tanto estes quanto os poros crescem ao longo do tempo [50].

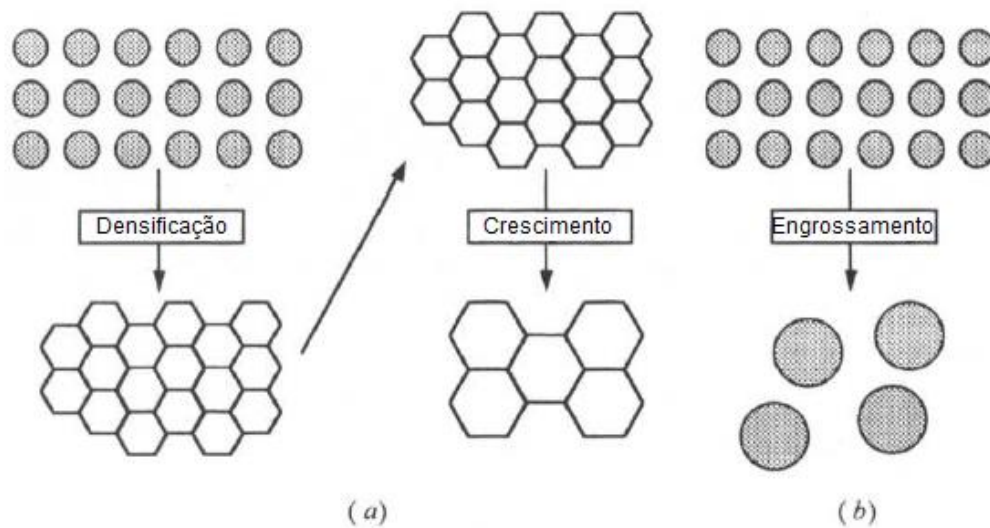


Figura 3.7: Esquema representando os mecanismos pelos quais as partículas podem abaixar sua energia: (a) densificação seguida de crescimento de grão, (b) engrossamento no qual as partículas maiores crescem às custas das menores. (Adaptado de [50]).

Como foi dito anteriormente, há processos atômicos que levam à densificação e outros que levam ao crescimento de grão. Esses processos consistem de mecanismos pelos quais ocorrem a transferência de massa num corpo cerâmico sob sinterização. São eles:

1. Evaporação-condensação (1 na Figura 3.8a).
2. Difusão superficial (2 na Figura 3.8a).
3. Difusão no volume, havendo dois caminhos: a transferência de massa da superfície para a região do pescoço (3 na Figura 3.8a) ou do contorno de grão para a região do pescoço (5 na Figura 3.8b).
4. Difusão no contorno de grão partindo dessa região para o pescoço (4 na Figura 3.8b).

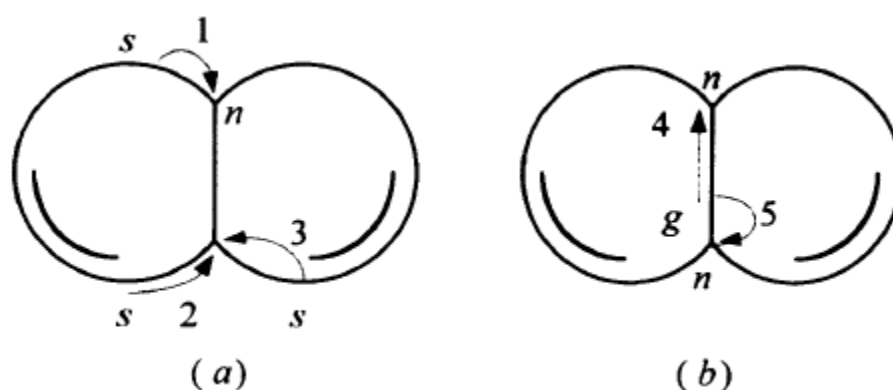


Figura 3.8: Processos atômicos de transferência de massa que levam ao (a) engrossamento e à (b) densificação (g = contorno de grão, n = pescoço, s = superfície). (Adaptado de [50]).

É importante ressaltar que os processos de transferência de massa em que a fonte de material é a superfície das partículas e o destino é a região do pescoço (1, 2 e 3 na Figura 3.8a) levam ao engrossamento, promovendo uma mudança no formato dos poros e um crescimento da região do pescoço. Por outro lado, os processos em que a fonte de material é o contorno de grão e o destino é a região do pescoço levam a densificação (4 e 5 na Figura 3.8b), pois causam a aproximação dos centros das partículas, promovendo a retração e a eliminação de poros [50].

Exemplos de materiais refratários sinterizados pelo mecanismo via estado sólido são os aluminosos e os magnesianos, envolvendo temperaturas de queima entre 1400-1600°C [52].

3.6.2 Sinterização com presença de fase líquida

A sinterização nestas condições se refere ao processo no qual o material se encontra parcialmente no estado líquido (Figura 3.6a), sendo que a fase sólida deve apresentar considerável solubilidade na fase líquida, a qual deve ser capaz também de molhar a primeira. A sinterização com presença de fase líquida é mais rápida que a no estado sólido e promove uma densificação mais uniforme [50], visto que a presença de um líquido entre as partículas origina forças de

capilaridade que permitem a dissolução da fase sólida em regiões com elevada área superficial para a sua subsequente precipitação em outra região [53].

A sinterização com presença de fase líquida se divide em fase líquida transiente e fase líquida permanente. No primeiro tipo, o líquido está presente nas primeiras etapas do fenômeno de sinterização, enquanto no segundo tipo o líquido existe durante todo o processo [54].

A sinterização com presença de fase líquida transiente segue os seguintes estágios: (a) fusão do aditivo formador de fase líquida e sua redistribuição, (b) rearranjo da fase sólida por meio de forças de capilaridade, (c) densificação e acomodação da fase sólida por meio de dissolução-precipitação [52]. Por fim, assim que um esqueleto rígido é formado, a sinterização com presença de fase líquida transiente é cessada e a no estado sólido prevalece, o que reduz drasticamente a retração e densificação do corpo cerâmico, como evidencia a Figura 3.9 [50].

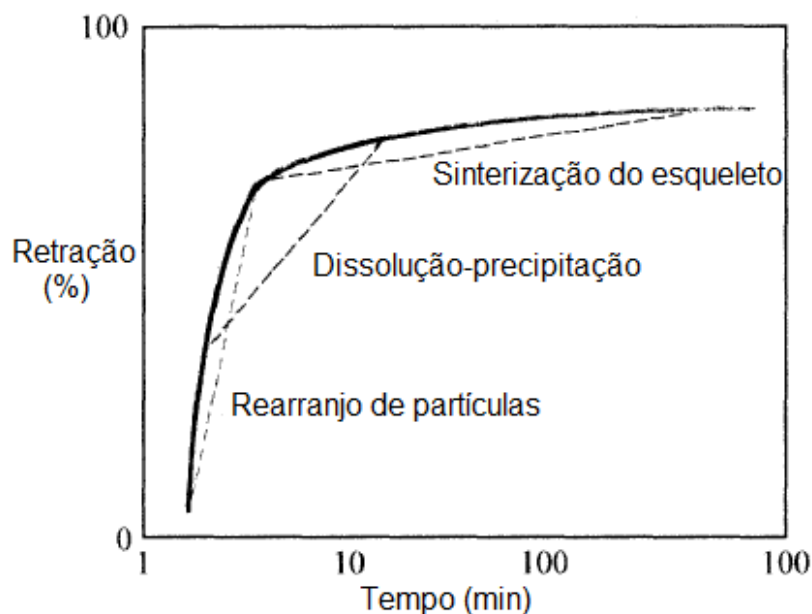


Figura 3.9: Efeito dos estágios de sinterização com presença de fase líquida transiente na retração do corpo cerâmico. (Adaptado de [50]).

Na sinterização com presença de fase líquida permanente o transporte de massa ocorre pelo líquido, o qual irá se solidificar somente durante o resfriamento [54,55]. Nesse caso, a presença de fase líquida prejudica as propriedades refratárias e termomecânicas do material, além de que se pode

solidificar fases frágeis ao longo dos contornos de grão, deteriorando as propriedades mecânicas [53].

Além de acelerar o processo de densificação, a presença de uma fase líquida também interfere no crescimento e no formato dos grãos. Pode-se obter grãos esféricos que cresceram substancialmente durante a sinterização ou grãos prismáticos pequenos [56].

Os refratários contendo sílica ou sílica-alumina são alguns dos exemplos de materiais sinterizados pelo mecanismo via presença de fase líquida, empregando temperaturas de queima entre 1400-1500°C [52].

3.6.3 Agentes sinterizantes

Como apresentado na seção anterior, a sinterização com presença de fase líquida é mais rápida que a no estado sólido, o que justifica a adição de matérias-primas que promovam a formação de uma fase líquida [50]. Estas são conhecidas como agentes sinterizantes e costumam ser utilizadas em alguns sistemas cerâmicos a fim de acelerar e/ou antecipar o processo sinterizante.

No caso de concretos refratários, os agentes sinterizantes costumam ser empregados a fim de acelerar a sua densificação em temperaturas intermediárias (600-1000°C) para a redução do consumo energético e/ou o desenvolvimento de produtos que possam ser aplicados numa faixa mais ampla de temperatura (800-1500°C). Devido à interação desses agentes sinterizantes com outras matérias-primas dos concretos refratários, gera-se fases líquidas permanentes ou transientes na microestrutura durante o primeiro aquecimento, as quais poderão posteriormente reagir e resultar em novas fases refratárias [5].

Alguns autores [5,6,57] avaliaram a adição de fontes de sílica (sílica coloidal e microssílica) e boro (óxido de boro, ácido bórico, entre outros) como agentes sinterizantes em concretos refratários aluminosos, constatando a habilidade destas matérias-primas em favorecer a geração de grãos aciculares de hexaluminato de cálcio e mulita, além de acelerar a densificação em temperaturas intermediárias (600-1000°C). As fontes de sílica geram fases líquidas permanentes acima de 1000°C, afetando as propriedades termomecânicas do refratário. Já as fontes de boro devem ser corretamente

selecionadas e ter seu teor ajustado, pois também podem afetar as propriedades termomecânicas do refratário [5].

Além da seleção correta do agente sinterizante e do teor a ser adicionado, deve-se também considerar o aditivo ligante presente na composição refratária, visto que se pode afetar o mecanismo de atuação do agente sinterizante, resultando na formação de fases líquidas permanentes em altas temperaturas [5]. A Figura 3.10 demonstra a influência de aditivos sinterizantes (carbeto de boro e microsílca) sobre o comportamento do módulo elástico de concretos refratários ligados com cimento de aluminato de cálcio durante o primeiro e o segundo ciclos de aquecimento/resfriamento.

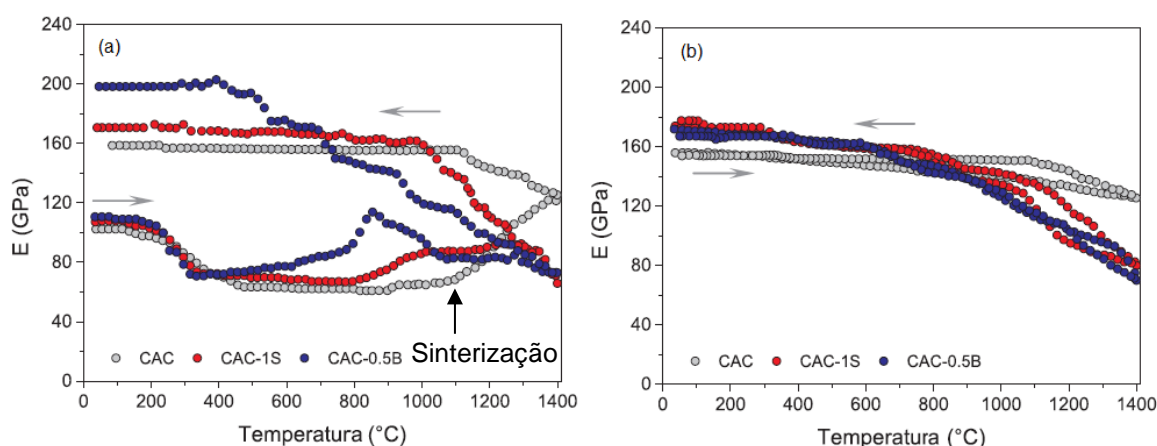


Figura 3.10: Evolução do módulo elástico em função da temperatura para: (a) amostras secas (110°C/24h) e (b) amostras queimadas (1400°C/5h). 1S = 1 %-p de sílica e 0.5B = 0,5 %-p de boro. (Adaptado de [6]).

Na Figura 3.10a percebe-se que o concreto refratário de referência (CAC) apresenta um crescimento no seu módulo elástico somente acima de 1100°C, o que se deve às reações entre CaO e Al_2O_3 que levam à formação dos aluminatos de cálcio (CA_2 e CA_6) e também ao fenômeno de sinterização/densificação. Enquanto os aluminatos são fases que conferem resistência mecânica ao refratário, a sinterização/densificação permite a eliminação de porosidade e o fortalecimento das ligações cerâmicas, também contribuindo para o aumento de resistência mecânica do material. Já com a adição de 1%p de microsilica (CAC-1S) percebe-se a antecipação da sinterização para 800°C devido à formação de mulita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), mas entre 1200 e 1400°C há um decaimento do módulo

elástico por conta da formação de uma fase líquida. Esse mesmo comportamento (antecipação da sinterização devido a formação de determinada fase seguido da formação de líquido em temperaturas superiores) pode ser constatado com a adição de 0,5%p de carbeto de boro (CAC-0.5B). Além disso, a avaliação da evolução do módulo elástico em função da temperatura para amostras pré-queimadas (Figura 3.10b) evidencia que a formação de uma fase líquida permanente nas composições CAC-1S e CAC-0.5B provocou uma queda na rigidez acima de 800°C. Dessa forma, as propriedades termomecânicas desses materiais são prejudicadas em temperaturas superiores [6].

A Figura 3.11 apresenta os efeitos da adição de carbeto de boro (B_4C) sobre o comportamento do módulo elástico de composições de concretos refratários contendo alumina hidratável como ligante durante o primeiro e o segundo ciclos de aquecimento/resfriamento. Por meio da análise da Figura 3.11a, percebe-se que enquanto na composição de referência (TA) a sinterização/densificação predomina somente acima de 1000°C, nas composições contendo carbeto de boro (TA+0,5%B₄C e TA+1,0%B₄C) ela já se inicia em temperaturas inferiores (600-950°C) [5].

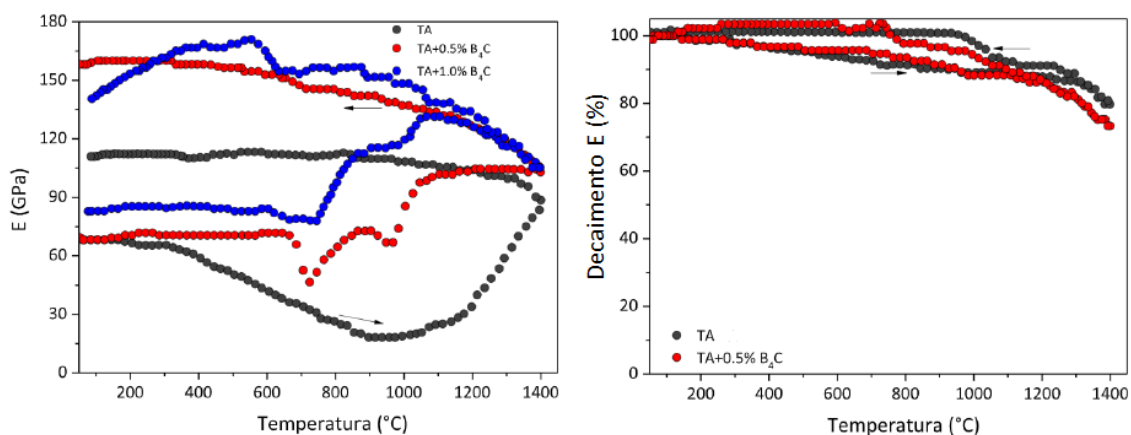
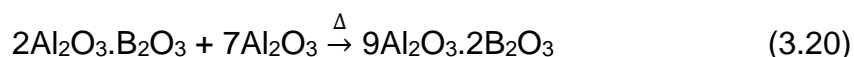
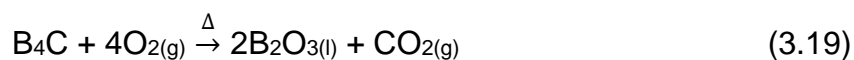


Figura 3.11: Evolução do módulo elástico em função da temperatura para: (a) amostras secas (110°C/24h) e (b) amostras queimadas (1400°C/5h). TA = alumina tabular e B_4C = carbeto de boro. (Adaptado de [5]).

No caso da composição TA+0,5%B₄C pode-se notar duas quedas no módulo elástico durante o primeiro aquecimento. A primeira ocorre entre 700-900°C e decorre da oxidação do carbeto de boro, originando óxido bórico líquido

e gás carbônico (Equação 3.19). O líquido é responsável por acelerar a sinterização e induz a precipitação de $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, provocando um aumento na rigidez do material. A segunda queda ocorre entre 900-1200°C e está relacionada à reação de $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ com a alumina da matriz (Equação 3.20), formando um borato de alumina mais estável. Terminada a reação, a densificação continua e é responsável pelo aumento da rigidez do material até 1400°C. Esse aumento da rigidez prevalece ainda durante o resfriamento, o que é consequência de reações na fase líquida e da solidificação da fase vítrea remanescente. No caso da composição TA+1,0%B₄C houve uma incompatibilidade na expansão térmica entre as fases geradas e a alumina da matriz do refratário, o que provocou o trincamento do material e, assim, o decaimento do módulo elástico durante o resfriamento. Com isso, caracterizou-se apenas a composição TA+0,5%B₄C num segundo ciclo de aquecimento/resfriamento (Figura 3.11b), o qual confirmou a ausência de fase líquida permanente, visto que a composição de referência e a com aditivo sinterizante apresentaram comportamentos similares durante todo o ensaio [5].



Portanto, considerando os exemplos anteriores de aditivos sinterizantes para concretos refratários, percebe-se que a sua adição em sistemas contendo o cimento de aluminato de cálcio ainda é problemática visto que este ligante afeta o mecanismo de atuação dos agentes sinterizantes. Entretanto, como foi abordado na seção 3.4.3, o cimento é um dos ligantes mais utilizados industrialmente, além de que a presença de óxido de cálcio é desejada em alguns casos para a formação do hexaluminato de cálcio em altas temperaturas. Dessa forma, deve-se buscar agentes sinterizantes alternativos que possam ser adicionados em sistemas contendo o cimento como ligante ou até mesmo a substituição do cimento, desde que esses agentes também apresentem um efeito ligante em concretos refratários.

3.7 Agentes sinterizantes alternativos

Como foi visto nas seções 3.4.3 e 3.6.3, o cimento de aluminato de cálcio é o ligante hidráulico mais utilizado em concretos refratários, mas uma desvantagem inerente a esse aditivo advém da decomposição de seus respectivos hidratos em temperaturas intermediárias (100-600°C), o que resulta num aumento de porosidade dos refratários e conseqüente queda das propriedades mecânicas nessa faixa de temperatura. Sendo assim, torna-se interessante a busca por matérias-primas capazes de conferirem um efeito ligante e sinterizante em temperaturas abaixo de 1000°C.

Nesse âmbito, pouco se encontra na literatura quanto ao emprego de fontes de CaO alternativas ao CAC, tais como o próprio óxido (CaO), o hidróxido [Ca(OH)₂] e o carbonato (CaCO₃) como aditivos em concretos refratários. A limitação do uso do CaO pode estar associada a sua rápida reação quando em contato com a água [58], sendo esta transformação (Equação 3.21) altamente exotérmica [59], o que afeta o tempo de trabalhabilidade do concreto e não permite obter um controle adequado do seu enrijecimento após a etapa de mistura. Quanto ao Ca(OH)₂, a principal preocupação reside no fato que ele se decompõe geralmente entre 450-500°C [59], gerando CaO que pode facilmente se hidratar na presença de vapor de água [60], o que seria prejudicial para o refratário já que a expansão decorrente da hidratação pode provocar o trincamento do mesmo.



Quanto ao CaCO₃, Lin e Shen [61] verificaram que pós finos dessa matéria-prima podem apresentar um efeito conhecido como “sinterização-engrossamento-coalescência” (*sintering-coarsening-coalescence*, SCC) quando aquecidos até temperaturas intermediárias. Este estudo constatou que a redução na área superficial das partículas de CaCO₃ entre 450-600°C (Figura 3.12) pode ser atribuída a dois mecanismos: (i) sinterização no estado sólido envolvendo a difusão de átomos ao longo dos contornos de grão e (ii) engrossamento e coalescência das partículas devido ao seu re-empacotamento. A energia de ativação necessária para o processo SCC em pós de CaCO₃ foi

definida como $57,5 \pm 1,0$ kJ/mol, a qual foi inferior ao valor da energia de ativação para a decomposição do CaCO_3 em CaO e CO_2 a temperaturas superiores (100-140 kJ/mol) [61].

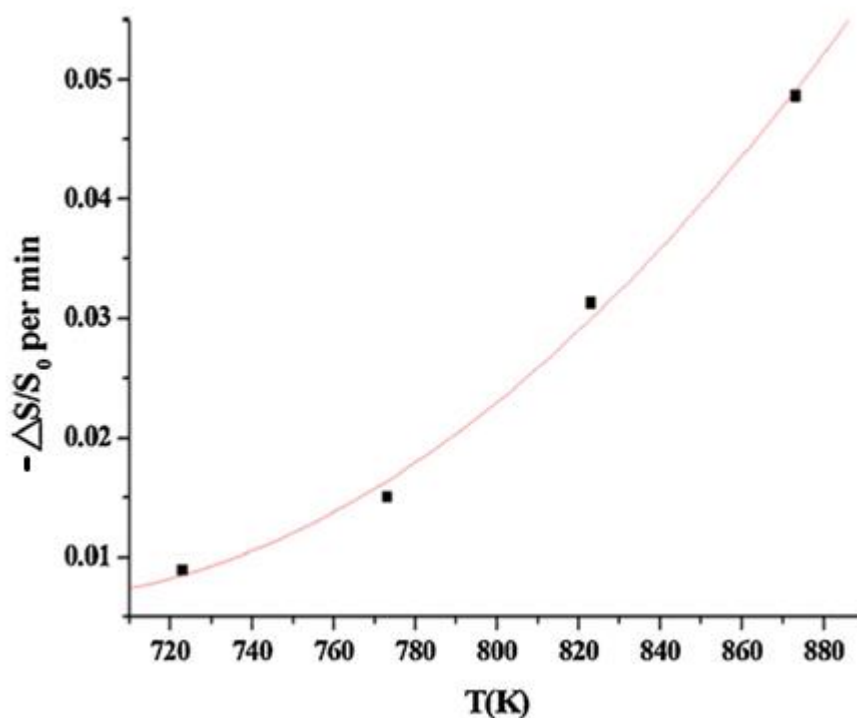


Figura 3.12: Redução da área superficial de partículas de CaCO_3 em função da temperatura (ΔS = variação da área superficial, S_0 = área superficial inicial). (Adaptado de [61]).

A explicação para esse fenômeno advém do fato que o processo SCC pode ocorrer em partículas finas (elevada área superficial) que possuam baixo ponto de fusão, o que garante uma elevada temperatura homóloga (que é o parâmetro T/T_m , sendo T a temperatura atual e T_m a temperatura de fusão do composto), na qual, em geral, materiais com um tipo de ligação apresentam a mesma atividade térmica (tal como os coeficientes de difusão). Com isso, de um ponto de vista termodinâmico, essas partículas irão engrossar, coalescer e/ou sinterizar em temperaturas relativamente baixas a fim de atingir um estado energético mais baixo. Para tanto, elas devem ser queimadas acima de uma temperatura crítica (317°C no caso do CaCO_3 , como pode ser obtido através da extrapolação das taxas de redução da área superficial até zero no gráfico da Figura 3.12) [61,62]. Embora seja estranho falar em temperatura de fusão para

o carbonato de cálcio visto que ele se decompõe em óxido de cálcio e gás carbônico a 800°C [63], a explicação apresentada por Lin e Shen [61] para o processo SCC foi a única encontrada na literatura.

Ainda sobre o carbonato de cálcio, alguns estudos [24,27] apontaram que ele pode favorecer a formação de grãos aciculares de CA_6 após a queima do concreto acima de 1400°C. A presença dessa fase nessa morfologia é benéfica porque pode atuar como um mecanismo de tenacificação da microestrutura do material, melhorando o seu desempenho mecânico [64].

Como foi abordado na seção 3.4.1.1, a morfologia dos grãos de CA_6 pode ser modificada de equiaxial para acicular na presença de certos aditivos e/ou das condições de processamento das composições refratárias. Nesse sentido, An et al. [27] avaliou misturas de pós de Al_2O_3 -CaO e Al_2O_3 - $CaCO_3$ sem ou com a adição de 1% vol. anortita ($CaAl_2Si_2O_8$) como aditivo sinterizante. Apesar da formação de grãos aciculares ser normalmente associada à presença de uma fase líquida nos contornos de grão, ainda se verificou a presença de grãos equiaxiais nas misturas contendo anortita. Além disso, observou-se que a utilização de $CaCO_3$ como fonte de CaO favoreceu a formação de grãos aciculares de CA_6 , enquanto a utilização de CaO gerou grãos equiaxiais após a queima acima de 1500°C.

Domínguez et al. [24] avaliou a influência das condições de processamento sobre a morfologia de grãos de CA_6 em misturas preparadas com pós de Al_2O_3 e $CaCO_3$. A Figura 3.13 ilustra os mecanismos de formação e crescimento do CA_6 em composições contendo aglomerados ou partículas bem dispersas. Segundo os autores, a aglomeração inicial de partículas reduz o número de pontos de contato entre Al_2O_3 e $CaCO_3$, afetando o número de sítios de nucleação do CA_6 por unidade de volume. Com isso, os grãos dessa fase tendem a crescer ao longo do seu plano basal até que grãos vizinhos se toquem, o que acaba por favorecer a formação da morfologia acicular numa microestrutura com poros grandes. Por outro lado, quando as partículas de Al_2O_3 e $CaCO_3$ estão bem dispersas, obtém-se uma microestrutura mais densa com grãos de CA_6 numa morfologia equiaxial.

Por fim, Wang et al. [65] estudou a adição (0-3%-p) de CaCO_3 a concretos refratários aluminosos contendo 0,5%-p de cimento de aluminato de cálcio como agente ligante. Verificou-se que o aumento no teor de CaCO_3 adicionado propiciou uma maior formação das fases CA_2 e CA_6 após queima a 1100 e a 1450°C, respectivamente. Com isso, garantiu-se um fortalecimento das ligações cerâmicas através do fenômeno de sinterização e também a formação de grãos aciculares de CA_6 , o que contribuiu para melhorar o desempenho mecânico dos refratários. Além disso, a expansão advinda da geração dessas fases garantiu melhor estabilidade dimensional aos materiais desenvolvidos.

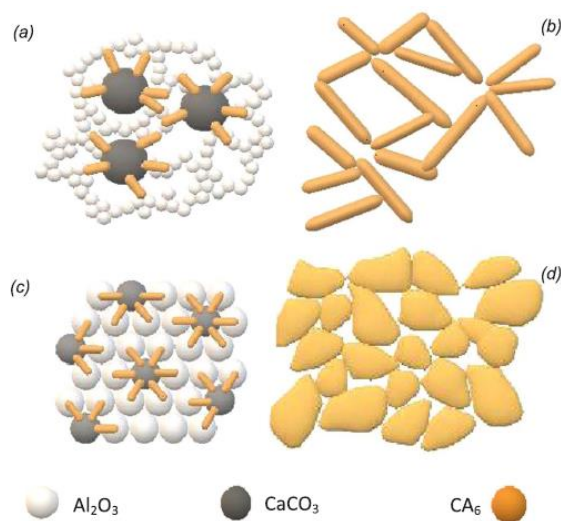


Figura 3.13: Esquema do desenvolvimento dos grãos de CA_6 de acordo com o grau de dispersão inicial das partículas de Al_2O_3 e CaCO_3 : (a-b) aglomeradas e (c-d) bem dispersas. (Adaptado de [24]).

Portanto, considerando essas informações sobre o carbonato de cálcio (principalmente o estudo de Lin e Shen [61]), o presente trabalho buscou avaliá-lo e também outras matérias-primas com o intuito de promover um efeito sinterizante em concretos refratários entre 600-1000°C, sem trazer as desvantagens citadas na seção 3.6.3. Além disso, como os agentes ligantes disponíveis também não conferem essa ação sinterizante, busca-se, com as matérias-primas alternativas, garantir boas propriedades a verde aos novos concretos elaborados neste trabalho.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Matérias-primas selecionadas

Os agregados refratários utilizados neste trabalho foram as aluminas tabulares (Almatis, Alemanha) nas frações 6-3 mm, 3-1 mm, 1-0,5 mm e 0,6-0,2 mm, enquanto que a fração da matriz foi composta por aluminas tabulares 0,2-0 mm e <45 μm , além de alumina calcinada CL370 (Almatis, Alemanha) e reativa CT3000SG (Almatis, Alemanha).

Como ligantes das composições foram utilizados cimento de aluminato de cálcio (CAC, Secar 71, Imerys Aluminates, França), carbonato de cálcio com $D < 10 \mu\text{m}$ (CaCO_3 , RHI Magnesita, Brasil) ou carbonato de cálcio com $D < 6 \mu\text{m}$ (CaCO_3 , PA, Labsynth, Diadema, Brasil), hidróxido de cálcio [$\text{Ca}(\text{OH})_2$, PA, Labsynth, Diadema, Brasil], sínter de magnésia (MgO , $D < 75 \mu\text{m}$, RHI Magnesita, Brasil), fumos de magnésia (MgO , $D < 3 \mu\text{m}$, RHI Magnesita, Brasil) ou carbonato de magnésio (MgCO_3 , PA, Labsynth, Diadema, Brasil).

Como líquido de mistura utilizou-se água destilada, sendo que no caso das composições contendo MgO adicionou-se uma solução aquosa de ácido carboxílico [ácido acético (massa molar: 60 g/mol, pureza 99,7%, Labsynth, Diadema, Brasil) ou ácido fórmico (massa molar: 46 g/mol, pureza 85%, Labsynth, Diadema, Brasil)] a fim de controlar a hidratação da magnésia para evitar o trincamento das amostras [38]. Para a dispersão das composições foi utilizado um dispersante comercial de policarboxil éter (Castament[®] FS60, Basf, Alemanha).

4.2 Composições formuladas

Diversas composições de concretos refratários aluminosos foram desenvolvidas com o intuito de avaliar o seu desempenho mecânico a verde e a quente. Elas foram formuladas com base no modelo de empacotamento de *Alfred* com um coeficiente de distribuição $q = 0,26$ [14]. Para isso foi utilizado um software desenvolvido pela Elkem (EMMA Mix Analyzer), cuja interface de utilização é apresentada na Figura 4.1. Ao fornecer o coeficiente de distribuição

desejado e os dados dos tamanhos mínimos e máximos de partículas disponíveis, o software automaticamente calcula a curva de distribuição. Sendo assim: deve-se cadastrar no programa as informações da distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas a serem utilizadas nas formulações e suas respectivas densidades. Por fim, ao se adicionar nos respectivos campos disponibilizados a porcentagem em peso sugerida para cada matéria-prima, o programa traçará a curva de distribuição de tamanho de partículas real para a formulação, cabendo ao usuário ajustar estas quantidades informadas ao programa para que se obtenha a maior aproximação possível da curva real com a teórica traçada inicialmente.

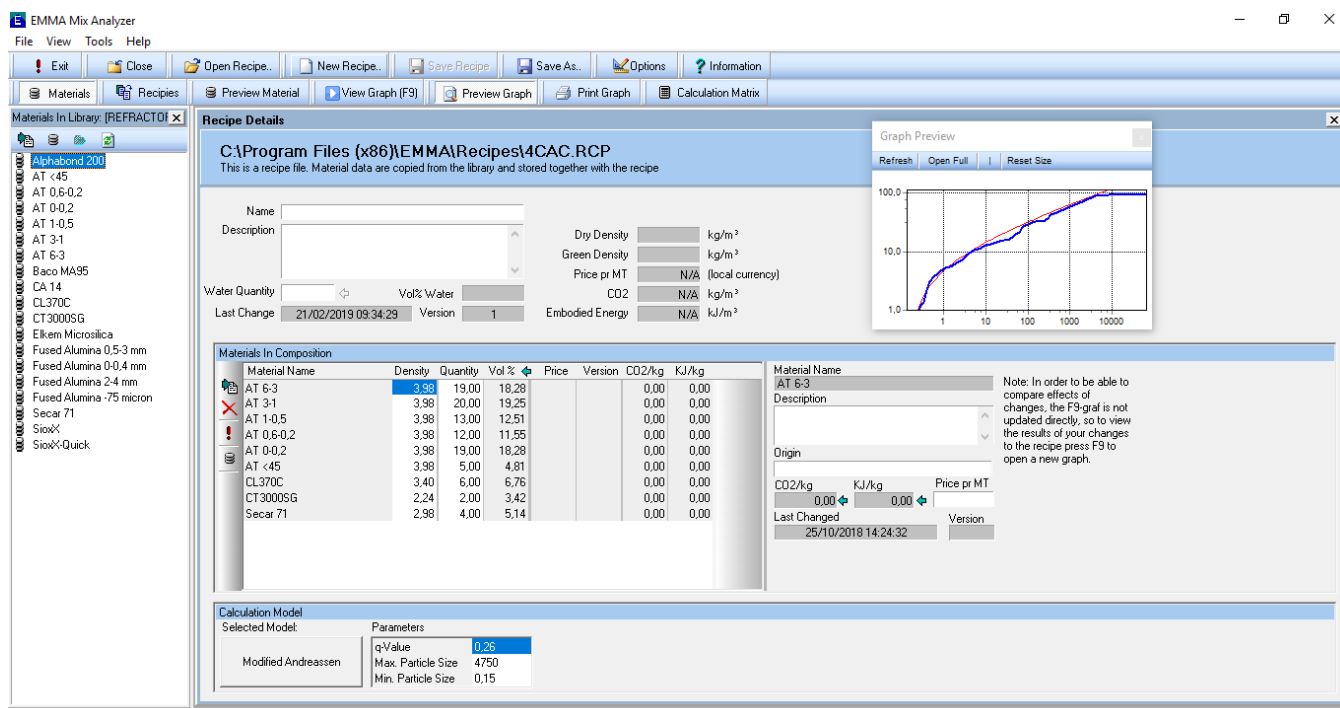


Figura 4.1: Interface de utilização do software Emma Mix Analyzer.

