

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

**SÍLICA COLOIDAL COMO AGENTE LIGANTE E FONTE MULTITIZADORA EM
CONCRETOS REFRAATÓRIOS**

Marcus Vinicius Morais Magliano

São Carlos
2009

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

SÍLICA COLOIDAL COMO AGENTE LIGANTE E FONTE MULTITIZADORA EM
CONCRETOS REFRAATÓRIOS

Marcus Vinicius Morais Magliano

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

Orientador: Dr. Victor Carlos Pandolfelli

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos
2009

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

M195sc

Magliano, Marcus Vinicius Moraes.

Sílica coloidal como agente ligante e fonte multizadora em concretos refratários / Marcus Vinicius Moraes Magliano. -- São Carlos : UFSCar, 2009. 143 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2009.

1. Materiais refratários. 2. Ligantes. 3. Concretos refratários. 4. Sílica coloidal. I. Título.

CDD: 620.143 (20^a)

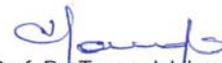
MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
DE
MARCUS VINICIUS MORAIS MAGLIANO

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 3 DE MARÇO DE 2009.

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli
Orientador
PPG-CEM/DEMa-UFSCar



Prof. Dr. Tomaz Ishikawa
PPG-CEM/DEMa-UFSCar



Dra. Ivone Regina de Oliveira

DEDICATÓRIA

A toda minha família em especial minha mãe e minha esposa que muito me ajudaram nessa etapa da minha vida

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais com Ênfase em Materiais Cerâmicos pela UFSCar
(2006)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
DE
MARCUS VINICIUS MORAIS MAGLIANO
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM (DATA: dia, mês(extenso) e ano)

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. VICTOR CARLOS PANDOLFELLI
ORIENTADOR
PPG-CEM/DEMa-UFSCar

Prof. Dr TOMAZ ISHIKAWA
PPG-CEM/DEMa-UFSCar

Dra. IVONE REGINA DE OLIVEIRA
PPG-CEM/DEMa-UFSCar

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Marcus Flavius e Xênia, pelo apoio, incentivo e cuidado nos momentos de dificuldade.

A minha esposa Thaís, pela paciência, perseverança e apoio.

Ao Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli, pela oportunidade, disciplina e perseverança na orientação do trabalho.

Ao suporte técnico de Thiago, Walter, Binoto e Genilson.

Ao colega Fernando Valenzuela pela colaboração, sugestões e produtivas discussões na realização deste trabalho.

Aos colegas de trabalho do Grupo de Engenharia e Microestrutura de Materiais pela contribuição, em especial aos amigos Paulo Tiba e Gabriel Bachur.

Ao DEMa e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Ao CNPQ, pela bolsa concedida para a realização deste projeto de pesquisa.

RESUMO

O desenvolvimento tecnológico de concretos refratários para aplicações a altas temperaturas está intimamente relacionado aos ligantes, principalmente aqueles mais facilmente aplicáveis e que desenvolvam superior desempenho durante o uso. O cimento de aluminato de cálcio (CAC), amplamente utilizado na indústria de refratários, passou ao longo dos anos por inúmeros aprimoramentos que alavancaram a utilização de concretos, substituindo os tradicionais tijolos. A busca por melhores ligantes levou ao desenvolvimento de algumas alternativas como a alumina hidratável, entre outros. Hoje com a forte presença da nanotecnologia em quase todos os campos de pesquisa, têm sido desenvolvidos ligantes nanoestruturados entre os quais se destaca a sílica coloidal. Esse ligante possui três principais vantagens que o coloca como promissor candidato a substituição do CAC, são elas: estrutura nanoporosa que facilita a secagem; ligação não hidráulica, que não leva a perda de resistência mecânica em temperaturas intermediárias; ausência de CaO e outros, que deterioram o desempenho a quente. Além disso a sílica coloidal se constitui de uma fonte altamente reativa de SiO_2 , com alto potencial para multização quando utilizada juntamente com Al_2O_3 . Baseado nestes aspectos, esse trabalho estuda a influência dos três principais ligantes utilizados na indústria de refratários: alumina hidratável, CAC e sílica coloidal, verificando sua influência em composições multizáveis, as quais são comparadas entre si quanto à quantidade e forma da mulita, fase vítrea residual após queima, poder de ligação e propriedades finais. Os resultados mostraram maior facilidade de secagem e superior desempenho a quente para os sistemas ligados por sílica coloidal, sugerindo superior multização. Por outro lado, as etapas de preparação e cura dos concretos precisam ser bem controladas para evitar trincamento devido a alta reatividade do ligante.

COLLOIDAL SILICA AS BINDER AND SOURCE OF MULLITIZATION FOR REFRACTORIES CASTABLES

ABSTRACT

The recent development of refractory castables for high temperatures applications are closely related to binders technology, especially those presenting superior performance and installation properties. The calcium aluminate cement (CAC), one of the most used binder for refractories, has passed over the last years through several enhancements leading to an increase of monolithic use instead of traditional bricks. The continuous search for new binder's came to the development of several binding systems such as hidratable alumina, and others. Nowadays, with the strong presence of nanotechnology on all science fields, new binders containing nano structures are being studied. The colloidal silica is one of the most studied nano structured binder. It has three mains advantages, that places it as a promising substitute for CAC in some applications. First it contains nano pores that facilitates the drying process. Second, it does not have hydraulics components, avoiding reduction on mechanical strength at intermediate temperatures. Third, it is free of CaO and others elements that could deteriorate the performance at high temperatures. Furthermore, the colloidal silica is a highly reactive source of SiO₂. This work aims to study the influence of hidratable alumina, CAC and colloidal silica for mullitization on alumina based compositions. The objective is to compare green and final properties as well as the amount and morphology of the mullite formed. The results indicated better drying conditions, superior high temperatures properties and suggested higher mullitization for castables using colloidal silica. However, the molding and curing steps should be well controlled to avoid cracks due to high reactiveness of this binder.

PUBLICAÇÕES ORIGINADAS DSTE TRABALHO

1 MAGLIANO, M.V.M. PANDOLFELLI, V.C. Sistemas ligantes para concretos refratários multizáveis, Aceito para publicação na revista Cerâmica em 01/08/2008.

2 MAGLIANO, M.V.M. PANDOLFELLI, V.C. Características da Sílica Coloidal e seus Efeitos em Concretos Refratários, Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2008, Florianópolis, Anais... 52CBC, 2008

3 MAGLIANO, M.V.M. PANDOLFELLI, V.C. Multização em refratários utilizando diferentes fontes precursoras – Artigo revisão, Aceito para publicação na revista Cerâmica em 30/01/2009.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pag.
BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES (quando for o caso)	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Ligantes.....	5
2.1.1 Cimento de Aluminato de Cálcio (CAC).....	5
2.1.1.1 Obtenção.....	5
2.1.1.2 Hidratação.....	6
2.1.1.3 Secagem.....	8
2.1.1.4 Efeito do Cimento a Altas Temperaturas.....	8
2.1.1.5 Panorama Geral do Cimento.....	9
2.1.2 Alumina Hidratável (α – Bond).....	9
2.1.2.1 Obtenção.....	10
2.1.2.2 Hidratação.....	10
2.1.2.3 Secagem.....	11
2.1.2.4 Efeito do α – Bond em Altas Temperaturas.....	13
2.1.3 Sílica Coloidal.....	13
2.1.3.1 Síntese de Sílica Coloidal.....	14
2.1.3.2 Polimerização.....	14
2.1.3.3 Tamanho das Partículas.....	15
2.1.3.4 Sílica Coloidal Comercial.....	17

2.1.3.5 Mecanismos de Gelificação.....	18
2.1.3.5.1 A Ligação Silanol.....	18
2.1.3.5.2 Coagulação.....	21
2.1.3.5.3 Floculação.....	22
2.1.3.5.4 Gelificação por Secagem.....	23
2.1.3.5.5 Nanoporosidade.....	24
2.1.3.6 Utilização de Sílica Coloidal como Ligante em Concretos Refratários.	26
2.1.3.6.1 Fatores que Permitem o Uso da Sílica Coloidal como Ligante.....	26
2.1.3.6.2 Cura.....	27
2.1.3.6.3 Secagem.....	28
2.1.3.6.4 Teor de Sílica Sol.....	31
2.1.4 Comparação das Propriedades entre CAC e Sílica Coloidal.....	32
2.1.4.1 Propriedades a Verde.....	33
2.1.4.2 Propriedades a Quente.....	35
2.2 Multitização.....	38
2.2.1 Termodinâmica da Reação.....	38
2.2.2 Cinética da Reação- Dissolução versus Difusão.....	40
2.2.3 Diagrama Metaestável para o Sistema Al_2O_3 e SiO_2	41
2.2.4 Cristobalização.....	44
2.2.5 Síntese de Mulita.....	45
2.2.5.1 Sinter de Mulita.....	46
2.2.5.2 Multitização Via Caulim.....	47
2.2.5.3 Mulita Fundida.....	50
2.2.5.4 Mulita Sintetizada Quimicamente.....	50
2.2.5.4.1 Sol-Gel.....	51
2.2.5.4.2 Precipitação.....	52
2.2.5.4.3 Hidrólise.....	53
2.2.5.5 Outros métodos.....	53
2.2.6 Efeito de Impurezas.....	54
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	57
3.1 Procedimento Experimental para Cada Etapa do Trabalho.....	57
3.1.1 Etapa 1: Estudo Comparativo dos Sistemas Ligantes.....	58

3.1.1.1 Composições Utilizadas na 1ª Etapa do Trabalho.....	58
3.1.1.2 Ensaio Realizados na 1ª Etapa do Trabalho.....	59
3.1.2 Etapa 2: Estudo do Efeito dos Agregados nos Sistemas.....	60
3.1.2.1 Composições Utilizadas na 2ª Etapa do Trabalho.....	60
3.1.2.2 Ensaio Realizados na 2ª Etapa do Trabalho.....	61
3.1.3 Etapa 3: Variação das Características da Sílica Coloidal Utilizada nos Concretos.....	62
3.1.3.1 Composições Utilizadas na 3ª Etapa do Trabalho.....	62
3.1.3.2 Ensaio Realizados na 3ª Etapa do Trabalho.....	63
3.1.4 Etapa 4: Adição de Agentes Mineralizadores de Mulita.....	64
3.1.4.1 Composições Utilizadas na 4ª Etapa do Trabalho.....	64
3.1.4.2 Ensaio Realizados na 4ª Etapa do Trabalho.....	65
3.2 Procedimento Experimental Geral.....	66
3.2.1 Formulação dos Concretos.....	66
3.2.2 Processamento dos Concretos.....	67
3.2.3 Cura.....	68
3.2.4 Fluidez de Mistura.....	68
3.2.5 Resistência Mecânica a Verde.....	69
3.2.6 Resistência Mecânica a Frio (MOR).....	70
3.2.7 Análise Termogravimétrica e Ensaio de Explosão.....	71
3.2.8 Porosidade Aparente e Densidade.....	72
3.2.9 Refratariedade Sobre Carga, Fluência e Expansão Linear.....	73
3.2.10 Sinterabilidade Sobre Carga.....	74
3.2.11 Módulo de Ruptura a Quente (MRQ).....	74
3.2.12 Erosão a Frio.....	75
3.2.13 Medida de Módulo Elástico.....	75
3.2.14 Choque Térmico.....	77
3.3 Fluxograma.....	78
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	79
4.1 Resultados 1ª Etapa: Estudo Comparativo dos Sistemas Ligantes.....	79
4.1.1 Resultados a Verde.....	79
4.1.2 Resultados Após Queima.....	84

4.1.3 Resultados Mecânicos a Quente.....	95
4.1.4 Correlação entre Módulo Elástico e Módulo de Ruptura.....	101
4.1.5 Conclusão da 1ª Etapa.....	102
4.2 Resultados 2ª Etapa: Substituição dos Agregados Alumina Eletrofundida Marrom por Alumina Tabular.....	103
4.2.1 Resultados a Verde.....	103
4.2.2 Resultados Após Queima.....	104
4.2.3 Resultados a Quente.....	107
4.2.4 Conclusão da 2ª Etapa do Trabalho.....	113
4.3 Resultados Etapa 3: Influência das Características da Sílica Coloidal nas Propriedades de Concretos Multitizáveis.....	114
4.3.1 Resultados a Verde.....	114
4.3.2 Resultados Após Queima.....	119
4.3.3 Resultados a Quente.....	120
4.3.4 Efeito da Temperatura de Cura.....	125
4.3.5 Conclusão da 3ª Etapa.....	128
4.4 Resultados 4ª Etapa: Adição de Agentes Mineralizadores de Mulita em Concretos Ligados por Sílica Coloidal.....	128
4.4.1 Resultados de Resistência Mecânica.....	129
4.4.2 Resultados de Deformação a Quente.....	132
4.4.3 Conclusão da 4ª Etapa do Trabalho.....	135
5 CONCLUSÃO.....	137
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	139
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	141

ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
Tabela 2.1 - Comparação da permeabilidade de concretos ligados por α – Bond e por CAC [8].....	12
Tabela 3.1 - Composições utilizadas na primeira etapa do trabalho. Os sistemas utilizaram 70% de alo marrom como agregado e 30% de alumina calcinada na matriz.....	58
Tabela 3.2 - Características da sílica coloidal utilizada. *Sílica coloidal fornecida pela Forza do Brasil.....	59
Tabela 3.3 - Composições utilizadas na segunda etapa do trabalho.....	61
Tabela 3.4 - Características da sílica coloidal* utilizada na 3ª etapa do trabalho. *Sílicas coloidais fornecidas pela empresa Eka.....	62
Tabela 3.5 - Quantidade de aditivos e de água utilizada em cada sistema.....	63
Tabela 3.6 - Mineralizadores utilizados na 4ª etapa do trabalho.*CIA = cianita, MUL = mulita, ALC = alumina coloidal.....	65
Tabela 3.7 - Características da alumina coloidal utilizada.....	65
Tabela 3.8 - Matérias-primas utilizadas no trabalho.....	67
Tabela 4.1 - Temperatura de amolecimento e temperatura máxima de trabalho dos sistemas estudados. A temperatura máxima de trabalho foi estabelecida para quando a deformação foi de 0,5%.....	99
Tabela 4.2 - Resultado de fluidez das composições que utilizaram sílica coloidal.....	116
Tabela 4.3 - Temperatura de amolecimento e temperatura máxima de trabalho das composições estudadas.....	123

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura 2.1 - Rede formada a partir da precipitação dos hidratos [3].....	7
Figura 2.2 - Polimerização do Si(OH)_4 formando compostos de maior peso molecular que darão origem as nano partículas [9].....	15
Figura 2.3 - Crescimento de partículas versus aglomeração [9].....	17
Figura 2.4 - Empescoçamento por dissolução e precipitação de moléculas durante a gelificação [9].....	20
Figura 2.5 - Tempo de gel em função do pH [9].....	21
Figura 2.6 - Coagulação por adição de NaCl [9].....	22
Figura 2.7 - Flocculação por adição de polímero de cadeia ramificada na primeira imagem e de cadeia simples na segunda [9].....	23
Figura 2.8 - Gelificação por secagem [9].....	24
Figura 2.9 - Estrutura de corrente ramificada que resulta em nano porosidade [9].....	25
Figura 2.10 - Repulsividade entre as partículas dificultando a aproximação por regiões de alta densidade de cargas [9].....	25
Figura 2.11 - Gráfico da porosidade aparente de precipitados obtidos a partir da secagem da sílica coloidal em função da porcentagem de gelificante utilizado. Porosidade medida após 36h de cura.....	29
Figura 2.12 - Processo de gelificação das partículas de sílica formando micro poros [9].....	30
Figura 2.13 - Resultados de permeabilidade para concretos ligados por CAC e sílica coloidal (SC) em diversas temperaturas de cura [5].....	34
Figura 2.14 - Refratariedade sobre carga (carga compressiva de 0,2 MPa). CAC – cimento de aluminato de cálcio. SC – sílica coloidal. MS – microssílica [5].....	35
Figura 2.15 - Fluência a 1450°C por 48 horas. CAC = cimento de aluminato de cálcio. SC = sílica coloidal. MS = microssílica [5].....	36

Figura 2.16 - Módulo de ruptura a quente. SS – sílica coloidal. MS – sílica coloidal e microsílica. ABS – sílica coloidal mais alumina hidratável (α -Bond). CAC - concreto referência [5].....	37
Figura 2.17 - Diagrama metaestável (tracejado) para o sistema $Al_2O_3 - SiO_2$ sem a presença da fase mulita e com a formação de líquido se iniciando a $1260^\circ C$ [13].....	43
Figura 2.18 - Micrografias obtidas por Geroto et al. a) e b) concreto com microsílica e $\alpha-Al_2O_3$ c) e d) concretos com caulim e $\alpha-Al_2O_3$ [11].....	48
Figura 2.19 - Microestruturas obtidas no trabalho de Rezaie et al. Comparando o formato de grãos de composições formadas por a) sol-gel a partir de fontes puras b) caulim com $\alpha-Al_2O_3$ c) caulim [22].....	56
Figura 3.1 - Desenho esquemático do corpo de prova cilíndrico posicionado para ensaio de compressão diametral.....	69
Figura 3.2 - Esquema de ensaio de ruptura por flexão 3 pontos.....	70
Figura 3.3 - Equipamento utilizado para análise termogravimétrica e ensaio de explosão.....	71
Figura 4.1 - Curvas de mistura dos sistemas.....	80
Figura 4.2 - Fluidez livre dos sistemas analisados.....	81
Figura 4.3 - Resistência mecânica (MOR) e porosidade (POR) a verde.....	81
Figura 4.4 - Perfil de secagem ($3^\circ C / min$).....	83
Figura 4.5 - Ensaio de explosão a uma taxa de aquecimento de $20^\circ C/min$	83
Figura 4.6 - Resistência mecânica (MOR) e porosidade (POR) após queima a $1500^\circ C$ por 10 horas.....	84
Figura 4.7 - Micrografias obtidas por microscopia ótica dos sistemas estudados.....	86
Figura 4.8 - Expansão linear para determinação do coeficiente de expansão térmica.....	87
Figura 4.9 - Queda absoluta no módulo elástico em função dos ciclos térmicos aplicados ($\Delta T = 1000^\circ C$).....	88
Figura 4.10 - Queda absoluta no módulo elástico em função dos ciclos térmicos aplicados, sem a presença do sistema CAC ($\Delta T = 1000^\circ C$).....	88
Figura 4.11 - Queda percentual do módulo elástico em função dos ciclos	

térmicos aplicados ($\Delta T = 1000^{\circ}\text{C}$).....	89
Figura 4.12 - Perda volumétrica por erosão em corpos pré-queimados a 1500°C por 10 horas.....	90
Figura 4.13 - Volume erodido no sistema SC+MS, amostras pré-queimadas por 10h nas temperaturas a) 600°C b) 800°C c) 1000°C d) 1200°C e) 1500°C	90
Figura 4.14 - Fotos das amostras (115 x 115 x 30cm) após erosão. Temperatura de queima a) 600°C , b) 800°C , c) 1000°C , d) 1200°C	91
Figura 4.15 - Sinterabilidade sob carga (0,02 MPa).....	92
Figura 4.16 - Taxa da deformação durante o aquecimento no ensaio de sinterabilidade sob carga (0,02 MPa).....	93
Figura 4.17 - Difractogramas de raios X dos sistema: A:SC+MS+AB, B:CAC+MS, C:AB+MS e D:SC+MS, efetuado em amostras pré-queimadas a 1200 , 1300 , 1400 e 1500°C por 10h.....	94
Figura 4.18 - Resistência mecânica a quente (MRQ) em corpos pré-queimados por 10 horas nas devidas temperaturas 815 , 1200 , 1300 , 1400 , 1450°C	96
Figura 4.19 - Porosidade após queima por 10 horas nas devidas temperaturas.....	98
Figura 4.20 - Refratariedade sob carga - deformação em função do aumento da temperatura.....	98
Figura 4.21 - Refratariedade sob carga – deformação com a temperatura normalizado.....	99
Figura 4.22 - Fluência a 1450°C por 50 horas, em amostras pré-queimada a 1500°C por 10h.....	100
Figura 4.23 - Módulo elástico medido pela curva tensão deformação a 1450°C	101
Figura 4.24 - Módulo de ruptura e módulo elástico medidos a 1450°C por meio da curva tensão deformação e a temperatura ambiente utilizando-se o equipamento Sonelastic.....	102
Figura 4.25 - Módulo de ruptura e porosidade a verde a 110°C	104
Figura 4.26 - Módulo elástico e porosidade após queima para composições contendo diferentes tipos de agregados.....	105