Dois composições de referência contendo cimento de aluminato de cálcio foram elaboradas, uma contendo 4 %-p e outra com 6 %-p deste ligante. Sabendo que o Secar 71 contém 30 %-p de CaO [14], calculou-se o teor esperado desse óxido na microestrutura final desses refratários. A Tabela 4.1 indica os componentes e seus teores contidos nessas duas composições.

Tabela 4.1: Informações sobre as composições de referência 4CAC e 6CAC.

Composições	4CAC	6CAC
Matéria-prima	Teor (%-p)	
Aluminas tabulares ($D \leq 6$ mm)	88,0	88,0
Alumina reativa (CL370)	6,0	6,0
Alumina calcinada (CT3000SG)	2,0	-
CAC (Secar 71)	4,0	6,0
Teor estimado de CaO	1,2	1,8
Teor de água adicionada	4,0	4,4

Com base nas composições de referência, elaborou-se novas formulações com as matérias-primas alternativas. De acordo com o teor adicionado, elas foram comparadas aos concretos 4CAC ou 6CAC, como será indicado nas tabelas a seguir. No caso da Tabela 4.4, os valores de 6,0-6,2%-p de CaO e/ou MgO foram escolhidos porque se almejava gerar em torno de 21%-p de $MgAl_2O_4$ em altas temperaturas, o qual é o teor ótimo dessa fase num refratário aluminoso. É importante ressaltar que o software EMMA Mix Analyzer foi utilizado para a formulação dos arranjos de granulometrias das aluminas tabulares, calcinada e reativa, não considerando os diferentes aditivos avaliados.

Tabela 4.2: Informações sobre as composições contendo 1,0-1,2 %-p de CaO ou MgO, sendo estas comparadas com a formulação 4CAC.

Composições	2,1CC	1M	1FM	2MC
Matéria-prima	Teor (%-p)			
Aluminas tabulares ($D \leq 6$ mm)	88,9	90,0	90,0	90,0
Alumina reativa (CL370)	6,0	6,0	6,0	6,0
Alumina calcinada (CT3000SG)	3,0	3,0	3,0	2,0
Carbonato de cálcio ($D \leq 10$ μ m)	2,1	-	-	-
Sínter de MgO ($D \leq 75$ μ m)	-	1,0	-	-
Fumos de MgO ($D \leq 3$ μ m)	-	-	1,0	-
Carbonato de magnésio PA	-	-	-	2,0
Teor estimado de CaO ou MgO	1,2	1,0	1,0	1,0
Teor de água ou solução aquosa adicionada	4,0	4,0	4,0	4,8
Teor de ácido carboxílico na solução aquosa (%-p)	-	0,3	0,3	-

Tabela 4.3: Informações sobre as composições contendo 1,8-2,2 %-p de CaO e/ou MgO, sendo estas comparadas com a formulação 6CAC.

Composições	3,2CC	FM-CC	FM-MC	CH	CH-CAC	CH-CC
Matéria-prima	Teor (%-p)					
Aluminas tabulares ($D \leq 6$ mm)	88,0	88,0	90,0	88,0	88,0	88,0
Alumina reativa (CL370)	6,0	6,0	6,8	6,0	6,0	6,0
Alumina calcinada (CT3000SG)	2,8	2,9	-	3,2	3,3	3,2
Carbonato de cálcio ($D \leq 10$ μ m)	3,2	2,1	-	-	-	1,6
Fumos de MgO ($D \leq 3$ μ m)	-	1,0	1,0	-	-	-
Carbonato de magnésio PA	-	-	2,2	-	-	-
Hidróxido de cálcio PA	-	-	-	2,8	2,2	1,2
CAC (Secar 71)	-	-	-	-	0,5	-
Teor estimado de CaO e/ou MgO	1,8	2,2	2,1	1,8	1,8	1,8
Teor de água ou solução aquosa adicionada	4,5	4,4	4,8	4,3	4,6	4,3
Teor de ácido carboxílico na solução aquosa (%-p)	-	0,3	0,3	-	-	-

Tabela 4.4: Informações sobre as composições contendo 6,0-6,2 %-p de CaO e/ou MgO, sendo estas comparadas com a formulação 6CAC.

Composições	6FM	6M	1FM-5M	4M-3,2CC	4M-4,2MC
Matéria-prima	Teor (%-p)				
Aluminas tabulares ($D \leq 6$ mm)	88,0	88,0	88,0	88,0	88,0
Alumina reativa (CL370)	6,0	6,0	6,0	4,8	3,8
Fumos de MgO ($D \leq 3$ μ m)	6,0	-	1,0	-	-
Sínter de MgO ($D \leq 75$ μ m)	-	6,0	5,0	4,0	4,0
Carbonato de cálcio ($D \leq 10$ μ m)	-	-	-	3,2	-
Carbonato de magnésio PA	-	-	-	-	4,2
Teor estimado de CaO e/ou MgO	6,0	6,0	6,0	6,2	6,1
Teor de água ou solução aquosa adicionada	4,3	4,3	4,3	4,5	4,8
Teor de ácido carboxílico na solução aquosa (%-p)	3,0	2,0	2,0	2,0	2,0

Tabela 4.5: Informações sobre as composições contendo 1,8 %-p de CaO, com diferentes fontes de carbonato de cálcio.

Composições	3,2CC (M)	3,2CC (S)
Matéria-prima	Teor (%-p)	
Aluminas tabulares ($D \leq 6$ mm)	88,0	88,0
Alumina reativa (CL370)	6,0	6,0
Alumina calcinada (CT3000SG)	2,8	2,8
Carbonato de cálcio ($D \leq 10$ μ m, Magnesita)	3,2	-
Carbonato de cálcio ($D \leq 6$ μ m, Synth)	-	3,2
Teor estimado de CaO e/ou MgO	1,8	1,8
Teor de água	4,5	4,5

4.3 Processamento dos corpos de prova

A fração sólida do concreto foi misturada a seco juntamente com 0,2 %-p do dispersante selecionado num reômetro [66], por 1 a 2 minutos sob velocidade de 25 rpm, a fim de promover a homogeneização dos pós. A seguir, adicionou-se gradualmente água destilada ou solução aquosa de ácido carboxílico, cujos teores estão discriminados nas Tabelas 4.1-4.4, sob agitação de 45 rpm por mais 3 minutos. Por fim, aumentou-se a velocidade para 55 rpm para finalizar a etapa de homogeneização.

Após a mistura, os moldes de corpos de prova prismáticos (150 mm X 25 mm X 25 mm) ou cilíndricos ($h = D_i = 50$ mm com um furo central) foram preenchidos com o concreto e submetidos a vibração por meio de uma mesa vibratória durante 1 minuto. As amostras obtidas foram curadas em estufa a 50°C durante 24h (sem controle de umidade) ou, no caso das composições contendo cimento de aluminato de cálcio, numa câmara climática sob as mesmas condições e umidade relativa 80%. Após a cura, os corpos de prova ainda foram submetidos a secagem a 110°C por mais 24h. Por fim, para as amostras ensaiadas a temperaturas acima de 110°C, realizou-se queimas dos corpos de prova em diferentes temperaturas (200-1500°C) por 5h numa mufla ou forno.

4.4 Técnicas de caracterização

As técnicas de caracterização foram selecionadas com o intuito de avaliar o desempenho das composições numa ampla faixa de temperatura (50-1500°C), permitindo analisar a viabilidade de aplicação desses refratários na indústria siderúrgica. As técnicas escolhidas foram:

4.4.1 Ensaio de fluidez

A fim de verificar o teor adequado de água ou solução aquosa a ser adicionado às composições foram realizados ensaios de fluidez. Este consistiu no preenchimento com o concreto de um cone de diâmetro inferior de 100 mm, o qual é liberado e, após o concreto fluir sob vibração por 1 minuto, o espalhamento do material foi medido (norma ASTM C1445). A diferença entre o diâmetro final (D_f) e o diâmetro inferior do cone (D_i - 100 mm) forneceu o valor percentual de fluidez vibrada (Equação 4.1), o qual foi estabelecido que deveria permanecer acima de 120%. Por fim, os concretos foram moldados utilizando-se uma mesa vibratória.

$$Fluidez (\%) = \left(\frac{D_f - D_i}{D_i} \right) \times 100\% \quad (4.1)$$

4.4.2 Propriedades mecânicas a frio e a quente

A resistência mecânica de corpos de prova prismáticos foi avaliada após a cura a 50°C/24h, secagem a 110°C/24h e queima em diferentes temperaturas (200-1500°C) por 5h. A resistência à flexão em 3 pontos foi medida no equipamento MTS Systems Corp. (modelo 810, EUA), seguindo a norma ASTM C133-97 e utilizando 5 amostras para cada condição analisada. O módulo de ruptura σ_R (MOR) pode ser obtido pela Equação 4.2:

$$\sigma_R = \frac{3}{2} \left(\frac{P_{m\acute{a}x} L}{bh^2} \right) \quad (4.2)$$

onde $P_{m\acute{a}x}$ é a força de ruptura (N), b é a largura do corpo de prova (mm), h é a altura do corpo de prova (mm) e L é a distância entre os dois apoios (127 mm).

A equação 4.1 também foi utilizada para calcular o módulo de ruptura a quente (HMOR), o qual foi medido a 300, 600, 900, 1200 e 1450°C num equipamento HBTS 422 (Netzsch, Alemanha) com amostras pré-queimadas por 5h nas mesmas temperaturas selecionadas ou a 1500°C, conforme a norma ASTM C583-15.

No ensaio de flexão por 3 pontos o corpo de prova é submetido ao momento fletor causado por uma carga concentrada no centro do espaço entre os dois pontos de apoio, conforme ilustrado na Figura 4.2. O momento fletor máximo é atingido nesse mesmo ponto, originando tensões trativas nas camadas inferiores e compressivas nas superiores do corpo de prova. Dessa forma, ao atingir a tensão trativa máxima a amostra se rompe devido à propagação da trinca na região inferior.

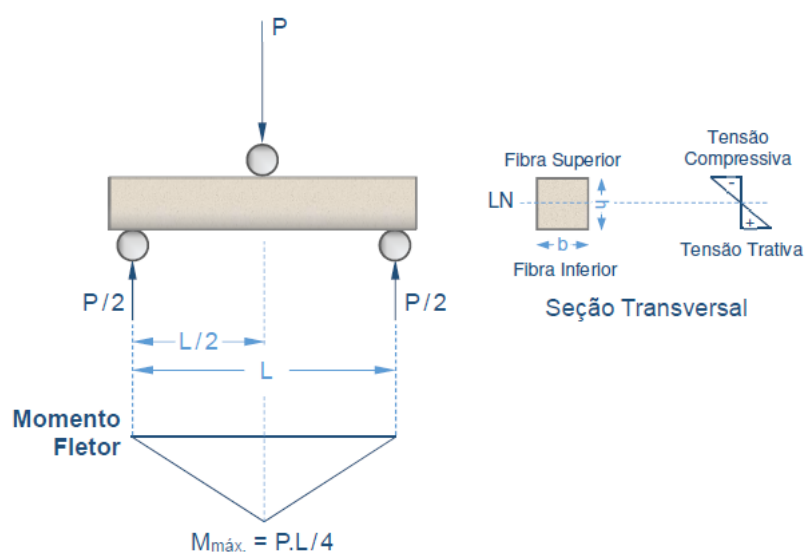


Figura 4.2: Ensaio de flexão por 3 pontos (Extraído de [8]).

4.4.3 Módulo elástico

A evolução do módulo elástico (E) em função da temperatura foi avaliada durante o primeiro ciclo de aquecimento/resfriamento de amostras prismáticas por meio do ensaio de ultrassom por ressonância de barras com o equipamento Scanelastic semelhante ao apresentado na Figura 4.3 (ATCP, Brasil), em acordo com a norma ASTM C 1198-91. Essa técnica se baseia na excitação da amostra

e detecção do espectro de vibração correspondente por meio do uso de transdutores piezelétricos, permitindo a determinação das frequências de vibração flexural e torcional que, juntamente com os dados de massa (m - g), comprimento (L_i - mm), altura (h - mm) e largura (b - mm) do corpo de prova fornecem os valores de módulo elástico (E), módulo de cisalhamento (G) e coeficiente de Poisson (ν). As amostras foram aquecidas entre 30-1400°C ao ar ($pO_2 = 0,21$ atm) com uma taxa de aquecimento/resfriamento de 2°C/min. Cabe ressaltar que o primeiro ciclo de aquecimento/resfriamento das amostras permitiu também avaliar o efeito sinterizante dos ligantes estudados, visto que o módulo elástico é afetado pela coesão entre as partículas do material [67].

$$E = 0,9465 \left(\frac{mf_f^2}{b} \right) \left(\frac{L_i^3}{h^3} \right) T_1 \quad (4.3)$$

onde f_f e T_1 são, respectivamente, a frequência fundamental de ressonância da barra em flexão (Hz) e um fator de correção para o modo flexural de barras com altura finita, dado pela Equação 4.4 [68]:

$$T_1 = 1 + 6,585 (1 + 0,0752\nu + 0,8109\nu^2) \left(\frac{h}{L_i} \right)^2 - 0,868 \left(\frac{h}{L_i} \right)^4 - \left[\frac{8,340(1+0,2023\nu+2,173\nu^2) \left(\frac{h}{L_i} \right)^4}{1,000+6,338(1+0,1408\nu+1,536\nu^2) \left(\frac{h}{L_i} \right)^2} \right] \quad (4.4)$$

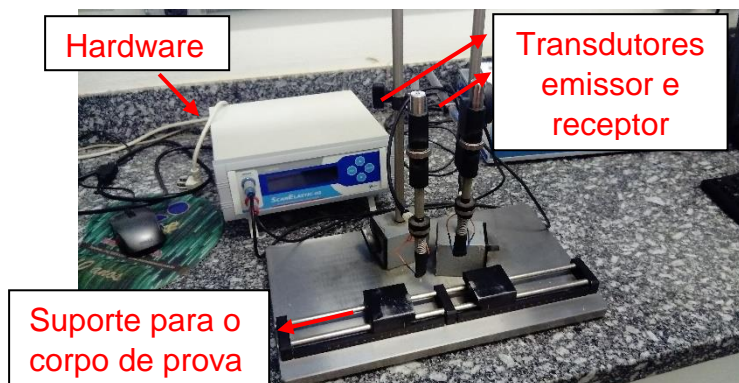


Figura 4.3: Equipamento Scanelastic utilizado para a determinação do módulo elástico à temperatura ambiente.

4.4.4 Porosidade aparente

A porosidade aparente dos corpos de prova prismáticos foi obtida baseando-se no princípio de Arquimedes, sendo que para amostras curadas e/ou secas utilizou-se querosene como líquido de imersão, enquanto para amostras queimadas (300, 600, 900, 1200 ou 1500°C) utilizou-se água (norma ASTM C380-00). Quatro amostras foram analisadas para cada condição, medindo-se a massa seca (m_s - g), a massa imersa (m_i - g) e a massa úmida (m_u - g) para o cálculo da porosidade aparente (P_{ap}):

$$P_{ap} = \frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} \cdot 100 \quad (4.5)$$

4.4.5 Sinterabilidade assistida e variação linear dimensional

A fim de averiguar as variações dimensionais que acompanham as transformações de fases nos concretos refratários durante o seu primeiro aquecimento, realizou-se o ensaio de sinterabilidade assistida. Para isso, amostras cilíndricas foram confeccionadas de acordo com a norma 51053 DIN ($h = D_i = 50$ mm com um furo central), pré-queimadas a 600°C por 5h e tiveram suas superfícies retificadas. Durante o ensaio realizado num equipamento RUL 421E (Netzsch, Alemanha), o qual é apresentado na Figura 4.4, as amostras foram aquecidas até 1500°C (taxa de aquecimento = 3°C/min) e mantidas nessa temperatura por 5h, sob uma carga compressiva de 0,02 MPa. A taxa de expansão foi obtida pela derivada das curvas de expansão, permitindo analisar o início e intensidade das reações.



Figura 4.4: Equipamento NETZSCH-421 utilizado para os ensaios de sinterabilidade assistida e refratariedade sob carga.

A variação linear dimensional (VLD, ASTM C113-14) das amostras prismáticas foi calculada com base no seu comprimento inicial (antes da queima) e no seu comprimento final (após a queima) para as condições escolhidas (300, 600, 900, 1200 e 1500°C por 5h). Essa propriedade permite avaliar a influência das transformações de fase e da sinterização na dimensão dos materiais.

$$VLD (\%) = \frac{L_f - L_i}{L_i} \cdot 100 \quad (4.6)$$

4.4.6 Refratariedade sob carga (RUL)

O ensaio de refratariedade sob carga foi realizado em um equipamento modelo RUL 421E (Netsch, Alemanha), o qual já foi apresentado na Figura 4.4. Para isso, confeccionou-se novamente amostras cilíndricas ($h = D_i = 50$ mm com um furo central), as quais foram queimadas a 1550°C por 5h e, então, retificadas. O ensaio consistiu no aquecimento dos corpos de prova a uma taxa de 5°C/min até 1550°C sob uma carga compressiva de 0,2 MPa (norma ISO 1893:2007), determinando-se a temperatura máxima recomendada para uso do refratário.

As temperaturas nas quais ocorrem retrações de 0,5%, 1% e 2% em relação ao comprimento inicial do corpo de prova, a partir da temperatura de

máxima expansão, são conhecidas como $T_{0,5}$, T_1 e T_2 , respectivamente, sendo que normalmente a primeira é utilizada para determinar a temperatura máxima de uso do material.

4.4.7 Resistência ao choque térmico

A avaliação dos danos causados por choque térmico foi feita pelo método de ciclos múltiplos (fadiga térmica), no qual as amostras foram submetidas a diversos ciclos de aquecimento/resfriamento bruscos. A degradação provocada pela nucleação e propagação de trincas foi monitorada por meio da variação do módulo elástico dos materiais.

Um ciclo de choque térmico consistiu no aquecimento e posterior resfriamento do corpo de prova. Estes foram inseridos numa mufla previamente aquecida a 1025°C , onde permaneceram por 15 minutos. Então, eles foram retirados da mufla, resfriados à temperatura ambiente por 15 minutos, resultando em um gradiente térmico de aproximadamente 1000°C .

O módulo elástico das amostras foi medido antes do ensaio e a cada dois ciclos de choque térmico. Para isso, utilizou-se novamente o método de ressonância de barras com as amostras prismáticas.

4.4.8 Difração de raios X (DRX)

A fim de confirmar as fases cristalinas formadas após a secagem ($110^{\circ}\text{C}/24\text{h}$) e após a queima (600 , 900 , 1200 ou 1500°C por 5h) de algumas das composições elaboradas, realizou-se o ensaio de difração de raios X (DRX) com a matriz dos refratários (componentes finos das formulações, $D < 200\ \mu\text{m}$) num equipamento Bruker (modelo D8 Focus, radiação $\text{CuK}\alpha$ [$\lambda = 1,5418\ \text{\AA}$] e com um filtro de níquel, usando $40\ \text{mA}$, $40\ \text{mV}$ e passo = $0,02^{\circ}$). O software Topas (Bruker, Alemanha) foi utilizado para analisar os perfis de DRX obtidos e quantificar cada fase detectada através do método de Rietveld.

As amostras foram preparadas por meio da mistura de 100 gramas dos componentes finos das formulações com 0,2 %-p do dispersante Castament[®] FS60 num misturador de bancada, sendo que o teor de água adicionado foi em

torno de 20 %-p. A seguir, elas foram moldadas, curadas a 50°C durante 24h em estufa sem controle de umidade ou em câmara climática em ambiente a 50°C e com umidade relativa de 80% (no caso das composições contendo cimento de aluminato de cálcio), secas a 110°C por mais 24h. Algumas amostras também foram queimadas em altas temperaturas (600, 900, 1200 e 1500°C) durante 5h.

4.4.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para avaliar a morfologia e a distribuição das fases formadas na microestrutura dos refratários após a queima a 1500°C/5h, corpos de prova representativos foram cortados, montados em resina e preparados por meio de polimento com pasta de diamante. Eles tiveram sua superfície atacada por uma solução de ácido fluorídrico (10 %-p HF) durante 30 segundos, sendo então analisados por um microscópio eletrônico de varredura (Inspect S50, FEI, EUA) acoplado a um espectrômetro de energia-dispersiva (EDS).

4.4.10 Termogravimetria (TG), termogravimetria diferencial (DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A fim de confirmar a temperatura de decomposição do carbonato de cálcio e também avaliar a influência do tamanho de partículas dessa matéria-prima nessa temperatura, realizou-se os ensaios de termogravimetria (TG), termogravimetria diferencial (DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Para isso, amostras de carbonato de cálcio foram submetidas ao aquecimento até 1000°C sob uma taxa de 5°C/min num ambiente oxidante (fluxo de ar sintético = 50 ml/min) no equipamento Jupiter 492 (Netzsch, Alemanha).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Avaliação do efeito sinterizante do carbonato de cálcio

5.1.1 Resistência mecânica a verde e porosidade aparente

Considerando que se buscou substituir total ou parcialmente o cimento como ligante em concretos refratários aluminosos, uma importante propriedade avaliada foi o módulo de ruptura a frio tanto após a cura (50°C/24h) quanto após a secagem (110°C/24h). Também se avaliou a porosidade aparente para auxiliar na compreensão dos resultados de resistência mecânica a verde.

A Figura 5.1 apresenta os resultados obtidos para as composições contendo 1,2 ou 1,8%-p de CaO. As amostras de referência 4CAC e 6CAC (contendo como ligante 4 e 6%-p de cimento de aluminato de cálcio, respectivamente) tiveram um desempenho muito superior a 2,1CC e 3,2CC (contendo 2,1 e 3,2%-p de carbonato de cálcio, respectivamente) tanto após a cura quanto após a secagem, o que se deve em parte aos hidratos gerados (AH_3 e C_3AH_6) durante essas etapas, os quais formaram fases cristalinas que deram origem a uma rede interconectada junto às partículas da matriz do refratário, conferindo a resistência mecânica a verde das amostras.

Cabe ressaltar que a secagem permitiu um aumento significativo dessa propriedade nos refratários contendo cimento, apesar da maior porosidade após essa etapa. Esse comportamento pode ser decorrente da conversão de hidratos metaestáveis (C_2AH_8 e AH_3 gel) em hidratos estáveis (C_3AH_6 e AH_3), pois, embora a Figura 3.4 indique que acima de 35°C a formação dos mais estáveis é favorecida, as reações de hidratação também são dependentes do tempo já que os aluminatos de cálcio presentes no cimento (CA , CA_2 e $C_{12}A_7$) possuem diferentes taxas de hidratação (Seção 3.4.1.1). Nesse sentido, Cardoso et al. [69] constataram que um refratário de ultra baixo teor de cimento pode levar até três dias para atingir o máximo de hidratação. Considerando que os hidratos mais estáveis são mais densos, a conversão é acompanhada pela geração de porosidade, justificando o aumento simultâneo dessa propriedade e do módulo de ruptura dos refratários 4CAC e 6CAC após a secagem a 110°C/24h (Figura 5.1).

Por fim, como o maior teor de cimento permite a formação de uma maior quantidade de hidratos [70], é coerente que a resistência mecânica a verde do refratário 6CAC seja superior à de 4CAC (~8 contra 6,5 MPa após a cura e ~18 contra ~14 MPa após a secagem). Com relação à porosidade, há pouca diferença entre os dois (9 contra 8% após a cura e 12 contra 11% após a secagem) já que ela decorre principalmente da diferença entre o teor de água adicionado (4,0%-p para 4CAC e 4,4%-p para 6CAC).

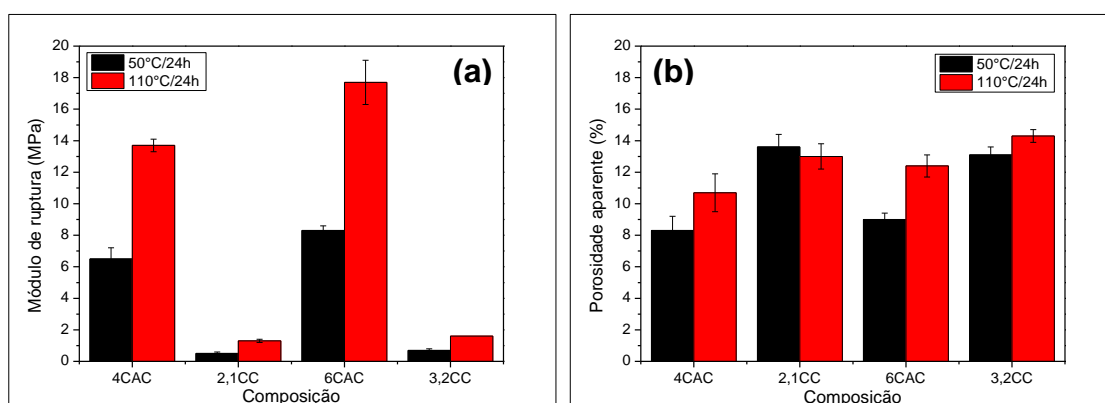


Figura 5.1: Módulo de ruptura a frio (a) e porosidade aparente (b) das composições contendo 1,2 ou 1,8%-p de CaO após a cura (50°C/24h) e a secagem (110°C/24h). [CAC = cimento de aluminato de cálcio; CC = carbonato de cálcio]

Na Tabela 5.1 se apresenta a estimativa das fases cristalinas presentes na matriz dos refratários 6CAC e 3,2CC após a cura e a secagem. Com esses resultados, verificou-se que os principais hidratos cristalinos formados nas composições contendo cimento foram realmente AH_3 e C_3AH_6 . A presença de CA_2 na matriz 6CAC é explicada pelo fato que esse aluminato está presente na composição do cimento e provavelmente não teve tempo (ou água) suficiente para reagir, visto que ele demora mais que o CA para sofrer hidratação, conforme foi explicado na seção 3.4.1.1. Já a alumina beta ($NaAl_{11}O_{17}$) é uma impureza comumente encontrada nas aluminas tabulares.

Tabela 5.1: Estimativa do teor (%) das fases cristalinas via ensaios de DRX e usando o método de Rietveld para a análise da matriz dos refratários 6CAC e 3,2CC após a cura a 50°C por 24h e a secagem a 110°C por 24h. [CAC = cimento de aluminato de cálcio; CC = carbonato de cálcio]

Fases presentes	6CAC	3,2CC
Coríndon	71,14	88,39
NaAl ₁₁ O ₁₇	3,50	3,53
AH ₃	12,64	-
C ₃ AH ₆	9,35	-
CA ₂	3,37	-
CaCO ₃	-	8,08

Além disso, a Tabela 5.1 evidencia que o carbonato de cálcio não sofreu hidratação durante as etapas de cura e secagem, não havendo a redução de porosidade nem a formação de hidratos responsáveis pela resistência mecânica. Dessa forma, a microestrutura dos refratários 2,1CC e 3,2CC se mostrou mais porosa e menos coesa (ausência de hidratos para formar uma rede cristalina) que os respectivos refratários de referência, sendo outro fator que justifica o desempenho mecânico inferior. A ausência de hidratação também explica o fato de que o aumento no teor de carbonato de cálcio não provocou melhoras significativas nessas propriedades.

5.1.2 Módulo elástico X Temperatura

A fim de avaliar o comportamento de sinterização dos aditivos presentes (cimento e carbonato de cálcio) nas composições, acompanhou-se a evolução do módulo elástico das amostras durante o seu primeiro aquecimento após a cura (50°C/24h) e a secagem (110°C/24h). A Figura 5.2 expõe os resultados obtidos para as composições contendo 1,2 ou 1,8%-p de CaO.

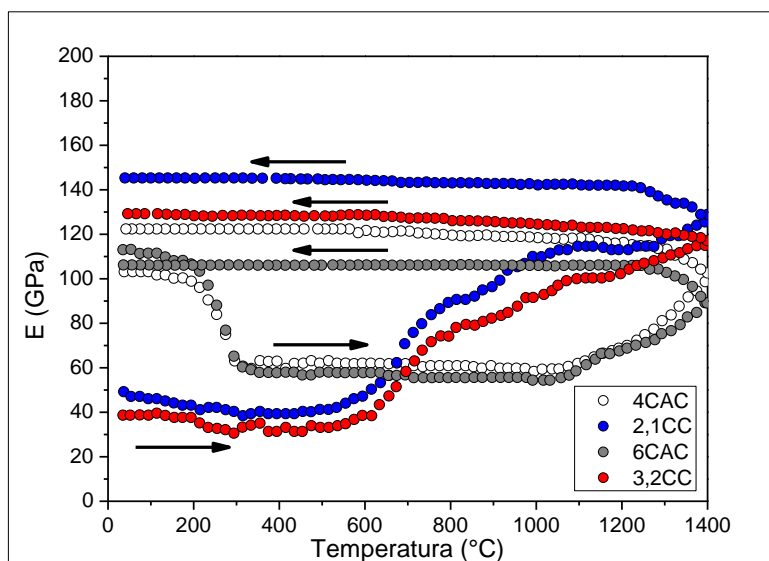


Figura 5.2: Evolução do módulo elástico em função da temperatura para as composições contendo 1,2%-p de CaO após a cura (50°C/24h) e a secagem (110°C/24h). [CAC = cimento de aluminato de cálcio; CC = carbonato de cálcio]

Ao se avaliar a evolução do módulo elástico das composições 4CAC e 6CAC, observou-se os elevados valores iniciais de E (105 e 115 GPa, respectivamente), cuja diferença pode ser justificada pela quantidade de hidratos do cimento formados (AH_3 e C_3AH_6) em cada refratário, como explicado na seção 5.1.1. Com o aquecimento dos corpos de prova, esses mesmos hidratos sofreram decomposição (Tabela 3.5), aumentando a porosidade da microestrutura e, conseqüentemente, resultando no decaimento do módulo elástico medido entre 200-400°C (Figura 5.2). Cabe aqui ressaltar que a maior quantidade de hidratos no refratário 6CAC provocou uma queda mais acentuada dessa propriedade nessa faixa de temperatura. A seguir o valor dos módulos elásticos se estabilizaram e apresentaram um crescimento somente acima de 1000°C, quando então houve a sinterização da cerâmica e a formação de aluminatos de cálcio (CA_2 e CA_6) na matriz dos refratários devido à interação entre os componentes das formulações. A presença dessas fases cristalinas pode ser verificada nos dados obtidos com o ensaio de difração de raios X das matrizes, os quais são apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Estimativa do teor (%) das fases cristalinas via ensaios de DRX e usando o método de Rietveld para a análise da matriz dos refratários 6CAC e 3,2CC após queima a diferentes temperaturas por 5h. [CAC = cimento de aluminato de cálcio; CC = carbonato de cálcio]

Matrizes	Temperaturas	Fases presentes							
		Coríndon	NaAl ₁₁ O ₁₇	CaCO ₃	CaO	C ₁₂ A ₇	CA	CA ₂	CA ₆
6CAC	600°C	90,96	3,89	-	-	-	-	-	-
	900°C	90,19	3,32	-	-	6,50	-	-	-
	1200°C	76,69	2,22	-	-	-	-	21,20	-
	1500°C	44,45	1,18	-	-	-	-	5,11	49,26
3,2CC	600°C	88,26	3,42	8,32	-	-	-	-	-
	900°C	88,96	2,32	-	1,85	3,33	3,54	-	-
	1200°C	72,21	2,39	-	-	-	2,01	23,40	-
	1500°C	46,48	0,84	-	-	-	-	3,22	49,45

Percebe-se que a formação de aluminatos de cálcio cristalinos no refratário 6CAC prevaleceu somente acima de 900°C, quando foi possível identificar as fases C₁₂A₇, CA₂ e CA₆ pelo ensaio de difração de raios X (Tabela 5.2). Apesar da primeira não ter sido detectada a 600°C, alguns estudos [29,30,70] indicam que a sua formação no estado amorfo ocorre entre 400-800°C, originando-se da decomposição dos hidratos do cimento entre 200-400°C, e que acima de 800°C predomina a sua cristalização. A reação de C₁₂A₇ cristalino com Al₂O₃ promove a formação da fase CA na faixa de temperatura 900-1000°C, a qual reage com mais Al₂O₃ da matriz e gera CA₂ entre 1100 e 1200°C. A formação desse aluminato é acompanhada por expansão volumétrica ($\Delta V/V = +13,6\%$ [29,30]) e ocorre simultaneamente com o início da sinterização, processos que promovem uma redução da porosidade e aumento no contato entre grãos, justificando o incremento no módulo elástico de 6CAC a partir de 1100°C (Figura 5.2). Por fim, acima de 1300°C o CA₂ reage com Al₂O₃ ainda presente na matriz, formando CA₆ que também é acompanhado por expansão volumétrica ($\Delta V/V = +3,01\%$ [29,30]). O crescimento anisotrópico dos grãos dessa fase favorece uma morfologia acicular, que atua como um reforço mecânico na microestrutura e justifica o aumento crescente no módulo elástico

do refratário 6CAC nessa faixa de temperatura (Figura 5.2) [29,30,70]. Durante o resfriamento não houve mais mudanças microestruturais significativas, levando a obtenção de um valor de módulo elástico em torno de 120 GPa para o material.