Figura 4.27 - Microscopia ótica em dois aumentos da região próxima aos agregados para amostras queimadas a 1500°C por 10 horas. A) SC+MS utilizando alo marrom, B) SC+MS utilizando alo tabular.....	106
Figura 4.28 - Módulo de ruptura a 1450°C (MRQ) para composições contendo agregados marrom ou tabular.....	107
Figura 4.29 - Gráfico da deformação total por fluência a 1450°C por 25 horas.....	108
Figura 4.30 - Micrografias A) CAC (M) pré-queimado a 1200°C, B) CAC (M) pré-queimado a 1300°C e C) CAC (Tab) pré-queimado a 1500°C.....	110
Figura 4.31 - Alo marrom antes da queima, alo marrom após queima a 1500°C por 10 horas e alo tabular após queima a 1500°C por 10 horas.....	111
Figura 4.32 - A) Alo marrom antes e após queima a 1500°C por 10 horas sobre um suporte de alumina B) Suporte de alumina após retirada dos agregados.....	112
Figura 4.33 - A) Superfície de fratura de amostras pré-queimadas a 1500°C contendo alumina eletrofundida marrom: lado esquerdo CAC+MS, lado direito SC+MS. B) Secções de amostras do sistema CAC+MS, contendo alumina eletrofundida marrom, pré-queimadas a 1300, 1400 e 1500°C da esquerda para a direita respectivamente.....	113
Figuras 4.34 - Curvas de mistura dos sistemas estudados.....	115
Figura 4.35 - Fluidez após mistura dos sistemas avaliados.....	117
Figura 4.36 - Resistência mecânica (MOR) e porosidade (POR) a verde após cura por 12 horas a 110°C.....	118
Figura 4.37 - Trincas e defeitos gerados durante a secagem de amostras contendo sílica coloidal 8/30.....	119
Figura 4.38 - Módulo elástico e porosidade após queima a 1500°C por 10 horas.....	120
Figura 4.39 - Módulo de ruptura a 1450°C (MRQ) para corpos pré-queimados a 1500°C por 10 horas.....	121
Figura 4.40 - Refratariedade sob carga até 1600°C. Deformação em função da temperatura em corpos curados a 110°C e pré-queimados a 1500°C por 10 horas.....	122

Figura 4.41 - Deformação em função da temperatura normalizado.....	122
Figura 4.42 - Sinterabilidade dos principais sistemas utilizando sílica coloidal.....	124
Figura 4.43 – Derivada da deformação em função do aumento da temperatura.....	125
Figura 4.44 - Módulo de ruptura (MOR) e porosidade (POR) a verde em amostras curadas por 12 horas a 110°C e a 50°C.....	126
Figura 4.45 - Comparação do módulo elástico (E) e porosidade (POR) após queima em amostras curadas a 50°C e a 110°C.....	127
Figura 4.46 - Comparação do módulo de ruptura a quente (MRQ) para amostras curadas a 50°C e a 110°C.....	127
Figura 4.47 - Módulo de ruptura (MOR) e porosidade (POR) a verde das composições com diferentes agentes multizadores.....	130
Figura 4.48 - Módulo elástico (E) e porosidade (POR) após queima a 1500°C por 10 horas.....	131
Figura 4.49 - Módulo de ruptura a 1450°C (MRQ).....	132
Figura 4.50 - Fluência a 1450°C por 25 horas.....	133
Figura 4.51- Sinterabilidade sob carga.....	134
Figura 4.52 - Taxa de deformação sob carga para diversos sistemas analisados.....	135

1. INTRODUÇÃO

Concretos refratários são materiais comumente utilizados para aplicações a altas temperaturas, como revestimentos de fornos, fabricação de peças e componentes internos de equipamentos, etc., eles vêm gradativamente substituindo os tradicionais tijolos e já são mais utilizados que esses em processos siderúrgicos.

Concretos são formados por uma distribuição específica de grãos grandes e pequenos de diversos tipos de materiais como alumina, sílica, magnésio, entre outros. As principais matérias primas que constituem um concreto são classificadas como: agregados, que são os grãos mais grossos; matriz, que é constituída pelas frações mais finas das matérias primas; e por um agente ligante.

Esses são processados misturando-se as matérias primas com água a fim de formar uma massa viscosa e fluida que permita uma grande variedade de formas de aplicações. Estes materiais podem ser comercializados como peças pré-formadas ou em pó.

Concretos refratários não diferem muito dos tradicionais concretos utilizados pela construção civil, pois são formados pelos mesmos componentes básicos; agregados, matriz e ligante, que no caso de concretos de construção civil são; britas como agregados, areia como matriz e cimento de silicato de cálcio como ligante.

Em concretos refratários, no entanto, esses componentes precisam ser constituídos por materiais de alta refratariedade, pois o objetivo é que os mesmos possuam alta resistência em temperaturas elevadas.

Historicamente, tijolos e peças pré-formadas eram os principais materiais utilizados na produção de aço e de outros processos industriais que exigem exposição à alta temperatura, pois a geometria dos fornos era simples e o formato dos tijolos atendia a necessidade da indústria. Além disso, os concretos refratários possuíam ponto de fusão consideravelmente menor que os tijolos, devido aos mesmos utilizarem alto teor de cimento.

Com o aprimoramento da logística de fabricação do aço desenvolveram-se processos mais produtivos que necessitavam de equipamentos com geometrias mais complexas e menores tempo de parada dos fornos, fator que passou a ser o gargalo da produção de aço na maioria das siderúrgicas. Tendo em vista que tijolos não atendem a geometrias complexas e necessitam de longo tempo de parada para reparo e instalação, a utilização de concretos tornou-se interessante tanto do ponto de vista técnico como do ponto de vista econômico.

A necessidade industrial motivou pesquisas no campo dos concretos refratários e desenvolveu cimentos de maior refratariedade e poder ligante [1, 2]. Um grande marco na indústria de refratários foi o desenvolvimento dos concretos baixo teor de cimento, que motivou a substituição dos tijolos pelos concretos devido às suas inúmeras vantagens.

As principais vantagens desses materiais são: a possibilidade de moldar formas complexas como cilindros e abobadas; menor tempo necessário para implantação e maior facilidade de automação; menor custo de produção (pois este não requer pré queima); ausência de juntas, que são locais favoráveis a deterioração; maior facilidade de realizar reparos e manutenção; etc.

Com tantas vantagens a indústria do aço passou a utilizar cada vez mais esses materiais em seus processos produtivos demandando um maior desenvolvimento para os concretos.

Vale ressaltar que esse desenvolvimento consistiu em sua maioria na obtenção de ligantes mais eficientes. Foi o desenvolvimento dos ligantes que possibilitou a indústria de concretos refratários atingir a importância que tem hoje, e é ainda nesse ramo que se concentram grande parte dos esforços para obter concretos mais duráveis e mais facilmente aplicáveis.

Seguindo nesse ramo de pesquisa, tem-se hoje uma variedade de ligantes entre os quais se encontram o CAC, a alumina hidratável e mais recentemente a sílica coloidal que difere dos outros ligantes por não apresentar pega hidráulica.

Os trabalhos que abordam a utilização da sílica coloidal como ligante a verde em refratários costumeiramente comparam as propriedades desse

ligante ao CAC. Isso é feito para se ter uma referência quanto ao desenvolvimento de materiais nanoligados, uma vez que o CAC é amplamente utilizado na indústria.

Uma das principais razões da utilização em larga escala de concretos contendo cimento de aluminato de cálcio é a facilidade de aplicação e a alta reprodutibilidade que esse material oferece, aliado a um desempenho a quente satisfatório. Entretanto, o uso deste impõe a presença de grande quantidade de CaO ao sistema, gerando fases de baixo ponto de fusão especialmente se utilizados em conjunto com SiO₂.

O sistema alumina - sílica é amplamente utilizado em refratários, pois gera mulita in-situ, uma fase de alta refratariedade capaz de aumentar sobremaneira propriedades como módulo de ruptura a quente, corrosão e desgaste a altas temperaturas, resistência ao choque térmico, etc.

Um ponto contraditório é que embora a mulita formada pelo sistema Al₂O₃ – SiO₂ seja benéfica ao desempenho a quente, o sistema ternário Al₂O₃ – SiO₂ – CaO gera eutéticos de baixo ponto de fusão que são extremamente prejudiciais ao desempenho a altas temperaturas.

A sílica coloidal surge então como um promissor candidato na substituição do CAC em concretos refratários onde se pretenda obter mulita in-situ, pois esse ligante não produz fases de baixo ponto de fusão em composições aluminosas e ainda fornece ao sistema SiO₂ altamente reativa.

Baseado nesse aspecto, trabalhos comprovando a eficácia da sílica coloidal como ligante a verde têm sido realizados e suas propriedades são comumente comparadas com as dos concretos ligados por CAC como referência. Entretanto, estudos comparativos das propriedades a quente desses materiais são escassos e normalmente realizados tendenciosamente por fabricantes de um ou de outro sistema.

O escopo principal desse trabalho é então comparar propriedades a quente de concretos aluminosos contendo sílica, por meio da utilização de diferentes ligantes: sílica coloidal, CAC e alumina hidratável, adequando cada sistema à melhor maneira de se processar e estabelecendo informações

precisas quanto ao efeito de cada um deles tanto nas propriedades a quente como na quantidade de fase líquida e de mulita gerada.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Ligantes

O estudo dos ligantes em concretos refratários foi o fator que possibilitou o desenvolvimento desses materiais e sua ampla aplicação em processos industriais.

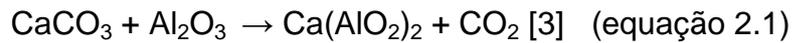
Este trabalho engloba o estudo de três dos principais ligantes hoje em utilização. O tradicional Cimento de Aluminato de Cálcio, a alumina hidratável e a sílica coloidal. A seguir um breve resumo das principais características de cada um deles é apresentado.

2.1.1 Cimento de aluminato de cálcio (CAC)

O cimento de aluminato de cálcio, $\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$, é um composto formado por diferentes fases com alta capacidade de hidratação. Este material é o responsável pelo desenvolvimento da resistência mecânica a verde em concretos tradicionais por meio das fases hidratadas que precipitam. Este é o ligante mais utilizado na indústria devido a sua facilidade de aplicação, boa reprodutibilidade e possibilidade de utilização em quase todos os tipos de concretos desejados.

2.1.1.1 Obtenção

O CAC é originado da reação entre alumina (Al_2O_3), e carbonato de cálcio, (CaCO_3). Pode ser obtido pela fusão desses materiais ou pela calcinação de uma mistura deles [3]. Na equação 2.1 encontra-se a reação de formação do CAC.



Este composto ($\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$) pode assumir diversas formas durante sua obtenção. É comum representar as diferentes fases do cimento em termos da quantidade de Al_2O_3 e de CaO presentes. As fases mais comuns são: C_{12}A_7 ; CA ; CA_2 e CA_6 ; onde $\text{C} = \text{CaO}$ e $\text{A} = \text{Al}_2\text{O}_3$.

A quantidade formada de cada uma dessas fases depende majoritariamente da taxa de resfriamento utilizada, e interfere diretamente nas características do concreto, pois determinam a formação dos hidratos, o tempo de pega e as fases finais presentes após a queima.

2.1.1.2 Hidratação

A característica que fornece ao CAC o poder de ligação são as fases formadas pela hidratação. Ao adicionar água ao composto, as fases acima mencionadas se dissolvem gradativamente liberando íons Ca^{2+} e $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ em solução. Ao ser atingida a saturação do sistema, inicia-se a nucleação dos compostos sólidos contendo moléculas de H_2O ligadas a sua estrutura. A partir da nucleação, ocorre o crescimento dos cristais de hidratos pela precipitação dos íons na superfície das partículas, formando uma rede de ligações entre Al_2O_3 , CaO e H_2O que desenvolve a resistência mecânica do material.

A figura 2.1 esquematiza a rede interconectada formada pelo cimento de aluminato de cálcio.

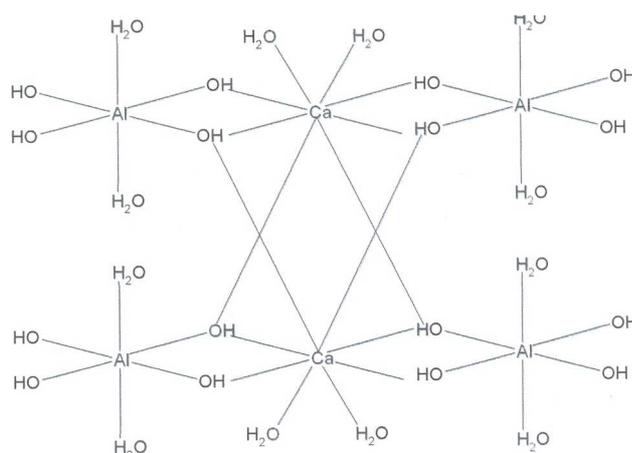


Figura 2.1 Rede formada a partir da precipitação dos hidratos [3].

A razão entre as quantidades de íons Ca^{2+} e $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ no composto determina a densidade do sólido e a velocidade de formação do mesmo.

As principais fases hidratadas presentes são: CAH_{10} ; C_2AH_8 ; C_3AH_6 e o AH_3 , onde $\text{C}=\text{CaO}$, $\text{A}=\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{H}=\text{H}_2\text{O}$. Cada um deles possui características próprias de refratariedade, densidade, resistência mecânica e estabilidade.

A quantidade de cada hidrato formado depende da proporção das fases anidras presente no cimento antes da hidratação (C_{12}A_7 ; CA ; CA_2 ; CA_6), da quantidade de água adicionada e principalmente da temperatura em que a reação se processa, que é conhecida por temperatura de cura. Vale ressaltar que a reação de formação desses compostos é exotérmica, liberando calor que altera a temperatura e pode modificar a quantidade de cada hidrato.

Os hidratos possuem densidade menor que as fases precursoras e por isso sua formação é acompanhada de expansão, que leva a uma diminuição da porosidade do concreto. Essa redução de porosidade aumenta a resistência mecânica a verde, porém dificulta a saída de água da estrutura durante a secagem aumentando o risco de explosão.

2.1.1.3 Secagem

Além da diminuição da porosidade, outro fator que potencializa o risco de explosão na secagem é a eliminação da água quimicamente ligada à estrutura, a qual é liberada a temperaturas entre 200 e 300°C [3,4], destruindo o hidrato e gerando forte pressurização na matriz. A saída da água cria defeitos que atuam como canais que ligam o interior a superfície do material. Esses canais aumentam a porosidade do concreto e muitas vezes comprometem a resistência mecânica. É importante notar que quanto maior a quantidade de hidratos maior será a resistência mecânica a verde e menor a porosidade a verde. Por outro lado, maior será a pressurização interna da matriz durante a secagem, elevando o risco de explosão e aumentando também a quantidade de canais gerados para a saída de água. Isso gera maior porosidade e reduz a resistência mecânica em temperaturas intermediárias.

Uma vez destruída a estrutura dos hidratos, verifica-se uma queda na resistência do concreto, sendo esta re-adquirida posteriormente, com a sinterização. Entretanto, a desidratação ocorre em torno dos 300°C e a sinterização só tem início acima dos 1000°C, deixando uma enorme faixa de temperatura onde o material apresenta-se fraco. Ismael et al [5] compararam a resistência de concretos ligados por CAC (ligante hidráulico) e por sílica coloidal (ligante não hidráulico) e demonstraram menor resistência das composições contendo cimento em temperaturas intermediárias.

2.1.1.4 Efeito do cimento a altas temperaturas

Importante também analisar o efeito das fases finais geradas pelo cimento a altas temperaturas.

A temperaturas acima de 1500°C, o CaO presente forma uma fase conhecida como CA_6 de alta refratariedade que melhora as propriedades a quente [4]. Por outro lado, em composições que contenham boa quantidade de

SiO₂ em sua formulação, há inevitavelmente a formação de fases de baixo ponto de fusão, como prevê o diagrama ternário SiO₂ – Al₂O₃ – CaO, além do fato do CaO reduzir drasticamente o ponto de amolecimento e a viscosidade da fase líquida remanescente da reação de multitização (ver seção 2.2).