É evidente que as transformações descritas também ocorreram no refratário 4CAC, justificando o comportamento similar do módulo elástico dos dois materiais de referência, havendo apenas um crescimento superior dessa propriedade em 4CAC entre 1300-1400°C, o que permitiu que esse refratário obtivesse um maior valor de módulo elástico ao final do ensaio (120 versus ~110 GPa, Figura 5.2). Considerando que um maior teor de cimento permitiu a geração de uma maior quantidade de hidratos (Seção 5.1.1) em 6CAC, é provável que se tenha favorecido a formação de uma maior quantidade de aluminatos de cálcio em altas temperaturas, visto que eles são produtos indiretos dos hidratos. Dessa forma, a presença mais expressiva da fase CA_6 e da morfologia acicular no refratário 6CAC deve ter provocado uma maior porosidade na microestrutura, implicando num menor crescimento do módulo elástico desse material em relação ao 4CAC.

As micrografias obtidas para o refratário 6CAC por meio do ensaio de MEV (Figura 5.3) confirmam a presença de grãos da fase CA_6 na morfologia acicular, sendo que eles se mostraram bem distribuídos pela microestrutura. Apesar de alguns estudos [27,71,72] apontarem que a presença de uma fase líquida favorece a formação de grãos aciculares, isto não era esperado para a composição 6CAC e as micrografias revelam que os grãos de CA_6 estão conectados com aqueles de Al_2O_3 , indicando uma reação no estado sólido entre este óxido e os aluminatos de cálcio.

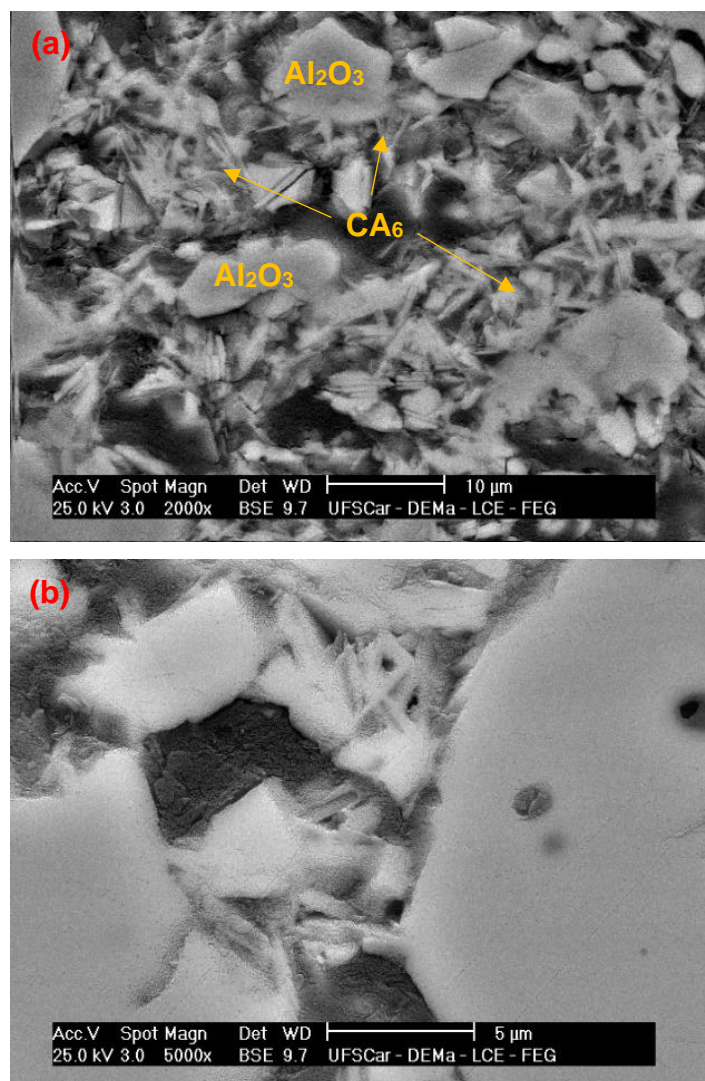


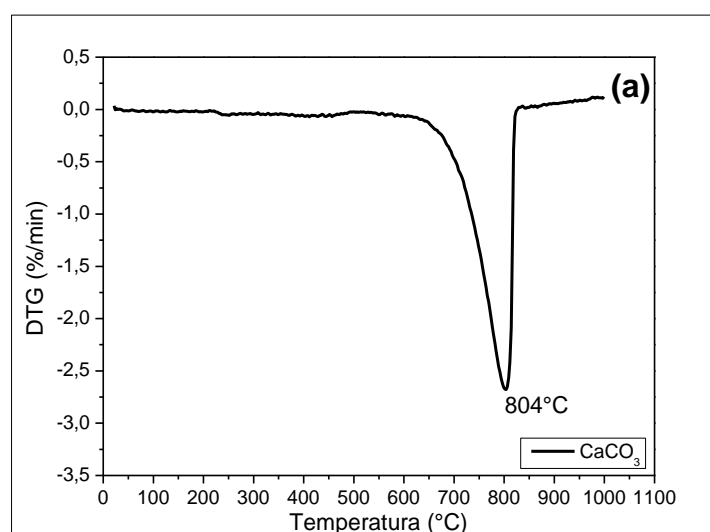
Figura 5.3: Micrografias obtidas para o refratário 6CAC após queima a 1500°C/5h. [CAC = cimento de aluminato de cálcio]

Portanto, é importante ressaltar que o cimento propiciou um efeito sinterizante somente acima de 1000°C (Figura 5.2). Por outro lado, as composições 2,1CC e 3,2CC foram capazes de antecipar esse fenômeno por conta do processo SCC (sinterização-engrossamento-coalescência) do carbonato de cálcio, garantindo um aumento nos módulos elásticos entre 600-800°C. Conforme explicado na seção 3.7, esse processo permite que partículas finas de carbonato ($D < 10 \mu\text{m}$, no caso da matéria-prima utilizada) reduzam a sua área superficial por meio da sinterização no estado sólido, do engrossamento e/ou da coalescência. Dessa forma, é provável que a ocorrência desses fenômenos esteja contribuindo para o fortalecimento das ligações

cerâmicas entre as partículas, principalmente de carbonato, mas também entre estas e as de alumina na microestrutura, garantindo o fortalecimento do material na faixa de temperatura citada.

Já entre 800-1000°C a decomposição do carbonato de cálcio (Figura 5.4) foi responsável por gerar CaO altamente reativo, o qual foi capaz de reagir com Al_2O_3 da matriz do refratário, originando $C_{12}A_7$ e CA (Tabela 5.2) e, assim, elevando ainda mais o valor do módulo elástico. Acima de 1000°C formou-se mais aluminatos de cálcio (CA, CA_2 e CA_6 , Tabela 5.2) de maneira semelhante ao que foi descrito para as composições 4CAC e 6CAC. Após o resfriamento os módulos elásticos dos refratários 2,1CC e 3,2CC (145 e 130 GPa, respectivamente) foram superiores aos materiais de referência 4CAC e 6CAC (120 e ~110 GPa, respectivamente), o que foi, em grande parte, consequência do efeito sinterizante propiciado pelo carbonato de cálcio.

Inicialmente os refratários 2,1CC e 3,2CC apresentaram valores baixos de módulo elástico (Figura 5.2), o que é consequência de uma microestrutura porosa e pouco coesa por conta da ausência de hidratação do carbonato de cálcio, conforme foi explicado na seção 5.1.1. Ao final do ensaio a amostra 2,1CC mostrou um módulo elástico superior a 3,2CC (145 contra 130 GPa), o que, assim como no caso de 4CAC e 6CAC, é provavelmente justificado pela presença mais expressiva de CA_6 na microestrutura do refratário com maior teor de CaO, visto que a morfologia acicular dessa fase pode provocar uma maior porosidade na microestrutura.



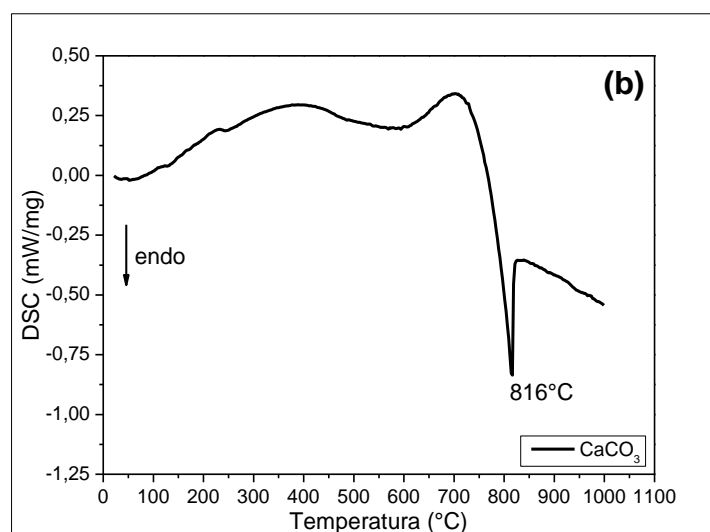


Figura 5.4: Perfis de DTG (a) e DSC (b) de uma amostra da matéria-prima carbonato de cálcio submetida ao aquecimento até 1000°C a 5°C/min.

As micrografias do refratário 3,2CC (Figura 5.5) confirmam a presença de grãos aciculares de CA_6 na microestrutura. Nessa composição também não se esperava a formação de fase líquida e os grãos dessa fase se encontram conectados aos grãos de Al_2O_3 , indicando uma reação no estado sólido. Por outro lado, ao contrário do que foi visto nas micrografias do refratário 6CAC (Figura 5.3), aqui os grãos de CA_6 estão concentrados em algumas regiões, geralmente nas fronteiras entre grãos grosseiros de alumina tabular, além de aparentarem estar em menores quantidades e também em menores tamanhos. Apesar disso, segundo a Tabela 5.2, as quantidades estimadas de CA_6 nas duas matrizes foram similares, além de que os refratários foram submetidos ao mesmo processamento (Seção 4.3), não tendo ocorrido uma dispersão desigual e proposital que justificaria a diferença na distribuição dos grãos de CA_6 pela microestrutura dos materiais 6CAC e 3,2CC.

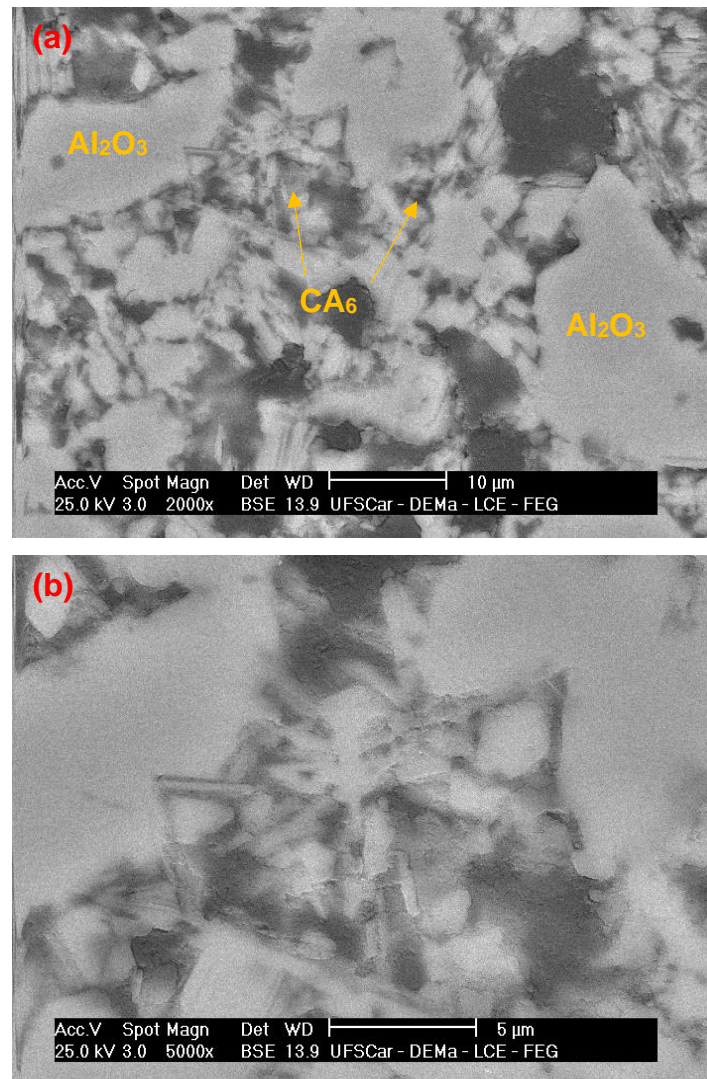


Figura 5.5: Micrografias obtidas para o refratário 3,2CC após queima a $1500^\circ\text{C}/5\text{h}$. [CC = carbonato de cálcio]

5.1.3 Sinterabilidade assistida e variação linear dimensional

A fim de acompanhar as fases formadas durante um primeiro aquecimento dos refratários contendo 1,2 ou 1,8%-p de CaO, realizou-se o ensaio de sinterabilidade assistida com amostras cilíndricas. A partir da sua variação dimensional foi possível identificar as fases formadas e também o processo de sinterização. A Figura 5.6 apresenta os resultados de dL/L_0 (a) e dL/dt (b) para as composições contendo 1,2 e 1,8%-p de CaO.

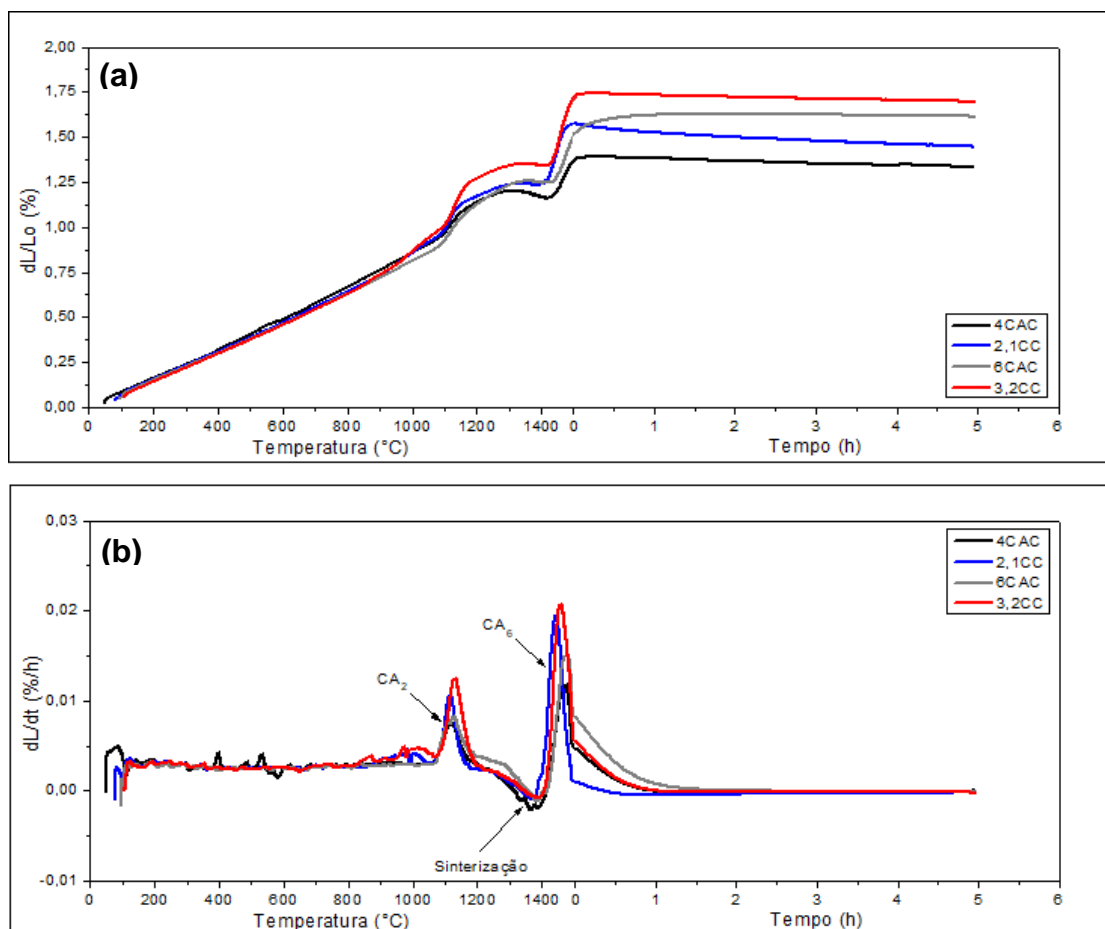


Figura 5.6: Perfis dL/L_0 (a) e dL/dt (b) das composições contendo 1,2 e 1,8%-p de CaO após o primeiro aquecimento até 1500°C. As amostras foram previamente calcinadas até 600°C e a carga aplicada foi 0,02 MPa. [CAC = cimento de aluminato de cálcio; CC = carbonato de cálcio]

A análise dos perfis de expansão térmica nos revela que até aproximadamente 1050°C todos os refratários tiveram comportamentos idênticos, visto que eles haviam sido previamente calcinados a 600°C/5h e até 1050°C estavam apenas sofrendo dilatação térmica devido à oscilação no distanciamento entre os átomos. Então, a partir de 1100°C observou-se a primeira expansão térmica associada a formação do CA_2 . O perfil dL/dt evidencia uma maior taxa de expansão para os refratários 2,1CC e 3,2CC, podendo ser um indício de que o CaO altamente reativo oriundo da decomposição do $CaCO_3$ propiciou uma taxa de reação mais rápida entre esse óxido, Al_2O_3 e os aluminatos de cálcio. Em seguida, entre 1300-1400°C se detectou o vale de retração correspondente a sinterização do material cerâmico, a qual foi

responsável pela redução da porosidade e fortalecimento das ligações químicas, promovendo a densificação. Por fim, entre 1400-1500°C houve a expansão associada a formação do CA_6 , cuja taxa foi também mais expressiva nos refratários 2,1CC e 3,2CC, além de que esse processo se iniciou numa temperatura mais baixa que em 4CAC e 6CAC. A Tabela 5.2 corrobora que as fases CA_2 e CA_6 se formaram realmente nas faixas de temperatura indicadas pelo ensaio de sinterabilidade assistida. Além disso, é importante ressaltar que a expansão que acompanha a formação dessas fases foi mais expressiva no caso dos refratários contendo um maior teor de CaO (6CAC e 3,2CC), indicando que elas se formaram em maior quantidade nesses materiais, como já foi discutido na seção 5.1.2.

Em paralelo ao ensaio de sinterabilidade assistida é interessante avaliar os resultados obtidos pela variação linear dimensional (VLD). Embora nas duas técnicas se tenha aplicado um patamar de cinco horas, a primeira considera a dimensão do corpo de prova após a calcinação a 600°C/5h como o valor inicial, enquanto na segunda a dimensão após a secagem a 110°C/24h. Além disso, apenas a VLD utiliza o comprimento da amostra após o resfriamento e permite utilizar diferentes temperaturas de calcinação/queima de forma que se possa analisar a influência das diferentes transformações que ocorrem nos refratários numa ampla faixa de temperatura. Com isso, enquanto a sinterabilidade assistida desconsidera os efeitos das transformações ocorridas abaixo de 600°C, a VLD elimina parte do efeito da expansão térmica reversível. Portanto, a primeira técnica permite avaliar melhor o comportamento dimensional do refratário no primeiro tratamento térmico em altas temperaturas, já a segunda possibilita uma análise quase que exclusiva das variações dimensionais decorrentes das transformações microestruturais no primeiro aquecimento.

Os resultados da VLD obtidos para as composições contendo 1,2 e 1,8% p de CaO são apresentados na Figura 5.7. Percebe-se que até 900°C todos os refratários mostraram um comportamento similar com reduzida variação dimensional, o que evidencia que as composições 2,1CC e 3,2CC não sofreram retração expressiva durante a atuação do efeito sinterizante do carbonato de cálcio entre 600-800°C, indicando que o processo SCC (sinterização-

engrossamento-coalescência) promoveu o fortalecimento das ligações cerâmicas na microestrutura. Conforme explicado na seção 3.6.1, a sinterização no estado sólido permite a redução/eliminação de porosidade pela aproximação dos centros das partículas por meio dos processos de transferência de massa, o que resulta em retração do corpo cerâmico. Sendo assim, é preciso ainda verificar se houve diminuição da porosidade nos refratários 2,1CC e 3,2CC entre 600-800°C, o que será abordado na próxima seção.

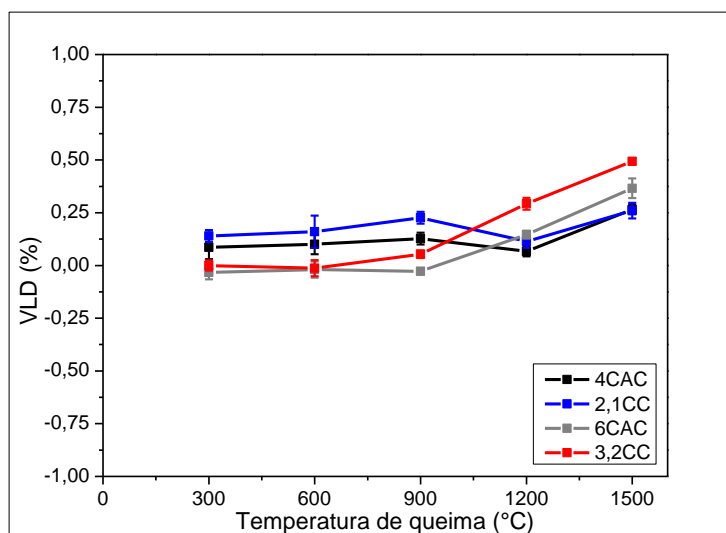


Figura 5.7: Variação linear dimensional (%) das composições contendo 1,2 e 1,8%-p de CaO após a queima em diferentes temperaturas (300-1500°C) por 5 horas. [CAC = cimento de aluminato de cálcio; CC = carbonato de cálcio]

A partir de 1200°C o comportamento dimensional dos refratários se diferenciou de acordo com o teor de CaO, pois 6CAC e 3,2CC apresentaram uma expansão crescente e que superou a dos demais materiais. A maior quantidade de CaO disponível nesses refratários permitiu a formação de uma maior quantidade de CA_2 e CA_6 (conforme já discutido anteriormente) e, assim, a expansão volumétrica decorrente da geração dessas fases foi capaz de suplantarmos a retração provocada pela sinterização. Por outro lado, a formação de uma menor quantidade de CA_2 e CA_6 em 4CAC e 2,1CC resultou em menores expansões volumétricas, implicando que o efeito da retração advindo da sinterização pôde ser sentido nos resultados de VLD desses materiais:

diminuição da expansão a 1200°C e menores valores que o 6CAC e o 3,2CC a 1500°C.

Por fim, é importante ressaltar que todos os valores de VLD a 1500°C (0,2-0,5%, Figura 5.7) foram inferiores àqueles mostrados pelos mesmos refratários ao final do ensaio de sinterabilidade assistida (1,3-1,7%, Figura 5.6a). Pode-se dizer que essa diferença era esperada já que a medição da segunda técnica é feita ainda a 1500°C, não considerando a retração térmica reversível que os materiais sofrem durante o resfriamento.

5.1.4 Módulo de ruptura a frio e porosidade aparente

A Figura 5.8 apresenta os resultados de módulo de ruptura a frio (a) e porosidade aparente (b) após a secagem (110°C/24h) ou a queima em diferentes temperaturas (300-1500°C/5h) para as composições contendo 1,2 e 1,8%-p de CaO. O seu comportamento após a secagem a 110°C/24h já foi discutido na seção 5.1.1, mas é apresentado aqui novamente a fim de facilitar a explicação.

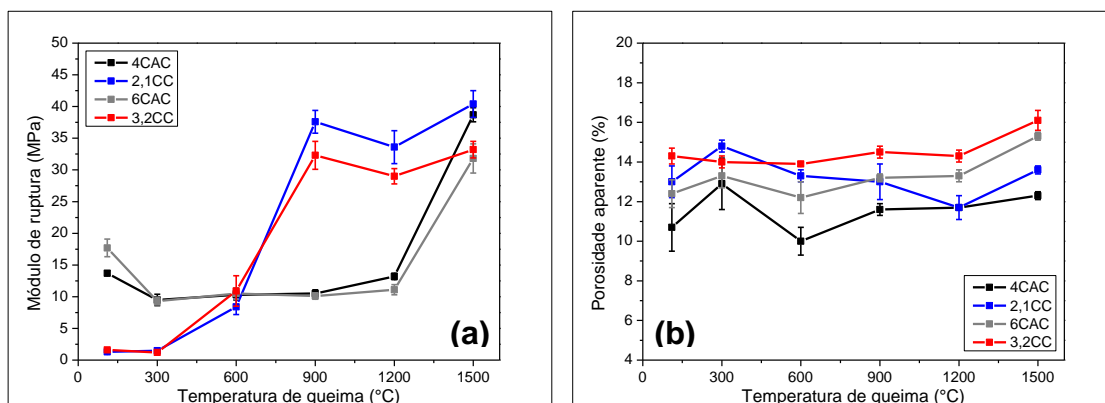


Figura 5.8: Módulo de ruptura a frio (a) e porosidade aparente (b) após a secagem (110°C/24h) ou a queima (300-1500/5h) das composições contendo 1,2 e 1,8%-p de CaO. [CAC = cimento de aluminato de cálcio; CC = carbonato de cálcio]

Os refratários 4CAC e 6CAC evidenciaram uma queda no módulo de ruptura entre 110-300°C, o que é consequência do aumento de porosidade aparente provocada pela decomposição dos hidratos AH_3 e C_3AH_6 nessa faixa de temperatura (Tabela 3.5). Esse decaimento no desempenho mecânico foi

mais expressivo para 6CAC já que uma maior quantidade de hidratos foi eliminada. Os resultados voltaram a crescer somente entre 1200-1500°C devido à densificação promovida pela sinterização acima de 1000°C e também pela resistência mecânica propiciada pelo CA_6 formado acima de 1400°C.

Já os refratários 2,1CC e 3,2CC permaneceram com propriedades mecânicas reduzidas até 300°C, o que é justificado pela maior porosidade e pela ausência de um efeito ligante na microestrutura em comparação com as composições contendo cimento. Porém, entre 600-900°C percebeu-se um aumento significativo nos módulos de ruptura por conta do efeito sinterizante advindo do processo SCC para o carbonato de cálcio, o que levou à obtenção de resultados muito superiores aos materiais de referência. Nesse sentido, não houve um decréscimo expressivo na porosidade dos refratários 2,1CC e 3,2CC, evidenciando que o efeito sinterizante provocou um fortalecimento das ligações cerâmicas na matriz do material, como já havia sido sugerido pelos resultados de variação linear dimensional (VLD, Figura 5.7). Acima de 1000°C, embora ainda tenha ocorrido a formação de CA_2 a 1200°C e de CA_6 acima de 1400°C (Tabela 5.2 e Figura 5.6), além da densificação do corpo cerâmico por meio da sinterização, tais processos não foram tão relevantes para melhorar o desempenho mecânico dos refratários 2,1CC e 3,2CC quanto foi o efeito sinterizante advindo do carbonato de cálcio.

Por fim, é importante ressaltar que a 1500°C tanto 6CAC quanto 3,2CC apresentaram um desempenho inferior ao 4CAC e 2,1CC (35 contra 40 MPa, Figura 5.8a), o que é justificado pelo maior teor de CA_6 nos refratários contendo maior teor de CaO. A geração dessa fase é acompanhada por expansão volumétrica (conforme verificado pelos ensaios de sinterabilidade assistida e variação linear dimensional, Figuras 5.6 e 5.7, respectivamente), podendo ser de difícil acomodação na matriz e provocar defeitos. Isso fica evidente ao verificarmos a maior porosidade demonstrada por 6CAC e 3,2CC em relação a 4CAC e 2,1CC (16 contra 12-14%, Figura 5.8b).

5.1.5 Módulo de ruptura a quente

A Figura 5.9 apresenta os resultados obtidos para as composições contendo 1,2 e 1,8%-p de CaO após a queima em diferentes temperaturas (300-1500°C) por cinco horas.

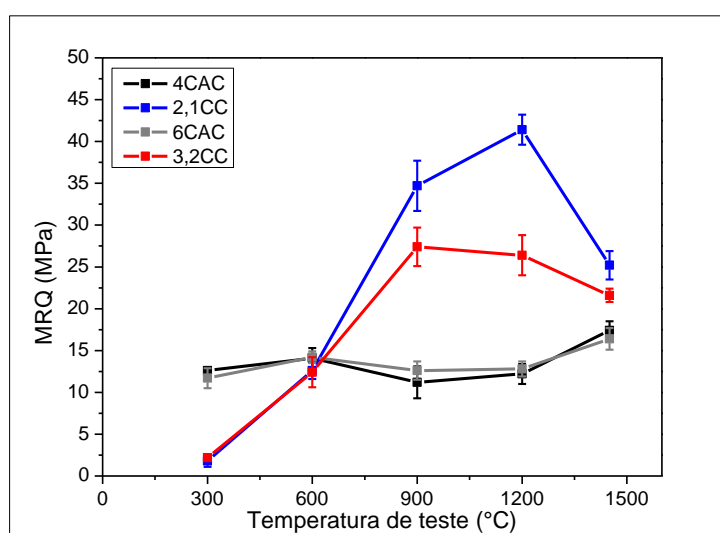


Figura 5.9: Módulo de ruptura a quente (MRQ) das composições contendo 1,2 e 1,8%-p de CaO. Os refratários foram queimados nas mesmas temperaturas de teste (300-1500°C) por 5 horas. [CAC = cimento de aluminato de cálcio; CC = carbonato de cálcio]

Os refratários 4CAC e 6CAC mostraram um desempenho praticamente idêntico e constante, com um pequeno aumento somente a 1450°C por conta da densificação da matriz e da geração de CA_6 durante o tratamento térmico prévio a 1500°C. Por outro lado, as composições 2,1CC e 3,2CC iniciaram o ensaio com um baixo módulo de ruptura a quente a 300°C por conta das microestruturas mais porosas (Figura 5.8b), o que foi consequência da ausência de hidratos e de um efeito ligante efetivo. Mas a partir de 600°C elas já atingiram um desempenho similar aos materiais de referência, superando-os entre 900-1450°C, sendo que o incremento substancial entre 600-900°C é fruto do efeito sinterizante advindo do processo SCC (sinterização-engrossamento-coalescência) para o carbonato de cálcio durante o tratamento térmico prévio.

A partir de 900°C o comportamento termomecânico dos refratários contendo carbonato de cálcio já começou a se diferenciar. Percebe-se que o

incremento entre 600-900°C foi menos expressivo para 3,2CC, o que pode ser consequência da sua maior porosidade nessa faixa de temperatura (Figura 5.8b). Entre 900-1450°C há um decaimento no desempenho termomecânico desse refratário, pois sua microestrutura permaneceu mais porosa que a de 2,1CC e a expansão térmica reversível da fase CA_6 (presente em maior quantidade em 3,2CC do que em 2,1CC) deve ter gerado trincas e defeitos durante a realização do ensaio.

Já no caso do refratário 2,1CC, o incremento entre 900-1200°C é explicado pela densificação da microestrutura promovida durante a sinterização prévia, visto que a expansão decorrente da formação de CA_2 não foi tão expressiva quanto em 3,2CC (Figura 5.7). Por fim, houve uma queda no desempenho termomecânico entre 1200-1450°C, o que pode ter sido consequência da expansão térmica reversível da fase CA_6 durante a realização do ensaio. Como ela está presente na microestrutura na morfologia acicular (Figura 5.5), a acomodação da sua expansão deve ter sido difícil na matriz do refratário, gerando defeitos e trincas que prejudicaram seu desempenho termomecânico.

5.1.6 Resistência ao choque térmico

A fim de avaliar a resistência ao choque térmico das composições elaboradas, elas foram submetidas a 10 ciclos de aquecimento/resfriamento com $\Delta T \sim 1000^\circ C$. A Figura 5.10 apresenta os resultados obtidos para as composições contendo 1,2 e 1,8%-p de CaO. Percebe-se que os refratários 4CAC e 2,1CC mostraram desempenhos similares tanto nos valores dos seus módulos elásticos (140-150 GPa) quanto nos seus decaimentos percentuais (5-8%), o que é explicado pelo fato que as amostras tiveram porosidades semelhantes (Figura 5.8b) e suas microestruturas continham as mesmas fases cristalinas (Al_2O_3 e CA_6), visto que todas as reações esperadas já ocorreram após a queima a 1500°C durante cinco horas.