2.1.1.5 Panorama geral do cimento

Apesar de conferir boa resistência mecânica a verde e facilitar sobremaneira o processamento de concretos, os cimentos criam dificuldades durante a secagem, geram baixa resistência em temperaturas intermediárias, e se adicionados a composições contendo SiO₂, geram eutéticos que deterioram as propriedades a quente do material [6], o que pode fazer com que sua utilização seja extremamente danosa em formulações onde se pretenda obter mulita in-situ em quantidades apreciáveis.

2.1.2 Alumina hidratável (α – Bond)

A alumina hidratável consiste em um ligante hidráulico sem presença de CaO que foi desenvolvido com o intuito de substituir o tradicional CAC em formulações contendo SiO₂ para aplicações onde altas temperaturas sejam requeridas.

Este ligante é formado por uma fase metaestabilizada da Al₂O₃ conhecida como ρ – alumina que possui alta reatividade e elevada área superficial (200 - 300 m²/g) [7,8].

A ausência de CaO evita a formação de eutéticos e fases de baixo ponto de fusão que diminuem a refratariedade do concreto.

2.1.2.1 Obtenção

A ρ – alumina pode ser obtida por meio da calcinação da gibsita e outras matérias primas precursoras da α – alumina.

Num primeiro estágio ocorre a desidratação do material destruindo sua estrutura. Com o aumento da temperatura, diferentes fases da Al_2O_3 se formam até que a fase mais estável (α – alumina) seja obtida.

Nove fases distintas podem ser formadas durante a calcinação, cada uma delas predominando em uma faixa de temperatura. A ρ – alumina se forma próximo a 600°C e por isso possui baixa cristalinidade [7,8].

Devido à calcinação incompleta, esta fase apresenta grande quantidade de vacâncias e imperfeições, gerando ligações não satisfeitas na estrutura o que lhe concede alto grau de reatividade.

A calcinação incompleta também influencia a área superficial. Devido a desidratação, as partículas da ρ – alumina apresentam inúmeros micro canais, formados durante a saída da água. Esses canais não são fechados na temperatura de formação dessa fase por não haver energia térmica suficiente para a difusão efetiva dos íons. Desse modo, a grande área superficial existente no α – Bond (nome comercial para um produto predominantemente constituído por ρ – alumina) é devida principalmente à alta porosidade de suas partículas.

Portanto, o α – Bond consiste em uma alumina de baixa cristalinidade, alta reatividade e elevada área superficial.

2.1.2.2 Hidratação

Assim como CAC, o α – Bond também possui capacidade de reagir com água formando hidratos. Entretanto, neste caso não há liberação de íons. O que se verifica é uma re-hidratação do material que consome água para satisfazer as ligações incompletas de sua estrutura. Dessa reação resulta a

formação de duas fases, a Bayerita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e a Boehmita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1-2\text{H}_2\text{O}$), sendo a última majoritariamente um gel. A reação de hidratação do α – Bond é expressa pela equação 2.2.



A hidratação ocorre primeiramente na superfície das partículas, pois é a área em contato com a água, formando um filme de gel em volta das mesmas. Para que a reação prossiga, torna-se necessário a difusão da água através do gel para o interior das partículas, o que exige temperaturas relativamente altas ($\sim 50^\circ\text{C}$) [7].

A pega em concretos que utilizam esse ligante se dá pela formação de uma estrutura contendo Bayerita (fase cristalina), conectada por uma fase gel amorfa, que envolve os agregados mantendo-os presos e conferindo assim a resistência mecânica a verde.

Para que a resistência atinja valores satisfatórios é necessário o controle da temperatura, pois esta não apenas determina a quantidade de hidratos como também o tempo necessário para a hidratação. A cura nesses materiais é otimizada quando a temperatura é superior a 40°C e realizada em ambiente insaturado devido à necessidade da secagem da água presente no gel amorfo. Com a saída da água o gel ganha rigidez mantendo o corpo coeso.

Os valores de módulo de ruptura a verde obtidos para amostras ligadas por α – Bond podem chegar a valores superiores que os de concretos ligados por CAC. Importante ressaltar que alta resistência mecânica é em parte devido à formação do gel que ocupa os espaços vazios do material diminuindo consideravelmente sua porosidade.

2.1.2.3 Secagem

Durante a secagem de concretos ligados por aluminas hidratáveis, ocorrem problemas muito semelhantes aos observados para concretos ligados

por CAC, entretanto, o risco de explosão para as aluminas reativas é potencializado.

Assim como no CAC, as fases ligantes desse material são hidratáveis e durante o aquecimento perdem a água estrutural pressurizando a matriz. Entretanto, os hidratos formados pelo α – Bond encontram-se em sua maior parte como gel amorfo que ocupam os poros e conseqüentemente vedam os canais para saída de água, elevando ainda mais a pressurização interna. Cardoso et al [8] compararam a permeabilidade de concretos de mesma formulação ligados por α – Bond e CAC, os resultados são mostrados na tabela 2.1.

Tabela 2.1 Comparação da permeabilidade de concretos ligados por α - Bond e por CAC [8].

Ligante	K_1 (10^{-16} m^2)	K_2 (10^{-15} m)
CAC	$2,36 \pm 0,46$	$19,6 \pm 3,68$
α – Bond	$0,38 \pm 0,07$	$0,17 \pm 0,17$

Os resultados de K_1 e K_2 , que representam respectivamente as permeabilidades em escoamento laminar e turbulento, sendo o primeiro o mais representativo, deixam evidente a inferioridade da alumina hidratável em termos de permeabilidade. Para estes materiais o risco de explosão é muito elevado, motivo pelo qual são aplicadas costumeiramente em peças pré-formadas, onde a secagem é realizada no fabricante de refratários podendo ser controlada sem risco de danos aos equipamentos de clientes.

Ainda no processo de secagem há o enfraquecimento do material pela destruição das fases ligantes, a resistência mecânica em temperaturas intermediárias é baixa e a faixa de temperatura em que esse sistema assim permanece é grande, pois a desidratação do α – Bond gera α - Al_2O_3 que sinteriza em altas temperaturas.

2.1.2.4 Efeito do α – Bond em altas temperaturas

A principal vantagem da utilização desse ligante é a alta refratariedade concedida ao sistema, pois a ausência de CaO e outros elementos fundentes impede a formação de fases de baixo ponto de fusão. Ao contrário, a sinterização das fases formadas durante a cura resulta em α – Al_2O_3 que possui alta temperatura de amolecimento.

Um aspecto que exige atenção é quanto aos defeitos gerados durante a secagem, como mostrado na referência [8]. A baixa permeabilidade desse material inevitavelmente gera defeitos durante a retirada da água estrutural que podem ser potencializados durante a queima reduzindo consideravelmente o módulo de ruptura desses materiais. Entretanto, se a secagem for cuidadosamente controlada, os defeitos poderão ser reduzidos durante a sinterização e as propriedades a quente otimizadas.

2.1.3 Sílica coloidal

De acordo com a literatura [5], a sílica coloidal apresenta potencial para utilização como ligante, especialmente para concretos contendo Al_2O_3 juntamente com SiO_2 , pois esse ligante pode facilitar a etapa de secagem, diminuir a porosidade após queima e gerar mulita in-situ, aprimorando as propriedades a quente. Entretanto, sua utilização requer conhecimento profundo das características e reações relacionadas a esse ligante, especialmente o processo de gelificação.

Com esse objetivo, será realizado neste trabalho um estudo mais aprofundado sobre a sílica coloidal.

2.1.3.1 Síntese de sílica coloidal

Partículas de SiO_2 em dimensões nanométricas podem ser obtidas por meio da polimerização controlada de moléculas de Si(OH)_4 a partir do ácido sílico.

2.1.3.2 Polimerização

O ácido monosílico é solúvel em água a temperatura ambiente para concentrações menores que 100 ppm. Ao se supersaturar uma solução para concentrações entre 100 e 200 ppm, que é maior que a solubilidade da sílica amorfa, e na ausência de partículas sólidas de sílica onde esse excedente poderia ser depositado, ocorre a polimerização do ácido monosílico, Si(OH)_4 , formando espécies de maior peso molecular, com estrutura similar a apresentada abaixo [9].



As moléculas formadas tendem a polimerizar formando estruturas onde a ligação $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ predomina em relação ao $\text{Si} - \text{OH}$, dando origem a moléculas em formas de anéis. Com o decorrer da reação, formam-se moléculas esféricas contendo predominantemente ligação silanol ($\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$) no interior e grupos OH ligados à região periférica. Essas moléculas são os núcleos para o crescimento das nanopartículas até o tamanho desejado.

A figura 2.2 mostra a reação de polimerização, formando moléculas que serão a base das nanopartículas.

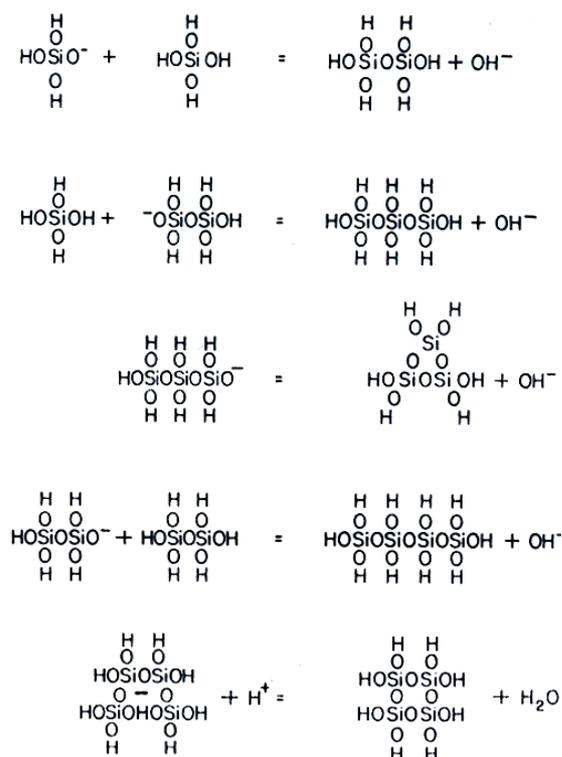


Figura 2.2 Polimerização do $\text{Si}(\text{OH})_4$ formando compostos de maior peso molecular que darão origem as nanopartículas [9].

2.1.3.3 Tamanho das partículas

Durante a polimerização ocorre formação de partículas de diversos tamanhos, sendo as menores mais solúveis devido ao menor raio de curvatura de sua superfície. Dessa forma, são mais facilmente redissolvidas na solução e depositadas nas superfícies das maiores partículas, fazendo com que as menores sejam consumidas em função do crescimento das maiores, de forma a gerar uma distribuição estreita do tamanho de partículas.

Um ponto importante de controle é o crescimento das partículas versus o agrupamento entre as já formadas (aglomeração), pois a reação de precipitação de moléculas na superfície que leva ao crescimento das partículas

é a mesma reação que ocorre entre as superfícies de partículas distintas levando a aglomeração.

O controle do crescimento versus a aglomeração é feito por meio da temperatura, presença de sal e principalmente do pH da suspensão. Em pHs baixos (3 - 6) a quantidade de OH^- presente na região periférica das partículas é pequena não sendo suficiente para gerar repulsão significativa entre as mesmas e portanto a aproximação entre estas fica facilitada e assim que elas atingem o tamanho de 5 a 10 nm inicia-se a aglomeração, formando aglomerados de partículas em detrimento ao crescimento individual. A presença de sal também reduz a repulsão pela neutralização de parte da carga repulsiva presente na superfície. Portanto, a presença de sal favorece a aglomeração em pHs próximos a 7.

Em pHs superiores a 7, a quantidade de OH^- na superfície das partículas gera repulsividade suficiente para impedir a aproximação das partículas e formação dos aglomerados, permitindo assim que o crescimento de cada partícula continue até tamanhos maiores.

A temperatura também é um parâmetro de controle fazendo com que o tamanho das partículas cresça com o aumento da temperatura.

Em resumo, para pHs mais baixos a formação de aglomerados de partículas é favorecida em relação ao crescimento individual. Em contrapartida em pHs elevados, o crescimento individual das partículas é favorecido em relação a formação de aglomerados.

A figura 2.3 esquematiza os parâmetros que controlam o crescimento da partícula e o início da aglomeração.

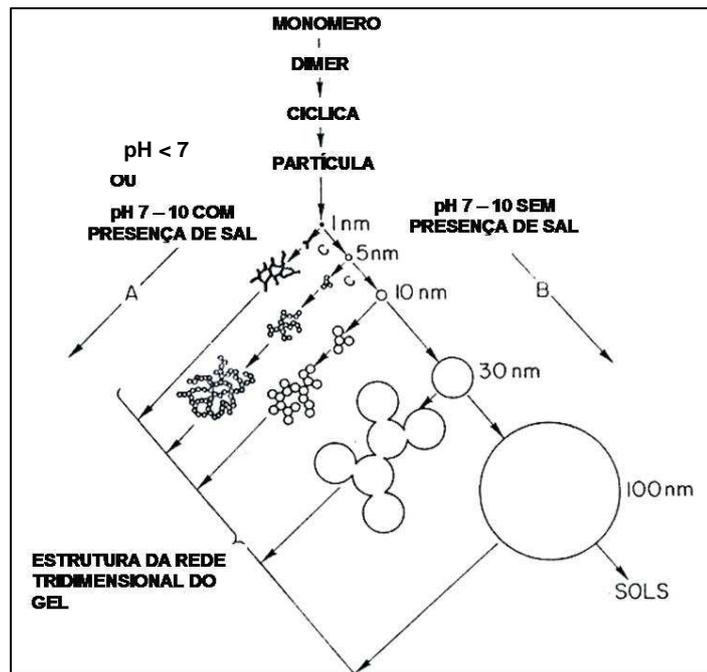


Figura 2.3 Crescimento de partículas versus aglomeração [9].

2.1.3.4 Sílica coloidal comercial

Sílicas coloidais são comercializadas em pó ou em suspensão. Sílicas em pó consistem em aglomerados de nanopartículas que ao serem adicionados a água se dispersam em partículas individualizadas. No caso da sílica coloidal comercializada em suspensão, a mesma é mantida em pHs acima de 9, onde a quantidade de grupos OH^- ligados à superfície da mesma é muito grande gerando uma alta repulsividade que impede a aproximação e portanto a aglomeração. Há assim a formação de suspensões estáveis por longos períodos de tempo. A concentração máxima em que a sílica coloidal pode ser estocada sem que ocorra gelificação é entre 30 a 40 % em peso, sendo possível em casos especiais obter concentrações de até 50% em peso de SiO_2 estáveis por longos períodos, 18 meses segundo catálogo Levasil [10], se forem respeitadas as condições de armazenamento. Entretanto, o tamanho das partículas para concentrações superiores a 40% é restrito ao tamanho

mínimo de 80nm, consideravelmente maior que as comumente utilizadas (14nm).

Outra característica de grande interesse é a capacidade das partículas de se agregarem de uma maneira peculiar, formando um gel pela simples adição de aditivos gelificantes ou pela secagem do material. Após seco, o gel forma um precipitado sólido insolúvel contendo nanoporosidade.

2.1.3.5 Mecanismos de gelificação

Nanopartículas de sílica quando em suspensão tem a capacidade de se agregarem formando um gel onde as partículas permanecem unidas por ligações primárias fortes. Com a secagem desse gel, forma-se um sólido de estrutura porosa.

A resistência mecânica em concretos com sílica coloidal provém inicialmente da formação desse gel que mantém as partículas da matriz unidas umas as outras. Após a secagem, um filme sólido é formado ao redor das partículas mantendo-as unidas.

A gelificação ocorre pela formação de uma cadeia ramificada de partículas, formando um emaranhado como um novelo de lã. Entre uma partícula e outra há a formação da ligação silanol (Si – O – Si) com a saída de uma molécula de água. Uma vez formada, a ligação é permanente [9].

2.1.3.5.1 A ligação silanol

Os mecanismos de gelificação funcionam a partir da formação da ligação silanol (Si–O–Si) ou por meio de pontes moleculares que mantêm as partículas unidas.

A reação que origina a ligação silanol depende da presença de grupos OH ligados à superfície, em pHs alto, esses grupos reagem com OH⁻ formando

a ligação Si – O⁻ na superfície. Com a aproximação das partículas, a reação ocorre com perda de uma molécula de água conforme mostrado na equação 2.3.



Na junção de duas partículas, a seqüência de ligações silanol gera empescoamento que posteriormente cresce por dissolução e precipitação de SiO₂ devido a diferença de raio de curvatura entre o pescoço e a superfície [9]. A largura do pescoço é responsável pela resistência mecânica do gel e do precipitado seco, portanto, influencia fortemente a resistência mecânica do material.

Outro fator que influencia fortemente a força de ligação e a estabilidade das sílicas coloidais é reatividade da solução. Suspensões com alta área superficial apresentam curto tempo para formação do gel (tempo de gel) e aumentam o poder ligante da estrutura. Entretanto, potencializam a retração durante a secagem gerando tensões internas que podem causar trincas. Dois fatores são responsáveis pela reatividade das soluções: a) tamanho médio de partícula, sendo este o fator principal, e b) a concentração de sólidos. Suspensões de menor tamanho de partícula e maior teor de sólidos são as mais reativas.

O reduzido tamanho da partícula aumenta a diferença de raio de curvatura na junção entre as partículas, acelerando o processo de empescoamento, bem como aumentando a espessura do mesmo. A figura 2.4 mostra esquematicamente como ocorre o empescoamento das partículas,

A taxa de formação da ligação silanol na suspensão e conseqüentemente a taxa de gelificação do sistema, para sílicas coloidais de mesma reatividade, dependem da quantidade de OH e O⁻ ligados à superfície. A quantidade desses por sua vez é indicada pelo pH da suspensão.

Em pHs baixos a gelificação é lenta, pois não há grupos OH e O⁻ suficientes para ocorrer a reação. Um aumento no pH aumenta a quantidade

dos mesmos ligados às superfícies das partículas e conseqüentemente aumenta a taxa de gelificação.