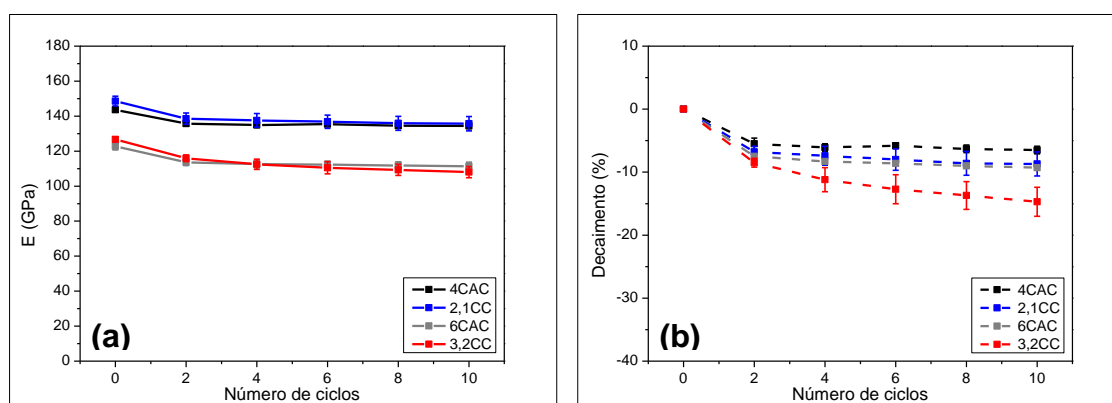


Figura 5.10: Módulo elástico (a) e seu decaimento percentual (b) para as composições contendo 1,2%-p de CaO submetidas a 10 ciclos de choque térmico com um $\Delta T \sim 1000^\circ\text{C}$. As amostras foram pré-queimadas a $1500^\circ\text{C}/5\text{h}$. [CAC = cimento de aluminato de cálcio; CC = carbonato de cálcio]

Os valores do módulo elástico dos refratários 6CAC e 3,2CC foram inferiores àqueles expostos por 4CAC e 2,1CC (110-130 contra 140-150 GPa), o que é explicado pela maior porosidade das composições com maior teor de CaO (15-16 contra 12-14%, Figura 5.8b). Além disso, ao compararmos apenas os refratários 6CAC e 3,2CC entre si, percebe-se que eles apresentaram valores próximos de módulo elástico, sendo que o segundo mostrou um decaimento percentual maior a partir do quarto ciclo de choque térmico, o que deve decorrer de diferenças microestruturais (trincas e defeitos) provocadas durante a realização do ensaio.

5.1.7 Refratariedade sob carga

A Figura 5.11 expõe os resultados de refratariedade sob carga para as composições contendo 1,2%-p (a) e 1,8%-p (b) de CaO após a pré-queima das amostras a 1550°C durante cinco horas. Tanto os refratários 4CAC e 2,1CC quanto os refratários 6CAC e 3,2CC demonstraram variações dimensionais similares até a temperatura máxima do ensaio (1600°C), o que era esperado já que não há formação de fase líquida no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ até essa temperatura (Figura 3.3). O comportamento expansivo crescente durante a realização do ensaio advém apenas da dilatação térmica do material por conta da oscilação do

tamanho médio das distâncias interatômicas. Dessa forma, uma vantagem dos materiais desenvolvidos é sua alta refratariedade ($T_{0,5} > 1600^{\circ}\text{C}$).

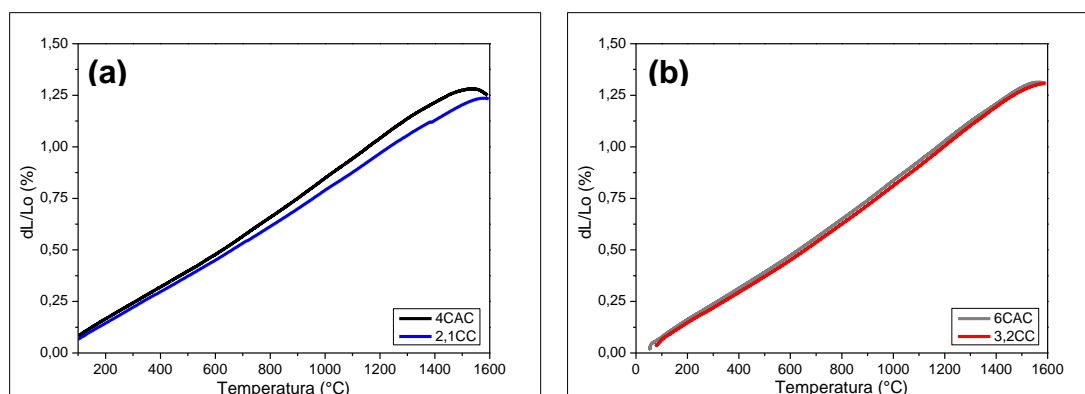


Figura 5.11: Resultados de refratariedade sob carga para amostras cilíndricas das composições contendo 1,2%-p (a) ou 1,8%-p (b) de CaO aquecidas até 1600°C . As amostras foram pré-queimadas a $1550^{\circ}\text{C}/5\text{h}$. [CAC = cimento de aluminato de cálcio; CC = carbonato de cálcio]

5.2 Influência do tamanho de partículas do carbonato de cálcio

A fim de verificar a temperatura de decomposição do carbonato de cálcio, assim como a influência do seu tamanho de partículas nessa propriedade, realizou-se os ensaios de termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) com amostras dessa matéria-prima fornecidas pela RHI Magnesita ($D < 10\ \mu\text{m}$) e pela Labsynth ($D < 6\ \mu\text{m}$). Os resultados são apresentados na Figura 5.12. Eles evidenciam que a temperatura de decomposição do carbonato de cálcio se encontra em torno de 800°C , como havia sido reportado na literatura [63]. Porém, o ponto mais interessante nos resultados é que o menor tamanho de partículas possibilitou um deslocamento de aproximadamente 20°C na temperatura de decomposição deste material. Considerando isso e o fato de que o processo SCC sofre influência do tamanho de partículas da matéria-prima [61], buscou-se avaliar o efeito das diferentes fontes de carbonato no efeito sinterizante em concretos refratários. Para tanto, elaborou-se a composição 3,2CC com carbonato de cálcio fornecido pela RHI

Magnesita [3,2CC (M)] e pela Labsynth [3,2CC (S)], comparando o desempenho destas quanto a módulo de ruptura a frio (Figura 5.13a), porosidade aparente (Figura 5.13b) e evolução do módulo elástico com a temperatura (Figura 5.14).

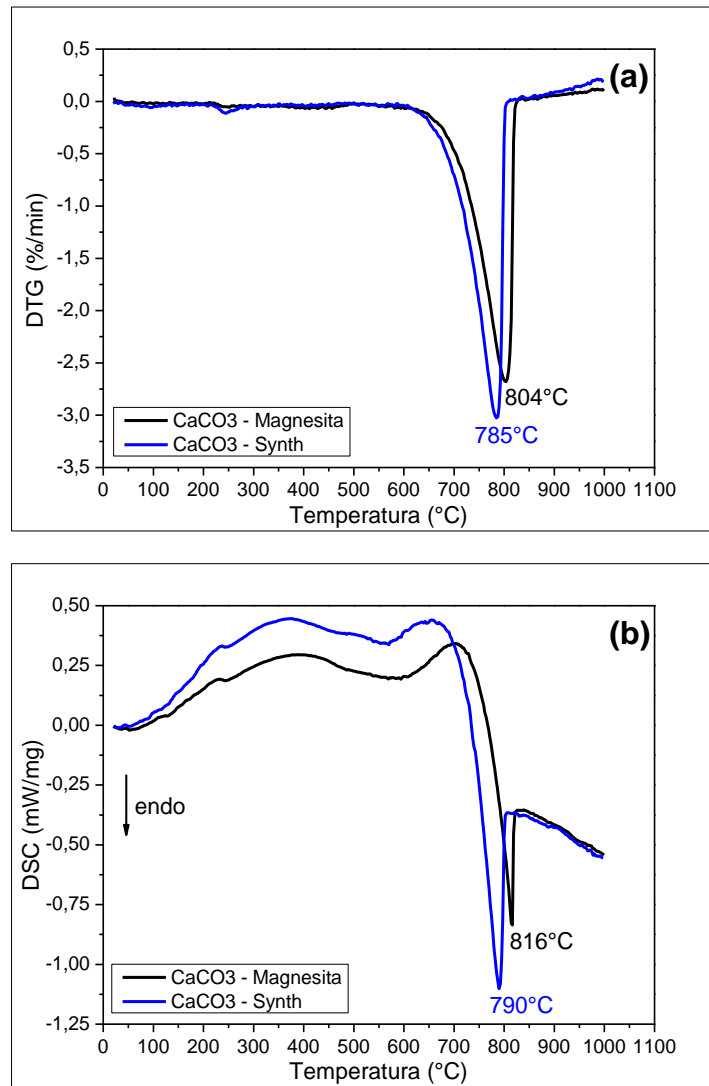


Figura 5.12: Perfis de DTG (a) e DSC (b) das amostras de carbonato de cálcio submetidas ao aquecimento até 1000°C a 5°C/min.

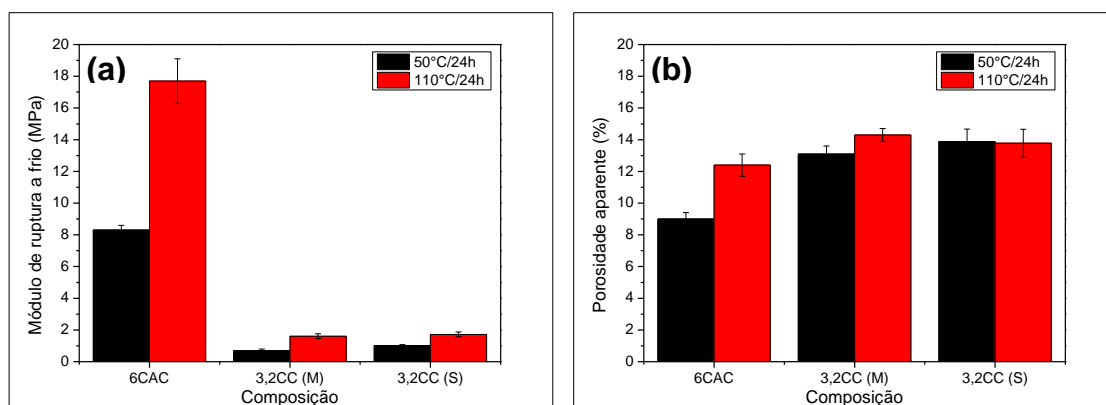


Figura 5.13: Módulo de ruptura a frio (a) e porosidade aparente (b) da composição de referência 6CAC e das composições 3,2CC após a cura (50°C/24h) e a secagem (110°C/24h). [CAC = cimento de aluminato de cálcio; CC = carbonato de cálcio; M = RHI Magnesita; S = Labsynth]

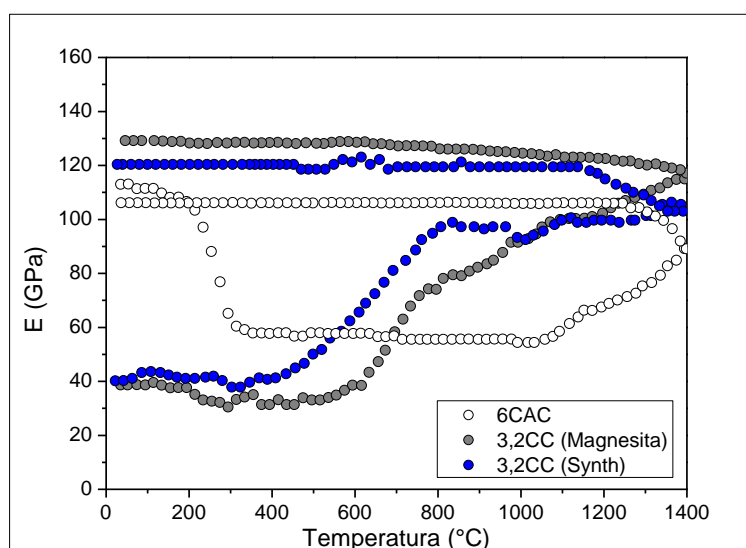


Figura 5.14: Evolução do módulo elástico em função da temperatura para a composição de referência 6CAC e as composições 3,2CC após a cura (50°C/24h) e a secagem (110°C/24h). [CAC = cimento de aluminato de cálcio; CC = carbonato de cálcio; M = RHI Magnesita; S = Labsynth]

Observa-se que, independente da fonte de carbonato de cálcio utilizada, a diferença no tamanho de partículas teve pouco influência no desempenho a verde das composições contendo carbonato. Quanto à evolução do módulo elástico em função da temperatura (Figura 5.14), como era esperado, as composições 3,2CC apresentaram um efeito sinterizante que permitiu que elas

obtivessem melhores resultados do que 6CAC ao final do ensaio. Avaliando agora o efeito do tamanho de partículas, percebe-se que o carbonato de cálcio mais fino antecipou o início do efeito sinterizante para 400-500°C, enquanto a matéria-prima mais grossa postergou esse efeito para 600-700°C. Pode-se dizer que tal resultado era esperado, visto que, como reportado na literatura [61], o processo SCC ocorre mais rapidamente conforme se diminui o tamanho de partículas do material, sendo que a temperatura mínima para sua ocorrência, no caso do carbonato de cálcio, é 317°C.

5.3 Aditivos ligantes para a composição 3,2CC

Embora a composição 3,2CC tenha ótimo desempenho mecânico e termomecânico em altas temperaturas (600-1500°C), chegando até a superar a composição de referência 6CAC, ela apresentou uma grande desvantagem: a sua baixíssima resistência mecânica a verde. Isso pode se tornar um problema durante a produção do refratário e também durante a sua secagem, visto que este pode não suportar a tensão oriunda da pressurização do vapor de água liberado. Visando resolver essa questão, diversos aditivos foram testados: amidos, ligantes orgânicos, ácidos fracos. Nenhum deles se mostrou efetivo para melhorar a resistência mecânica a verde do refratário 3,2CC, exceto o lactato de alumínio (294,18 g/mol, Quimibras Indústrias Químicas S.A., Rio de Janeiro, Brasil).

Verificou-se na literatura [73,74] que esse sal orgânico pode ser adicionado em concretos refratários aluminosos ligados por óxido de magnésio como uma maneira de evitar a explosão desses materiais durante a secagem, além de promover um aumento na sua resistência mecânica a verde. Pinto et al. [74] apontaram que o lactato de alumínio pode sofrer hidrólise ao entrar em contato com a água, passando então a atuar como um agente quelante e promover a complexação dos íons de magnésio. Nesse sentido, os autores constataram que o complexo octaédrico de alumínio, $(R-COO)Al(H_2O)_4]^{2+}$, gerado a partir da hidrólise foi capaz de induzir a formação de fases do tipo

hidrotalcita $[Mg_6Al_2(OH)_{18}.4,5H_2O/Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3).4H_2O]$. Com isso, dificultou-se a geração de brucita e se reduziu os efeitos negativos relacionados à sua formação, que são a expansão excessiva e a diminuição da permeabilidade do refratário, as quais poderiam provocar o trincamento e a explosão do material, respectivamente. Além disso, a presença das fases do tipo hidrotalcita contribuiu para aumentar a resistência mecânica a verde das composições contendo MgO.

Portanto, considerando esses resultados, buscou-se avaliar se a adição de lactato de alumínio em concretos refratários aluminosos contendo carbonato de cálcio como agente sinterizante também contribuiria para melhorar a resistência mecânica a verde. Nesse sentido, estudou-se a adição de diferentes teores desse sal (0-1%-p) à composição 3,2CC, sendo que a fonte de carbonato de cálcio utilizada foi aquela fornecida pela Labsynth, visto que esta propiciou um melhor efeito sinterizante entre 400-800°C. O nome das composições, os teores de lactato de alumínio e de água adicionados, além da fluidez vibrada obtida são apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Diferentes composições contendo 3,2%-p de carbonato de cálcio em função do teor (%-p) de lactato de alumínio e água adicionados, além da fluidez vibrada (%) obtida. [CC = carbonato de cálcio; S = Labsynth; L = lactato de alumínio]

Composição	3,2CC (S)	3,2CC_0,25L	3,2CC_0,5L	3,2CC_0,75L	3,2CC_1L
Teor de lactato de alumínio (%-p)	0	0,25	0,5	0,75	1,0
Teor de água (%-p)	4,5	4,6	4,7	4,8	4,9
Fluidez vibrada (%)	181	173	177	174	184

Percebe-se que os teores de lactato de alumínio e de água adicionados aumentaram simultaneamente, pois se almejava garantir que a fluidez vibrada das composições se mantivesse em valores similares. Dessa forma, pode-se dizer que esse sal consumiu parte da água adicionada, mas não resultou em uma diferença significativa entre a fluidez vibrada das misturas. A fim de verificar o efeito dos diferentes teores de lactato de alumínio sobre o desempenho a verde

do refratário 3,2CC, os resultados de módulo de ruptura a frio (a) e porosidade aparente (b) são apresentados na Figura 5.15.

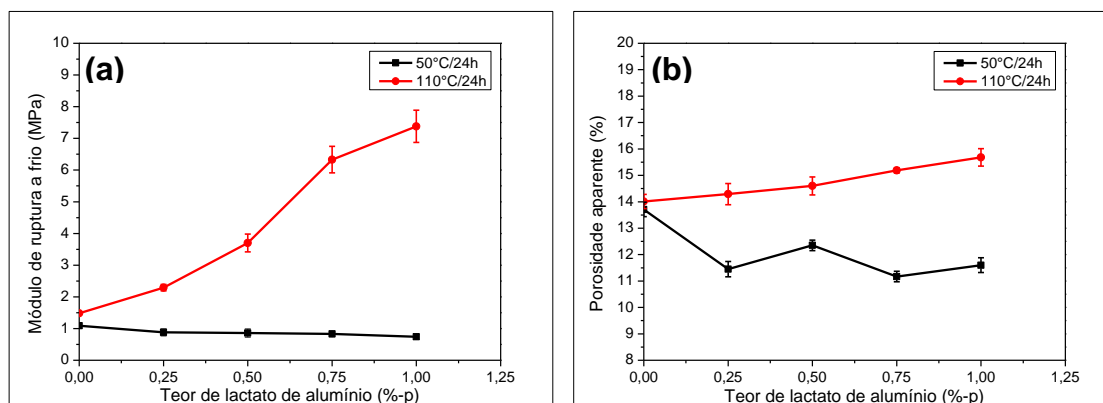


Figura 5.15: Módulo de ruptura a frio (a) e porosidade aparente (b) após a cura (50°C/24h) e a secagem (110°C/24h) das composições contendo 3,2%-p de carbonato de cálcio em função do teor de lactato de alumínio (%-p) adicionado.

Após a cura (50°C/24h) se constatou uma diminuição na porosidade do refratário 3,2CC com a adição dos diferentes teores de lactato de alumínio. Apesar disso, não se verificou uma melhora da resistência mecânica desses materiais depois da cura. É possível que as pequenas variações na fluidez vibrada (Tabela 5.3) dos concretos com a adição do lactato tenham influenciado na geração de bolhas durante a aplicação de vibração e, assim, causando a variação de porosidade detectada na Figura 5.15b.

Já após a secagem (110°C/24h) houve um aumento substancial no módulo de ruptura a frio com o aumento do teor de lactato de alumínio presente, sendo que o maior valor (7,5 MPa) foi obtido com a adição de 1%-p desse sal. Isso ocorreu concomitantemente com o aumento de porosidade, o que provavelmente é resultado do aumento do teor de água adicionado (Tabela 5.3). Apesar disso, algumas trincas superficiais foram detectadas nas amostras 3,2CC_0,75L e 3,2CC_1L já após a cura, o que levou à seleção apenas do refratário 3,2CC_0,5L para uma caracterização mais completa. Uma amostra curada e seca da matriz dessa composição foi submetida à difração de raios X, mas apenas as fases coríndon ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), NaAl₁₁O₁₇ ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$) e calcita (CaCO₃) foram identificadas. Pode ser que o composto gerado a partir do lactato de alumínio seja amorfo ou que a sua quantidade na microestrutura era muito

pequena. Visando eliminar essa dúvida, realizou-se então o ensaio de difração de raios X com uma amostra contendo apenas carbonato de cálcio e lactato de alumínio (1:1) misturados em água, a qual foi posteriormente curada (50°C/24h) e seca (110°C/24h). O difratograma obtido é apresentado na Figura 5.16 e revelou a presença apenas de calcita (CaCO_3), além de não sugerir a existência de uma fase amorfa na amostra analisada.

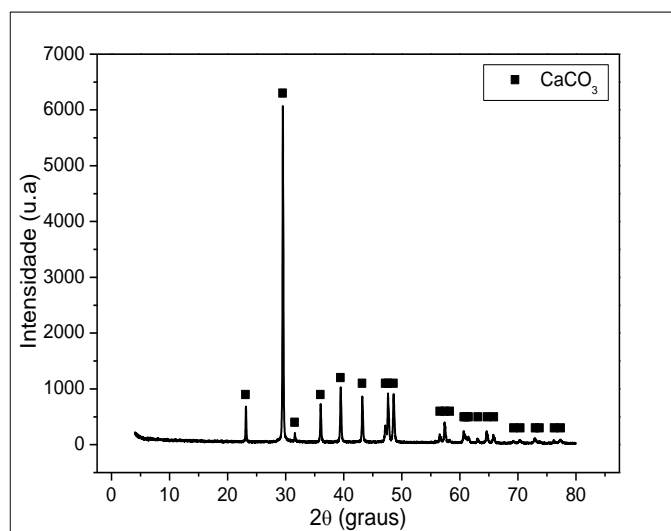


Figura 5.16: Difratograma de uma amostra contendo a mistura de carbonato de cálcio, lactato de alumínio e água após a cura (50°C/24h) e a secagem (110°C/24h).

Então, considerando que os resultados de difração de raios X não permitiram a identificação do lactato de alumínio nem de um possível composto formado por ele, optou-se por realizar as análises de termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) com amostras de carbonato de cálcio misturado com água ($\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$), lactato de alumínio puro (LAC), lactato misturado com água ($\text{LAC-H}_2\text{O}$) e a mistura das três matérias-primas ($\text{CaCO}_3\text{-LAC-H}_2\text{O}$). Os resultados são apresentados na Figura 5.17. Como o carbonato de cálcio não se hidrata na presença de água, detectou-se apenas um pico endotérmico por volta de 800°C, o qual corresponde à sua decomposição. Já as amostras LAC e $\text{LAC-H}_2\text{O}$ mostraram um comportamento praticamente idêntico e um mesmo pico exotérmico entre 300-450°C, o qual corresponde à decomposição do lactato de alumínio (~375°C [74,75]). Por fim, a amostra $\text{CaCO}_3\text{-LAC-H}_2\text{O}$ teve um comportamento intermediário entre LAC ou $\text{LAC-H}_2\text{O}$

e $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$, ou seja, apenas os picos exotérmico e endotérmico referentes à decomposição do lactato de alumínio e do carbonato de cálcio, respectivamente, foram identificados. Com base nisso é possível afirmar que não houve uma interação entre o lactato de alumínio e o carbonato de cálcio seja para formar um composto hidratado ou algum complexo.

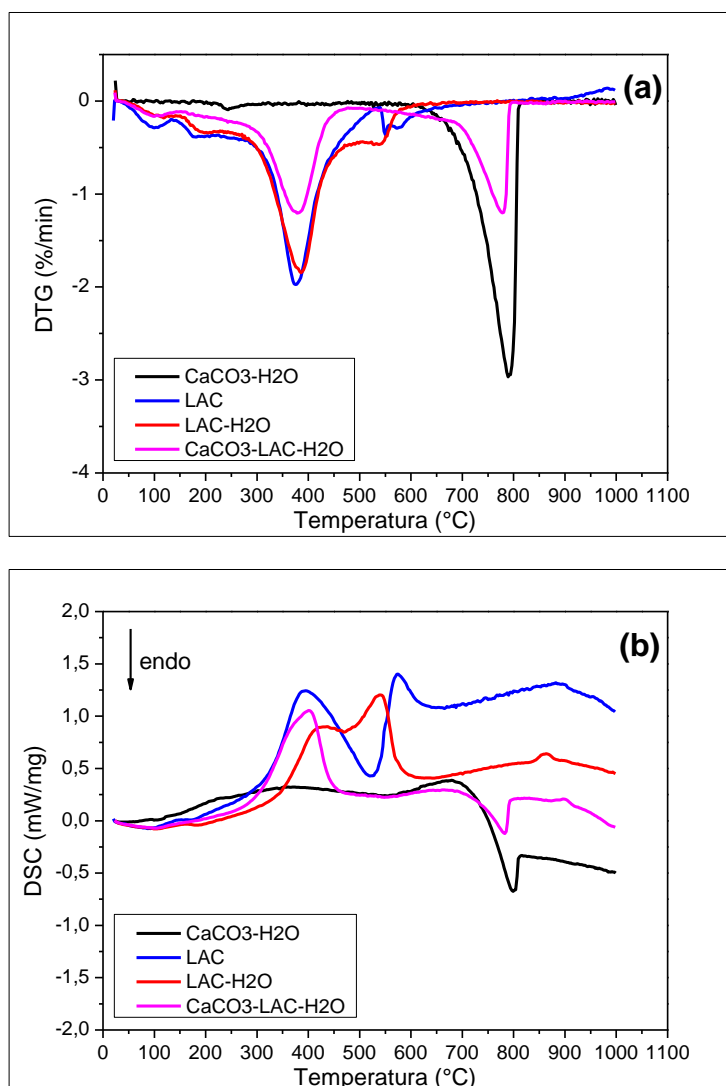


Figura 5.17: Perfis de DTG (a) e DSC (b) de amostras de carbonato de cálcio puro (CaCO_3 - Synth), lactato de alumínio puro (LAC) e sua mistura com água (LAC- H_2O), além da mistura dessas três matérias-primas ($\text{CaCO}_3\text{-LAC-H}_2\text{O}$). As amostras foram submetidas ao aquecimento até 1000°C a 5°C/min.

Os ensaios de TG e DSC também foram realizados com a matriz do refratário 3,2CC misturada com lactato de alumínio e água, a qual foi então

curada (50°C/24h) e seca (110°C/24h), e cujos resultados são apresentados na Figura 5.18 em escalas ampliadas.

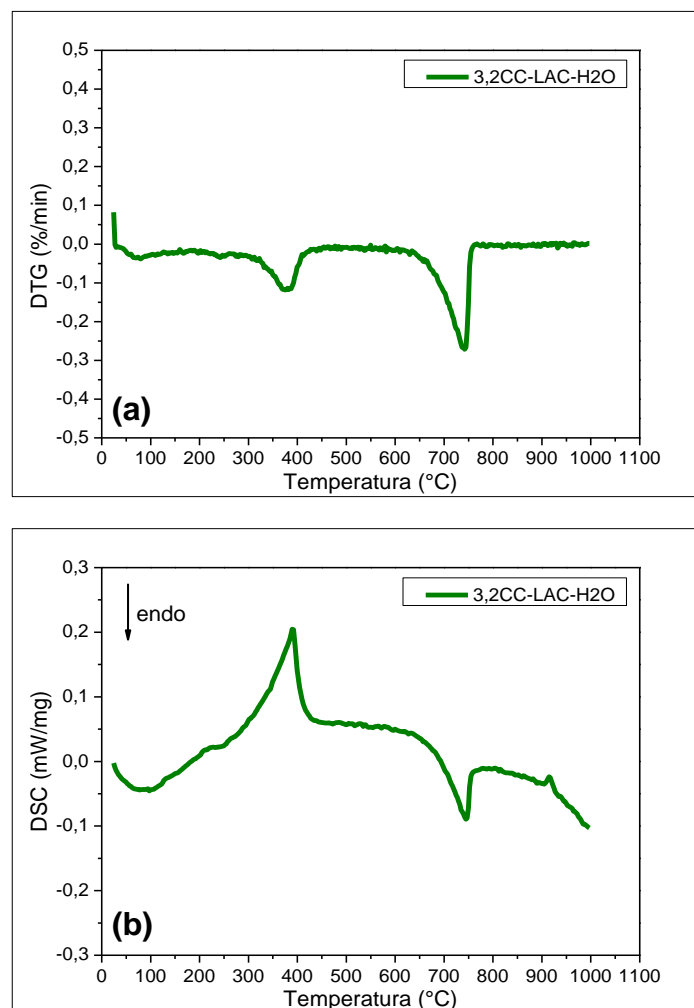


Figura 5.18: Perfis de DTG (a) e DSC (b) da matriz do refratário 3,2CC misturada com lactato de alumínio e água (3,2CC-LAC-H₂O) após sua cura (50°C/24h) e secagem (110°C/24h). As amostras foram submetidas ao aquecimento até 1000°C a 5°C/min.

Os perfis apontam duas perdas de massa, uma entre 300-450°C e outra por volta de 750°C, sendo elas uma transformação exotérmica (decomposição do lactato) e endotérmica (decomposição do carbonato), respectivamente. Dessa forma, confirma-se que realmente não houve uma interação entre lactato de alumínio e carbonato de cálcio.

Sendo assim, realizou-se uma busca na literatura com o intuito de explicar a atuação do lactato de alumínio sobre a microestrutura do refratário 3,2CC

durante a cura e a secagem. He et al. [76] reportaram a utilização desse sal como precursor numa rota sol-gel para a produção de um vidro de alumina, tendo sido investigada a influência do pH sobre a hidrólise e a gelificação do lactato de alumínio. Verificou-se por meio da espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN) que a faixa de pH 3 a 10 é a ideal para a formação de géis, pois fora desses limites ocorre a hidrólise total em $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ e $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, respectivamente, enquanto dentro deles há uma distribuição de $[(\text{R-COO})_3\text{Al}]$, $[(\text{R-COO})_2\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ e $[(\text{R-COO})\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. Considerando que, no caso avaliado, a rede do gel é formada como um polímero de coordenação de um metal com base na interação entre os cátions de alumínio e o lactato (Figura 5.19), o complexo $[(\text{R-COO})_3\text{Al}]$ é mais eficiente do que os outros na construção dessa rede. Então, na faixa de pH indicada ocorre a hidrólise parcial do lactato de alumínio na solução, sendo que o seu aquecimento (50-100°C) promove a eliminação de água e, conseqüentemente, o aumento da concentração de $[(\text{R-COO})_3\text{Al}]$, elevando a viscosidade da solução até se tornar um gel [76].

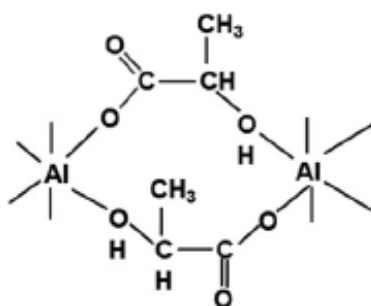


Figura 5.19: Representação esquemática da rede formada pelo gel de lactato de alumínio. (Extraído de [76]).

Portanto, considerando a explicação anterior e que o concreto 3,2CC com adição de lactato de alumínio tem um caráter básico (pH 8-10), é possível que a gelificação desse sal durante a secagem (110°C/24h) tenha sido responsável por conferir resistência mecânica a verde, visto que o gel formado deve ter atuado ancorando as partículas da matriz. Dessa forma, o aumento no teor de lactato adicionado garantiu a formação de uma maior quantidade do gel e, assim, justifica o incremento crescente do módulo de ruptura (Figura 5.15a). Simultaneamente houve um aumento da porosidade (Figura 5.15b), o que foi causado pelo maior teor de água adicionado, a qual foi eliminada como vapor

durante a secagem. Após a cura (50°C/24h) não se verificou aumento no módulo de ruptura (Figura 5.15a) com o aumento do teor de lactato adicionado, e sim uma diminuição da porosidade (Figura 5.15b), o que é explicado pelo fato que durante essa etapa ocorreu apenas a hidrólise do sal, gerando possivelmente os complexos $[(R-COO)_2Al(H_2O)_2]^+$ e $[(R-COO)Al(H_2O)_4]^{2+}$. A formação destes deve ter sido acompanhada por expansão volumétrica, preenchendo parte dos poros na microestrutura e também provocando o trincamento das amostras quando em excesso, o que ocorreu no caso de 3,2CC_0,75L e 3,2CC_1L.

Abaixo serão apresentados os resultados obtidos com a caracterização da composição 3,2CC_0,5L. A Figura 5.20 mostra a evolução do módulo elástico em função da temperatura para as amostras 6CAC, 3,2CC (S) e 3,2CC_0,5L. O comportamento das duas primeiras já foi explicado nas Figuras 5.2 e 5.14, respectivamente, sendo aqui apresentadas novamente apenas para efeito de comparação. Como esperado, o módulo elástico inicial de 3,2CC_0,5L (70 GPa) foi superior ao de 3,2CC (S) (40 GPa) por conta da atuação do gel de lactato de alumínio sobre a sua microestrutura. A presença desse gel justifica o decaimento detectado entre 200-500°C, visto que, conforme explicado anteriormente, o lactato se decompõe nessa faixa de temperatura, o que provocou o aumento da porosidade na microestrutura e, assim, a diminuição da rigidez do material. Isso também afetou o efeito sinterizante advindo do processo SCC (550-800°C), pois se percebe que ele se iniciou a uma maior temperatura do que em 3,2CC (S) (400-800°C), além de ter sido menos intenso. Acima de 800°C o comportamento dos dois materiais foi muito similar, ou seja, a formação de CA_2 e CA_6 e a sinterização causaram mais um pequeno aumento no módulo elástico. Por fim, ao longo do resfriamento não houve mais mudanças microestruturais e ao final do ensaio os módulos elásticos de 3,2CC (S) (120 GPa) e de 3,2CC_0,5L (115 GPa) foram superiores ao de 6CAC (110 GPa).