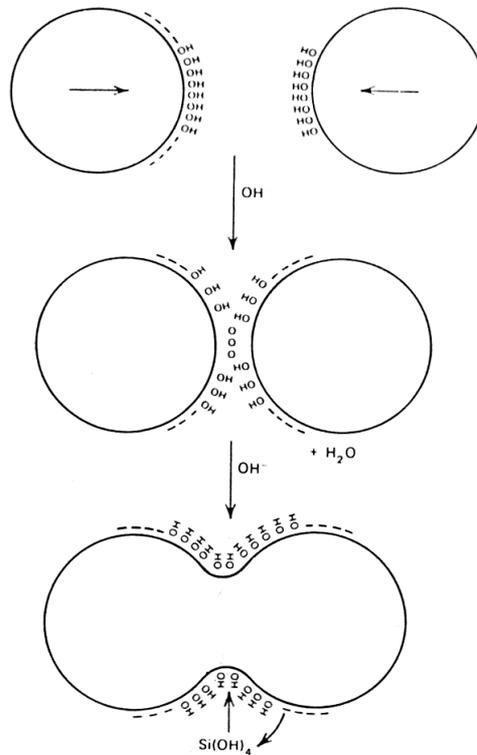


Figura 2.4 Empescoçamento por dissolução e precipitação de moléculas durante a gelificação [9].

Ao atingir pH de aproximadamente 9, a quantidade O^- ligada às nanopartículas se sobrepõem, ficando tão alta que impede a aproximação das mesmas por repulsão eletrostática e a suspensão permanece estável. As suspensões comerciais encontram-se nessa faixa de pH onde é possível mantê-las estáveis por longos períodos [10]. Portanto existe uma faixa de pH onde o tempo para que ocorra a gelificação (tempo de gel) é mínimo.

O gráfico da figura 2.5 mostra o tempo de gel em função do pH, para suspensões sem adição de sal ou com 0,1 e 0,2%M de NaCl. No caso de suspensões estáveis ($\text{pH} > 9$) é necessário promover a aproximação das partículas para que a reação de formação da ligação silanol se inicie. A aproximação das partículas pode ser realizada por dois métodos distintos: por meio da secagem da água da suspensão; ou pela adição de gelificante, que

pode ser um sal solúvel ou um polímero catiônico de cadeia longa. Cada método gera géis com características levemente diferentes, e por isso são classificados de maneira distinta.

Três são as formas de uma suspensão de sílica coloidal formar gel: coagulação, gelificação por floculação e secagem.

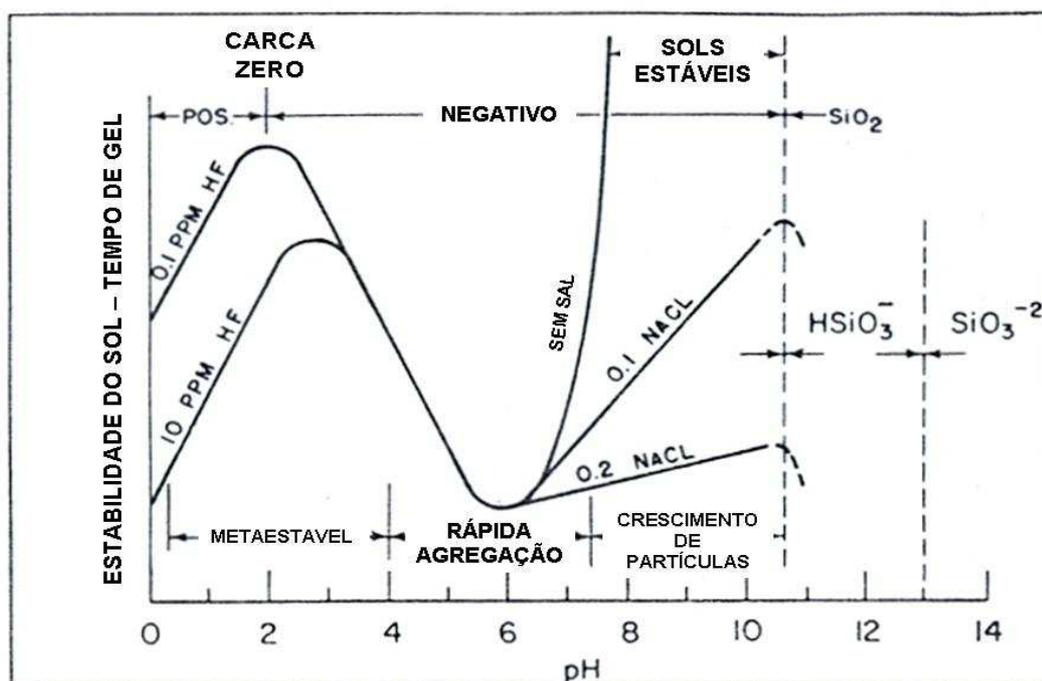


Figura 2.5 Tempo de gel em função do pH [9].

2.1.3.5.2 Coagulação

Na coagulação as partículas se agrupam em coágulos ou pequenos amontoados de partículas formando uma partícula maior que precipita. Esse coágulo é formado pela adição de sal à suspensão. Ao se adicionar um sal solúvel há a liberação de íons (cátions e ânions) na suspensão. Os cátions são atraídos para a superfície das partículas, que estão negativamente carregadas devido à presença de grupos OH^- e abaixam o potencial zeta, ou seja,

neutralizam parte da carga negativa presente diminuindo a repulsão e portanto favorecendo a aproximação das mesmas e a formação da ligação silanol. A quantidade, a valência e o tamanho dos cátions influenciam a taxa de formação do gel. A figura 2.6 representa a coagulação pelo efeito de cátions Na^+ .

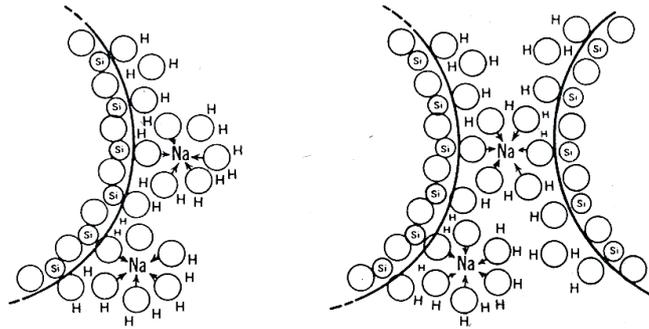


Figura 2.6 Coagulação por adição de NaCl [9].

2.1.3.5.3 Floculação

Na floculação, há formação de um coágulo mais aberto, normalmente de maior porosidade que é chamado de floco. Nesses agrupamentos de partículas a junção ocorre devido ao ancoramento promovido por moléculas poliméricas de cadeias longas, ramificadas ou não, que apresentam sítios catiônicos. Um sítio catiônico em uma região do polímero é atraído à superfície negativa de uma partícula, enquanto outras regiões também catiônicas da cadeia polimérica podem se ligar a outras partículas, mantendo-as unidas por ancoramento. Neste mecanismo, o agente gelificante se mantém na estrutura do gel, fazendo parte da mesma.

A figura 2.7 esquematiza o processo de floculação por cadeias poliméricas ramificadas e lineares.

2.1.3.5.4 Gelificação por secagem

Na gelificação propriamente dita, as partículas se agrupam devido à secagem da água da suspensão sem auxílio de agentes gelificantes. Nesse caso há formação de um filme único e contínuo. A secagem aumenta a concentração da suspensão conforme a água evapora, forçando as partículas a se aproximarem pela falta de espaço físico. Uma vez ocorrida a aproximação, a reação ocorre formando a ligação silanol. A figura 2.8 representa esse processo.

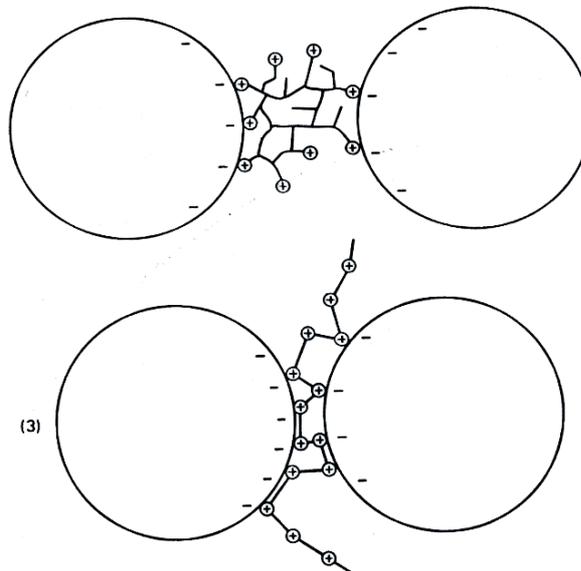


Figura 2.7 Flocculação por adição de polímero de cadeia ramificada na primeira imagem e de cadeia simples na segunda [9].

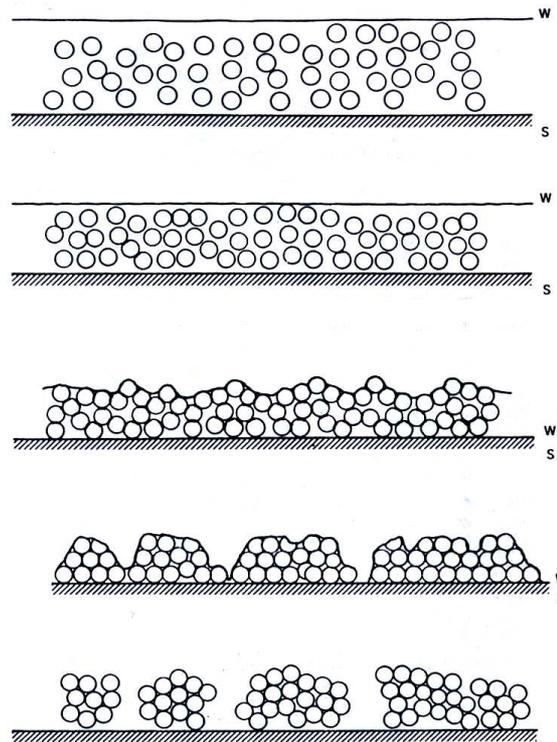


Figura 2.8 Gelificação por secagem [9].

Em sílicas coloidais de alta concentração (~ 40%) ao gelificar, devido a proximidade entre as partículas, ocorre a formação de um filme único, porém quebradiço, não sendo visível a formação de pequenos aglomerados como ocorre em soluções menos concentradas.

2.1.3.5.5 Nanoporosidade

Ao ocorrer a formação do gel, independentemente do método (coagulação, floculação ou gelificação) uma estrutura aberta, como um novelo é formada. A repulsividade entre as partículas durante a aproximação, faz com que as colisões ocorram preferencialmente em direções opostas. Uma partícula que se aproxime de duas outras já unidas tende a colidir lateralmente em uma das extremidades (menor repulsividade), formando uma cadeia preferencialmente linear [9]. Como resultado, forma-se uma estrutura em forma

de “corrente ramificada” que ocupa todo o espaço disponível da solução. Essa estrutura, portanto, contém nanoporos que mantêm a água retida por capilaridade. Para que o sólido se forme é necessário que ocorra a secagem. Conforme o gel seca, a estrutura retrai e gera tensões internas e trincas. Portanto, quanto maior a concentração no momento do início de gelificação, menor será a retração e as tensões geradas no precipitado.

As figuras 2.9 e 2.10 mostram a nanoestrutura que resulta em alta porosidade e a repulsividade entre as partículas que as fazem formar preferencialmente cadeias lineares.

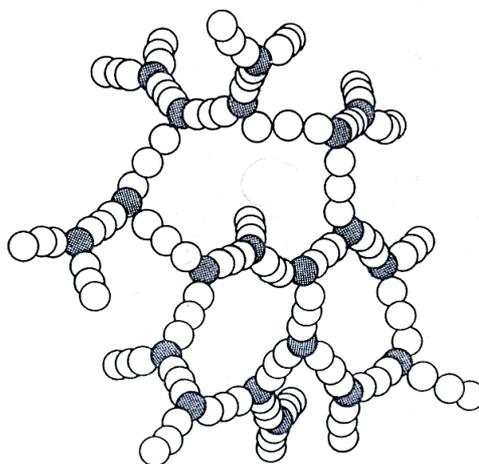


Figura 2.9 Estrutura de corrente ramificada que resulta em nanoporosidade [9].

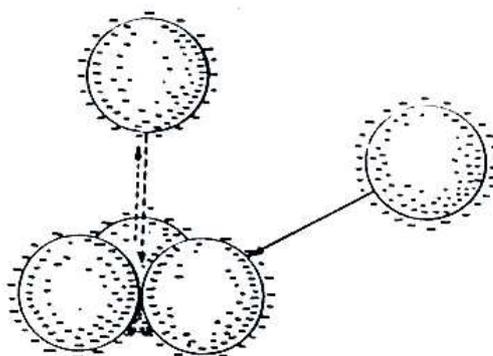


Figura 2.10 Repulsividade entre as partículas dificultando a aproximação por regiões de alta densidade de cargas [9].

2.1.3.6 Utilização de sílica coloidal como ligante em concretos refratários

Há muitos trabalhos na literatura [4,5,9,10,11] sobre a utilização de nanopartículas em refratários como agentes precursores à formação da mulita e outras fases. Entretanto, poucas publicações abordam a sílica coloidal como agente ligante de concretos refratários, os que o fazem, elucidam de forma pouco convincente as propriedades mecânicas a altas temperaturas.

Alguns trabalhos redigidos por fabricantes de sílica coloidal, bem como por produtores de concretos com cimento, comparam ambos os sistemas focando as vantagens de seus produtos, em detrimento as desvantagens.

Um erro comum em trabalhos comparativos entre CAC e Sílica coloidal é a utilização do mesmo processamento para a obtenção dos dois concretos. O mecanismo de pega em concretos ligados por cimento de aluminato de cálcio difere completamente do mecanismo de ligação da sílica coloidal. Portanto, as comparações em termos de propriedades devem ser feitas utilizando o método de preparação mais adequado para cada sistema, ou seja, aquele que confere melhores resultados.

2.1.3.6.1 Fatores que permitem o uso da sílica coloidal como ligante

Os fatores que permitem a utilização da sílica coloidal como agente ligante em concretos refratários são:

a) Possibilidade de se obter suspensões estáveis e com alta concentração.

b) Capacidade das partículas de se agregarem de uma maneira peculiar, formando um gel pela simples adição de aditivos gelificantes ou pela secagem do material. Após seco o gel forma um precipitado sólido insolúvel de alta porosidade.

Como visto na seção 2.1.3.5.1 a gelificação ocorre pela formação da ligação silanol que gera uma cadeia ramificada de partículas, formando um filme que após seco resulta em um sólido resistente e de alta porosidade.

Provavelmente a pega por sílica coloidal se dá pela formação desse filme de sol em volta de cada partícula. Portanto, ao se adicionar sol de sílica em um concreto, o mesmo deve ser homogeneizado até que todas as partículas estejam envoltas pela suspensão. A gelificação se inicia já na mistura do concreto, devido ao aquecimento causado pelo atrito e pela energia mecânica fornecida pelo misturador. Portanto, a condição ideal é a retirada da água logo após a virada do concreto, para que haja a formação do precipitado em volta das partículas mantendo-as presas mais fortemente e fornecendo a resistência mecânica a verde. Esse processo é chamado de cura.

2.1.3.6.2 Cura

A cura consiste na formação da ligação silanol entre as partículas de SiO_2 em suspensão, formando uma rede tri-dimensional nanoporosa (vide seção 2.1.3.5.5). Para que a cura ocorra é necessário promover a aproximação das partículas. Essa aproximação pode ser feita por meio da adição de agentes gelificantes que diminuem o potencial zeta da solução e reduzem a repulsividade entre as partículas ou através da evaporação da água da solução, que aumenta a concentração de sólido e força as partículas a se aproximarem (vide seção 2.1.3.5). É comum a utilização de ambos processos ao simultaneamente.

Observa-se com isso, que a cura da sílica coloidal consiste simplesmente na secagem do gel. Não há qualquer reação de hidratação e nem mesmo é necessário longo tempo para que ocorra a pega, uma vez que essa ocorre logo que se elimine a água do sistema. Portanto, a secagem e a cura em um concreto ligado por sílica coloidal podem consistir na mesma etapa.

Curas a temperaturas de 50°C com a presença de 0,6% em peso da solução de sinter de MgO como gelificante foi realizada por Ismael et al [5] entretanto, o tempo de cura utilizado foi de 24h.

2.1.3.6.3 Secagem

A secagem costuma ser crítica em concretos que utilizam ligantes hidráulicos, pois a pressão interna do vapor não pode exceder a resistência do material. Duas são as razões para aumento da pressão interna durante a secagem: baixa permeabilidade da peça a verde que dificulta a saída de água do sistema e a necessidade de promover a desidratação das fases ligantes formadas. A retirada da água química dos hidratos ocorre a temperaturas mais elevadas e geram forte pressurização interna no concreto.

Concretos ligados com sílica coloidal têm a secagem extremamente facilitada devido a dois fatores:

Primeiro, a sílica coloidal, embora seja comercializada dispersa em água, não é um ligante hidráulico. Portanto, não há pressurização interna gerada pela liberação de água estrutural. Segundo Wohrmeyer [4], 90% da água presente na sílica coloidal é eliminada a temperaturas inferiores a 110°C. Os outros 10% são águas adsorvidas na superfície das partículas na forma de OH⁻.

O segundo fator que facilita a secagem é a formação do precipitado de alta porosidade e alta permeabilidade. Devido à repulsão eletrostática que mantêm a nanosílica estável em suspensão, a gelificação forma uma cadeia que tende a ser linear e ocupar todo o espaço disponível na solução sem que ocorra aglomeração e precipitação. A porosidade de sólidos obtidos a partir de sol de sílica com concentração de 40% em função da quantidade de gelificante (KCl) utilizada pode ser vista na figura 2.11 abaixo.