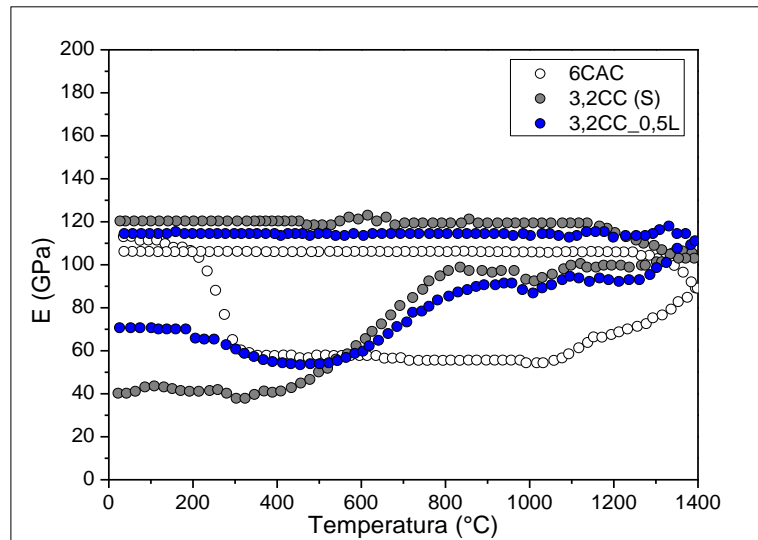


Figura 5.20: Evolução do módulo elástico em função da temperatura para a composição de referência 6CAC e as composições contendo 3,2%-p de carbonato de cálcio com diferentes teores de lactato de alumínio (0 ou 0,5%-p) após a cura (50°C/24h) e a secagem (110°C/24h). [CAC = cimento de aluminato de cálcio; CC = carbonato de cálcio; S = Labsynth; L = lactato de alumínio]

A Figura 5.21 apresenta os resultados de módulo de ruptura a frio (a) e porosidade aparente (b) em função da temperatura de queima para as composições 6CAC, 3,2CC (S) e 3,2CC_0,5L. Percebe-se que entre 110-400°C a amostra 3,2CC_0,5L teve um desempenho mecânico superior a 3,2CC (S) (4-5 contra 1-2 MPa), ressaltando que, apesar da porosidade similar ou superior da primeira em relação à segunda nessa faixa de temperatura, o gel de lactato de alumínio deve ter atuado como reforço mecânico na microestrutura. Ainda assim esse efeito não foi tão eficiente quanto àquele conferido pelos hidratos do cimento, os quais também garantiram uma menor porosidade a 6CAC entre 110-400°C, fatos que justificam o melhor desempenho mecânico desse refratário nessa faixa de temperatura.

A decomposição do lactato de alumínio entre 200-500°C provocou um aumento de ~1% na porosidade entre 200-400°C (Figura 5.21b), o que não foi suficiente para causar uma queda significativa na resistência mecânica do refratário 3,2CC_0,5L nessa faixa de temperatura. Então, a atuação do efeito sinterizante por meio do processo SCC entre 550-800°C (Figura 5.20) levou ao

aumento do módulo de ruptura entre 400-800°C, mas é nítido que ele não foi tão eficaz quanto em 3,2CC (S), pois foi prejudicado pela maior porosidade identificada em 3,2CC_0,5L nessa faixa de temperatura. Acima disso houve pequenos incrementos na resistência mecânica desse material apenas entre 1000-1200°C e 1200-1500°C, os quais foram promovidos pelos mecanismos de sinterização e pela formação de CA_6 , respectivamente. Enquanto a sinterização reduziu a porosidade de 3,2CC_0,5L, a formação de CA_6 provocou o efeito contrário, visto que ela é acompanhada de expansão volumétrica.

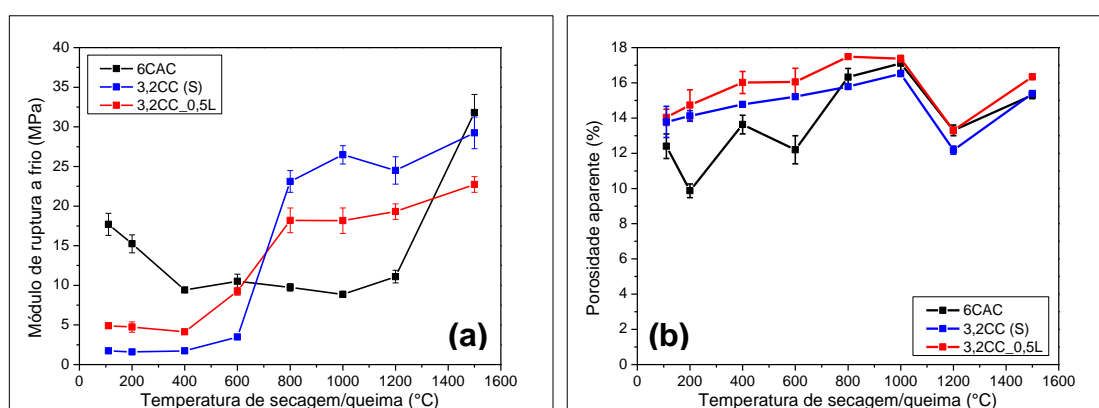


Figura 5.21: Módulo de ruptura a frio (a) e porosidade aparente (b) após a secagem (110°C/24h) ou a queima (300-1500/5h) da composição de referência 6CAC e das composições contendo 3,2%-p de carbonato de cálcio com diferentes teores de lactato de alumínio (0 ou 0,5%-p). [CAC = cimento de aluminato de cálcio; CC = carbonato de cálcio; S = Labsynth; L = lactato de alumínio]

Portanto, o refratário 3,2CC_0,5L apresentou um desempenho mecânico superior a 3,2CC (S) em baixas temperaturas (110-600°C) e inferior em altas temperaturas (800-1500°C), visto que a presença do gel de lactato de alumínio propiciou um reforço mecânico na microestrutura até 400°C, mas a sua decomposição entre 200-500°C elevou a porosidade e, assim, prejudicou o efeito sinterizante do processo SCC. Ainda assim, ele foi capaz de garantir um melhor desempenho mecânico do que aquele de 6CAC entre 600-1200°C, sendo apenas a 1500°C que a situação se inverteu já que a sinterização e a formação de CA_6 nessa temperatura provocaram uma melhora significativa na resistência mecânica de 6CAC.

Por fim, na Figura 5.22 são apresentados os módulos de ruptura a quente (MRQ) das composições 6CAC, 3,2CC (S) e 3,2CC_0,5L após a queima em diferentes temperaturas (300-1500°C) por cinco horas.

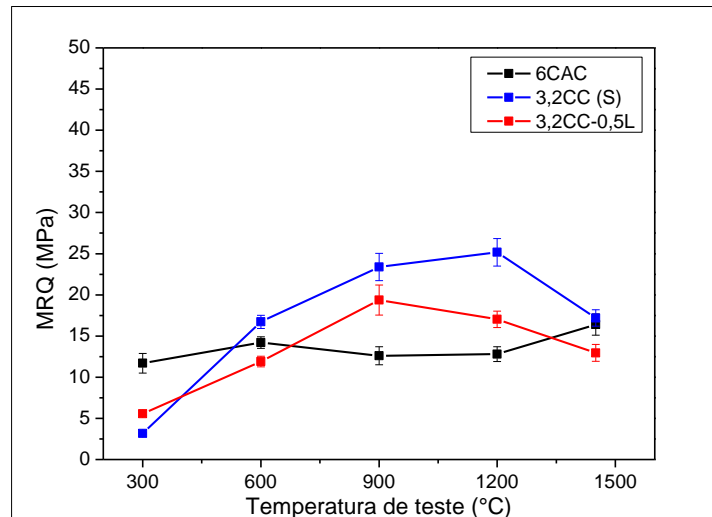


Figura 5.22: Módulo de ruptura a quente (MRQ) da composição de referência 6CAC e das composições contendo 3,2%-p de carbonato de cálcio com diferentes teores de lactato de alumínio (0 ou 0,5%-p). Os refratários foram queimados nas mesmas temperaturas de teste (300-1500°C) por 5 horas. [CAC = cimento de aluminato de cálcio; CC = carbonato de cálcio; S = Labsynth; L = lactato de alumínio]

Conforme já explicado, o refratário 6CAC apresentou um desempenho termomecânico praticamente constante em todas as temperaturas avaliadas (300-1450°C), tendo ocorrido uma pequena melhora apenas entre 1200-1500°C por conta da melhor distribuição da fase CA_6 nessa microestrutura (Seção 5.1.2). Quanto aos refratários alternativos, percebe-se que a 300°C houve uma pequena diferença nos resultados, o que é explicado pelo fato que nessa temperatura ainda devia haver gel de lactato de alumínio remanescente na microestrutura de 3,2CC_0,5L. Apesar disso, ambos os valores (3-5 MPa) ainda foram inferiores ao de 6CAC (11 MPa), visto que a presença dos hidratos do cimento foi significativa para diminuir a porosidade (Figura 5.21b) e propiciar um reforço mecânico.

Entre 600-1200°C o desempenho termomecânico de 3,2CC (S) e 3,2CC_0,5L foi similar ou superior ao de 6CAC, o que decorreu de ligações cerâmicas mais fortes propiciadas pelo efeito sinterizante do processo SCC. Quanto a isso, é importante ressaltar que esse fenômeno foi menos intenso em 3,2CC_0,5L por conta da porosidade gerada pela decomposição do lactato de alumínio, fazendo com que o seu desempenho termomecânico fosse inferior ao de 3,2CC (S). Por fim, entre 1200-1500°C ocorreu uma queda nos módulos de ruptura a quente desses refratários, sendo que 3,2CC (S) se igualou a 6CAC, enquanto 3,2CC_0,5L teve um resultado levemente inferior. Conforme explicado na seção 5.1.2, a concentração dos grãos aciculares de CA_6 em algumas regiões da microestrutura do refratário 3,2CC deve ter gerado um maior número de defeitos por conta da expansão volumétrica dessa fase durante o ensaio, prejudicando o desempenho termomecânico a 1500°C.

5.4 Avaliação dos efeitos ligante e sinterizante do hidróxido de cálcio

Considerando que o carbonato de cálcio apresentou apenas o efeito sinterizante da microestrutura, buscou-se também avaliar o hidróxido de cálcio como matéria-prima alternativa ao cimento de aluminato de cálcio. Sendo assim, os resultados apresentados a seguir se referem a análise da atuação desse hidróxido como agente ligante e/ou sinterizante em concretos refratários aluminosos.

5.4.1 Resistência mecânica a verde e porosidade aparente

A Figura 5.23 apresenta os resultados obtidos para as composições contendo cimento de aluminato de cálcio, hidróxido e/ou carbonato de cálcio como ligantes. Fica evidente que aquelas contendo hidróxido apresentaram um desempenho mecânico inferior ao refratário de referência 6CAC. O motivo para este comportamento das composições CH, CH-CAC e CH-CC não parece estar associado ao incremento da porosidade das amostras, visto que após a secagem

a 110°C/24h todas as composições avaliadas possuem o mesmo nível de volume de poros (Figura 5.23b), mas deve advir de outras diferenças microestruturais.

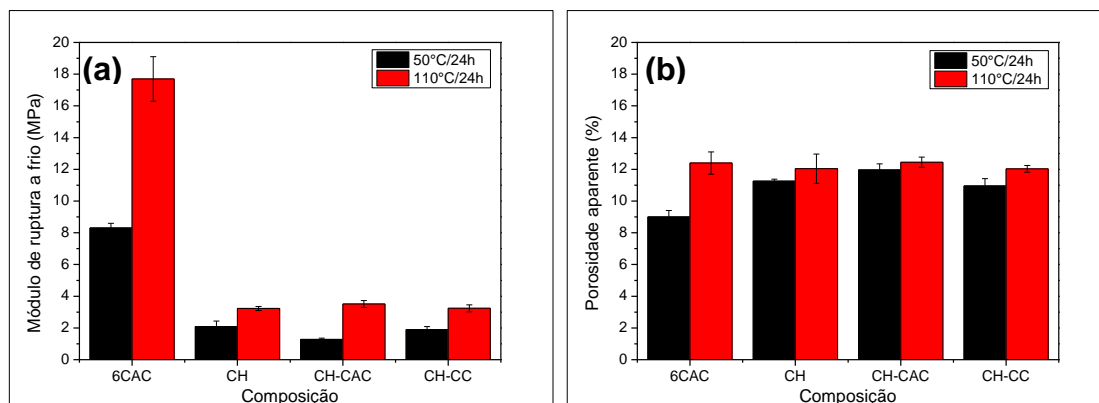


Figura 5.23: Módulo de ruptura a frio (a) e porosidade aparente (b) após a cura (50°C/24h) e a secagem (110°C/24h) das composições contendo CAC = cimento de aluminato de cálcio, CH = hidróxido de cálcio e/ou CC = carbonato de cálcio como ligantes.

Conforme elucidado na seção 5.1.1, nas amostras contendo cimento ocorreu a formação de hidratos (AH_3 e C_3AH_6) durante a cura e a secagem, cujos cristais foram responsáveis pela geração de uma rede interconectada de partículas na matriz, garantindo resistência mecânica a verde. Quanto às amostras contendo hidróxido de cálcio, percebe-se que elas apresentaram módulos de ruptura similares entre si. A fim de avaliar se possivelmente houve a formação de alguma fase cristalina com a adição do hidróxido, efetuou-se o ensaio de difração de raios X para analisar as fases contidas na matriz do refratário CH, sendo os resultados obtidos apresentados na Tabela 5.4. Como as fases cristalinas identificadas foram apenas o coríndon ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), o $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, impureza comumente encontrada em aluminas tabulares) e o próprio hidróxido de cálcio, este último deve ter atuado como reforço na matriz do refratário, propiciando módulos de ruptura após a cura e a secagem superiores àqueles apresentados pelas composições contendo carbonato de cálcio (Figura 5.1a).

A adição de cimento (CH-CAC) ou carbonato de cálcio (CH-CC) ao hidróxido não provocou melhoria na resistência mecânica a verde. No primeiro

caso, deve-se considerar que o teor de cimento adicionado (0,5%-p) foi reduzido, além de que a quantidade de água nas composições variou pouco (4,3%-p para CH e CH-CC, 4,6%-p para CH-CAC, Tabela 4.3). Com isso, é provável que a quantidade de hidratos do cimento formada tenha sido baixa, contribuindo muito pouco para melhorar a resistência mecânica de CH-CAC em relação a CH. Já no segundo caso, como o carbonato de cálcio não sofre hidratação (Tabela 5.1), é compreensível que os valores do módulo de ruptura dos refratários CH e CH-CC tenham sido similares.

Tabela 5.4: Estimativa do teor (%) das fases cristalinas via ensaio de DRX e usando o método de Rietveld para a análise da matriz do refratário CH após a cura a 50°C por 24h e a secagem a 110°C por 24h. [CH = hidróxido de cálcio]

Fases presentes	CH
Coríndon	87,84
NaAl ₁₁ O ₁₇	4,79
Ca(OH) ₂	7,36

5.4.2 Módulo elástico X Temperatura

A Figura 5.24 apresenta a evolução do módulo elástico em função da temperatura, enquanto a Tabela 5.5 identifica as fases cristalinas presentes na matriz da composição CH queimada em diferentes temperaturas (600-1500°C/5h).

Os refratários CH, CH-CAC e CH-CC iniciaram o ensaio com um valor baixo de 70 GPa, visto que não se identificou a presença de fases cristalinas hidratadas na matriz desses materiais (Tabela 5.4). A decomposição do hidróxido de cálcio ocorre entre 450-500°C [59], gerando CaO capaz de reagir com a Al₂O₃ da matriz dos refratários, permitindo a formação de aluminatos de cálcio (CA e C₁₂A₇, Tabela 5.5) entre 600-1000°C e, assim, provocando o aumento do módulo elástico das três composições nessa faixa de temperatura. Acima de 1000°C predominou o fenômeno de sinterização e a formação de outros aluminatos de cálcio (CA₂ e CA₆, Tabela 5.5) que também incrementaram

o módulo elástico das composições. Dessa forma, o comportamento dos refratários CH, CH-CAC e CH-CC foi similar, sendo que a adição de cimento ou carbonato de cálcio ao hidróxido de cálcio provocou um deslocamento das curvas para módulos elásticos inferiores, ou seja, ao final do experimento temos a ordem decrescente de resultados CH (165 GPa) > CH-CAC (140 GPa) = CH-CC (140 GPa), os quais ficaram muito acima do valor obtido para 6CAC (110 GPa).

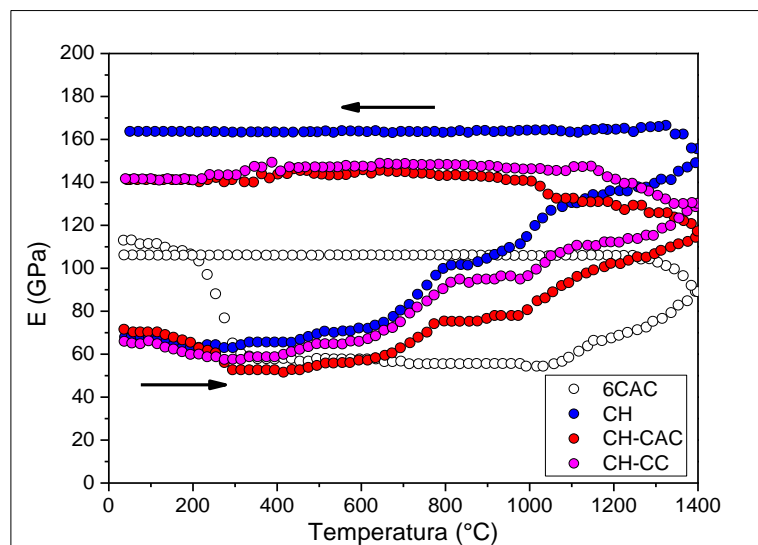


Figura 5.24: Evolução do módulo elástico em função da temperatura para as composições contendo CAC = cimento de aluminato de cálcio, CH = hidróxido de cálcio e/ou CC = carbonato de cálcio como ligantes.

Tabela 5.5: Estimativa do teor (%) das fases cristalinas via ensaio de DRX e usando o método de Rietveld para a análise da matriz do refratário CH após queima a diferentes temperaturas por 5h. [CH = hidróxido de cálcio]

Matrizes	Temperaturas	Fases presentes						
		Coríndon	NaAl ₁₁ O ₁₇	CaO	C ₁₂ A ₇	CA	CA ₂	CA ₆
CH	600°C	85,61	2,69	-	5,57	6,12	-	-
	900°C	86,86	1,92	1,86	3,85	5,51	-	-
	1200°C	62,97	1,88	-	-	-	33,24	1,91
	1500°C	20,44	0,25	-	-	-	-	79,31

É provável que a substituição parcial do hidróxido de cálcio pelo cimento no refratário CH-CAC tenha prejudicado a geração das fases CA e $C_{12}A_7$ entre 600-1000°C, visto que o CaO oriundo da decomposição do hidróxido e necessário para a formação desses aluminatos estava em menor quantidade. Com isso, o aumento de rigidez do material CH-CAC foi menos proeminente nessa faixa de temperatura. Já no caso do refratário CH-CC, é difícil distinguir o efeito sinterizante advindo do processo SCC para o carbonato de cálcio, visto que ele ocorre numa faixa de temperatura (500-600°C) muito próxima à de decomposição do hidróxido de cálcio (450-500°C), a partir da qual se gera CaO para a formação das fases CA e $C_{12}A_7$. Porém, é possível afirmar que a combinação desses acontecimentos garantiu um maior aumento da rigidez do refratário CH-CC em comparação com o CH-CAC na faixa de temperatura de 500-800°C. Entre 800-1000°C a decomposição do carbonato de cálcio gerou porosidade na microestrutura, o que causou o menor crescimento do módulo elástico do material CH-CC em comparação com o CH.

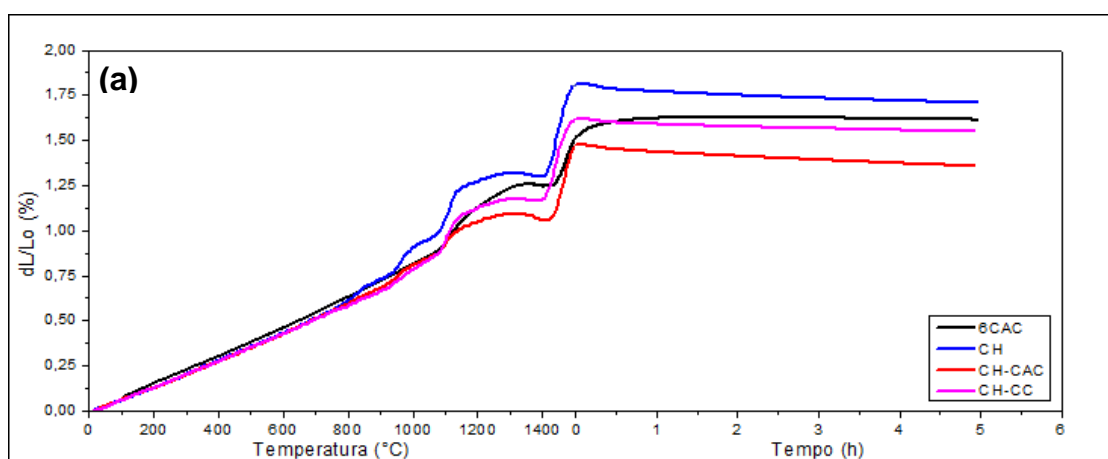
Por fim, acima de 1000°C a densificação via sinterização, a formação de CA_2 e, em seguida, de CA_6 possibilitaram o enrijecimento ainda maior dos refratários CH, CH-CAC e CH-CC. Há pequenas diferenças entre os módulos elásticos desses materiais nessa faixa de temperatura, mas pode-se dizer que elas foram causadas pelos processos ocorridos abaixo de 1000°C, pois estes provocaram o deslocamento das curvas de CH-CAC e CH-CC para valores menores em comparação com CH. Durante o resfriamento não houve mais mudanças microestruturais tão significativas e, por isso, os valores permaneceram constantes até o término do ensaio.

5.4.3 Sinterabilidade assistida e variação linear dimensional

A fim de acompanhar a variação dimensional nos refratários durante o seu primeiro aquecimento, realizou-se o ensaio de sinterabilidade assistida com amostras cilíndricas. A Figura 5.25 apresenta os resultados de dL/L_0 (a) e dL/dt (b) obtidos.

Os gráficos revelam que até 800°C as amostras preparadas sofreram apenas dilatação térmica, visto que elas haviam sido previamente calcinadas a 600°C/5h. A partir de 800°C teve início uma expansão na amostra CH, a qual se intensificou a partir de 950°C. Como a Figura 5.25b ressalta, os picos de transformação se concentraram realmente nessas temperaturas, indicando a formação de CA e $C_{12}A_7$ (Tabela 5.5). Nos refratários CH-CAC e CH-CC a expansão relativa à formação dessas fases foi identificada apenas a partir de 950°C, corroborando a afirmação estabelecida na seção 5.4.2 de que a substituição parcial do hidróxido de cálcio por cimento ou carbonato de cálcio acaba postergando as reações de formação de CA e $C_{12}A_7$. Conforme visto na seção 5.1.2, essas fases são geradas somente acima de 800°C em refratários contendo cimento ou carbonato de cálcio.

Na sequência, por volta de 1100°C, iniciou-se a expansão causada pela formação do CA_2 , a qual foi identificada em todas as amostras analisadas. Percebe-se que o refratário CH foi o que mais expandiu, seguido por 6CAC e CH-CC e, por fim, por CH-CAC. No entanto, é importante reforçar que a amostra CH já havia sofrido expansão por conta da formação mais intensa das fases CA e $C_{12}A_7$, o que deslocou a sua curva para valores maiores de variação dimensional (dL/L_0 , Figura 5.25a). Tanto é que, na verdade, os picos de transformação de CH e CH-CC a 1100°C foram similares, enquanto os de 6CAC e CH-CAC foram inferiores. Isso pode ser um indício de uma maior taxa de reação na matriz dos refratários CH e CH-CC por conta da formação mais intensa das fases CA e $C_{12}A_7$ em menores temperaturas.



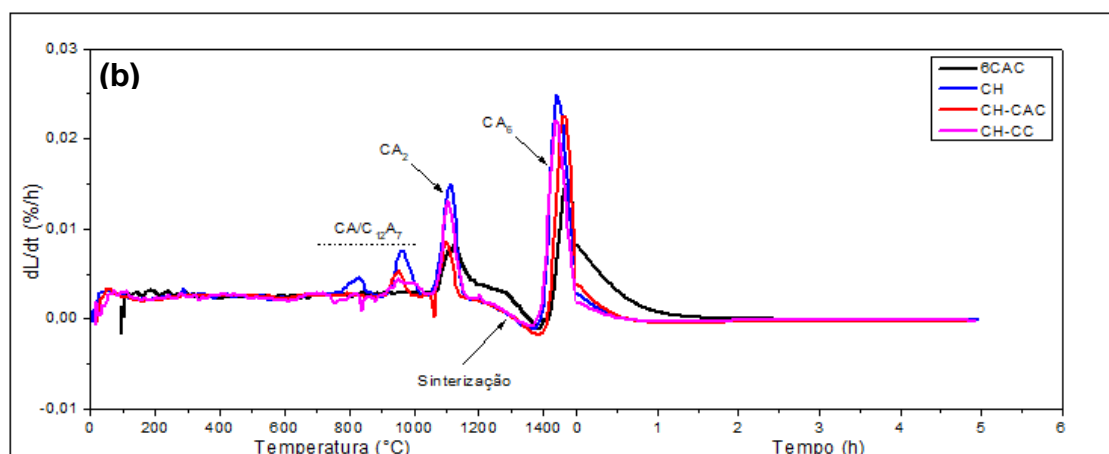


Figura 5.25: Perfis dL/L_0 (a) e dL/dt (b) das composições contendo CAC = cimento de aluminato de cálcio, CH = hidróxido de cálcio e/ou CC = carbonato de cálcio como ligantes após o primeiro aquecimento até 1500°C. As amostras foram previamente calcinadas até 600°C e a carga aplicada foi 0,02 MPa.

Entre 1200-1400°C prevaleceu o fenômeno de sinterização que provocou a densificação dos materiais, garantindo que a retração fosse capaz de superar a expansão advinda da formação de aluminatos de cálcio. Sendo assim, acima de 1400°C identificou-se a expansão correspondente à geração de CA_6 . Apesar das diferenças nos valores dessa propriedade, percebe-se que os picos de transformação de CH, CH-CAC e CH-CC são similares e mais intensos do que o de 6CAC.

Na Tabela 5.5 se identificou as fases CA_2 a 1200°C e CA_6 a 1500°C, sendo que suas quantidades (33% e 79%, respectivamente) se mostraram superiores àquelas mostradas nas matrizes 6CAC (21% e 49%, Tabela 5.2) e 3,2CC (23% e 49%, Tabela 5.2). Isso ressalta que a maior capacidade de geração das fases CA e $C_{12}A_7$ a partir do hidróxido de cálcio com a alumina da matriz em temperaturas inferiores contribuiu para facilitar a formação de CA_2 e CA_6 em temperaturas superiores.

A Figura 5.26 expõe os resultados de variação linear dimensional (VLD) para as composições. Percebe-se que os valores foram praticamente nulos até 900°C, evidenciando a ausência de expansão para as amostras contendo hidróxido de cálcio. Acima disso as amostras demonstraram expansão crescente, o que é consequência da geração de CA_2 a 1200°C e de CA_6 a

1500°C. Além disso, percebe-se que os valores foram superiores nos refratários CH e CH-CC, podendo indicar uma maior formação dessas fases nesses materiais.

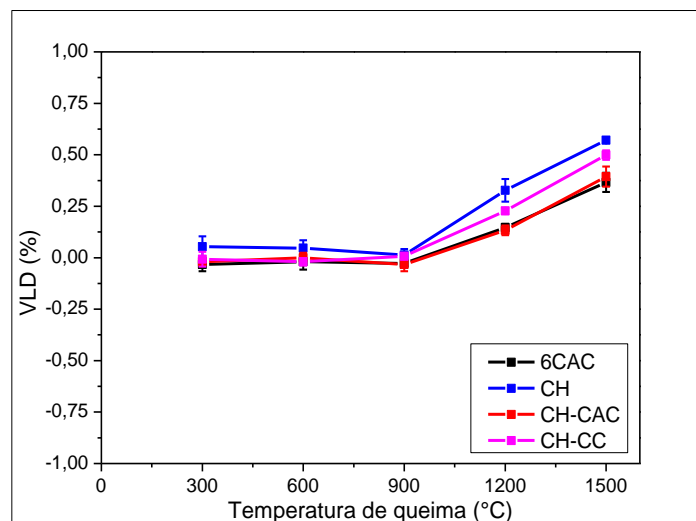


Figura 5.26: Variação linear dimensional (%) das composições contendo CAC = cimento de aluminato de cálcio, CH = hidróxido de cálcio e/ou CC = carbonato de cálcio como ligantes após a queima em diferentes temperaturas (300-1500°C) por 5 horas.

5.4.4 Módulo de ruptura a frio e porosidade aparente

Na Figura 5.27 pode-se analisar os resultados de módulo de ruptura a frio (a) e porosidade aparente (b) após a secagem (110°C/24h) ou a queima em diferentes temperaturas (300-1500°C/24h) para as composições. Os refratários contendo hidróxido de cálcio (CH, CH-CAC e CH-CC) apresentaram desempenho mecânico inferior ao 6CAC entre 110-300°C devido à ausência de hidratos cristalinos em sua microestrutura (Tabela 5.4). Entre 300-600°C já se nota um leve aumento no módulo de ruptura dos refratários CH, CH-CAC e CH-CC, o qual se intensificou entre 600-900°C, sendo que ambos são justificados pela formação de aluminatos de cálcio (Seção 5.4.3) a partir do CaO gerado pela decomposição do hidróxido entre 450-500°C. Esse processo acabou gerando um efeito sinterizante na microestrutura, levando ao fortalecimento das ligações

cerâmicas apesar das variações nos valores de porosidade observados na Figura 5.27b.

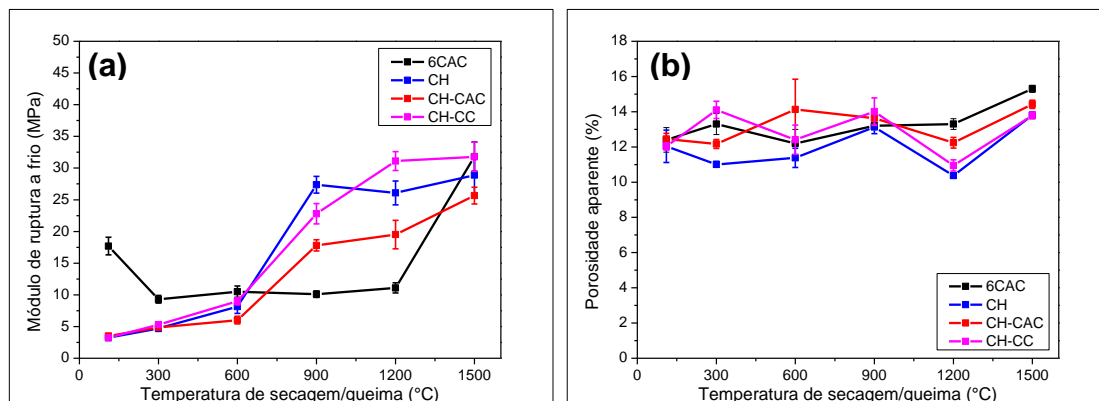


Figura 5.27: Módulo de ruptura a frio (a) e porosidade aparente (b) após a secagem (110°C/24h) ou a queima (300-1500/5h das composições contendo CAC = cimento de aluminato de cálcio, CH = hidróxido de cálcio e/ou CC = carbonato de cálcio como ligantes.

Acima de 900°C houve poucas variações no módulo de ruptura do refratário CH, evidenciando que a formação de aluminatos entre 600-900°C é determinante para as propriedades mecânicas desse material. Já o CH-CC mostrou mais uma melhora significativa nessa propriedade entre 900-1200°C, o que pode indicar um maior fortalecimento das ligações cerâmicas a partir da sinterização, pois a densificação promovida por esse fenômeno foi semelhante entre CH e CH-CC (porosidades similares a 1200°C, Figura 5.27b). Adicionalmente, o refratário CH-CAC apresentou um desempenho mecânico inferior a CH e CH-CC entre 900-1500°C, visto que a substituição do hidróxido de cálcio por cimento acabou retardando a formação de CA e C₁₂A₇ (Figura 5.25). Observou-se um leve aumento no módulo de ruptura de CH-CAC entre 900-1200°C e outro entre 1200-1500°C, decorrentes da formação de CA₂ e CA₆, além da sinterização.