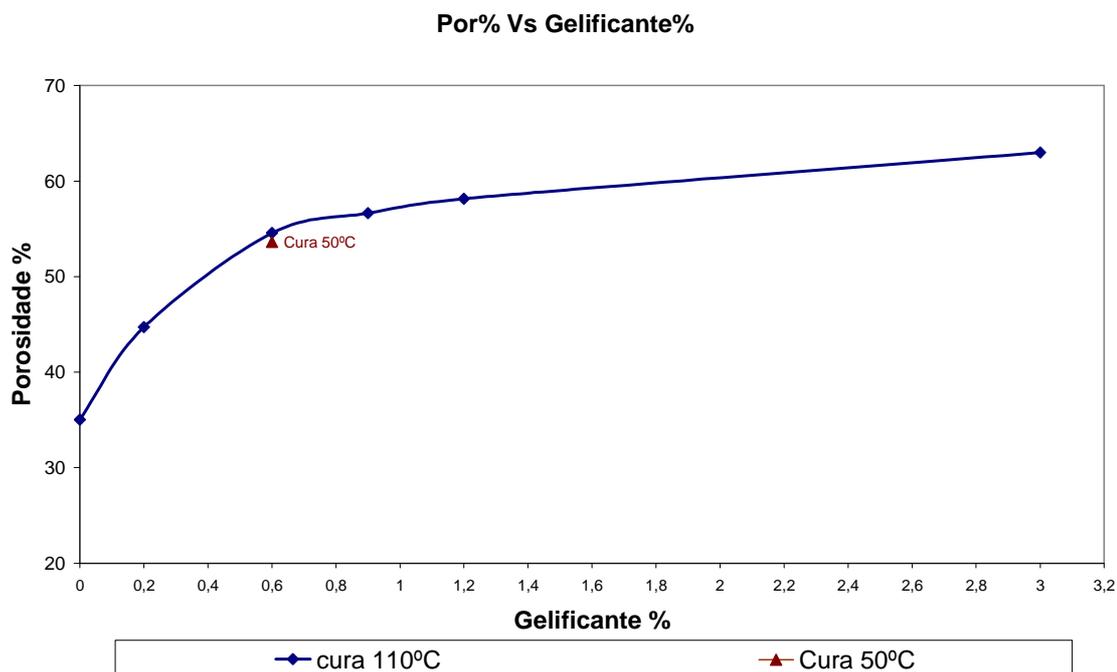


Figura 2.11 Porosidade aparente de precipitados obtidos a partir da secagem da sílica coloidal em função da porcentagem de gelificante utilizado, após 36h de cura.

O resultado da gelificação é um sólido de alta permeabilidade contendo nanoporos que atuam como canais para a saída da água.

É portanto possível dentro de certos limites, controlar a permeabilidade do concreto pela simples adequação da quantidade de gelificante utilizado.

Mesmo sem a adição de gelificante a porosidade do precipitado é próxima a 35%, ocorrendo na forma de nanoporos (figura 2.12).

O gráfico mostra ainda que a temperatura de cura não influencia na porosidade final do concreto. Curas a temperaturas mais baixas apenas elevam o tempo necessário para a retirada total da água do sistema.

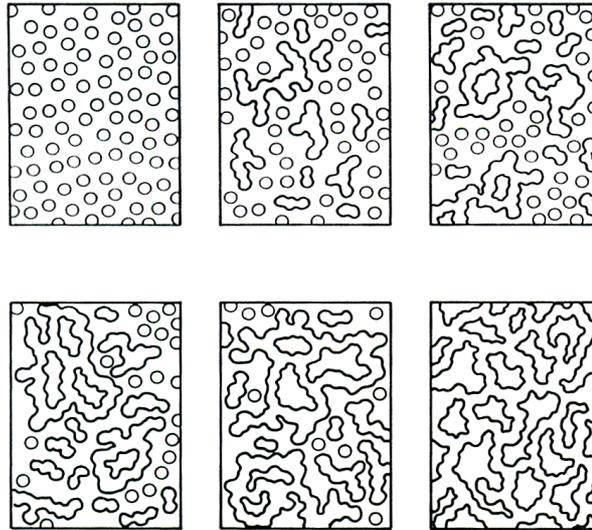


Figura 2.12 Processo de gelificação das partículas de sílica formando micro poros [9].

Ismael et al [5] constataram maior facilidade de secagem de concretos ligados à sílica coloidal comparando-os as propriedades de concretos ligados por diferentes sistemas. Os resultados apontaram que a utilização da sílica coloidal facilita a secagem em relação à utilização de CAC e α – Bond diminuindo consideravelmente o risco de explosão e permitindo grande aumento na taxa de aquecimento.

Em experimento semelhante, Ismael adiciona sílica coloidal juntamente com alumina hidratável, visando facilitar a etapa de secagem em concretos com o ligante hidráulico. O resultado foi obtenção de um concreto com alta permeabilidade e boa resistência mecânica a verde, o risco de explosão foi significativamente reduzido pela utilização dos dois ligantes conjuntamente.

2.1.3.6.4 Teor de sílica sol

A quantidade de sílica sol utilizada em trabalhos encontrados na literatura é entre 5 e 15% em peso [5,6]. Entretanto, o valor exato é específico para cada sistema, e deve ser baseado na área superficial da matriz.

A quantidade de ligante, bem como a quantidade de água utilizada em concretos refratários ligados hidraulicamente é comumente baseada na quantidade necessária para hidratação e para o processo de conformação desejado: auto escoante, vibrado, shotcrete, etc.

Em trabalhos encontrados na literatura [4,5], a quantidade de solução coloidal utilizada é determinada com base na quantidade de água que conferiria determinada fluidez e porosidade a verde ao concreto se caso fosse utilizado CAC como ligante. Entretanto, essa analogia não funciona, pois a sílica sol possui viscosidade maior que a da água e gelifica durante o processo, reduzindo a fluidez. A correlação em termos de porosidade também não é válida, pois a porosidade do precipitado formado a partir do ligante coloidal é intrínseca do processo de gelificação, e ainda toda a água adicionada gera porosidade a verde nesses concretos, pois não há consumo da mesma pela formação de hidratos como no caso dos ligantes hidráulicos.

A quantidade de suspensão coloidal deve ser determinada de acordo com a resistência mecânica e a fluidez que se deseja obter tendo em mente que dois mecanismos concorrentes são atuantes:

- a) Quanto maior a quantidade de SiO_2 adicionada maior será a resistência mecânica devido a maior quantidade de ligante.
- b) Quanto maior a quantidade de água adicionada menor será a resistência mecânica devido à porosidade gerada.

Nota-se que deve haver um balanço entre esses dois aspectos já que não é possível adicionar um sem se verificar o efeito do outro, a não ser aumentando-se a concentração de sólidos da suspensão.

Também deve ser observado que a alta porosidade do precipitado formado influencia na porosidade total do corpo a verde e conseqüentemente na resistência mecânica.

Ismael et al [5] realizaram um estudo onde a quantidade de solução coloidal foi utilizada de forma a maximizar a resistência mecânica de concretos ligados unicamente por sílica coloidal. Seus experimentos mostraram que a utilização de 7,5% em peso de sol forneceu os melhores resultados. Esse valor, no entanto é específico para o sistema estudado. Em outra etapa do trabalho onde foi utilizado composições com a presença de alumina hidratável (α – Bond) juntamente com sílica coloidal, os melhores resultados foram obtidos para 5% de sol. Isso confirma que a quantidade a ser utilizada é típica de cada composição.

Outra constatação do trabalho de Ismael é que a utilização de sílica coloidal como ligante produz concretos com baixa fluidez livre se comparado aos concretos que utilizam CAC. Nesses materiais a obtenção de concretos auto escoante com alta resistência mecânica a verde é dificultada, pois a quantidade de água (suspensão coloidal) necessária para promover o auto-escoamento é geralmente alta, o que aumenta a porosidade a verde.

Essas informações podem levar à idéia de que a utilização de nanosílica em pó seria de grande valor, já que não há a inserção conjunta de água ao sistema, podendo as quantidades serem adicionadas independentemente. Entretanto, a sílica em pó possui alto grau de aglomeração o que pode prejudicar ainda mais a resistência mecânica a verde, além do fato desta não ser benéfica a multitzação, que é o foco deste trabalho, como constatado por Geroto [11].

2.1.4 Comparação das propriedades entre CAC e sílica coloidal

Como já mencionado é comum a comparação das propriedades de outros ligantes com as propriedades do CAC, por esse último ser um ligante amplamente utilizado industrialmente e por possuir características bem definidas e conhecidas. Entretanto, uma comparação efetiva das propriedades de concretos ligados com Sílica Coloidal e com CAC exige um conhecimento prévio dos métodos de endurecimento e das fases formadas por cada um, pois

os mecanismos de pega desses sistemas são distintos e exigem processamentos diferentes para que as melhores propriedades sejam alcançadas.

Na literatura, a maior parte dos trabalhos encontrados compara ambos os sistemas fixando as características de processamento o que invariavelmente leva a otimização de um dos sistemas em detrimento do outro. Poucos estudos processam cada tipo de concreto de sua maneira peculiar e os que os fazem trazem poucas informações acerca das propriedades a quente.

Abaixo se encontra uma revisão do que há na literatura em termos de comparação de propriedades entre sistemas ligados por CAC e por sílica coloidal.

2.1.4.1 Propriedades a verde

De maneira geral as propriedades mecânicas a verde como módulo de ruptura, fluidez livre, porosidade e densidade aparente são melhores para concretos que utilizam CAC como ligante em comparação aos que utilizam sílica coloidal [4,5]. Entretanto, a utilização deste último é muito vantajosa durante a secagem. A figura 2.13 mostra os resultados de Ismael quanto à permeabilidade de concretos com diferentes ligantes.

Visando melhorar a resistência mecânica a verde de concretos que utilizam sílica sol, Ismael utilizou composições contendo alumina hidratável e sílica coloidal na tentativa de unir a alta resistência mecânica a verde do ligante hidráulico com a facilidade de secagem do ligante coloidal. Os resultados obtidos mostraram que o sinergismo dos dois ligantes é extremamente benéfico. A porosidade a verde do material foi reduzida, em comparação à porosidade do material ligado unicamente por sílica coloidal. A resistência mecânica a verde resultou em valores tão altos quanto os de concretos ligados por CAC e o risco de explosão com o aumento da taxa de secagem foi substancialmente reduzido em comparação ao concreto ligado unicamente por alumina hidratável, sendo menor inclusive que os de concreto contendo CAC.

Um ponto negativo foi a redução da fluidez inviabilizando a utilização do mesmo como alto escoante.

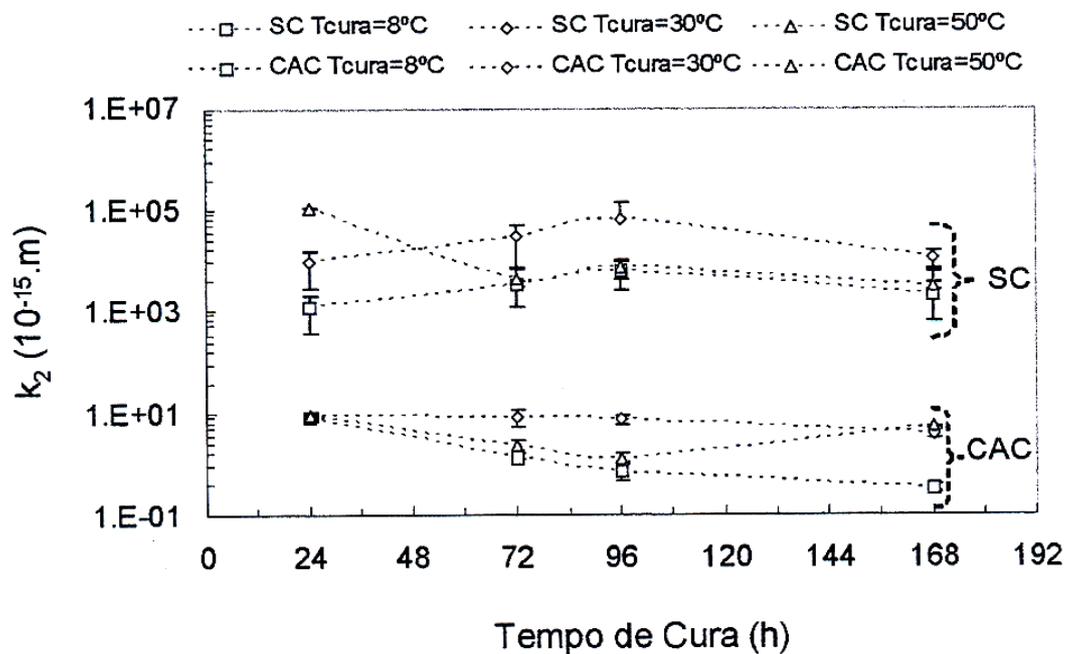


Figura 2.13 Permeabilidade para concretos ligados por CAC e sílica coloidal (SC) em diversas temperaturas de cura [5].

Outro aspecto importante na utilização da sílica coloidal é a sua alta resistência mecânica em temperaturas intermediárias. Por não ser um ligante hidráulico esse material não apresenta perda de massa tão acentuada quanto o CAC, ao contrário, esses materiais iniciam sua sinterização em temperaturas inferiores. Sendo assim, a alta resistência mecânica logo após a cura apresentada pelos concretos ligados por cimento, decai conforme a temperatura é aumentada.

Ismael et al [5] realizaram testes de resistência mecânica em diversas temperaturas para concretos ligados com sílica coloidal e CAC. A temperatura de 110°C a resistência mecânica do concreto com CAC mostrou-se superior e os valores praticamente se igualam a 250°C. A 500°C o módulo de ruptura do material nanoligado já era significativamente superior.

2.1.4.2 Propriedades a quente

As poucas comparações encontradas na literatura das propriedades a quente em sistemas contendo Al_2O_3 e SiO_2 , convergem para uma superioridade de concretos ligados por sílica coloidal.

No trabalho de Ismael et al [5] foram testadas e comparadas fluência e refratariedade sob carga para composições contendo sílica coloidal e CAC como ligante, com e sem a presença de microssílica. Os resultados podem ser vistos na figura 2.14 e 2.15.

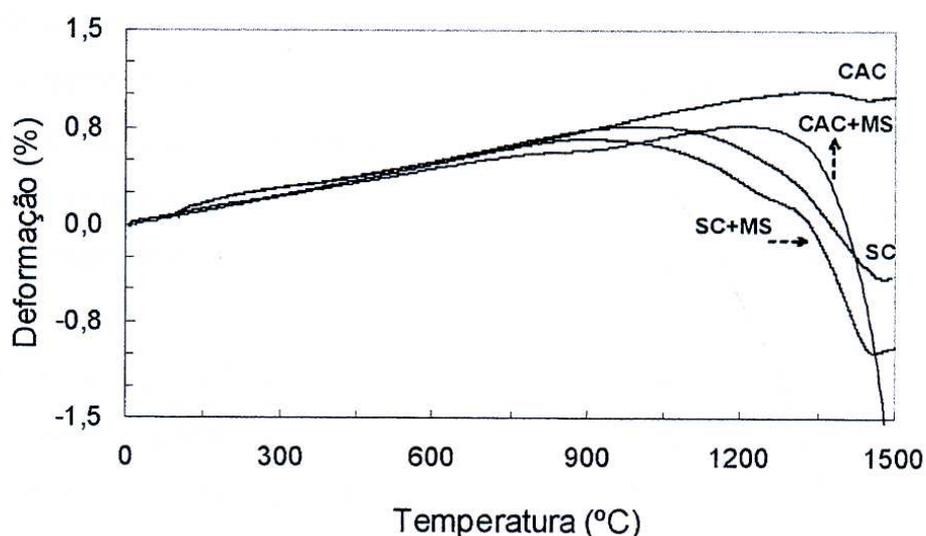


Figura 2.14 Refratariedade sobre carga (carga compressiva de 0,2 MPa). CAC – cimento de aluminato de cálcio. SC – sílica coloidal. MS – microssílica [5].

Para esses testes, a mesma composição foi utilizada, mudando-se apenas o ligante e a presença ou não de microssílica, que foi utilizada em quantidade de 3% em peso. Os gráficos evidenciam queda no desempenho a quente do concreto contendo CAC e microssílica. Essa queda é devido à formação de grande quantidade de líquido no sistema pela presença de CaO e

devido ao abaixamento da viscosidade do líquido silicoso formado pela reação entre SiO_2 e Al_2O_3 .

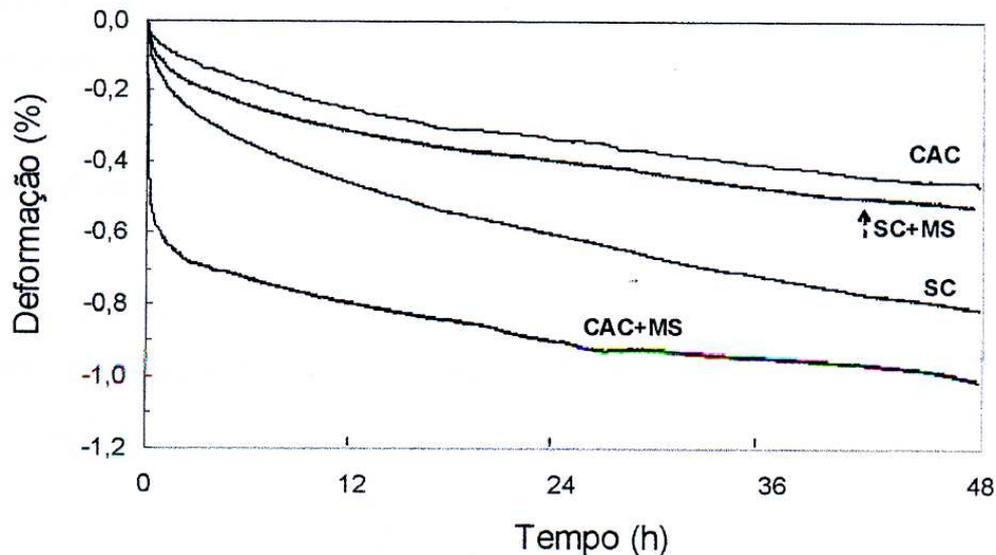


Figura 2.15 Fluência a 1450°C por 48 horas. CAC = cimento de aluminato de cálcio. SC = sílica coloidal. MS = microssílica [5].

A elevação da curva de deformação no ensaio de refratariedade sobre carga (figura 2.14) para o concreto contendo sílica coloidal e microssílica (SC + MS) na temperatura de 1500°C é um indício de início de multização.

Importante ressaltar que o teor de microssílica utilizado nas composições foi pequeno (3%) para a formação de mulita em quantidade significativa. O aumento no teor de microssílica, provavelmente levaria a maior multização em todos os sistemas. Entretanto, acarretaria em perda de desempenho a quente no concreto contendo CAC, devido a formação de maior quantidade de fase líquida.

O estudo do módulo de ruptura a quente para concretos contendo: sílica coloidal, sílica coloidal e microssílica, sílica coloidal e alumina hidratável e CAC, foi também efetuado por Ismael et al. O resultado pode ser visto na figura 2.16.

O abaixamento da resistência foi verificado em todas as composições testadas, inclusive nas que deveriam formar mulita, isso ocorreu, pois o teor

total de sílica (microsílica ou sílica coloidal) utilizado foi muito pequeno para multização efetiva. Geroto [11] comprovou haver uma quantidade mínima de sílica coloidal (4%) a ser inserida em composições sílico aluminosas para que a multização seja efetiva.

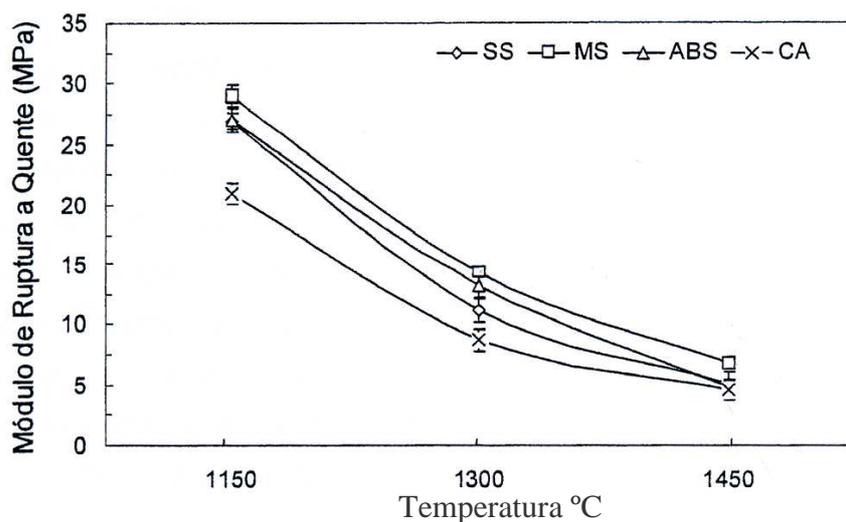


Figura 2.16 Módulo de ruptura a quente. SS – sílica coloidal. MS – sílica coloidal e microsílica. ABS – sílica coloidal mais alumina hidratável (α -bond). CAC - concreto referência [5].

Um provável sistema que pode aliar bom desempenho a quente devido à alta multização, com facilidade de aplicação e secagem é a utilização de sílica coloidal juntamente com alumina reativa, microsílica em maior quantidade e agentes multizadores. Uma vez que o trabalho de Ismael [5] teve como conclusão a otimização das propriedades ligantes a verde da sílica coloidal, colocando-o como um poderoso ligante, um dos focos principais desse trabalho é a continuidade do estudo realizado, estabelecendo e otimizando as propriedades a quente visando alta multização de concretos ligados por sílica coloidal.

Experimentos que estabeleçam o efeito de multização em larga escala nas propriedades a altas temperaturas, utilizando sílica coloidal e a sílica coloidal juntamente com alumina hidratável ainda são escassos na literatura, e serão explorados neste trabalho.

2.2 Multitização

Mulita é uma fase refratária com excelentes propriedades a quente. Entretanto, devido à alta temperatura em que é obtida, sua sinterabilidade fica comprometida, e a densificação de peças a partir de pós de mulita é dificultada [12,13,14].

A obtenção de mulita partindo-se de fontes de sílica e alumina é uma boa alternativa, pois a densificação ocorre antes e durante a formação da mulita in-situ.

A sintetização dessa fase a temperaturas cada vez mais baixas tem sido alvo de muitos trabalhos, bem como a tentativa de obtê-la in-situ.

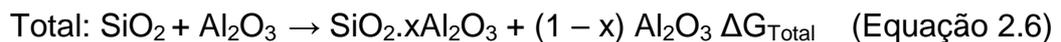
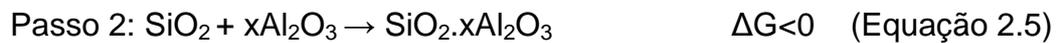
A mulita pode ser obtida a partir de várias fontes distintas de Al_2O_3 e SiO_2 . As características da mulita obtida ao se misturar esses materiais são fortemente dependentes do grau e tipo de ligação entre as espécies, presença de mineralizadores e da temperatura de obtenção. Características como formato e tamanho dos grãos, quantidade de fase líquida, formação de cristobalita, entre outros são fatores dependentes das variáveis mencionadas acima, sendo que a proporção de sílica e alumina utilizadas também influenciam, embora em menor grau. A seguir é detalhada a cinética da multitização uma vez que o entendimento desse mecanismo é essencial para a compreensão da formação de mulita a partir de fontes puras, argilas, sol gel e outros.

2.2.1 Termodinâmica da reação

A multitização ocorre pelo mecanismo de nucleação e crescimento. Com o aumento da temperatura, inicia-se a interdifusão dos íons nas interfaces entre as partículas de alumina e sílica. Majoritariamente os íons provenientes da alumina se difundem para o interior das partículas de sílica, formando um líquido silico-aluminoso [13,15,16]. Aumentando-se ainda mais a temperatura, a

difusão dos íons prossegue e o líquido se enriquece gradativamente em íons alumínio até as quantidades dos íons silício e alumínio atingirem a proporção estequiométrica da fase iniciando-se assim a nucleação da mulita, seguida pelo seu crescimento que ocorre por difusão e precipitação.

Utilizando-se uma mistura de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e microssílica, com o aumento da temperatura, inicia-se a reação entre os óxidos de forma a reduzir ao máximo a energia total do sistema. As etapas desta reação são apresentadas nas equações abaixo [15].



O passo 1 (equação 2.4) mostra a reação de dissolução da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Nesta etapa ocorre difusão de íons alumínio da estrutura cristalina do sólido pelo rompimento das ligações da alumina. Embora não seja energeticamente favorável ($\Delta G_A > 0$), tal etapa ocorre para a reação total (equação 2.6) caso $\Delta G_{\text{total}} < 0$.

O passo 2 (equação 2.5) mostra a reação de formação do líquido silico-aluminoso, que é obtido devido a ligação Si – O – Al (predominante no líquido) possuir estado energético menor que as ligações Si – O – Si e Al – O – Al, presentes nos sólidos de sílica e alumina isoladamente. Durante esta reação, a estrutura da sílica é destruída pelos íons provenientes da alumina, tornando-se um líquido com composição $\text{SiO}_2 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$. O valor de x representa a quantidade de íons provenientes da alumina que se difundem para a estrutura da sílica e seu valor está relacionado com o grau de saturação. Ambos os processos, dissolução da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e de difusão dos íons alumínio para a sílica, são fortemente dependentes da temperatura, sendo favorecidos com o aumento da mesma.

A reação total (equação 2.6) somente ocorre se o módulo de ΔG do passo 2 for superior que o do passo 1, prevalecendo o valor negativo do ΔG_{total} .

Isso significa que o abaixamento da energia livre gerado pela formação da ligação Si – O – Al no líquido, deve ser maior que o aumento energético resultante da dissolução dos íons da alumina.

Entretanto, se o ΔG do passo 1 for igual em módulo ao do passo 2, resultando em um ΔG_{Total} nulo, a reação de formação do composto $\text{SiO}_2 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$ entra em equilíbrio e para o prosseguimento da reação torna-se necessário um aumento da temperatura. O aumento da temperatura (T), de acordo com a termodinâmica (equação 2.7) diminui o ΔG_{Total} do sistema.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Equação 2.7})$$

Isso ocorre devido a elevação do grau de saturação de íons alumínio no líquido permitindo maiores valores de x no composto, i.e, mais íons provenientes da alumina podem ser incorporados ao líquido até que a saturação do sistema seja novamente atingida e um novo equilíbrio estabelecido. Um posterior aumento da temperatura eleva novamente o grau de saturação e assim sucessivamente. Quando o grau de saturação do líquido atingir o valor onde as quantidades de íons de alumínio e de silício forem próximas a proporção estequiométrica da mulita, ocorre a nucleação da fase. Sendo assim, existe uma temperatura onde o valor de x equivale à composição da mulita [17] e é nessa temperatura que a mulitização do sistema ocorre com maior intensidade.

2.2.2 Cinética da reação- dissolução versus difusão

A dissolução dos íons da alumina no líquido silicoso e a difusão dos mesmos são as 2 etapas essenciais para que ocorra a mulitização.

Visando estudar detalhadamente estas etapas, Sacks et al. [18] recobriram partículas de alumina com sílica amorfa variando a espessura da camada de sílica e calcinaram as amostras em várias temperaturas (entre 1200 a 1560 °C) por diferentes períodos de tempo. Os resultados mostraram que a

concentração de íons alumínio na camada silicosa não varia com a espessura da camada, ou seja, não varia com a distância que os íons devem percorrer, mas sim com a temperatura do tratamento térmico, demonstrando que nessa faixa de temperatura (1200 a 1500°C), a cinética da reação não é determinada pela difusão dos íons provenientes da alumina, mas sim pela dissolução da alumina no líquido, favorecida com o aumento da temperatura.

Em contrapartida, Aksay e Pask [12] analisaram a interface entre safira (fonte de alumina) e sílica fundida em temperaturas superiores a 1700°C. O experimento mostrou que a espessura da camada de mulita formada na interface depende do tempo de tratamento térmico, evidenciando que a difusão é o passo controlador da reação de mulitização em temperaturas superiores a 1600°C.

2.2.3 Diagrama metaestável para o sistema Al_2O_3 e SiO_2

Risbud e Pask [13] propuseram um diagrama de fase metaestável para o sistema Al_2O_3 e SiO_2 sem a presença da fase mulita e com líquido formado a temperaturas de aproximadamente 1260°C. Apesar da mulita ser a fase mais estável termodinamicamente, as condições utilizadas no experimento inibiram sua formação (Figura 2.17).

Uma mistura de Al_2O_3 e SiO_2 na proporção estequiométrica da mulita foi levada ao estado líquido a temperaturas de aproximadamente 2000°C e então resfriada lentamente, originando apenas alumina como fase cristalina envolta em um líquido sílico-aluminoso.

O abaixamento da temperatura do líquido diminui o grau de saturação de íons alumínio na estrutura, levando a supersaturação do líquido que conseqüentemente retira o excesso de íons da sua estrutura nucleando a fase α -alumina, restabelecendo o equilíbrio. Um posterior abaixamento da temperatura novamente supersatura o líquido com íons alumínio e induz a precipitação de alumina levando ao crescimento dos núcleos anteriormente

formados. Nesses primeiros estágios não há nucleação de mulita, pois a temperatura é superior a de fusão dessa fase.

Se esse resfriamento for lento, o tempo que o líquido permanece em temperaturas acima de 1828°C (fusão da mulita) e abaixo de 2054°C (fusão de alumina) será suficiente para que uma grande quantidade de alumina precipite. Sendo assim ao se atingir temperaturas abaixo da fusão da mulita, o líquido já se encontrará pobre em íons alumínio para que a mulita se forme. Além disso, as sementes de alumina precipitadas anteriormente facilitam a formação de maior quantidade de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ em detrimento a nucleação de mulita.

Por outro lado, se a taxa de resfriamento for elevada, apenas mulita é formada, pois o tempo em que o líquido sílico-aluminoso permanece a temperaturas acima de 1828°C é muito curto para permitir a nucleação da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Para taxas de resfriamento moderadas, ocorre a formação de alumina e mulita como fases cristalinas, pois o tempo acima a 1828°C é suficiente para a difusão e precipitação apenas de uma pequena parcela dos íons alumínio, nucleando pouca quantidade da fase α -alumina. Desta forma, o líquido alcança temperaturas inferiores a da fusão da mulita com uma quantidade de íons alumínio suficiente para a formação desta fase, resultando após o resfriamento, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e mulita como fases cristalinas.

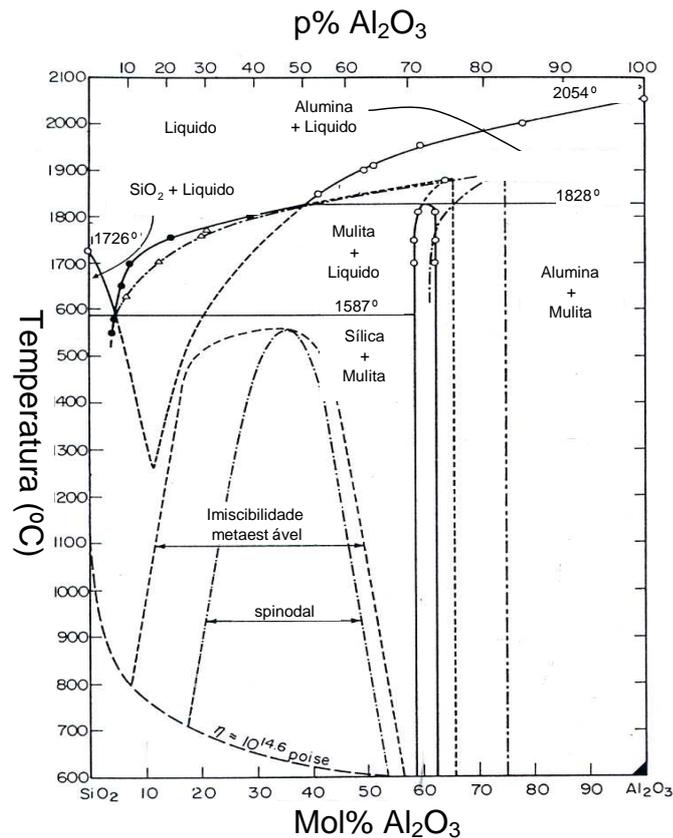


Figura 2.17 Diagrama metaestável (tracejado) para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ sem a presença da fase mulita e com a formação de líquido se iniciando a 1260°C [13].

O diagrama proposto por Risbud e Pask [13] só é possível para resfriamentos muito lentos. Os autores comprovaram também o aparecimento de líquido a 1260°C , efeito este verificado pela diferença de retração obtida ao se queimar corpos a 1200°C e a 1300°C .

Esse experimento enfatiza a idéia que o líquido se forma a baixas temperaturas como forma mais eficaz de inserir alumina dentro da sílica, condição favorável ao abaixamento energético.

2.2.4 Cristobalização

A cristalização da sílica amorfa é um fenômeno comum ao se tentar obter mulita a partir de fontes de alumina e sílica amorfa. Esse efeito pode ser explicado em termos da cinética da reação.

Geroto [11] e Sacks et al. [18], verificaram por difração de raios-X (DRX) que a mistura de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e microssílica leva ao aparecimento de picos de cristobalita em amostras aquecidas a temperaturas por volta de 1200°C , devido a cristalização da microssílica, majoritariamente amorfa. Quando o ensaio de DRX é realizado em amostras levadas a temperaturas superiores a 1200°C , ocorre uma redução na intensidade dos picos de cristobalita e aparecimento de pequenos picos de mulita. Em temperaturas superiores a 1500°C os picos de cristobalita desaparecem completamente, enquanto os de mulita têm sua intensidade aumentada.

Este resultado, associado a reação de mulitização, indica que em temperaturas entre 1200 e 1440°C a saturação do líquido sílico-aluminoso por íons alumínio, condição de equilíbrio do sistema, não é rapidamente alcançada devido à baixa dissolubilidade da alumina, tornando o sistema rico em íons silício em relação à quantidade de equilíbrio. Dessa forma, para se atingir a proporção de saturação dos íons, ocorre a formação de cristobalita, que é nucleada como forma de retirar o excesso de íons silício do líquido a fim de atingir mais rapidamente a proporção de saturação, (condição de equilíbrio do sistema na temperatura).

Com a elevação da temperatura para valores superiores a 1440°C , tanto a solubilização da alumina quanto a concentração de saturação do líquido por íons alumínio aumentam e uma maior quantidade de íons provenientes da alumina é liberada no sistema, permitindo que os íons silício precipitados anteriormente sejam redissolvidos, uma vez que a quantidade de íons alumínio disponível é suficiente para que a proporção estequiométrica da mulita seja atingida. Portanto, a precipitação da mulita ocorre simultaneamente à dissolução da cristobalita no líquido.

Lui e Thomas [19] mostraram que a formação de cristobalita pode ser evitada aumentando-se a taxa de aquecimento. Neste caso, temperaturas elevadas, são atingidas mais rapidamente, evitando a precipitação de cristobalita. Os autores utilizaram curvas “TTT”, tempo-temperatura-transformação para evitar a formação da cristobalita, evidenciando que para taxas de aquecimento altas não ocorre a precipitação dessa fase.

Portanto, a cristobalização é um método termodinâmico de se antecipar a saturação do líquido em íons alumínio e conseqüentemente a formação de mulita. Essa reação faz com que as quantidades de íons silício e alumínio no líquido atinjam a proporção estequiométrica da mulita mais rapidamente por meio da redução do excesso de íons silício que precipita na forma de cristobalita.

O estudo do diagrama metaestável de Pask et al.[12], dos trabalhos de Lui e Thomas [19], Geroto [11] e outros [15,18,20,21], levam a crer que um aquecimento rápido até temperaturas de 1500 a 1600°C favorece a mulitização, pois em temperaturas inferiores a esta, tanto a dissolução da α - Al_2O_3 quanto a saturação do líquido não são suficientes para que a quantidade de íons alumínio atinja a proporção estequiométrica da mulita. Portanto, para baixas temperaturas, a formação de mulita só acontece em pequenas quantidades e com a formação de cristobalita. Os resultados desses trabalhos comprovam que a mulitização em larga escala geralmente ocorre em temperaturas superiores a 1450°C.

2.2.5 Síntese de mulita

A antecipação do aparecimento da mulita é desejável em refratários conformados a partir de fontes de Al_2O_3 e SiO_2 como forma de aumentar o MRQ na temperatura de aparecimento do líquido silicoso. Uma vez que o aparecimento desse líquido é inevitável durante a mulitização, o ideal é que essa fase se forme o quanto antes para que em temperaturas intermediárias, 1200 a 1500°C, onde se tem extensa liquefação, haja mulita suficiente para

ancorar o sistema. Ainda, de acordo com os estudos mencionados acima, o teor final de mulita no sistema pode ser maior se a mulitização for antecipada, pois é necessário aumentar a temperatura para que a reação se processe.

De acordo com os mecanismos aqui propostos, fica claro que a utilização de matérias primas onde os componentes Al_2O_3 e SiO_2 estejam intimamente ligados facilita a obtenção da mulita, pois não há necessidade de se dissolver a alumina (etapa lenta), e além disso apenas uma difusão de curto alcance é necessária no composto para que a mulitização ocorra [15, 22]

Neste contexto muitos estudos têm sido feitos na tentativa de se produzir e utilizar matérias primas onde o contato alumina-sílica seja em nível molecular. Os métodos mais comuns utilizados são divididos em três categorias: sinteres de mulita; mulita fundida e mulita sintetizada quimicamente.

2.2.5.1 Sinter de mulita

A mulita obtida pelo método convencional de mistura de óxidos é chamada de sinter de mulita e seu mecanismo de formação é a reação via dissolução e difusão, já discutidos anteriormente. Entretanto, visando diminuir a temperatura de obtenção dessa fase alguns materiais onde as espécies envolvidas se encontrem em contato atômico podem ser utilizados.