Por fim, é importante ressaltar que os refratários contendo hidróxido de cálcio (CH, CH-CAC e CH-CC) mostraram um desempenho mecânico superior à referência 6CAC entre 900-1200°C e similar a 1500°C. Além disso, em todos esses refratários houve um incremento simultâneo no módulo de ruptura e na porosidade aparente entre 1200-1500°C, o que é consequência do reforço

mecânico promovido pela presença de CA_6 e, por outro lado, da expansão que acompanha a sua formação.

5.4.5 Módulo de ruptura a quente

A Figura 5.28 apresenta os resultados de módulo de ruptura a quente (MRQ) das composições após a sua queima em diferentes temperaturas (300-1500°C) durante cinco horas.

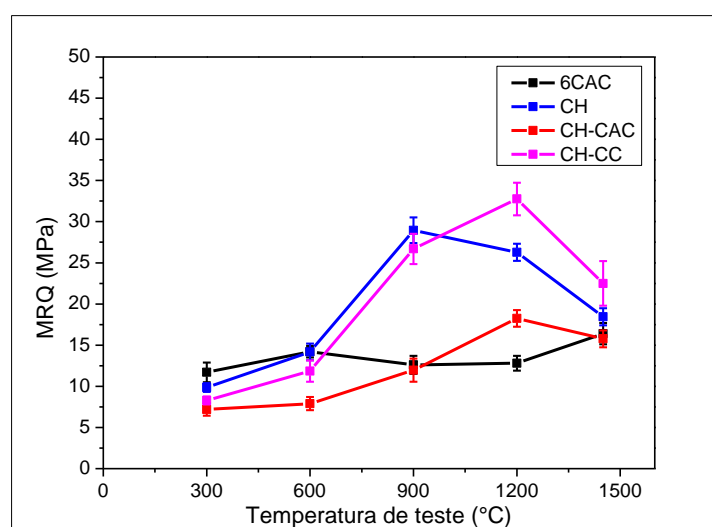


Figura 5.28: Módulo de ruptura a quente (MRQ) das composições contendo CAC = cimento de aluminato de cálcio, CH = hidróxido de cálcio e/ou CC = carbonato de cálcio como ligantes. Os refratários foram queimados nas mesmas temperaturas de teste (300-1500°C) por 5 horas.

Os refratários CH, CH-CAC e CH-CC apresentaram um módulo de ruptura a quente a 300°C levemente inferior ao de 6CAC, visto que este ainda pode conter hidratos (C_3AH_6 , Tabela 3.5) em sua microestrutura. Já a 600°C houve um incremento no desempenho termomecânico de CH e CH-CC por conta da presença de CA e $C_{12}A_7$ no primeiro e da microestrutura mais forte propiciada pela atuação do processo SCC no último. Por outro lado, o refratário CH-CAC não apresentou um aumento expressivo dessa propriedade a 600°C, visto que a substituição parcial do hidróxido de cálcio pelo cimento acaba postergando para temperaturas superiores a formação de CA e $C_{12}A_7$. Com isso, estas fases se

mostraram presentes no refratário CH-CAC somente a partir de 900°C, justificando o incremento do módulo de ruptura a quente de 600°C para essa temperatura nesse material. Esse comportamento não foi tão expressivo quanto àquele dos refratários CH e CH-CC, visto que estes continham maior quantidade de aluminatos de cálcio e o segundo também havia sido submetido previamente ao processo SCC.

Em temperaturas superiores houve mais algumas diferenças entre os três refratários contendo hidróxido de cálcio: CH apresentou uma queda na sua propriedade termomecânica entre 900-1450°C, o que pode ser justificado pela maior presença das fases CA_2 a 1200°C e CA_6 a 1450°C, visto que elas devem ter expandido durante o aquecimento e, assim, gerado defeitos na microestrutura; já CH-CAC e CH-CC mostraram um incremento entre 900-1200°C provavelmente porque a quantidade de CA_2 formada não gerou tantos defeitos na microestrutura. Por fim, assim como em CH, os refratários CH-CAC e CH-CC tiveram uma queda no seu desempenho termomecânico entre 1200-1450°C por conta da presença do CA_6 , cuja expansão térmica deve ter provocado defeitos na microestrutura.

5.4.6 Resistência ao choque térmico e refratariedade sob carga

A Figura 5.29 apresenta os resultados obtidos durante os 10 ciclos de choque térmico com $\Delta T \sim 1000^\circ\text{C}$. Percebe-se que os valores dos módulos elásticos foram decrescendo na ordem CH-CC > 6CAC > CH > CH-CAC, enquanto o decaimento percentual foi 6CAC < CH-CC < CH < CH-CAC, sendo que os refratários contendo hidróxido de cálcio apresentaram um decaimento crescente ao longo do ensaio. O maior módulo elástico inicial de CH-CC pode ser justificado pela ação conjunta do hidróxido e do carbonato de cálcio na sua microestrutura, pois ambos contribuem para a formação de aluminatos de cálcio em altas temperaturas, sendo que o último ainda promove um fortalecimento das ligações cerâmicas entre 600-800°C. Apesar disso, esse refratário e os outros contendo hidróxido de cálcio apresentaram um decaimento percentual superior e crescente em relação a 6CAC. A Figura 5.27b revela que a porosidade da

composição contendo cimento foi levemente maior que aquelas contendo hidróxido de cálcio. Sendo assim, nestes materiais deve ter ocorrido o coalescimento das trincas ao longo dos ciclos térmicos, justificando o decaimento crescente [77]. Os valores desse parâmetro ficaram abaixo de 23%, o que ainda é aceitável considerando resultados encontrados na literatura para refratários contendo cimento [6,78].

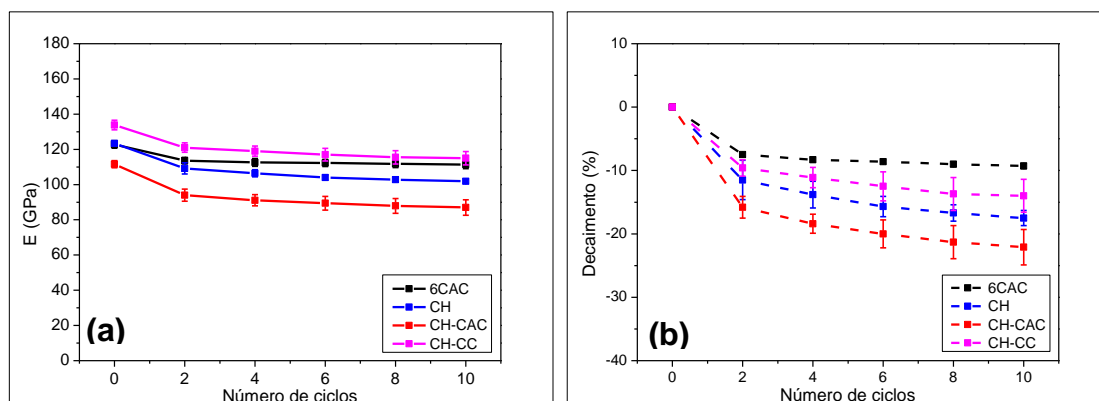


Figura 5.29: Módulo elástico (a) e seu decaimento percentual (b) para as composições contendo CAC = cimento de aluminato de cálcio, CH = hidróxido de cálcio e/ou CC = carbonato de cálcio como ligantes, submetidas a 10 ciclos de choque térmico com um $\Delta T \sim 1000^\circ\text{C}$. As amostras foram pré-queimadas a $1500^\circ\text{C}/5\text{h}$.

Os resultados de refratariedade sob carga para as composições contendo hidróxido de cálcio foram muito similares àquele apresentado por 6CAC (Figura 5.11), não sendo mostrados aqui já que foi possível verificar a alta refratariedade ($T_{0,5} > 1600^\circ\text{C}$).

5.5 Avaliação do efeito ligante das diferentes fontes de óxido de magnésio

Na revisão bibliográfica constatou-se que recentemente se tem estudado a aplicação do óxido de magnésio como agente ligante em concretos refratários (Seção 3.4.1.3). A fim de verificar essa possibilidade e se esse óxido pode auxiliar na melhoria da resistência mecânica a verde de concretos que têm o carbonato de cálcio como agente sinterizante, composições refratárias contendo

diferentes matérias-primas como fontes de óxido de magnésio foram elaboradas e ensaiadas, sendo que seus resultados são apresentados abaixo.

5.5.1 Resistência mecânica a verde e porosidade aparente

A Figura 5.30 apresenta os resultados de módulo de ruptura a frio (a) e porosidade aparente (b) da composição de referência 4CAC (4%-p de cimento de aluminato de cálcio) e daquelas contendo 1,0%-p de MgO. O concreto 4CAC apresentou o melhor desempenho mecânico a verde por causa dos hidratos gerados (AH_3 e C_3AH_6) e da porosidade inferior, fatores responsáveis por propiciar uma microestrutura coesa. A composição 1FM (1%-p de fumos de magnésia) demonstrou o segundo melhor desempenho a verde (4,5 MPa após a cura e 7 MPa após a secagem), visto que a hidratação do óxido de magnésio gerou brucita, a qual é capaz de preencher os poros da microestrutura e, assim, reduzir a porosidade em relação às composições alternativas, garantindo melhor resistência mecânica a verde. Houve um aumento no módulo de ruptura e na porosidade aparente entre 50 e 110°C uma vez que o vapor de água permitiu a formação de mais brucita, fortalecendo a ligação entre as partículas da matriz.

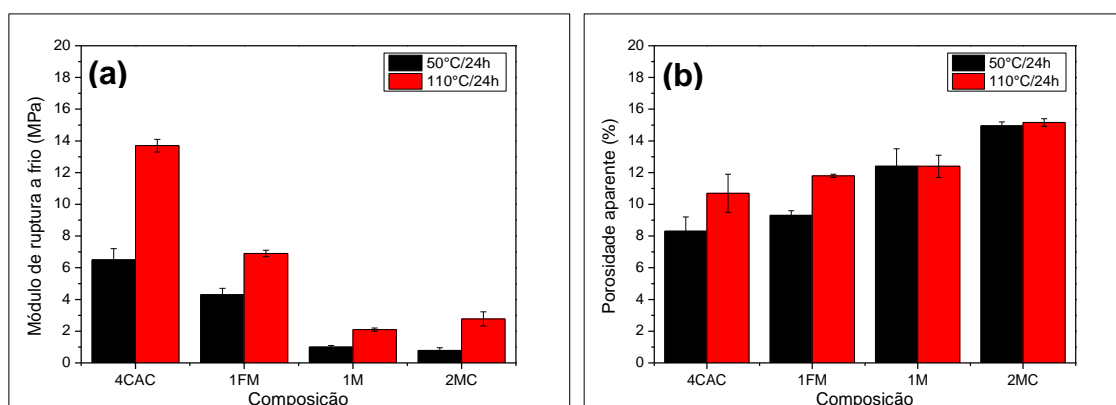


Figura 5.30: Módulo de ruptura a frio (a) e porosidade aparente (b) da composição de referência contendo 4%-p de cimento de aluminato de cálcio e das composições contendo 1,0%-p de MgO após a cura (50°C/24h) e a secagem (110°C/24h). [CAC = cimento de aluminato de cálcio; FM = fumos de magnésia; M = sínter de magnésia; MC = carbonato de magnésio]

Em comparação com os fumos de magnésia (composição 1FM), o sínter da composição 1M (1%-p de sínter de magnésia) propiciou uma resistência mecânica a verde inferior porque seu maior tamanho médio de partículas (75 contra 3 μm) contribuiu para uma menor geração de brucita. A composição 2MC (2%-p de carbonato de magnésio) teve resultados similares a 1M, visto que a geração de hidratos não era esperada, resultando numa elevada porosidade.

Na Figura 5.31 pode-se avaliar os resultados de módulo de ruptura (a) e porosidade aparente (b) da composição de referência 6CAC (6%-p de cimento de aluminato de cálcio) e das composições contendo 2,1-2,2%-p de CaO e/ou MgO. Percebe-se que a composição de referência 6CAC também apresentou maior resistência mecânica a verde por causa dos hidratos gerados (AH_3 e C_3AH_6). As composições FM-CC (1%-p de fumos de magnésia e 2,1%-p de carbonato de cálcio) e FM-MC (1%-p de fumos de magnésia e 2,2%-p de carbonato de magnésio) tiveram um efeito ligante por conta da geração de brucita na microestrutura, a qual se formou por meio da hidratação dos fumos de magnésia (Tabela 5.6). Apesar disso, esse efeito não propiciou uma resistência mecânica a verde tão elevada quanto àquela apresentada pelo cimento, visto que o teor de magnésia nas composições FM-CC e FM-MC (1,0%-p de MgO livre) é inferior ao teor de cimento em 6CAC (6,0%-p de CAC).

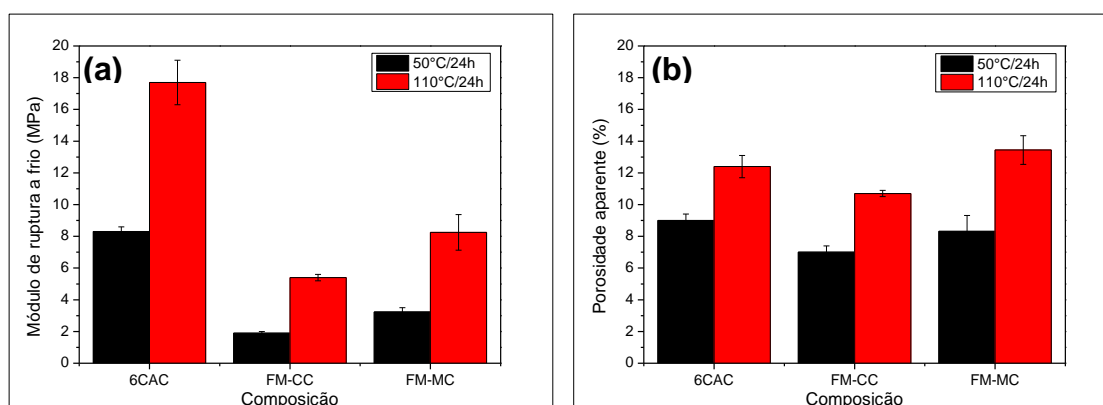


Figura 5.31: Módulo de ruptura a frio (a) e porosidade aparente (b) da composição de referência contendo 6%-p de cimento de aluminato de cálcio e das composições contendo 2,1-2,2%-p de CaO e/ou MgO após a cura (50°C/24h) e a secagem (110°C/24h). [CAC = cimento de aluminato de cálcio;

FM = fumos de magnésia; CC = carbonato de cálcio; MC = carbonato de magnésio]

Tabela 5.6: Estimativa do teor (%) das fases cristalinas via ensaio de DRX e usando o método de Rietveld para a análise da matriz do refratário FM-CC após a cura a 50°C por 24h e a secagem a 110°C por 24h. [FM = fumos de magnésia; CC = carbonato de cálcio]

Fases presentes	FM-CC
Coríndon	87,79
NaAl ₁₁ O ₁₇	3,89
CaCO ₃	6,09
Mg(OH) ₂	2,23

Quanto à porosidade desses refratários, os menores valores são apresentados por FM-CC (7% após a cura e 11% após a secagem), sendo seguido por 6CAC (9% após a cura e 12,5% após a secagem) e FM-MC (8,5% após a cura e 14% após a secagem). Esses dados revelam que apenas a porosidade não é suficiente para explicar as diferenças nos valores de módulo de ruptura desses refratários, ressaltando que os hidratos presentes na microestrutura de 6CAC promovem um reforço mecânico superior ao da brucita. Além disso, é importante também destacar que, apesar da menor porosidade apresentada por FM-CC, FM-MC teve módulos de ruptura superiores (3,23 ± 0,27 contra 1,9 ± 0,1 MPa após a cura e 8,25 ± 1,12 contra 5,4 ± 0,2 MPa após a secagem), o que pode ser um indício de que os carbonatos de cálcio e magnésio influenciam de alguma forma a hidratação do óxido de magnésio ou a microestrutura dos refratários a verde. Nesse sentido, torna-se relevante comparar o desempenho mecânico de FM-CC e FM-MC com 1FM, visto que os três refratários contêm 1%-p de fumos de magnésia.

A Figura 5.30 revelou que os valores de módulo de ruptura e porosidade aparente de 1FM foram, respectivamente, 4,5 MPa e 9,5% após a cura e 7 MPa e 12% após a secagem. A comparação entre este refratário e FM-CC e FM-MC revela que 1FM foi mais resistente e mais poroso que FM-CC e FM-MC após a cura, mais resistente e mais poroso que FM-CC após a secagem, menos

resistente e menos poroso que FM-MC após a secagem. A partir desses dados pode-se deduzir que os carbonatos devem ter prejudicado a hidratação da magnésia durante a cura e, assim, uma maior quantidade de brucita foi gerada em 1FM. Após a secagem a água residual eliminada na forma de vapor contribuiu para aumentar a porosidade dos refratários, além de permitir a formação de uma maior quantidade de brucita e, assim, incrementar o módulo de ruptura. Nesse último aspecto, o refratário FM-MC obteve o melhor desempenho, provavelmente por conta da maior quantidade de vapor de água eliminado (teor inicial era de 4,8%-p, Tabela 4.3).

Na Figura 5.32 são apresentados os resultados de módulo de ruptura (a) e porosidade aparente (b) da composição de referência 6CAC e das composições contendo 6,0-6,2%-p de CaO e/ou MgO. É interessante notar que após a cura (50°C/24h) o refratário 6FM (6%-p de fumos de magnésia) obteve um módulo de ruptura superior ao 6CAC (11 contra 8 MPa). Considerando que os teores de ligante são iguais (6%-p), essa diferença de comportamento mecânico a verde deve ser consequência das porosidades distintas (9% para 6CAC e 3,8% para 6FM). Já após a secagem (110°C/24h) a situação se inverteu, visto que os hidratos metaestáveis do cimento sofreram conversão, aumentando simultaneamente o módulo de ruptura e a porosidade aparente de 6CAC (Seção 5.1.1).

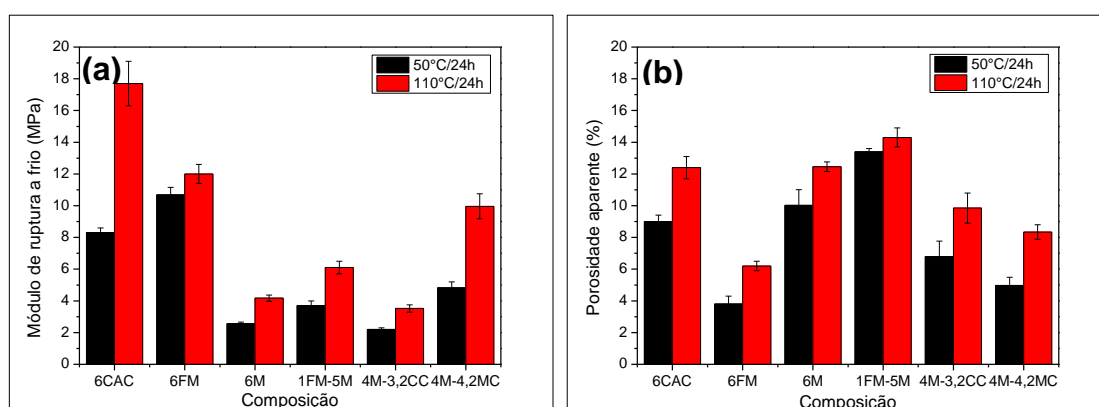


Figura 5.32: Módulo de ruptura a frio (a) e porosidade aparente (b) da composição de referência contendo 6%-p de cimento de aluminato de cálcio e das composições contendo 6,0-6,2%-p de CaO e/ou MgO após a cura (50°C/24h) e a secagem (110°C/24h). [CAC = cimento de aluminato de cálcio;

FM = fumos de magnésia; M = sínter de magnésia; CC = carbonato de cálcio; MC = carbonato de magnésio]

Os refratários 6M (6%-p de sínter de magnésia) e 1FM-5M (1%-p de fumos de magnésia e 5%-p de sínter de magnésia) apresentaram resultados inferiores ao 6FM. A diferença na granulometria do sínter ($D < 75 \mu\text{m}$) e dos fumos de magnésia ($D < 3 \mu\text{m}$) explica a menor reatividade do sínter, o qual, então, gera menos brucita durante a sua hidratação. Com isso, 6M e 1FM-5M tiveram porosidade superior a 6FM, resultando em menores módulos de ruptura. No entanto, é importante ressaltar que 1FM-5M resultou em maiores módulos de ruptura do que 6M ($3,7 \pm 0,3$ e $6,1 \pm 0,4$ MPa contra $2,57 \pm 0,09$ e $4,2 \pm 0,2$ MPa, respectivamente) justamente pela presença de 1%-p de fumos de magnésia.

A composição 4M-4,2MC (4%-p de sínter de magnésia e 4,2%-p de carbonato de magnésio) obteve uma porosidade inferior a 6M e a 1FM-5M, justificando o seu melhor desempenho mecânico. Quanto a 4M-3,2CC (4%-p de sínter de magnésia e 3,2%-p de carbonato de cálcio), apesar da sua menor porosidade, ela teve módulos de ruptura inferiores a 6M e 1FM-5M visto que o sínter está numa menor quantidade e não é tão eficiente como os fumos na geração de brucita, além de que, como explicado na seção 5.1.1, o carbonato de cálcio não se hidrata na presença de água.

5.5.2 Módulo elástico X Temperatura

A Figura 5.33 destaca a evolução do módulo elástico em função da temperatura para a composição de referência 4CAC e aquelas contendo 1,0%-p de MgO. O perfil do módulo elástico da composição 4CAC já foi explicado na seção 5.1.2. Quanto àquelas contendo 1%-p de MgO (1FM, 1M e 2MC), percebe-se que inicialmente 1FM apresentou o maior módulo elástico inicial com 75 GPa, enquanto 1M e 2MC ficaram com apenas 50 GPa. Estas duas composições tiveram uma rigidez inicial coincidente, além de módulos de ruptura após a cura e a secagem similares. Por isso, pode-se dizer que o sínter de magnésia sofreu reduzida hidratação, confirmando a informação encontrada na literatura de que

quanto maior o tamanho das partículas de MgO, menor a sua tendência à hidratação [79].

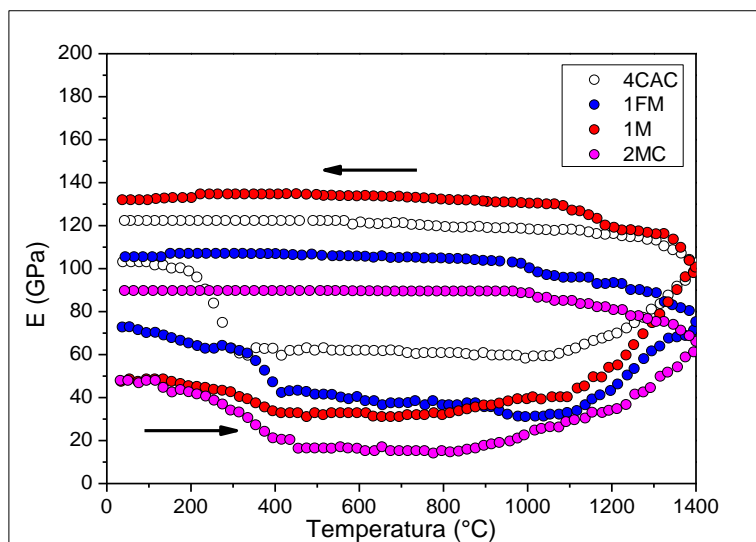


Figura 5.33: Evolução do módulo elástico em função da temperatura para a composição de referência contendo 4%-p de cimento de aluminato de cálcio e para as composições contendo 1,0%-p de MgO após a cura (50°C/24h) e a secagem (110°C/24h). [CAC = cimento de aluminato de cálcio; FM = fumos de magnésia; M = sínter de magnésia; MC = carbonato de magnésio]

Sendo assim, entre 100 e 450°C foi detectada uma queda contínua dos módulos elásticos das amostras 1FM, 1M e 2MC, a qual decorreu da decomposição da brucita (com máximo de transformação entre 350-400°C [80]) no caso de 1FM e 1M ou da decomposição do carbonato de magnésio a partir de 200°C (e que finalizou a 540°C [81]) no caso de 2MC, sendo que ambos os processos provocaram o aumento da porosidade na microestrutura. Depois disso a rigidez dos refratários permaneceu praticamente estável até por volta de 1000°C, quando então foram iniciados os mecanismos de sinterização e formação de espinélio ($MgAl_2O_4$) por meio da reação entre Al_2O_3 e MgO encontrados na matriz. Estes processos promoveram a densificação da microestrutura e, assim, o aumento da rigidez das amostras observado entre 1000-1400°C e até se atingir 1000°C no resfriamento. Abaixo dessa temperatura não eram esperadas outras mudanças microestruturais significativas, o que justifica a estabilização dos resultados de módulo elástico até o completo

resfriamento, quando se obteve a ordem decrescente de resultados: 1M (130 GPa) > 1FM (105 GPa) > 2MC (90 GPa). Portanto, dentre os refratários contendo MgO, apenas 1M obteve um módulo elástico final (130 GPa) superior ao da referência 4CAC (120 GPa). Essa diferença de desempenho foi, aparentemente, consequência de uma melhor densificação da microestrutura do refratário 1M em relação ao 4CAC (porosidades aparente de $10,9 \pm 0,1$ contra $12,3 \pm 0,2\%$ após queima a $1500^{\circ}\text{C}/5\text{h}$, Figura 5.40), tanto é que se observou um incremento mais intenso da rigidez do primeiro acima de 1000°C .

Quanto aos refratários 1FM e 2MC, observou-se que o primeiro apresentou uma rigidez superior até em torno de 1000°C , o que foi provavelmente consequência da maior porosidade do segundo, pois ele já iniciou o ensaio com um módulo elástico inferior (porosidade de 2MC foi superior a de 1FM após a secagem, Figura 5.30b). Em torno de 1000°C a rigidez desses materiais quase se igualou, mas a densificação de 1FM foi mais eficiente do que em 2MC, visto que os fumos de magnésia são mais finos e devem ter reagido mais facilmente com a Al_2O_3 da matriz, gerando maior quantidade de MgAl_2O_4 . Com isso, o módulo elástico final de 1FM (105 GPa) foi superior ao de 2MC (90 GPa), sendo que este último foi ainda inferior ao módulo elástico inicial de 4CAC (100 GPa). Por conta disso e do fato que, ao contrário do carbonato de cálcio, o carbonato de magnésio não se mostrou suscetível ao processo SCC, o refratário 2MC foi descartado de uma caracterização completa.

Na Figura 5.34 é apresentada a evolução do módulo elástico em função da temperatura da composição de referência 6CAC e das composições contendo um teor total de 2,1-2,2%-p de CaO e/ou MgO. O perfil do módulo elástico da composição 6CAC também já foi explicado na seção 5.1.2.

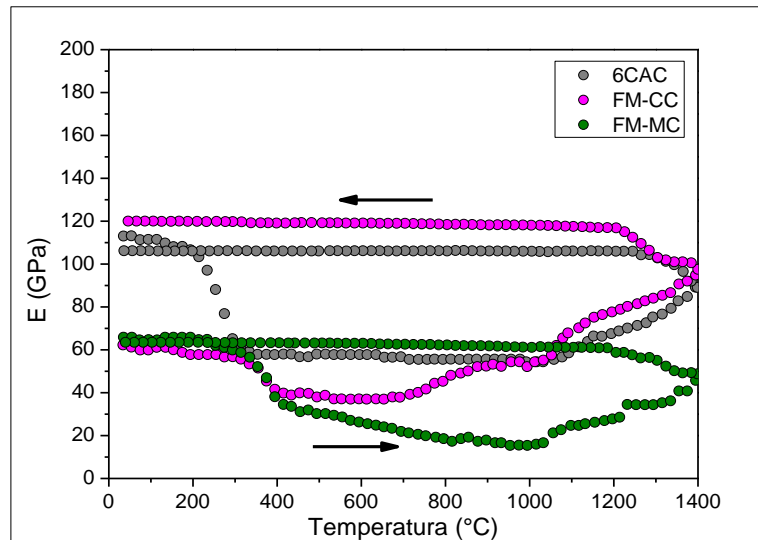


Figura 5.34: Evolução do módulo elástico em função da temperatura para a composição de referência contendo 6%-p de cimento de aluminato de cálcio e para as composições contendo 2,1-2,2%-p de CaO e/ou MgO após a cura (50°C/24h) e a secagem (110°C/24h). [CAC = cimento de aluminato de cálcio; FM = fumos de magnésia; CC = carbonato de cálcio; MC = carbonato de magnésio]

A mistura de fumos de magnésia com carbonato de cálcio na composição FM-CC teve como objetivo melhorar o desempenho mecânico após a cura e a secagem em relação à composição contendo 2,1%-p de CaCO_3 (2,1CC, Figura 5.2). De fato, a geração de brucita (Tabela 5.6) contribuiu para aumentar o módulo elástico inicial (60 contra 50 GPa), mas a sua decomposição levou a um decaimento dessa propriedade entre 300-400°C. O efeito sinterizante advindo do processo SCC e da decomposição do CaCO_3 acima de 800°C foi menos intenso no caso dessa composição, o que pode ser explicado por dois fenômenos: primeiro, a decomposição da brucita aumentou a porosidade na microestrutura; segundo, a competição entre MgO e CaO pela Al_2O_3 da matriz pode ter dificultado a formação tanto do espinélio quanto dos aluminatos de cálcio (o que será verificado nos resultados de sinterabilidade assistida). Dessa forma, ao final do resfriamento o módulo elástico da composição FM-CC foi inferior ao de 2,1CC (120 contra 145 GPa). Apesar disso, esse valor ainda foi superior ao de 6CAC (105 GPa).

Já a composição FM-MC buscou aliar o bom desempenho propiciado pela formação da brucita a partir dos fumos de magnésia com um possível efeito sinterizante advindo do carbonato de magnésio. Como já foi evidenciado pelas Figuras 5.33 e 5.34, essa matéria-prima não foi capaz de passar pelo processo SCC. Ainda mais relevante é o fato que essa composição apresentou um decaimento contínuo do módulo elástico até 1000°C, o que foi consequência do aumento de porosidade provocado pela decomposição da brucita entre 300-400°C e do carbonato de magnésio entre 200-540°C. Com isso, a densificação da microestrutura prevaleceu somente acima de 1000°C por meio dos mecanismos de sinterização e pela formação do espinélio, sendo que a densificação foi prejudicada devido a elevada porosidade na microestrutura. Por conta disso e da ausência do efeito SCC, o refratário FM-MC foi descartado de uma caracterização completa.

Por fim, na Figura 5.35 se apresenta a evolução do módulo elástico em função da temperatura para as composições contendo um teor total de 6,0-6,2%-p de CaO e/ou MgO. Embora a amostra de referência 6CAC tenha um teor reduzido de CaO (1,8%-p), ela foi colocada nos gráficos a fim de permitir uma comparação com as composições alternativas elaboradas.

A análise dos dados permite constatar que o único refratário que atingiu um módulo elástico inicial igual ao de referência 6CAC foi 6FM (115 GPa para ambas), o que é justificado pela presença da brucita. Apesar desse resultado inicial, a decomposição desse hidróxido entre 300-400°C foi tão intensa que levou a uma grande queda do módulo elástico nessa faixa de temperatura, provavelmente por conta do aumento de porosidade. Depois disso não houve mais nenhuma alteração significativa na rigidez do refratário 6FM, nem mesmo acima de 1000°C. Isso pode ser consequência de uma formação intensa de $MgAl_2O_4$ em temperaturas elevadas, visto que havia grande quantidade de MgO disponível e a formação dessa fase é acompanhada de elevada expansão volumétrica (8% [39]), podendo ter aumentado a porosidade na microestrutura.