Caulinita, pirofilita, silimanita, cianita e andalusita são bem conhecidas como precursores na obtenção de mulita. Nesses materiais os óxidos se encontram atômica e molecularmente misturados e ligações do tipo Al – O – Si existem em larga escala.

Abaixo se encontra detalhado a reação via caulinita que é o composto mais utilizado.

2.2.5.2 Multitização via caulim

O caulim é um argilomineral que possui Al_2O_3 e SiO_2 incorporados em escala atômica. A relação entre essas espécies varia, ficando em torno de 50% de cada, sendo que, sempre há excesso de sílica em relação à proporção estequiométrica da mulita. Portanto, o uso de caulim juntamente com alumina pode ser uma boa alternativa na obtenção de mulita in-situ.

Ao se aquecer o caulim a 550°C ele se transforma em metacaulim por uma mudança estrutural devido à perda da água quimicamente ligada. Uma reorganização das camadas octaédricas para tetraédricas acontece juntamente com a saída da água. Essa reestruturação é muito lenta e aproximadamente 20% em volume da nova fase consiste de vacâncias [15]. Essas vacâncias são responsáveis pela alta sinterabilidade desse material que conseqüentemente gera alta retração ao se aquecer a temperaturas mais altas.

Geroto et al [11] evidenciaram esse efeito ao utilizar caulim na matriz de concretos refratários. O valor de MRQ das amostras foi muito baixo, mesmo com o aparecimento da fase mulita. Os autores mostraram que durante a sinterização há um acentuado trincamento da matriz devido à retração diferenciada do metacaulim (figura 2.18).

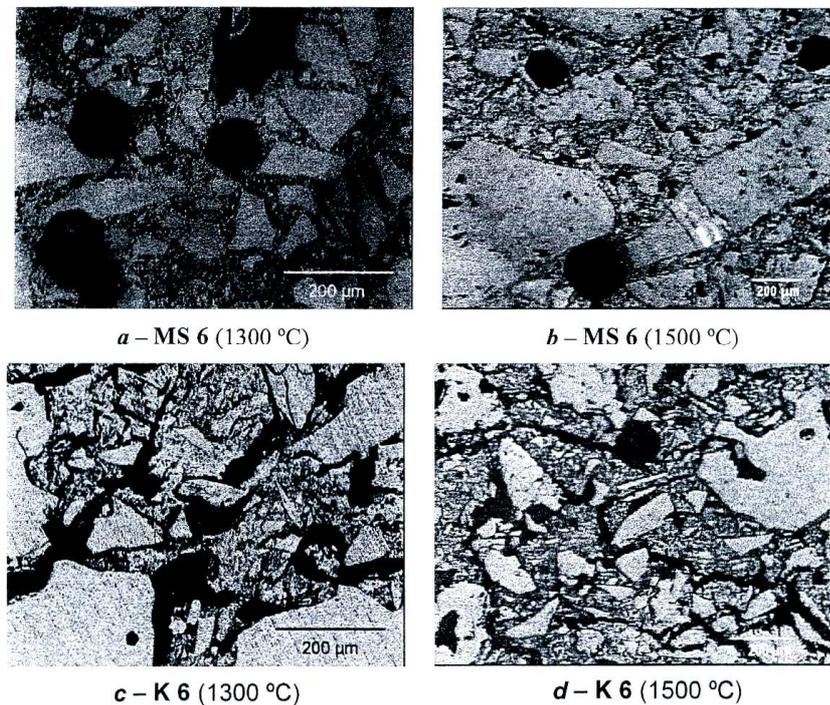


Figura. 2.18 Micrografias obtidas por Geroto et al. a) e b) concreto com microsilica e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ c) e d) concretos com caulim e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [11].

Apesar dos problemas de retração, a multização fornecida por esse composto ocorre a temperaturas mais baixas que a gerada pela mistura dos óxidos puros e o formato dos grãos são aciculares devido à presença de impurezas dissolvidas no metacaulim que formam planos preferenciais de crescimento do grão.

Nesses materiais a multização ocorre por dois mecanismos: multização primária e secundária.

Na multização primária, a fase se forma a temperaturas muito baixas em torno 960°C [15]. Essa primeira multização se dá devido à transformação de uma fase com estrutura similar ao espinélio em mulita.

Nas regiões onde há a presença dessa fase, tem-se a estrutura Al – O – Si em proporção próxima à estequiométrica da mulita. Nesse caso, com o aumento da temperatura, há uma reestruturação rápida da fase por difusão de curto alcance e a nucleação ocorre. Como consequência o metacaulim torna-se

rico em sílica, pois a reação consome mais moléculas de alumina que de sílica (74% x 26%).

A mulitização secundária ocorre pela reação via estado líquido do excesso de sílica com a Al_2O_3 restante do metacaulim, e em seguida com a alumina proveniente da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

No trabalho de Geroto et al [11] e de Liu e Thomas [19], análises de DRX para composições de caulim e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostram pequenos picos de mulita já a 1200°C , devido à mulitização primária. Com o aumento da temperatura para 1300°C houve pequeno aumento dos picos de mulita sem abaixamento nos picos de alumina. Essa mulitização adicional ocorreu por crescimento dos núcleos de mulita utilizando para isso o restante da Al_2O_3 proveniente do metacaulim. Com a elevação para 1400°C verificou-se grande aumento dos picos de mulita com grande abaixamento dos picos de alumina. Isso reforça a idéia de que a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se dissolve em maior grau com o aumento da temperatura e que as sementes de mulita provenientes da mulitização primária antecipam a formação de grande quantidade de mulita no sistema.

DRXs obtidos por Geroto [11] para misturas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e microsilica mostraram início de mulitização somente a 1400°C , enquanto que para composições com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e metacaulim a mulitização já se encontrava bem pronunciada a essa temperatura.

No trabalho de Lui e Thomas [19], a quantidade de mulita final em composições de caulim sem a presença de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi menor que composições com os dois componentes.

O uso de outros argilominerais como pirofilita, silimanita, cianita e andalusita também é possível. Os mecanismos diferem um pouco, mas sempre há a transformação estrutural de uma fase alumino-silicosa para a mulita. Entretanto, esses materiais iniciam a mulitização em temperaturas maiores que o caulim. Além disso o metacaulim é o composto com maior relação $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, ou seja, é o que possui os óxidos na proporção mais próxima da mulita.

Uma opção para se obter mulita acicular a baixas temperaturas sem que ocorra trincamento da matriz pode ser a utilização de pequena quantidade de

caulim em uma matriz de alumina reativa e microsilica. Nesse caso o caulim serviria apenas como agente mineralizador de mulita a baixas temperaturas gerando sementes que formariam grãos contendo planos preferenciais de crescimento. A maior parte da mulitização viria posteriormente pelo crescimento das sementes formadas. Esse método anteciparia a mulitização formando grãos grandes e aciculares devido ao crescimento em direções preferenciais. Adicionalmente, o efeito do trincamento causado pelo caulim seria evitado pela utilização de pouca quantidade da argila.

2.2.5.3 Mulita fundida

Esse método de obtenção fornece mulita de alta pureza e alta densidade.

O processo consiste em se fundir fontes de alta pureza de Al_2O_3 e SiO_2 e resfria-las obtendo-se a mulita. A microestrutura depende da taxa de resfriamento utilizada e da relação $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Grãos aciculares são obtidos para o valor da relação entre 2,2 e 2,7; abaixo de 2,2 não ocorre formação de mulita, acima de 2,7 há a formação de grãos arredondados. Para a relação $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ maior que 3,3 tem-se precipitação de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ juntamente com a mulita [15].

2.2.5.4 Mulita sintetizada quimicamente

Existem diversos métodos de se obter mulita quimicamente. Todos eles consistem em se colocar a Al_2O_3 e SiO_2 em contato íntimo, de preferência com a estrutura Al – O – Si já formada. Para isso utilizam-se reações químicas entre os compostos. Entre os principais métodos químicos temos: sol-gel; precipitação; hidrólise e spray pirólise.

2.2.5.4.1 Sol-gel

O método sol-gel consiste em se misturar partículas coloidais de alumina e sílica visando um contato entre elas em nível nanométrico. O objetivo é antecipar o aparecimento da mulita.

O mecanismo de mulitização para partículas coloidais não difere do proposto para mistura de partículas micro. Entretanto, diversos fatores levam a crer que uma mistura coloidal facilitaria a reação.

Em primeiro lugar compostos nanométricos são mais reativos o que facilita a dissolução das partículas de alumina. A dissolução é um processo lento, e ocorre na interface entre as partículas de sílica e alumina. Aumentando-se a área superficial, aumenta-se a dissolução absoluta da alumina, pois há maior área para o desprendimento das moléculas. Outro fator é que em partículas pequenas as moléculas não precisam difundir grandes distâncias.

O problema na obtenção de mulita por sol-gel esta na dificuldade de se colocar as partículas de sílica em contato com as partículas de alumina. Soluções de sílica coloidal precisam ser mantidas em pHs altos para se manterem estáveis, a diminuição do pH leva a gelificação do sol e formação de uma estrutura linear e ramificada onde as partículas de sílica se polimerizam ligando-se entre si formando uma “corrente ramificada” [9]. No entanto, essa estrutura é pouco reativa, pois apenas os cantos da cadeia entram em contato com a alumina.

Uma solução proposta no livro “Mullite Ceramics [15] é a utilização de alumina coloidal como agente gelificante da sílica. Sols de alumina possuem boa estabilidade por praticamente toda a faixa de pH, exceto para valores muito baixos. A mistura de sols de alumina e sílica em pHs entre 5 e 7 levaria à gelificação formando aglomerados entre essas partículas. Nessa faixa de pH as partículas de Al_2O_3 possuem carga superficial positiva, enquanto as partículas de SiO_2 possuem cargas negativas. A mistura de ambas leva a formação de aglomerados de partículas com um íntimo contato entre a sílica e a alumina. O controle do pH nesse caso é de extrema importância e ainda há a necessidade

de se secar os precipitados obtidos. Ao se queimar o precipitado, obtém-se mulita a temperaturas mais baixas que as comumente encontradas para a mistura dos óxidos.

Rezaie et al [22] compararam a obtenção de mulita por meio da caulinita; caulinita mais $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e boehmita mais sílica coloidal. O composto coloidal gerou mulita a temperatura mais baixa dos três (1300°C). Entretanto, os grãos eram pequenos e arredondados.

Bhattacharya et al [23] obtiveram mulitização a 960°C para mistura de sílica coloidal com uma suspensão de alumina coloidal sintetizada em laboratório.

Outros autores [24,25] utilizando suspensões alumino-silicosas obtiveram mulita a temperaturas entre 1000 e 1200°C.

Em contra-partida, Geroto et al [11] em seu trabalho comparou a mulitização de concretos com $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e microsílica na proporção estequiométrica da mulita com concretos contendo $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, microsílica e sílica coloidal nas mesmas proporções. O resultado mostrou que a mulitização nas composições sem sílica coloidal foi maior. Aparentemente a porção de sílica advinda das partículas nano não reagiram para aumentar a quantidade de mulita. Entretanto, a sílica utilizada era em pó e não solução, o que gera alto grau de aglomeração e contato não íntimo entre os óxidos reagentes.

2.2.5.4.2 Precipitação

Este método consiste em formar uma solução com Al_2O_3 e SiO_2 dissolvidas geralmente em solvente orgânico, e então por meio de um agente precipitante obter um sólido onde os componentes estejam ligados em nível atômico formando a estrutura Al – O – Si [15].

Os principais precursores de alumina são nitretos, sulfatos, cloretos e alcóxidos de alumina. Os precursores de sílica são geralmente alcóxidos, amônia ou uréia são utilizadas como agentes precipitantes.

Os sólidos formados multizam a temperaturas baixas 910 – 1200°C. Entretanto, o controle da composição do precipitado é difícil devido à diferença de solubilidade entre os íons aluminatos e silicatos, além disso há presença de grande quantidade de impurezas provenientes do sais no precipitado.

2.2.5.4.3 Hidrólise

Este método consiste em utilizar alcóxidos e outras substâncias contendo sílica e alumina e que formem hidróxidos em solução. Esses hidróxidos são então copolimerizados gerando cadeias com a estrutura Si – O – Al. Após a polimerização, retira-se um sólido que multiza a baixas temperaturas [15].

Várias são as limitações desse mecanismo, a mais importante é o fato de Si(OH)_4 e Al(OH)_3 polimerizarem a taxas diferentes o que dificulta a obtenção do copolímero. Importante ressaltar que a polimerização do Si(OH)_4 gerando SiO_4^{4-} , (mecanismo de crescimento de partículas coloidais e de geração da estrutura ramificada durante a gelificação da sílica coloidal) impede a multização, pois a estrutura monomérica compartilha apenas os cantos com o Al_2O_3 dificultando a interdifusão e a multização.

2.2.5.5 Outros métodos

Muitos outros métodos de obtenção de precursores de mulita podem ser encontrados.

O método mais utilizado é a obtenção de sinter de mulita via caulinita, por ser um processo barato e onde as variáveis são mais facilmente controladas.

Importante ressaltar que multização a temperaturas mais baixas por volta de 1000°C, oriunda da difusão de curto alcance, forma uma fase

conhecida como mulita de transição ou mulita tetragonal, ou ainda pseudo mulita, essa é mais rica em alumina que a convencional [15]. Com o aumento da temperatura essa fase muda para a composição estequiométrica da mulita.

Portanto, manter a composição do refratário com quantidade de Al_2O_3 levemente superior à proporção estequiométrica pode resultar em um aparecimento maior de mulita a baixas temperaturas, além de diminuir a quantidade final do líquido silicoso residual, pois uma vez que a reação nunca é 100% completa, a utilização de quantidades de sílica inferior à quantidade estequiométrica reduz a quantidade total de líquido residual no sistema.

2.2.6 Efeito de impurezas

Os resultados experimentais encontrados na literatura sobre impurezas em sistemas contendo diferentes fontes de Al_2O_3 e SiO_2 não são claros e muitas vezes são contraditórios. Entretanto, alguns efeitos em comum são observados.

A presença de impurezas de um modo geral reduz a temperatura de formação do líquido silicoso e diminui sua viscosidade [14,21].

Este também influencia no formato dos cristais de mulita. Johnson et al [14] estudaram esse efeito comparando cristais provenientes do caulim, que contém impurezas em sua estrutura, e cristais provenientes de fontes puras dos óxidos, com adição de vários níveis de impurezas.

Os resultados mostraram que as impurezas, quando em solução na fase mulita, abaixam a energia de superfície em uma direção do cristal, tornando-o mais reativo na outra direção. Tal efeito leva a um crescimento preferencial em uma única direção, resultando na formação de grãos alongados. Portanto, quanto maior a dissolubilidade da impureza na mulita mais acicular será o formato do cristal.

Por outro lado, impurezas pouco solúveis na fase cristalina, permanecem em solução no líquido silicoso, diminuindo sua viscosidade e

acelerando a difusão das moléculas, isso facilita o crescimento dos cristais resultando em grãos grandes e arredondados [14,21,22].

O formato acicular dos cristais precipitados a partir do metacaulim e de outras argilas precursoras da mulita é devido à presença de impurezas dentro da estrutura. Caulins são ricos em óxido de ferro, que é bastante solúvel na mulita. Além disso, o óxido encontra-se atômicamente ligado a Al_2O_3 e SiO_2 , sem a necessidade de difusão para que a impureza permeie a estrutura e gere direções preferenciais para o crescimento do grão [22].

A figura 2.19 mostra as estruturas de grãos de mulita provenientes de (a) fontes puras, (b) caulim e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e (c) unicamente caulim. No sistema caulim e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a mulitização primária, proveniente do caulim, gera pequenos grãos aciculares (figura 2.19 c). Com a mulitização secundária, advinda da reação da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com a sílica remanescente do caulim, ocorre o crescimento dos cristais anteriormente formados (figura 2.19 b) mantendo ainda a acicularidade dos grãos. Na figura 2.19 (a) os grãos se apresentam arredondados pela ausência de impurezas no sistema.

No trabalho de Johnson et al [14] um formato de grão acicular similar aos obtidos por composições contendo caulim só foi conseguido para composições a partir dos óxidos puros ao se inserir grande quantidade de óxido de ferro na mistura. A quantidade teve que ser muito elevada, superior a encontrada usualmente no caulim, pois nesse caso, quase todo o óxido já se encontra em solução. Apesar do formato alongado conseguido com adição de impureza, a alta quantidade dessas compromete a refratariedade.

Álcalis como sódio e potássio, possuem solubilidade relativamente baixa na mulita, entretanto, apesar destes abaixarem a temperatura de aparecimento do líquido, formam grãos redondos porém pequenos [21]. Tudo indica que álcalis de alguma maneira dificultam a difusão de moléculas no líquido. Óxido de cálcio por outro lado que é muito pouco solúvel na mulita, encontrando-se quase que totalmente na fase líquida, gera grãos maiores e mais arredondados [26]. O óxido de titânio, possui efeito parecido ao óxido de cálcio, entretanto seu efeito é menos pronunciado, pois sua solubilidade na mulita é levemente superior.

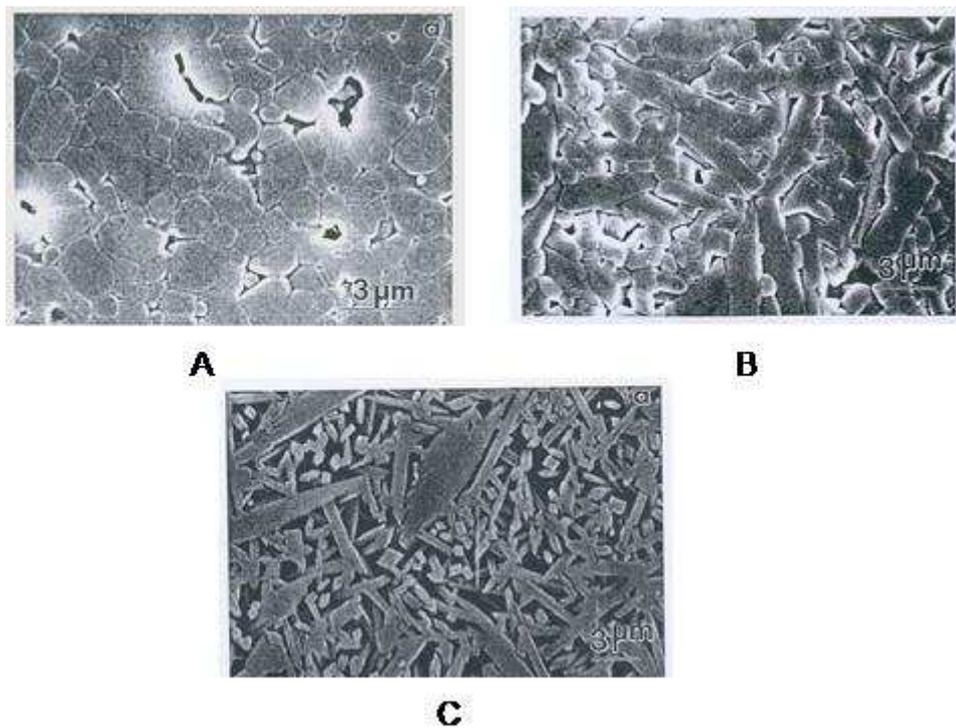


Figura 2.19 Microestruturas obtidas no trabalho de Rezaie et al. Comparando o formato de grãos de composições formadas por a) sol-gel a partir de fontes puras b) caulim com α - Al_2O_3 c) caulim [22].