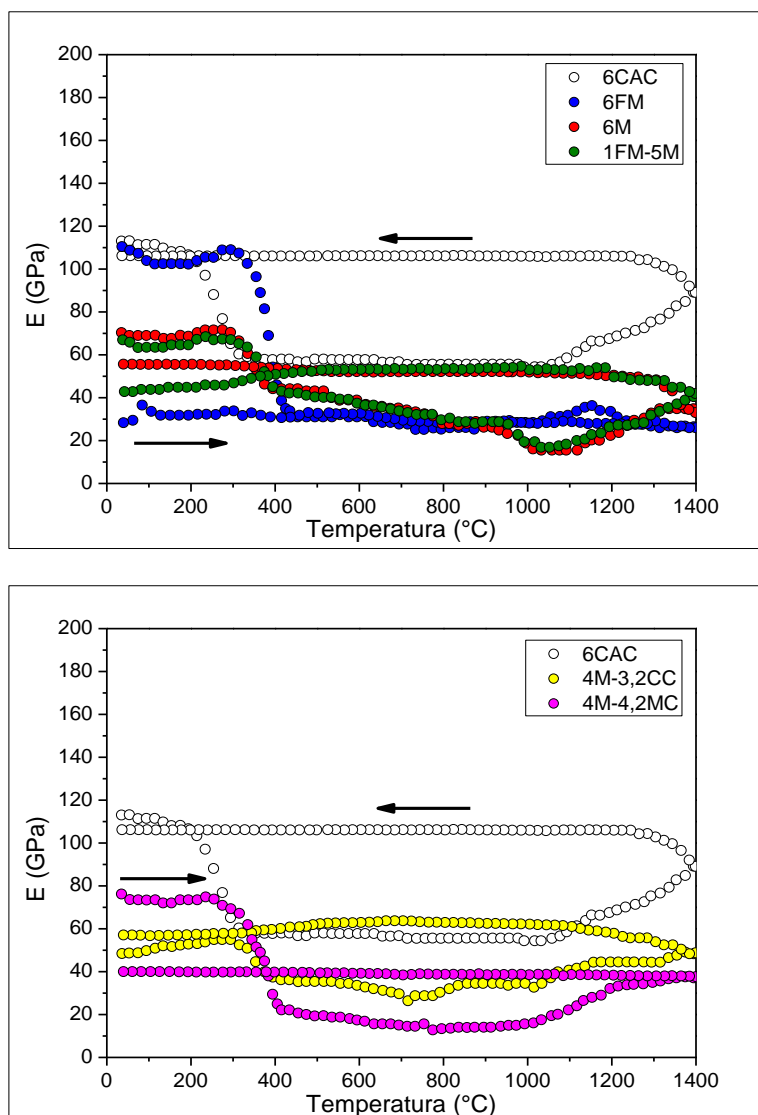


Figura 5.35: Evolução do módulo elástico em função da temperatura para a composição de referência contendo 6%-p de cimento de aluminato de cálcio e para as composições contendo 6,0-6,2%-p de CaO e/ou MgO após a cura (50°C/24h) e a secagem (110°C/24h). [CAC = cimento de aluminato de cálcio; FM = fumos de magnésia; M = sínter de magnésia; CC = carbonato de cálcio; MC = carbonato de magnésio]

As composições restantes (6M, 1FM-5M, 4M-3,2CC e 4M-4,4MC) eram mais ricas em sínter de magnésia, o qual tem um tamanho de partículas superior aos fumos de magnésia (75 contra 3 μm) e, por isso, é menos reativo. Dessa forma, gerou-se uma menor quantidade de brucita nas microestruturas, justificando os menores módulos elásticos iniciais apresentados por essas

composições. Ainda assim, a decomposição desse hidrato foi responsável pelo aumento de porosidade e, conseqüentemente, pelo decaimento da rigidez entre 350-400°C. Nessas composições foi possível detectar um discreto aumento dos módulos elásticos acima de 1000°C, o que indica que a expansão volumétrica advinda da formação do $MgAl_2O_4$ não foi tão intensa a ponto de suplantar totalmente a densificação advinda dos mecanismos de sinterização. Entretanto, isso não foi o suficiente para que as composições adquirissem uma rigidez final satisfatória frente à referência 6CAC.

Portanto, devido à ausência de um efeito sinterizante efetivo nos refratários contendo um teor total de 6,0-6,2%-p de CaO e/ou MgO e aos módulos elásticos finais inferiores ao da referência 6CAC, tais materiais foram descartados de uma caracterização completa.

5.5.3 Sinterabilidade assistida e variação linear dimensional

A fim de acompanhar a variação dimensional devido às possíveis transformações durante um primeiro aquecimento do refratário de referência 4CAC e das composições contendo 1,0%-p de MgO, realizou-se o ensaio de sinterabilidade assistida com amostras cilíndricas. A partir desses resultados foi possível identificar as fases formadas e também o processo de sinterização. A Figura 5.36 apresenta os resultados de dL/L_0 (a) e dL/dt (b).

Os perfis de expansão térmica revelam que até por volta de 1100°C todas as amostras se comportaram igualmente, ou seja, por terem sido previamente calcinadas a 600°C/5h elas apenas sofreram dilatação térmica até a temperatura citada. Acima de 1100°C somente o refratário 4CAC apresentou picos de expansão relativos à formação de aluminatos de cálcio (CA_2 e CA_6), o que era esperado já que 1FM e 1M não continham fontes de CaO nas suas composições. Além disso, não foi possível detectar o vale de retração correspondente à sinterização nas amostras contendo MgO, o que foi consequência da competição entre esse fenômeno e a expansão advinda da formação do espinélio a partir de 1200°C.

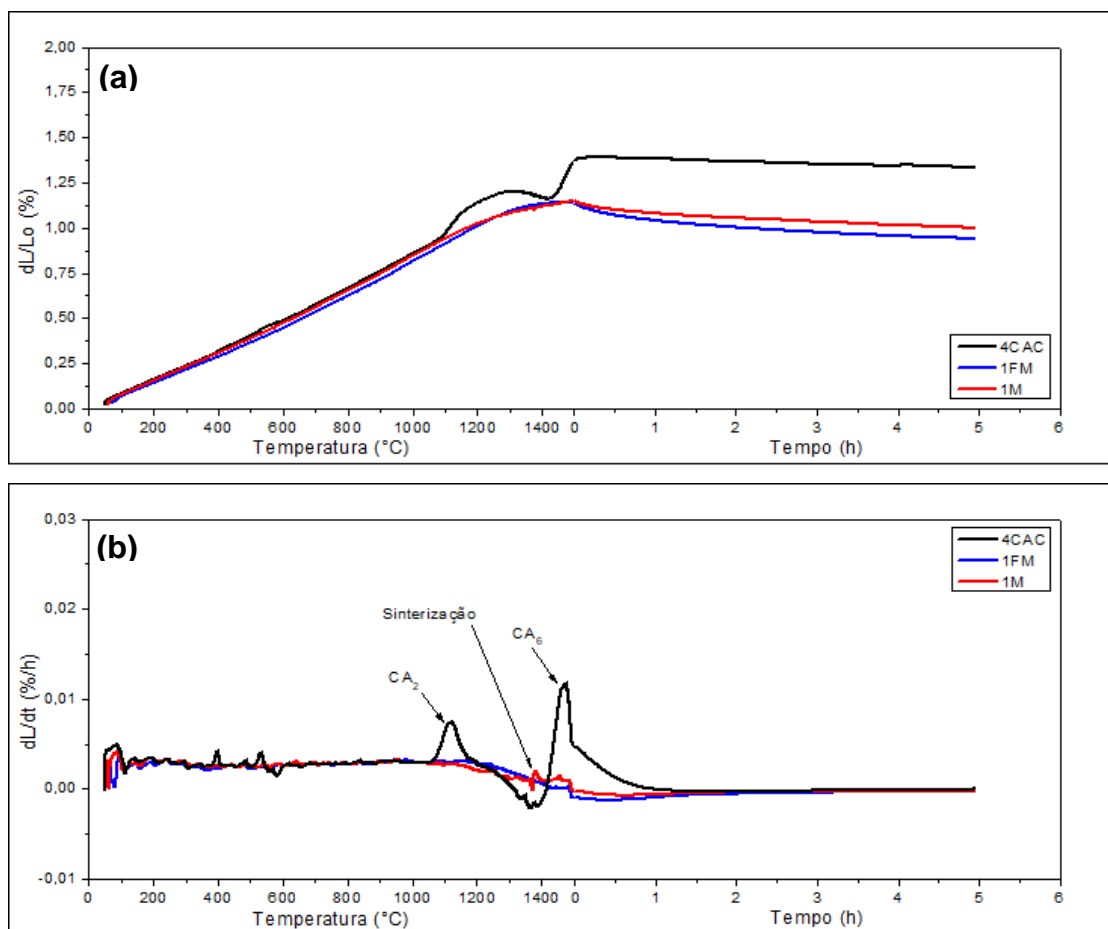


Figura 5.36: Perfis dL/L_0 (a) e dL/dt (b) da composição de referência contendo 4%-p de cimento de aluminato de cálcio e das composições contendo 1,0%-p de MgO após o primeiro aquecimento até 1500°C. As amostras foram previamente calcinadas até 600°C e a carga aplicada foi 0,02 MPa. [CAC = cimento de aluminato de cálcio; FM = fumos de magnésia; S = sínter de magnésia]

Já na Figura 5.37 é possível analisar os resultados de dL/L_0 (a) e dL/dt para o refratário de referência 6CAC e o refratário FM-CC. Os perfis de expansão térmica das amostras 6CAC e FM-CC também se comportaram de maneira similar até 1100°C. Acima disso se identificou a expansão relativa à formação de CA_2 entre 1100-1200°C, a retração correspondente à densificação promovida pelo fenômeno de sinterização entre 1200-1400°C e, por fim, a expansão relativa à formação de CA_6 acima de 1400°C.

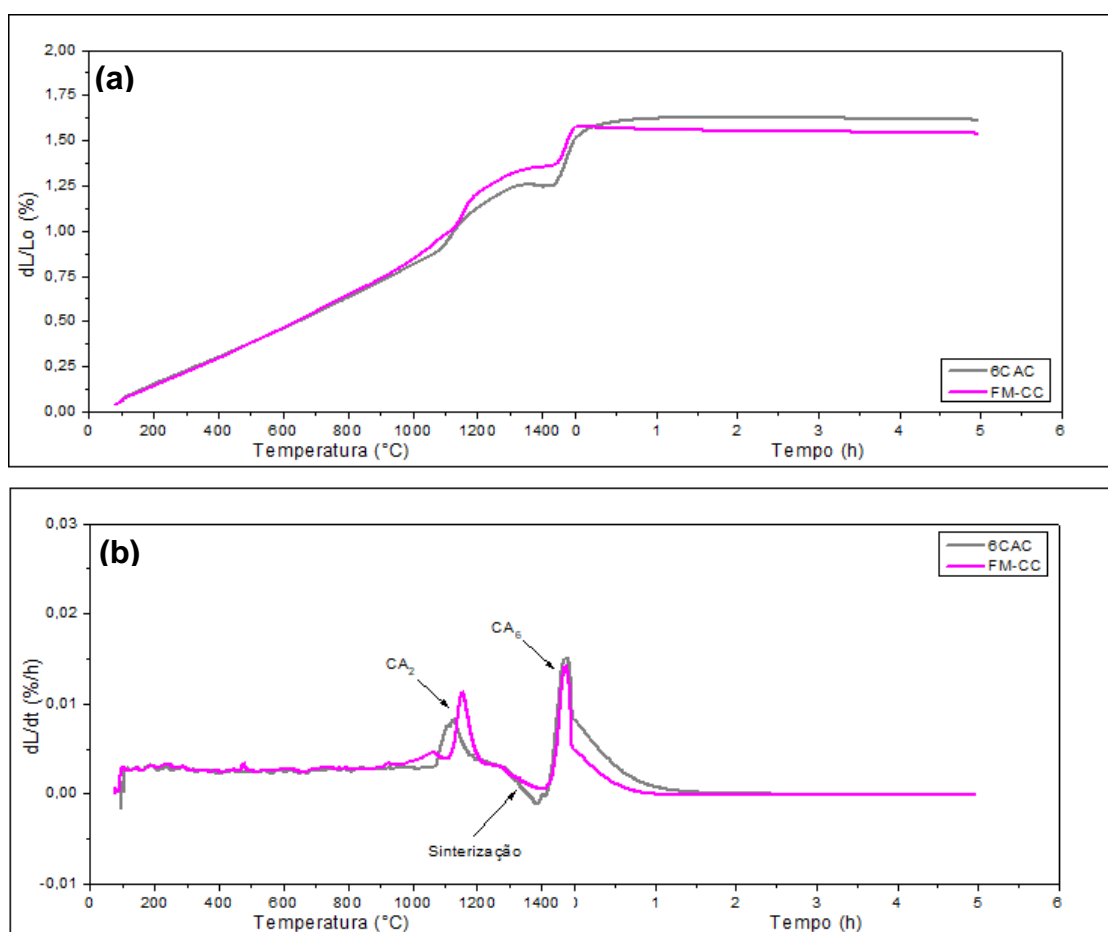


Figura 5.37: Perfis dL/L_0 (a) e dL/dt (b) da composição de referência contendo 6%-p de cimento de aluminato de cálcio e da composição contendo 1,0%-p de MgO e 1,2%-p de CaO após o primeiro aquecimento até 1500°C. As amostras foram previamente calcinadas até 600°C e a carga aplicada foi 0,02 MPa. [CAC = cimento de aluminato de cálcio; FM = fumos de magnésia; CC = carbonato de cálcio]

A análise mais aprofundada dos dados obtidos revela três pontos importantes: primeiro, a expansão advinda da formação de CA₂ se iniciou levemente mais tarde em FM-CC, mas foi mais intensa nesse refratário; segundo, o vale de retração correspondente à sinterização foi menos profundo em FM-CC; terceiro, o pico de transformação relativo ao CA₆ foi idêntico nos dois refratários. Dessa forma, pode-se dizer que a presença de MgO dificultou a formação dos aluminatos de cálcio acima de 1000°C, o que era esperado já que esse óxido compete com o CaO pela Al₂O₃ da matriz. Além disso, a expansão

advinda da formação do espinélio não foi capaz de suplantar a retração provocada pela sinterização, como ocorreu para 1FM e 1M na Figura 5.36.

A fim de reforçar essas constatações, a Tabela 5.7 apresenta as estimativas das fases cristalinas presentes na matriz de FM-CC após a queima em diferentes temperaturas durante cinco horas.

Tabela 5.7: Estimativa do teor (%) das fases cristalinas via ensaio de DRX e usando o método de Rietveld para a análise da matriz do refratário FM-CC após queima a diferentes temperaturas por 5h. [FM = fumos de magnésia; CC = carbonato de cálcio]

Matriz	Temperaturas	Fases presentes								
		Coríndon	NaAl ₁₁ O ₁₇	CaCO ₃	CaO	MgO	CA	CA ₂	CA ₆	MgAl ₂ O ₄
FM-CC	600°C	88,92	3,33	5,38	-	2,37	-	-	-	-
	900°C	93,46	2,59	-	1,42	2,53	-	-	-	-
	1200°C	68,92	2,15	-	-	-	2,66	16,52	-	9,74
	1500°C	40,36	1,25	-	-	-	-	-	45,57	12,82

Percebe-se que, se compararmos os resultados de FM-CC (Tabela 5.7) com 3,2CC (Tabela 5.2), a quantidade de CaCO₃ foi menor no primeiro material a 600°C (5,38 contra 8,32%), não se detectou CA nem C₁₂A₇ a 900°C em FM-CC, além de que a quantidade de CaO nesse material nessa mesma temperatura também foi menor (1,42 contra 1,85%). É evidente que os teores distintos de CaO nos refratários (1,8%-p em 3,2CC e 1,2%-p em FM-CC) justificam as diferenças nas quantidades de CaCO₃ a 600°C e do próprio CaO a 900°C, mas é bem provável que a presença de MgO a 900°C tenha dificultado a reação entre CaO e Al₂O₃ para formação de CA e C₁₂A₇, tanto por ele atuar como uma barreira física quanto pela porosidade gerada pela decomposição da brucita em menores temperaturas.

Por fim, a comparação dos resultados de sinterabilidade assistida entre os refratários 2,1CC (Figura 5.6) e FM-CC (Figura 5.37), visto que ambos contêm um mesmo teor de CaO (1,2%-p), expõe que os picos de transformação dL/dt foram mais intensos no caso de 2,1CC. Com isso, corrobora-se a ideia de que a competição entre CaO e MgO pela Al₂O₃ da matriz diminuiu a quantidade de CA₂

e CA_6 formados a 1200 e a 1500°C, respectivamente. Além disso, a identificação de $MgAl_2O_4$ tanto a 1200°C quanto a 1500°C reforça a ideia de que a expansão decorrente da formação dessa fase deve ter diminuído o efeito da retração provocada pela sinterização.

As Figuras 5.38 e 5.39 apresentam os resultados de variação linear dimensional (VLD) para as composições contendo 1,0-1,2%-p e 1,8-2,2%-p de CaO e/ou MgO, respectivamente.

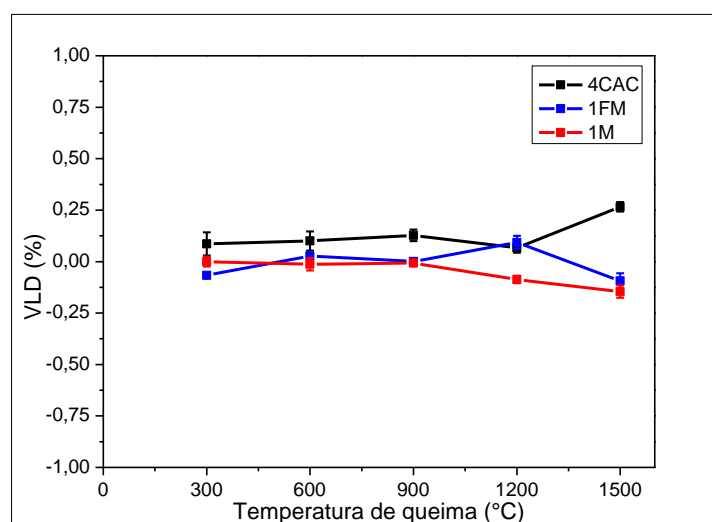


Figura 5.38: Variação linear dimensional (%) da composição de referência contendo 4%-p de cimento de aluminato de cálcio e das composições contendo 1,0%-p de MgO após a queima em diferentes temperaturas (300-1500°C) por 5 horas. [CAC = cimento de aluminato de cálcio; FM = fumos de magnésia; M = sínter de magnésia]

Percebe-se que até 900°C os diferentes refratários com 1,0-1,2%-p de CaO e/ou MgO mostraram um comportamento similar com reduzida variação dimensional, indicando que a decomposição da brucita entre 200-400°C não afetou a estabilidade dimensional de 1FM e 1M. Sendo assim, entre 900-1200°C se verificou uma leve expansão da amostra 1FM e uma leve retração da 1M. Esses comportamentos distintos podem advir de uma diferença na quantidade de espinélio gerada durante a queima a 1200°C/5h, visto que a sua formação é acompanhada por expansão volumétrica. Considerando que os fumos de magnésia são mais reativos que o sínter por conta do menor tamanho de

partículas (3 contra 75 μm), deve-se ter formado maior quantidade de espinélio em 1FM, suplantando a retração provocada pela sinterização, o que não ocorreu em 1M.

Por fim, entre 1200-1500°C se observou uma pequena retração dos refratários 1FM e 1M, o que é um indicativo de que a retração promovida pela sinterização foi capaz de suplantar a expansão advinda da formação do espinélio em temperaturas superiores a 1200°C. Ainda assim, essa retração foi muito pequena, tanto é que não foi possível detectá-la no ensaio de sinterabilidade assistida (Figura 5.36). Por outro lado, o refratário 4CAC sofreu uma variação dimensional positiva a 1500°C, a qual foi causada pela expansão que acompanhou a formação de CA_6 durante a queima.

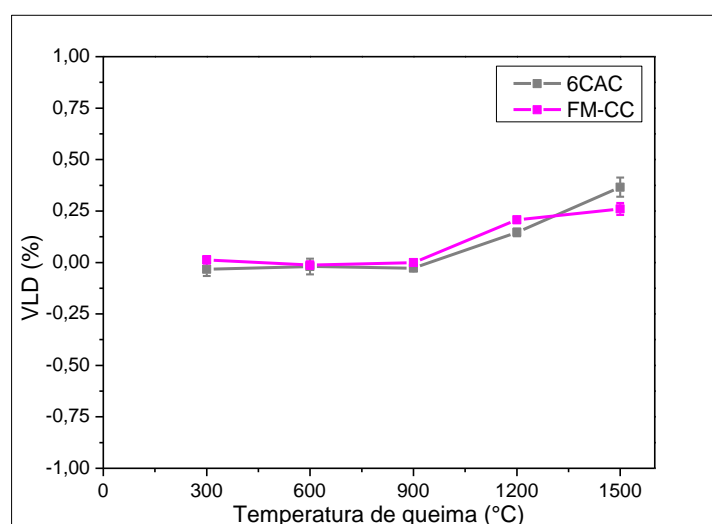


Figura 5.39: Variação linear dimensional (%) da composição de referência contendo 6%-p de cimento de aluminato de cálcio e da composição contendo 1,0%-p de MgO e 1,2%-p de CaO após a queima em diferentes temperaturas (300-1500°C) por 5 horas. [CAC = cimento de aluminato de cálcio; FM = fumos de magnésia; CC = carbonato de cálcio]

A análise da Figura 5.39 revela que os refratários 6CAC e FM-CC sofreram variação dimensional praticamente nula até 900°C, não havendo influência da decomposição dos hidratos [AH_3 e C_3AH_6 ou $\text{Mg}(\text{OH})_2$] ou do carbonato de cálcio sobre essa propriedade. Entre 1200 e 1500°C as amostras sofreram variação dimensional positiva e crescente, o que foi causado pela

expansão que acompanhou a formação das fases de aluminato de cálcio em 6CAC e FM-CC, além do espinélio nesse último.

5.5.4 Módulo de ruptura a frio e porosidade aparente

A Figura 5.40 apresenta os resultados de módulo de ruptura a frio (a) e porosidade aparente (b) após a secagem (110°C/24h) ou a queima em diferentes temperaturas (300-1500°C/5h) para a composição de referência 4CAC e as composições contendo 1,0%-p de MgO.

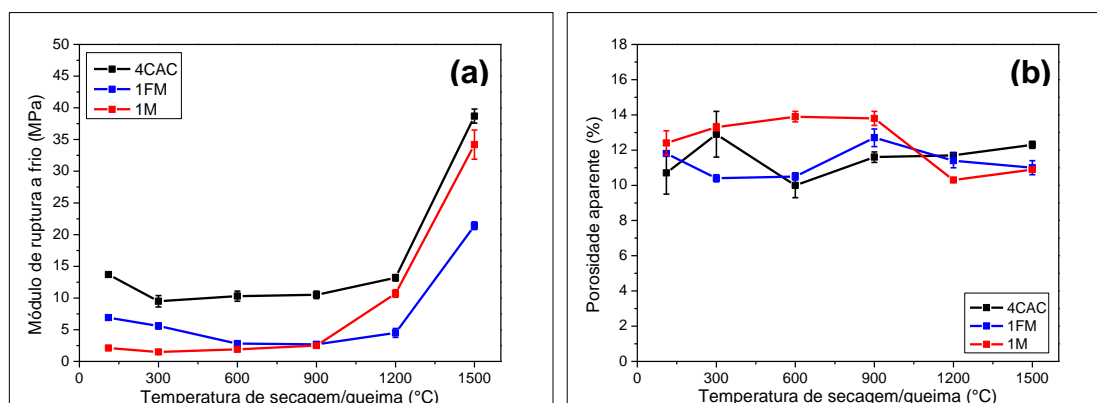


Figura 5.40: Módulo de ruptura a frio (a) e porosidade aparente (b) da composição de referência contendo 4%-p de cimento de aluminato de cálcio e das composições contendo 1,0%-p de MgO após a cura (50°C/24h) e a secagem (110°C/24h). [CAC = cimento de aluminato de cálcio; FM = fumos de magnésia; M = sínter de magnésia]

Os módulos de ruptura dos refratários 1FM e 1M seguiram um comportamento similar ao que foi discutido para os seus módulos elásticos (Figura 5.33) na seção 5.5.2: melhor desempenho de 1FM entre 110-300°C por conta da maior quantidade de brucita presente na microestrutura, enquanto na faixa de temperatura de 300-1200°C as duas composições apresentaram resultados baixos por conta da decomposição desse hidróxido e do predomínio da densificação somente acima 1000°C, a qual foi menos proeminente para 1FM. Por fim, enquanto na avaliação do módulo elástico a quente (Figura 5.33) o refratário 1M teve um melhor resultado que 4CAC ao final do ensaio, no caso do módulo de ruptura após a queima a 1500°C/5h a situação se inverteu. Essa

diferença é decorrente do fato que no primeiro ensaio não houve aplicação de patamar, além de que a temperatura máxima atingida foi 1400°C.

A Figura 5.41 permite analisar os resultados de módulo de ruptura a frio (a) e porosidade aparente (b) após a secagem (110°C/24h) ou a queima em diferentes temperaturas (300-1500°C/5h) para a composição de referência 6CAC e a composição FM-CC.

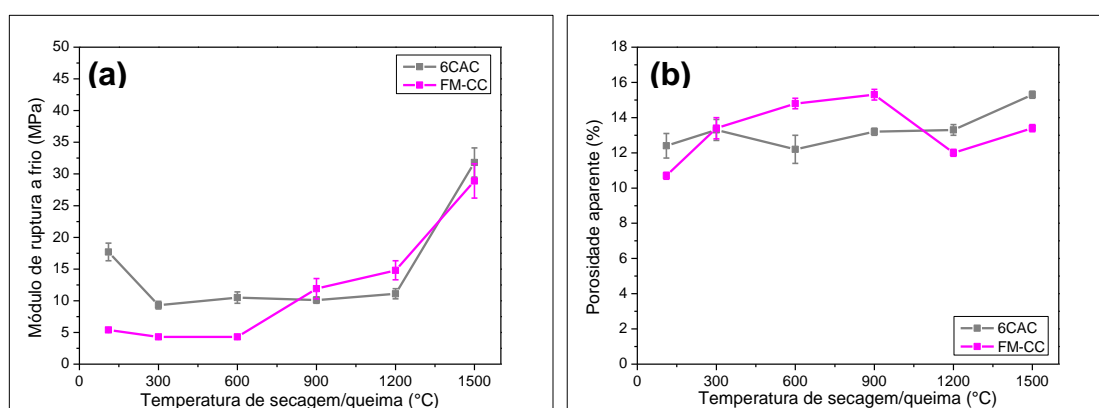


Figura 5.41: Módulo de ruptura a frio (a) e porosidade aparente (b) da composição de referência contendo 6%-p de cimento de aluminato de cálcio e da composição contendo 1,0%-p de MgO e 1,2%-p de CaO após a cura (50°C/24h) e a secagem (110°C/24h). [CAC = cimento de aluminato de cálcio; FM = fumos de magnésia; CC = carbonato de cálcio]

Embora o refratário FM-CC tenha apresentado módulos de ruptura a 110 e a 300°C (5 e 4,5 MPa, respectivamente, Figura 5.41a) inferiores aos de 6CAC (17,5 e 9 MPa, respectivamente, Figura 5.41a), o que é decorrente da diferença nos teores dos ligantes (1%-p de MgO contra 6%-p de CAC), essa propriedade já foi superior àquela mostrada por 2,1CC (1 e 1,5 MPa, respectivamente, Figura 5.8a). A presença da brucita também contribuiu para diminuir a porosidade a 110°C (11 contra 13%, respectivamente, Figuras 5.41b e 5.8b) e 300°C (13 contra 15%, respectivamente, Figuras 5.41b e 5.8b), melhorando significativamente a resistência mecânica do refratário 2,1CC.

Contudo, não se detectou um crescimento intenso do módulo de ruptura de FM-CC (Figura 5.41a) entre 600-900°C como o que foi mostrado por 2,1CC (Figura 5.8a), o que indica que o efeito sinterizante do processo SCC para o carbonato de cálcio foi de alguma forma prejudicado. Isso ocorreu

provavelmente por conta da porosidade crescente entre 110-900°C (Figura 5.41b) causada pela decomposição da brucita entre 200-400°C, visto que um maior volume de poros deve ter prejudicado a densificação promovida pelo processo SCC.

Entre 900-1200°C se observou mais um leve incremento no módulo de ruptura, o qual foi resultado da redução da porosidade nessa faixa, a qual foi promovida pelos mecanismos de sinterização em alta temperatura (como detectado pelo ensaio de sinterabilidade assistida na Figura 5.37). Então, entre 1200-1500°C houve um aumento simultâneo do módulo de ruptura e da porosidade aparente do refratário FM-CC, os quais são justificados pela presença da fase CA_6 . Esta promoveu a melhoria da resistência mecânica, mas como é acompanhada por expansão durante a sua formação, também contribuiu para aumentar a porosidade na microestrutura.

Portanto, apesar do desempenho mecânico da composição FM-CC ter sido inferior ao apresentado pela 2,1CC, ele ainda foi similar ao da composição de referência 6CAC, indicando que ela ainda é passível de ser utilizada.

5.5.5 Módulo de ruptura a quente

A Figura 5.42 apresenta o módulo de ruptura a quente (MRQ) da composição de referência 4CAC e das composições contendo 1,0%-p de MgO após a queima em diferentes temperaturas (300-1500°C) por 5 horas. O refratário de referência 4CAC apresentou um desempenho termomecânico praticamente constante em todas as temperaturas ensaiadas, sendo que ele sempre foi superior ao dos refratários 1FM e 1M. Isso foi causado por um efeito sinterizante menos efetivo nesses dois últimos materiais, visto que a porosidade gerada pela decomposição da brucita entre 200-400°C e pela formação do espinélio acima de 1200°C, além da expansão advinda desse último processo, reduziram a influência da densificação sobre a microestrutura.

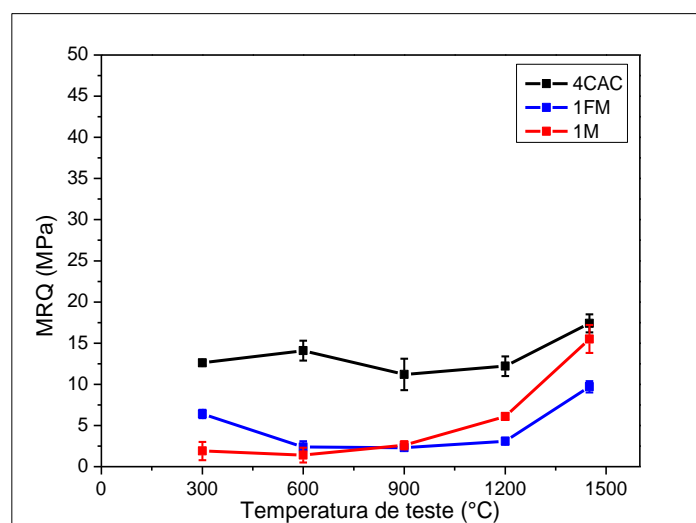


Figura 5.42: Módulo de ruptura a quente (MRQ) da composição de referência contendo 4%-p de cimento de aluminato de cálcio e das composições contendo 1,0%-p de MgO. Os refratários foram queimados nas mesmas temperaturas de teste (300-1500°C) por 5 horas. [CAC = cimento de aluminato de cálcio; FM = fumos de magnésia; M = sínter de magnésia]

Além disso, cabe ressaltar as diferenças entre as amostras de 1FM e 1M. A 300°C percebe-se que 1FM apresentou um módulo de ruptura a quente superior, o que advém da presença de maior quantidade de brucita. Por conta disso, a decomposição dessa fase entre 200-400°C é mais intensa em 1FM, justificando a sua maior queda de desempenho entre 300-600°C. Por fim, percebe-se que a melhoria nos módulos de ruptura a quente a partir de 1200°C foi mais significativa para 1M do que para 1FM, pois neste a formação mais intensa de espinélio foi acompanhada de expansão e aumento da porosidade, o que acabou por suplantar a densificação promovida pelos mecanismos de sinterização.

Na Figura 5.43 pode-se analisar os resultados de módulo de ruptura a quente (MRQ) da composição de referência 6CAC e da FM-CC após a queima em diferentes temperaturas (300-1500°C) por 5 horas.

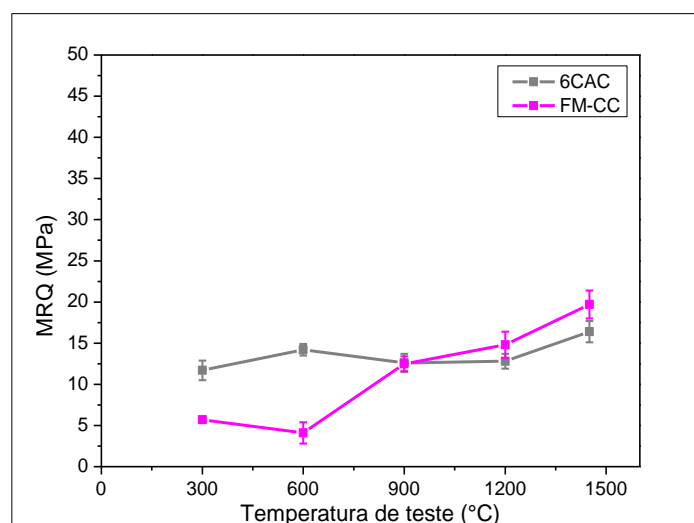


Figura 5.43: Módulo de ruptura a quente (MRQ) da composição de referência contendo 6%-p de cimento de aluminato de cálcio e da composição contendo 1,0%-p de MgO e 1,2%-p de CaO. Os refratários foram queimados nas mesmas temperaturas de teste (300-1500°C) por 5 horas. [CAC = cimento de aluminato de cálcio; FM = fumos de magnésia; CC = carbonato de cálcio]

A presença da brucita a 300°C melhorou o desempenho termomecânico de FM-CC em relação à 2,1CC (Figura 5.9), mas ele ainda não foi tão bom quanto o de 6CAC. Além disso, os resultados de FM-CC entre 600-900°C, se comparados com aqueles de 2,1CC na mesma faixa de temperatura (Figura 5.9), corroboram a ideia de que a porosidade advinda da decomposição da brucita entre 200-400°C prejudicou a densificação promovida pelo processo SCC para o carbonato de cálcio. Apesar disso, esse mecanismo e a presença dos aluminatos de cálcio em altas temperaturas ainda foram relevantes para garantir um desempenho similar a FM-CC em comparação com 6CAC entre 900-1450°C.

5.5.6 Resistência ao choque térmico e refratariedade sob carga

A fim de avaliar a resistência ao choque térmico das composições elaboradas, elas foram submetidas a 10 ciclos de choque térmico com um $\Delta T \sim 1000^\circ\text{C}$. A Figura 5.44 apresenta os resultados obtidos para a composição de referência 4CAC e as composições contendo 1,0%-p de MgO.

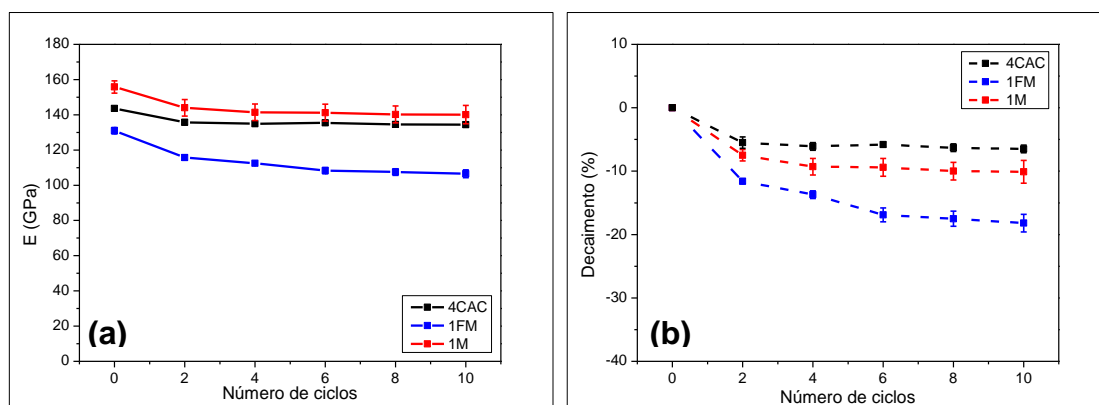


Figura 5.44: Módulo elástico (a) e seu decaimento percentual (b) para a composição de referência contendo 4%-p de cimento de aluminato de cálcio e para as composições contendo 1,0%-p de MgO submetidas a 10 ciclos de choque térmico com um $\Delta T \sim 1000^\circ\text{C}$. As amostras foram pré-queimadas a $1500^\circ\text{C}/5\text{h}$. [CAC = cimento de aluminato de cálcio; FM = fumos de magnésia; M = sínter de magnésia]

Percebe-se que os refratários 4CAC e 1M mostraram desempenhos similares quanto ao módulo elástico, enquanto 1FM foi inferior possivelmente por conta do espinélio em maior quantidade na sua microestrutura. A presença dessa fase nos refratários 1FM e 1M também justifica o maior decaimento percentual em relação a 4CAC, visto que a expansão e a retração sucessivas dessa fase devem ter gerado maior número de trincas na microestrutura, o que evidentemente foi mais expressivo em 1FM.

A Figura 5.45 apresenta os resultados obtidos para a composição de referência 6CAC e a FM-CC após 10 ciclos de choque térmico com $\Delta T \sim 1000^\circ\text{C}$. Percebe-se que 6CAC e FM-CC resultaram em um módulo elástico inicial similar, o que também já havia sido notado para os módulos de ruptura a frio e a quente a 1500°C (Figuras 5.41a e 5.43, respectivamente), ressaltando que a densificação e a formação de CA_6 , mesmo com a geração de espinélio durante a queima, ainda foram significativas para garantir um desempenho satisfatório para FM-CC. Apesar disso, o seu decaimento percentual maior e crescente ao longo dos ciclos de choque térmico fez com que a sua rigidez fosse inferior a de 6CAC já a partir do 2º ciclo. É possível que a expansão e a retração sucessivas

e combinadas do CA_6 e do $MgAl_2O_4$ na microestrutura de FM-CC devem ter gerado maior quantidade de trincas e defeitos.

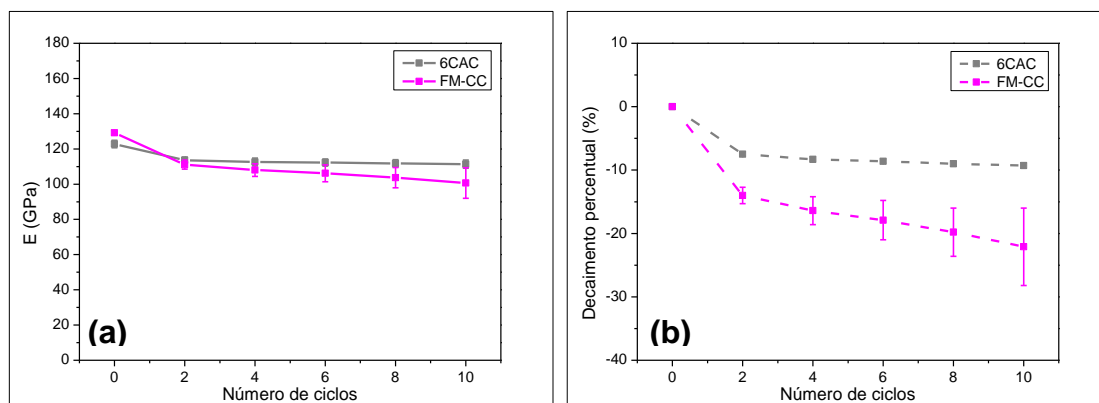


Figura 5.45: Módulo elástico (a) e seu decaimento percentual (b) para a composição de referência contendo 6%-p de cimento de aluminato de cálcio e para a composição contendo 1,0%-p de MgO e 1,2%-p de CaO submetidas a 10 ciclos de choque térmico com um $\Delta T \sim 1000^\circ C$. As amostras foram pré-queimadas a $1500^\circ C/5h$. [CAC = cimento de aluminato de cálcio; FM = fumos de magnésia; CC = carbonato de cálcio]

Os resultados do ensaio de refratariedade sob carga para as composições 1FM e 1M foram muitos similares ao de 4CAC, assim como o de FM-CC em relação a 6CAC (Figura 5.11). A partir disso é possível afirmar que todas apresentaram uma alta refratariedade ($T_{0,5} > 1600^\circ C$).

6 CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como objetivo principal a busca por matérias-primas alternativas que propiciassem um efeito sinterizante em concretos refratários aluminosos em temperaturas intermediárias (600-1000°C), além de se buscar também manter boas propriedades a verde nesses materiais. Com esse intuito, diferentes fontes de CaO (carbonato de cálcio, hidróxido de cálcio) e de MgO (sinter, fumos) foram avaliadas.

No caso das fontes de CaO foi obtido um efeito sinterizante em temperaturas intermediárias (600-1000°C) por conta de fenômenos distintos nas matérias-primas testadas. Para o carbonato de cálcio verificou-se que este pode ser submetido ao processo SCC (sinterização-engrossamento-coalescência) entre 400-600°C, o qual promoveu uma redução na área superficial desse material, resultando no fortalecimento das ligações cerâmicas na microestrutura do refratário aluminoso. Além disso, a decomposição do carbonato a 800°C liberou CaO altamente reativo que levou a formação de aluminatos de cálcio (CA e C₁₂A₇) responsáveis por conferir maior resistência mecânica ao refratário. Já para o hidróxido de cálcio, a sua decomposição entre 450-500°C também liberou CaO altamente reativo, levando a formação de aluminatos de cálcio (CA e C₁₂A₇) e melhorando o desempenho mecânico do refratário.

O efeito sinterizante dessas matérias-primas permitiu que elas obtivessem desempenhos mecânico e termomecânico superiores aos materiais de referência contendo cimento em temperaturas intermediárias (600-1000°C). Tal comportamento também foi verificado em altas temperaturas (1000-1500°C), visto que, assim como o cimento, as fontes alternativas de CaO propiciaram a formação das fases CA₂ a 1200°C e CA₆ a 1500°C. Ademais, no caso do carbonato de cálcio, obteve-se grãos aciculares de CA₆ na microestrutura do refratário. Dessa forma, além do seu efeito sinterizante, tal matéria-prima permitiu a formação *in-situ* de CA₆ numa morfologia que promove o reforço da matriz do refratário.

Contudo, constatou-se que o carbonato de cálcio não apresentou um efeito ligante durante a cura e a secagem dos concretos refratários, o que levou a uma microestrutura porosa e pouco coesa, prejudicando o seu desempenho a

verde. Visando contornar esse problema, estudou-se a adição de diferentes teores de lactato de alumínio como agente ligante, visto que este é capaz de gerar um gel amorfo após o aquecimento. Dessa forma, a adição desse sal orgânico promoveu a melhoria na resistência mecânica à verde do concreto contendo carbonato de cálcio apenas após a secagem (110°C/24h), não apresentando resultados satisfatórios após a cura (50°C/24h), o que ainda é um problema para o manuseio e secagem do refratário. Após a sua queima em diferentes temperaturas, verificou-se que o efeito sinterizante advindo do processo SCC foi prejudicado por conta do aumento de porosidade acarretado pela decomposição do lactato de alumínio entre 200-500°C. Com isso, os módulos de ruptura a frio e a quente desse material foram inferiores aos daquele contendo apenas carbonato de cálcio numa ampla faixa de temperatura (600-1500°C), mas tais valores ainda foram superiores ou similares aos apresentados pela amostra de referência ligada com cimento.

Já no caso das fontes de MgO, a hidratação desse óxido gerou brucita [Mg(OH)₂], responsável pelo preenchimento dos poros nos refratários contendo essa matéria-prima, propiciando assim um melhor desempenho a verde se comparado com as fontes de CaO. Cabe ressaltar que, devido a sua maior área superficial, os fumos de MgO levaram a maior formação de brucita do que para o sinter de MgO. Apesar desse efeito ligante, a decomposição do hidróxido entre 350-400°C elevou a porosidade do refratário, prejudicando o seu desempenho mecânico em temperaturas intermediárias (600-1000°C). Com isso, a sinterização dos concretos contendo MgO prevaleceu somente acima de 1000°C, sendo que a formação de espinélio acima de 1200°C, por ser acompanhada de expansão volumétrica, provocou novo aumento na porosidade do material, prejudicando o desempenho mecânico.

Por fim, buscando aliar um efeito ligante com um efeito sinterizante, misturou-se fumos de MgO com carbonato de cálcio numa composição refratária. Contudo, tanto a decomposição da brucita quanto a formação do espinélio acabaram por prejudicar o efeito sinterizante do carbonato, obtendo-se um refratário com desempenho similar ao material de referência com cimento.

Portanto, dentre os refratários desenvolvidos nesse trabalho, aquele contendo carbonato de cálcio como agente sinterizante e fumos de magnésia como agente ligante foi o que mostrou melhor viabilidade de aplicação, pois resultou em um desempenho a verde suficiente para garantir a produção, manuseio e secagem, além de apresentar resultados similares ao refratário contendo cimento em altas temperaturas (600-1500°C). Esse material também se mostrou capaz de levar à formação *in-situ* da fase CA₆ na morfologia alongada. Considerando esse bom desempenho, abre-se uma oportunidade para avaliar a substituição do cimento de aluminato de cálcio pelo carbonato de cálcio em refratários aluminosos. Além das vantagens mecânica e termomecânica conferidas por essa matéria-prima, a sua utilização direta nos refratários eliminaria os elevados gastos energéticos advindos da produção do cimento.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

De acordo com os resultados obtidos nesta dissertação, propõe-se os seguintes tópicos para a sua continuidade:

- 1) Compreensão teórica e fundamentada do processo sinterização-engrossamento-coalescência do carbonato de cálcio, visto que a literatura não apresenta uma explicação clara para esse processo;
- 2) Compreensão teórica e fundamentada do efeito sinterizante advindo do processo sinterização-engrossamento-coalescência do carbonato de cálcio em concretos refratários aluminosos. Apesar dos ótimos resultados obtidos com a adição dessa matéria-prima, principalmente em temperaturas intermediárias (600-1000°C), ainda há a necessidade de se compreender com mais detalhes o que ocorre na microestrutura dos refratários;
- 3) Estudo dos efeitos do tempo e da temperatura de cura sobre a gelificação do lactato de alumínio e, conseqüentemente, sobre o desenvolvimento da resistência mecânica a verde de concretos refratários ligados com esse sal.
- 4) Avaliar a pureza química do carbonato de cálcio de diferentes fornecedores e seu efeito sobre o processo sinterização-engrossamento-coalescência, além das propriedades mecânicas e termomecânicas.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ROY, J.; CHANDRA, S.; MAITRA, S. Nanotechnology in castable refractory. **Ceram. Int.** 45 (2019) 19–29. doi: 10.1016/j.ceramint.2018.09.261.
- [2] MISHRA, R.; NINGTHOUJAM, R. S. High-Temperature Ceramics, in: **Mater. Under Extrem. Cond. - Recent Trends Futur. Prospect.** Elsevier Inc., Mumbai, 2017: pp. 377–409. doi: 10.1016/B978-0-12-801300-7.00011-5.
- [3] ABBASIAN, A. R.; OMIDVAR-ASKARY, N. Microstructural and mechanical investigation of high alumina refractory castables containing nanotitania. **Ceram. Int.** 45 (2019) 287–298. doi: 10.1016/j.ceramint.2018.09.165.
- [4] LUZ, A. P.; SILVA NETO, A. B.; SANTOS, T.; MEDEIROS, J.; PANDOLFELLI, V. C. Mullite-based refractory castable engineering for the petrochemical industry. **Ceram. Int.** 39 (2013) 9063–9070. doi: 10.1016/j.ceramint.2013.05.001.
- [5] MAIZO, I. D. G.; LUZ, A. P.; PAGLIOSA, C.; PANDOLFELLI, V. C. Boron sources as sintering additives for alumina-based refractory castables. **Ceram. Int.** 43 (2017) 10207–10216. doi: 10.1016/j.ceramint.2017.05.047.
- [6] LUZ, A. P.; GABRIEL, A. H. G.; CONSONI, L. B.; ANEZIRIS, C. G.; PANDOLFELLI, V. C. Self-reinforced high-alumina refractory castables. **Ceram. Int.** 44 (2018) 2364–2375. doi: 10.1016/j.ceramint.2017.10.205.
- [7] SAKO, E. Y.; PANDOLFELLI, V. C. Artigo revisão - A relação entre a corrosão e a microestrutura: a chave para o desenvolvimento de concretos refratários espinelizados de alto desempenho. **Cerâmica** 60 (2014) 127–143.
- [8] GOMES, D. T. **Concretos refratários fosfatados para refino de petróleo: caracterização, propriedades e adequação ao uso.** 2017. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- [9] BRAULIO, M. A. L. **Concretos refratários aluminosos espinelizados.** 2008. Tese (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

- [10] LUZ, A. P.; BRAULIO, M. A. L.; PANDOLFELLI, V. C. Designing refractory castables, in: **Refract. Castable Eng.**, Göller Verlag, 2015: pp. 1–19.
- [11] OLIVEIRA, I. R.; STUDART, A. R.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. Efeitos da Distribuição de Tamanho de Partículas, in: **Dispersão e Empacotamento de Partículas - Princípios e Apl. Em Process. Cerâmico**, Fazendo Arte, São Paulo, 2000: pp. 119–176.
- [12] ORTEGA, F. S.; PILEGGI, R. G.; SEPÚLVEDA, P.; PANDOLFELLI, V. C. Influência dos modelos de Alfred e de Andreasen sobre a microestrutura e densidade a verde de compactos cerâmicos obtidos por colagem ou prensagem. **Cerâmica** 43 (1997) 183–189.
- [13] FUNK, J. E.; DINGER, D. R. Packing of discrete versus continuous particle size distributions, in: **Predict. Process Control Crowded Part. Suspens.**, Springer, Boston, 1994: pp. 85–93. doi: 10.1007/978-1-4615-3118-0_7.
- [14] LUZ, A. P.; BRAULIO, M. A. L.; PANDOLFELLI, V. C. Refractory castable binders, in: **Refract. Castable Eng.**, Göller Verlag, 2015: pp. 157–256.
- [15] OLIVEIRA, I. R.; PANDOLFELLI, V. C. Castable matrix, additives and their role on hydraulic binder hydration. **Ceram. Int.** 35 (2009) 1453–1460. doi: 10.1016/j.ceramint.2008.07.024.
- [16] SOUZA, T. M.; BRAULIO, M. A. L.; BONADIA, P.; PANDOLFELLI, V. C. Hidratação da magnésia e seu efeito ligante em concretos refratários sem cimento. **Cerâmica** 59 (2013) 206–215. doi: 10.1590/S0366-69132013000200003.
- [17] ANDRADE, T. L.; SANTOS, G. L.; PANDOLFELLI, V. C.; OLIVEIRA, I. R. Otimização da síntese das fases de cimento de aluminato de cálcio para fins biomédicos. **Cerâmica** 60 (2014) 88–95.
- [18] SALOMÃO, R.; BITTENCOURT, L. R. M.; PANDOLFELLI, V. C. Novos aditivos de secagem para concretos refratários: fibras poliméricas de alto desempenho. **Cerâmica** 52 (2006) 31–36. doi: 10.1590/S0366-69132006000100005.

- [19] AKIYOSHI, M. M.; MORISCO, R. C.; INNOCENTINI, M. D. M.; PANDOLFELLI, V. C.; BITTENCOURT, L. R. M. Temperatura de cura e sua influência na resistência à explosão de concretos refratários de alta alumina. **Cerâmica** 48 (2002) 126–130. doi: 10.1179/095066001101528439.
- [20] LUZ, A. P.; BRAULIO, M. A. L.; PANDOLFELLI, V. C. Drying behavior and design of refractory castables, in: **Refract. Castable Eng.**, Göller Verlag, 2015: pp. 317–418.
- [21] INNOCENTINI, M. D. M.; CARDOSO, F. A.; AKYIOSHI, M. M.; PANDOLFELLI, V. C. Drying Stages during the Heating of High-Alumina, Ultra-Low-Cement Refractory Castables. **J. Am. Ceram. Soc.** 86 (2003) 1146–1148. doi: 10.1111/j.1151-2916.2003.tb03438.x.
- [22] GONG, Z. -X.; MUJUMDAR, A. S. Review of R&D in Drying of Refractories, in: **Dry. Technol.**, 2007: pp. 1917–1925. doi: 10.1080/07373930701727200.
- [23] LEE, W. E.; VIEIRA, W.; ZHANG, S.; AHARI, K. G.; SARPOOLAKY, H.; PARR, C. Castable refractory concretes. **Int. Mater. Rev.** 46 (2001) 145–167. doi: 10.1179/095066001101528439.
- [24] DOMÍNGUEZ, C.; CHEVALIER, J.; TORRECILLAS, R.; FANTOZZI, G. Microstructure development in calcium hexaluminate. **J. Eur. Ceram. Soc.** 21 (2001) 381–387. doi: 10.1016/S0955-2219(00)00143-6.
- [25] SALOMÃO, R.; FERREIRA, V. L.; OLIVEIRA, I. R.; SOUZA, A. D. V.; CORRER, W. R. Mechanism of pore generation in calcium hexaluminate (CA₆) ceramics formed in situ from calcined alumina and calcium carbonate aggregates. **J. Eur. Ceram. Soc.** 36 (2016) 4225–4235. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.05.026.
- [26] AN, L.; CHAN, H. M. R-curve behavior of in-situ toughened Al₂O₃:CaAl₁₂O₁₉ ceramic composites. **J. Am. Ceram. Soc.** 79 (1996) 3142–3148. doi: 10.1111/j.1151-2916.1996.tb08088.x.

- [27] AN, L.; CHAN, H. M.; SONI, K. K. Control of calcium hexaluminate grain morphology in in-situ toughened ceramic composites. **J. Mater. Sci.** 31 (1996) 3223–3229. doi: 10.1007/BF00354672.
- [28] DOMÍNGUEZ, C.; CHEVALIER, J.; TORRECILLAS, R.; GREMILLARD, L.; FANTOZZI, G. Thermomechanical properties and fracture mechanisms of calcium hexaluminate. **J. Eur. Ceram. Soc.** 21 (2001) 907–917. doi: 10.1016/s0955-2219(00)00274-0.
- [29] AUVRAY, J. M.; GAULT, C.; HUGER, M. Evolution of elastic properties and microstructural changes versus temperature in bonding phases of alumina and alumina-magnesia refractory castables. **J. Eur. Ceram. Soc.** 27 (2007) 3489–3496. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.01.016.
- [30] WANG, Y.; LI, X.; ZHU, B.; CHEN, P. Microstructure evolution during the heating process and its effect on the elastic properties of CAC-bonded alumina castables. **Ceram. Int.** 42 (2016) 11355–11362. doi: 10.1016/j.ceramint.2016.04.058.
- [31] ISMAEL, M. R.; SALOMÃO, R.; POLITO, L. A.; PANDOLFELLI, V. C. Agentes ligantes para concretos refratários: sílica coloidal e alumina hidratável. **Cerâmica** 53 (2007) 142–146.
- [32] SALOMÃO, R.; ISMAEL, M. R.; PANDOLFELLI, V. C. Hydraulic binders for refractory castables: Mixing, curing and drying. **Ceram. Forum Int.** 84 (2007) E103–E108.
- [33] SALOMÃO, R.; BITTENCOURT, L. R. M.; PANDOLFELLI, V. C. Ligantes hidráulicos e a hidratação de óxido de magnésio em concretos refratários. **Cerâmica** 56 (2010) 255–261.
- [34] SOUZA, T. M.; BRAULIO, M. A. L.; BONADIA, P.; PANDOLFELLI, V. C. Fontes de magnésia e seu potencial para produção de concretos refratários espinelizados in-situ sem a adição de cimentos refratários. **Cerâmica** 59 (2013) 372–381.

- [35] AMARAL, L. F. **Mecanismos de controle da hidratação da magnésia visando sua utilização em concretos refratários**. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- [36] CHATTERJI, S. Mechanism of expansion of concrete due to the presence of dead-burnt CaO and MgO. **Cem. Concr. Res.** 25 (1995) 51–56. doi: 10.1016/0008-8846(94)00111-B.
- [37] SANTOS, T.; LUZ, A. P.; PAGLIOSA, C.; PANDOLFELLI, V. C. Mg(OH)₂ nucleation and growth parameters applicable for the development of MgO-based refractory castables. **J. Am. Ceram. Soc.** 99 (2016) 461–469. doi: 10.1111/jace.14019.
- [38] SANTOS, T.; SANTOS, J.; LUZ, A. P.; PAGLIOSA, C.; PANDOLFELLI, V. C. Kinetic control of MgO hydration in refractory castables by using carboxylic acids. **J. Eur. Ceram. Soc.** 38 (2018) 2152–2163. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.11.046.
- [39] BRAULIO, M. A. L.; RIGAUD, M.; BUHR, A.; PARR, C.; PANDOLFELLI, V. C. Spinel-containing alumina-based refractory castables. **Ceram. Int.** 37 (2011) 1705–1724. doi: 10.1016/j.ceramint.2011.03.049.
- [40] SAKO, E. Y.; BRAULIO, M. A. L.; BRANT, P. O.; PANDOLFELLI, V. C. The impact of pre-formed and in situ spinel formation on the physical properties of cement-bonded high alumina refractory castables. **Ceram. Int.** 36 (2010) 2079–2085. doi: 10.1016/j.ceramint.2010.04.005.
- [41] LUZ, A. P.; BRAULIO, M. A. L.; MARTINEZ, A. G. T.; PANDOLFELLI, V. C. Slag attack evaluation of in situ spinel-containing refractory castables via experimental tests and thermodynamic simulations. **Ceram. Int.** 38 (2012) 1497–1505. doi: 10.1016/j.ceramint.2011.09.033.
- [42] LOPES, S. J. S. **Desenvolvimento e caracterização de concretos refratários ligados quimicamente por fosfatos para aplicação em indústrias petroquímicas**. 2017. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

- [43] KINGERY, W. D. Fundamental study of phosphate bonding in refractories. **J. Am. Ceram. Soc.** 33 (1950) 239–250. doi: 10.1111/j.1151-2916.1950.tb14171.x.
- [44] LOPES, S. J. S.; LUZ, A. P.; GOMES, D. T.; PANDOLFELLI, V. C. Self-flowing high-alumina phosphate-bonded refractory castables. **Ceram. Int.** 43 (2017) 6239–6249. doi: 10.1016/j.ceramint.2017.02.023.
- [45] BRAULIO, M. A. L.; TONTRUP, C.; MEDEIROS, J.; PANDOLFELLI, V. C. Colloidal alumina as a novel castable bonding system. **Refract. Worldforum** 3 (2011) 135–141.
- [46] ANJOS, R. D.; ISMAEL, M. R.; OLIVEIRA, I. R.; PANDOLFELLI, V. C. Workability and setting parameters evaluation of colloidal silica bonded refractory suspensions. **Ceram. Int.** 34 (2008) 165–171. doi: 10.1016/j.ceramint.2006.09.004.
- [47] SALOMÃO, R.; PANDOLFELLI, V. C. Colloidal silica as a nanostructured binder for refractory castables. **Refract. Appl. News** 11 (2006) 16–20.
- [48] PILEGGI, R. G.; STUDART, A. R.; GALLO, J.; PANDOLFELLI, V. C. How mixing affects the rheology of refractory castables - part II. **Am. Ceram. Soc. Bull.** 80 (2001) 38–42.
- [49] INNOCENTINI, M. D. M.; MIRANDA, M. F. S.; CARDOSO, F. A.; PANDOLFELLI, V. C. Vaporization processes and pressure buildup during dewatering of dense refractory castables. **J. Am. Ceram. Soc.** 86 (2003) 1500–1503.
- [50] BARSOUM, M. W. Sintering and grain growth, in: **Fundam. Ceram.**, CRC Press, Boca Raton, 2002: pp. 302–355.
- [51] DAVIDGE, R. W. Background to ceramics, in: **Mech. Behav. Ceram.**, Cambridge University Press, Cambridge, 1979: pp. 1–17.
- [52] RAHAMAN, M. N. et al. 4.1 Sintering of Ceramics, in: **Handb. Adv. Ceram.**, Academic Press, 2003: pp. 187–264. doi: 10.1016/B978-012654640-8/50006-7.

- [53] HUO, S. H.; QIAN, M.; SCHAFFER, G. B.; CROSSIN, E. Aluminium powder metallurgy, in: **Fundam. Alum. Metall. Prod. Process. Appl.**, Woodhead Publishing Limited, 2011: pp. 655–701. doi: 10.1533/9780857090256.3.655.
- [54] SARKAR, J. Sputtering target manufacturing, in: **Sputtering Mater. VLSI Thin Film Devices**, Elsevier Inc., 2013: pp. 197–289. doi: 10.1016/B978-0-8155-1593-7.00004-7.
- [55] GERMAN, R. M.; SURI, P.; PARK, S. J. Review : liquid phase sintering. **J. Mater. Sci.** 44 (2009) 1–39. doi: 10.1007/s10853-008-3008-0.
- [56] KINGERY, W. D. Densification during sintering in the presence of a liquid phase. I. Theory. **J. Appl. Phys.** 30 (1958) 301–306. doi: 10.1063/1.1735155.
- [57] BRAULIO, M. A. L.; PANDOLFELLI, V. C. Tailoring the microstructure of cement-bonded alumina-magnesia refractory castables. **J. Am. Ceram. Soc.** 93 (2010) 2981–2985. doi: 10.1111/j.1551-2916.2010.03956.x.
- [58] SONG, H. S.; KIM, C. H. The effect of surface carbonation on the hydration of CaO. **Cem. Concr. Res.** 20 (1990) 815–823. doi: 10.1016/0008-8846(90)90015-P.
- [59] CRIADO, Y. A.; ALONSO, M.; ABANADES, J. C. Kinetics of the CaO/Ca(OH)₂ hydration/dehydration reaction for thermochemical energy storage applications. **Ind. Eng. Chem. Res.** 53 (2014) 12594–12601.
- [60] LIN, S.; WANG, Y.; SUZUKI, Y. High-temperature CaO hydration/Ca(OH)₂ decomposition over a multitude of cycles. **Energy & Fuels** 23 (2009).
- [61] LIN, P. W.; SHEN, P. Onset sintering-coarsening-coalescence kinetics of calcite powders, **J. Eur. Ceram. Soc.** 33 (2013) 3265–3272. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.06.023.
- [62] LIU, I.H.; SHEN, P. Coarsening, coalescence and sintering of hexagonal ZnO elongated nanoparticles. **Ceram. Int.** 36 (2010) 1289–1296. doi: 10.1016/j.ceramint.2009.12.022.

- [63] MALLICK, P. K. Particulate filled and short fiber reinforced polymer composites, in: **Compr. Compos. Mater. II**, 2018: pp. 360–400. doi: 10.1016/b978-0-12-803581-8.03837-6.
- [64] LAUNEY, M. E.; RITCHIE, R. O. On the fracture toughness of advanced materials, **Adv. Mater.** 21 (2009) 2103–2110. doi: 10.1002/adma.200803322.
- [65] WANG, Q.; YE, G.; WANG, Y.; FU, A.; ZHANG, C.; SHANG, X. Effect of micro-sized calcium carbonate addition on volumetric stability and strength of corundum-based castables. **Int. J. Appl. Ceram. Technol.** 12 (2015) E166–E171. doi: 10.1111/ijac.12273.
- [66] PILLEGI, R. G.; PAIVA, A. E.; GALLO, J.; PANDOLFELLI, V. C. Novel rheometer for refractory castables. **Am. Ceram. Soc. Bull.** 79 (2000) 54–58.
- [67] RIBEIRO, S.; RODRIGUES, J. A. The influence of microstructure on the maximum load and fracture energy of refractory castables. **Ceram. Int.** 36 (2010) 263–274. doi: 10.1016/j.ceramint.2009.07.033.
- [68] COSSOLINO, L. C.; PEREIRA, A. H. A. Módulos elásticos: visão geral e métodos de caracterização. **Inf. Técnico-Científico ITC-ME/ATCP.** (2010).
- [69] CARDOSO, F. A.; INNOCENTINI, M. D. M.; AKIYOSHI, M. M.; PANDOLFELLI, V. C. Effect of curing conditions on the properties of ultra-low cement refractory castables. **Refract. Appl. News.** 9 (2004) 12–16. doi: 10.1016/S0360-1323(01)00078-6.
- [70] GAO, S.; ZHANG, P.; LI, N.; ZHANG, J.; LUAN, J.; YE, G.; LIAO, G. Effect of CAC content on the strength of castables at temperatures between 300 and 1000°C. **Ceram. Int.** (2020). doi: 10.1016/j.ceramint.2020.03.024.
- [71] SUVACI, E.; MESSING, G. L. Critical factors in the templated grain growth of textured reaction-bonded alumina. **J. Am. Ceram. Soc.** 83 (2004) 2041–2048. doi: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01509.x.
- [72] SAKO, E. Y.; BRAULIO, M. A. L.; MILANEZ, D. H.; BRANT, P. O.; PANDOLFELLI, V. C. Microsilica role in the CA₆ formation in cement-bonded

spinel refractory castables. **J. Mater. Process. Technol.** 209 (2009) 5552–5557. doi: 10.1016/j.jmatprotec.2009.05.013.

[73] YEH, S.; LIN, W.; LIU, P.; CHEN, H. Ways to overcome the preheating explosion of alumina spinel forming castable. **Proc. Unitecr 2015**, pp. 1-4.

[74] PINTO, V. S.; FINI, D. S.; MIGUEL, V. C.; PANDOLFELLI, V. C.; MOREIRA, M. H.; VENÂNCIO, T.; LUZ, A. P. Fast drying of high-alumina MgO-bonded refractory castables. **Ceram. Int.** (2020) 1–12. doi: 10.1016/j.ceramint.2020.01.134.

[75] VENKATESH, R.; RAMANAN, S. R. Effect of organic additives on the properties of sol-gel spun alumina fibres. **J. Eur. Ceram. Soc.** 20 (2000) 2543–2549. doi: 10.1016/S0955-2219(00)00135-7.

[76] HE, J.; AVNIR, D.; ZHANG, L. Sol-gel derived alumina glass: Mechanistic study of its structural evolution. **Acta Mater.** 174 (2019) 418–426. doi: 10.1016/j.actamat.2019.05.062.

[77] LUZ, A. P.; SANTOS JR., T.; MEDEIROS, J.; PANDOLFELLI, V. C. Thermal shock damage evaluation of refractory castables via hot elastic modulus measurements. **Ceram. Int.** 39 (2013) 6189–6197. doi: 10.1016/j.ceramint.2013.01.038.

[78] GU, W.; ZHU, L.; SHANG, X.; DING, D.; LIU, L.; CHEN, L.; YE, G. Effect of particle size of calcium aluminate cement on volumetric stability and thermal shock resistance of CAC-bonded castables. **J. Alloys Compd.** 772 (2019) 637–641. doi: 10.1016/j.jallcom.2018.09.128.

[79] BRAULIO, M. A. L.; BITTENCOURT, L. R. M.; PANDOLFELLI, V. C. Magnesia grain size effect on in situ spinel refractory castables. **J. Eur. Ceram. Soc.** 28 (2008) 2845–2852. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.05.014.

[80] SANTOS, T.; PINOLA, F. G.; LUZ, A. P.; PAGLIOSA, C.; PANDOLFELLI, V. C. Al₂O₃-MgO refractory castables with enhanced explosion resistance due to in situ formation of phases with lamellar structure. **Ceram. Int.** 44 (2018) 8048–8056. doi: 10.1016/j.ceramint.2018.01.246.

[81] ROPP, R. C. Group 14 (C, Si, Ge, Sn, and Pb) alkaline earth compounds, in: **Encycl. Alkaline Earth Compd.**, Elsevier Inc., Amsterdam, 2013: pp. 351–480. doi: 10.1016/B978-0-444-59550-8.00005-3.