A presença de MgO no sistema Al_2O_3 - SiO_2 não abaixa a temperatura de aparecimento do líquido, mas aumenta sua quantidade para temperaturas mais altas.

Yamuna et al [26] em seu trabalho mostraram que a presença de K_2CO_3 inibe a formação de cristobalita, possivelmente por dificultar a difusão da sílica no líquido. O trabalho adicionalmente reforça a influência do cálcio. A presença de CaCO_3 gerou estrutura com grãos maiores e arredondados, enquanto que o K_2CO_3 gerou grãos menores e mais aciculares.

Conclui-se com isso que a presença de impurezas apesar de antecipar a formação da mulita, e em alguns casos aumentar a acicularidade dos grãos, deve ser evitada, pois aumenta a quantidade de líquido formado prejudicando propriedades a quente e o desempenho do material.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Procedimento experimental para cada etapa do trabalho

Este trabalho objetivou estudar três dos principais ligantes utilizados em refratários: α – Bond, CAC, e sílica coloidal, definindo suas características a quente, sua eficácia como fontes de SiO_2 e Al_2O_3 para multização e seus efeitos em propriedades a quente quando utilizados em concretos altamente multizáveis. O estudo foi dividido em 4 etapas.

Etapa 1: Inicialmente foram formulados 4 sistemas contendo em sua matriz a proporção estequiométrica da mulita, sendo que a diferença entre eles está na combinação dos ligantes utilizados. Também foi formulado um sistema referência de alta alumina, isento de sílica. O intuito foi comparar as propriedades dos concretos altamente multizáveis com um sistema de alta alumina, que possui propriedades bem conhecidas.

Etapa 2: Posteriormente os agregados utilizados na etapa 1 foram substituídos por alumina tabular nos principais sistemas testados, com o intuito de aumentar a refratariedade e o desempenho a quente, bem como definir a influência dos agregados nas propriedades dos concretos.

Etapa 3: Nesta etapa do trabalho uma caracterização da influência das características da sílica coloidal nas propriedades foi realizada, onde se procurou avaliar de que maneira fatores como tamanho de partícula e concentração de sólidos das soluções coloidais utilizadas modificam o comportamento das composições.

Etapa 4: Finalizando, foram adicionados agentes mineralizadores de mulita na composição que apresentou melhores resultados de propriedades nas etapas anteriores.

3.1.1 Etapa 1: Estudo comparativo dos sistemas ligantes

3.1.1.1 Composições utilizadas na 1ª etapa do trabalho

Neste estudo composições multizáveis contendo em sua matriz a proporção de 24% de SiO_2 e 76% de Al_2O_3 foram preparadas utilizando alumina eletrofundida marrom como agregado. O objetivo foi comparar propriedades a verde e a quente, bem como inferir a quantidade de mulita in-situ formada em concretos com alto potencial de multização, utilizando diferentes sistemas ligantes. O sistema SC+MS, foi o sistema base utilizado a partir do qual outros sistemas ligantes foram testados.

A tabela 3.1 apresenta as quantidades de aditivos dispersantes, água, microsilica e de ligante utilizados. Uma composição de alta alumina isenta de SiO_2 , ligada por CAC foi utilizada como referência de propriedades.

A tabela 3.2 apresenta as características da sílica coloidal utilizada.

Tabela 3.1 Composições utilizadas na primeira etapa do trabalho. Os sistemas utilizaram 70% de alo marrom como agregado e 30% de alumina calcinada na matriz.

composição	Empacotamento Alfred	%ligante	%MS	%água prévia	Total água%	%p de aditivo
SC+MS (base)	0,15	SC - 5	5,2	1,5	4,5	Ac. Cítrico - 0,06
CAC+MS*	0,14	CAC - 1,5	7,2	-	5,0	FS20 - 0,125
AB*+MS	0,14	AB - 3	7,2	-	5,25	Ac. Cítrico - 0,20
SC*+MS+AB	0,16	SC - 5	5,2	1,5	4,5	Ac. Cítrico - 1,8
CAC*	0,16	CAC - 2	-	-	4,5	Ac. Cítrico - 0,03

*OBS: CAC = cimento de aluminato de cálcio. MS = microsilica. SC = sílica coloidal. AB = Alfa Bond.

Tabela 3.2 Características da sílica coloidal utilizada

Classificação	Diâmetro (nm)	Concentração (%)	Área superficial (m ² /g)	Carga superficial	Aditivo estabilizante
Nalco*	14	40	250	negativa	Na

*Sílica coloidal Nalco fornecida pela Forza do Brasil.

Não foram utilizados agentes gelificantes, a cura das amostras contendo sílica coloidal foi realizada a 110°C em ambiente insaturado, portanto, a gelificação ocorreu pelo processo de secagem.

3.1.1.2 Ensaios realizados na 1ª etapa do trabalho

Nesta primeira etapa foram realizados ensaios a verde, e ensaios a frio e a quente após queima, estes últimos simularam as solicitações durante o uso do material.

Os ensaios realizados para caracterização a verde foram: fluidez de mistura, porosidade, módulo de ruptura, perfil de secagem e teste de explosão. O intuito foi comparar características ligantes dos sistemas, tais como: trabalhabilidade, poder de ligação, risco de explosão, entre outros, inferindo a facilidade de instalação associada a propriedades ligantes dos sistemas estudados.

Os ensaios realizados a temperatura ambiente em corpos pré-queimados a 1500°C por 10 horas foram: resistência mecânica, porosidade, erosão e módulo elástico. Estes tiveram o intuito de determinar os efeitos dos ligantes na microestrutura e nas propriedades após a queima. Os testes de erosão e porosidade foram ainda realizados em amostras pré-queimadas a 815, 1200, 1300 e 1400 e 1500°C, visando acompanhar as transformações microestruturais durante a queima.

Os ensaios realizados a quente foram efetuados em amostras pré-queimadas a 1500°C por 10 horas. Foram estes: refratariedade sob carga

(RUL) até 1600°C, fluência (Creep) a 1450°C por 50 horas e choque térmico. Estes ensaios, além de simular o desempenho dos concretos durante o uso, indicam a quantidade de fase líquida no sistema e determinam a refratariedade do material e a temperatura máxima de uso. O ensaio de módulo de ruptura a quente foi também realizado nas temperaturas de 815, 1200, 1300, 1400°C e 1450°C, em corpos pré-queimados por 10 horas nas devidas temperaturas, o objetivo foi de acompanhar a evolução da fase líquida na microestrutura dos refratários e seus efeitos nas propriedades.

O ensaio de sinterabilidade sob carga foi realizado em corpos pré-calcinados a 600°C até a temperatura de 1500°C por 2 horas. O intuito foi comparar a intensidade das reações e formações de fase durante a queima para os sistemas utilizando diferentes ligantes. Foi ainda realizado o ensaio de expansão livre.

Nesta etapa foi ainda realizada análise de difração de raios X e microscopia ótica para amostras pré-queimadas a 1200, 1300 1400 e 1500°C por 10h, visando melhor compreensão da evolução microestrutural durante a queima.

3.1.2 Etapa 2: Estudo do efeito dos agregados nos sistemas

3.1.2.1 Composições utilizadas na 2ª etapa do trabalho

Nesta etapa, o sistema base SC+MS que obteve os melhores resultados de propriedades na etapa anterior, o sistema referência CAC e o sistema CAC+MS, que utiliza o ligante mais comum, foram escolhidos para o estudo. Estes tiveram seus agregados (alumina eletrofundida marrom), utilizados na etapa anterior, substituídos por alumina tabular, com o intuito de averiguar o efeito das impurezas presentes na alumina eletrofundida marrom na refratariedade e nas propriedades a quente dos sistemas.

A tabela 3.3 apresenta as composições, o teor de água, o de dispersantes, de microssilica e de ligante utilizados.

Tabela 3.3 Composições utilizadas na segunda etapa do trabalho.

agregados	composição	%ligante	%MS	%água prévia	Total água%	%p de aditivo
Alo Marron	SC+MS (base)	SC - 5	5,2	1,5	4,5	Ac. Cítrico - 0,06
	CAC+MS	CAC - 1,5	7,2	-	5,0	FS20 - 0,125
	CAC	CAC - 2	-	-	4,5	Ac. Cítrico - 0,03
Alo Tabular	CAC(Tab)	CAC - 2	-	-	4,8	Ac. Cítrico - 0,03
	CAC+MS(Tab)	CAC - 1,5	7,2	-	5,2	FS20 - 0,125
	SC+MS(Tab)	SC - 5	5,2	1,8	4,8	Ac. Cítrico - 0,06

A quantidade total de agregados não foi modificada permanecendo em torno de 70%p tanto para as composições que utilizaram Alo marrom quanto para as que utilizaram Alo tabular.

3.1.2.2 Ensaio realizados na 2ª etapa do trabalho

Foi realizada uma caracterização breve das propriedades a verde e após queima, focando nas propriedades a quente dos sistemas.

Os ensaios de caracterização a verde foram: porosidade e módulo de ruptura. Os ensaios a temperatura ambiente em corpos pré-queimados a 1500°C por 10 horas foram: porosidade e módulo elástico.

Os ensaios a quente foram efetuados em amostras pré-queimadas por 10 horas a 1500°C. São eles: refratariedade sob carga (RUL) até 1600°C, fluência (Creep) a 1450°C por 25 horas e módulo de ruptura a quente a temperatura de 1450°C. Foi também realizada microscopia ótica para análise de microestrutura utilizando-se equipamento Olympus modelo BX51M.

3.1.3 Etapa 3: Variação das características da sílica coloidal utilizada nos concretos

3.1.3.1 Composições utilizadas na 3ª etapa do trabalho

Neste estudo a composição SC+MS(Tab), 14\40, que obteve os melhores resultados nas propriedades testadas nas etapas anteriores foi utilizada como base. O objetivo foi verificar a influência das características da sílica coloidal aplicada no comportamento reológico e nas propriedades a temperatura ambiente e a quente. A tabela 3.4 apresenta as características das sílicas coloidais utilizadas na etapa 3.

Tabela 3.4 Características da sílica coloidal* utilizada na 3ª etapa do trabalho.

Classificação (fornecedor)	Diâmetro (nm)	Concentração (%)	Área superficial (m ² /g)	Carga superficial	Aditivo estabilizante
14/40 (base)	14	40	250	negativa	Na
14/30	14	30	220	negativa	Na
8 /30	8	30	300	negativa	Na
50/80	80	50	-	negativa	Na
15/750	3	15	750	negativa	Na
40NH ₃	80	40	-	negativa	NH ₃
Cat80	80	50	-	positiva	Al ₂ O ₃

*Sílicas coloidais fornecidas pela empresa Eka.

Os teores de água e dispersantes utilizados nesta etapa do trabalho se encontram na tabela 3.5

Tabela 3.5 Quantidade de aditivos e de água utilizada em cada sistema.

Sílica coloidal utilizada (fornecedor)	SC (%)	MS (%)	Quantidade Aditivo	água adicional (%)	Total de água (%)
8/30	5	5,2	Ac. Cítrico 0,06%	1,30	4,8
14/40	5	5,2	Ac. Cítrico 0,06%	1,80	4,8
50/80	5	5,2	Ac. Cítrico 0,06%	2,30	4,8
CAT 80	5	5,2	-	2,30	4,8
15/750	5	5,2	Ac. Cítrico 0,06%	0,7	4,8
40NH	5	5,2	Ac. Cítrico 0,06%	1,8	4,8
14/30	5	5,2	Ac. Cítrico 0,06%	1,3	4,8

3.1.3.2 Ensaios realizados na 3ª etapa do trabalho

Os ensaios de caracterização a verde usados foram: fluidez de mistura, porosidade e módulo de ruptura. A intenção foi verificar de que maneira características como área superficial e teor de sólidos das suspensões utilizadas influenciam na reologia e no poder ligante de concretos contendo sílica coloidal.

Os ensaios de porosidade e módulo elástico a temperatura ambiente foram realizados em corpos pré-queimados a 1500°C por 10 horas.

Os ensaios realizados a quente foram: resistência mecânica a 1450°C e refratariedade sob carga (RUL) até 1600°C, em amostras pré-queimadas a 1500°C por 10 horas. O objetivo foi determinar como as características da sílica coloidal influenciam na multização dos sistemas e conseqüentemente nas propriedades a quente.

O teste de sinterabilidade sob carga foi realizado para as composições que utilizaram as sílicas 50/80, 8/30 e 14/40, em amostras pré-queimadas a 1500°C.

3.1.4 Etapa 4: Adição de agentes mineralizadores de mulita

3.1.4.1 Composições utilizadas na 4ª etapa do trabalho

A composição SC+MS(Tab), (utilizando sílica Nalco $D_{50} = 14$ nm e teor de sólido de 40%p) que obteve os melhores resultados nas propriedades testadas nas etapas anteriores e que apresentou maior potencial de multização foi selecionada para a adição de agentes mineralizadores de mulita na etapa 4 do trabalho. O intuito foi inserir sementes da fase visando aumentar o grau de multização total no sistema, otimizando as propriedades a quente.

Foram utilizados 2 tipos de agentes mineralizadores e em duas quantidades distintas (1,5% e 3%p para cada um deles), esses valores correspondem a 5% e 10%p da matriz respectivamente. Cianita # 325 e mulita eletrofundida # 325, foram utilizados como agentes mineralizadores.

Alumina coloidal, por ser muito reativa tem alto potencial de multização, também foi utilizada em uma das composições substituindo a sílica coloidal como ligante a verde. O intuito foi verificar a influência de uma alumina de alta reatividade de área superficial nas propriedades e na multização dos sistemas.

As quantidades de sílica coloidal, de dispersante e de água adicionadas foram idênticas as utilizadas para a formulação SC+MS(Tab) (tabela 3.3). Todas as composições utilizaram 5%p do ligante coloidal, seja ele sílica ou alumina. A tabela 3.6 apresenta as quantidades e os tipos de mineralizadores utilizados neste trabalho. A tabela 3.7 apresenta as características da alumina coloidal utilizada.

Tabela 3.6 Mineralizadores utilizados na 4ª etapa do trabalho.

Composição *	% Cianita	% Mulita	% Alumina coloidal
CIA 1,5 (base)	1,5	-	-
CIA 3	3	-	-
MUL 1,5	-	1,5	-
MUL 3	-	3	-
ALC	-	-	5

*CIA = cianita, MUL = mulita, ALC = alumina coloidal.

Tabela 3.7 Características da alumina coloidal utilizada.

	Tamanho de partícula	Concentração de sólidos
Alumina Coloidal	100 – 200nm	20%p

3.1.4.2 Ensaios realizados na 4ª etapa do trabalho

Os ensaios de caracterização a verde foram porosidade e módulo de ruptura. Os ensaios a frio foram realizados em corpos pré-queimados a 1500°C por 10 horas: porosidade e módulo elástico.

Visando averiguar o grau de multização e suas consequências na refratariedade e nas propriedades a quente, foram realizados os ensaios de resistência mecânica 1450°C, RUL até 1450°C e creep a 1450°C por 25 horas em amostras pré-queimadas a 1500°C por 10 horas.

O teste de sinterabilidade sob carga foi também realizado para todas as composições em amostras pré-calcinadas a 600°C por 2 horas, até a temperatura de 1500°C.

3.2 Procedimento experimental geral

3.2.1 Formulação dos concretos

As composições utilizadas neste trabalho foram formuladas utilizando o software PSDesigner desenvolvido no GEMM, sendo que algumas características peculiares ao estudo foram obedecidas. Primeiramente, todas as composições sílico-aluminosas continham em sua matriz a proporção de 24% de SiO_2 e 76% de Al_2O_3 . Esse valor foi escolhido visando obter multização em larga escala e minimização do líquido residual da reação. Segundo a literatura [13,17,27], dois tipos de mulita são comumente encontradas: a) Mulita convencional $3\text{Al}_2\text{O}_3 \bullet 2\text{SiO}_2$, contendo 71,4%p de alumina, e b) Mulita não convencional $2\text{Al}_2\text{O}_3 \bullet 1\text{SiO}_2$, contendo 76,9% alumina. O diagrama de fase $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ mostra a existência da mulita em uma faixa de concentração que vai de 71,4% a 76,9% em peso de alumina. Portanto, optou-se por utilizar uma proporção dos constituintes dentro da faixa de multização total, entretanto, próximo ao limite superior de alumina para evitar excesso de sílica que levaria a uma maior quantidade de fase vítrea residual.

O total de agregados utilizados foi próximo a 70%. O coeficiente de Alfred $q = 0,14$ a $0,16$ foi utilizado para as composições contendo alo marrom, o coeficiente Andreasean $q = 0,21$ foi utilizado para os sistemas contendo alo tabular, pois esses são os que melhor ajustam as condições com as matérias primas utilizadas.

A tabela 3.8 apresenta as matérias- primas utilizadas nesse trabalho.

Tabela 3.8 Matérias-primas utilizadas no trabalho.

Material	Especificações
Alumina eletrofundida Marrom	4/10; 8/20; 20/40; TP40; TP 200
Aluminas Tabulares	AT 6-3; AT 3-1; AT 1-0,5; AT 0,6-0,2; AT 0,2-0,0
Alumina Calcinada	A 1000 SG, CL370C
Microssílica	MS971U
Cimento de Aluminato de Cálcio	Secar 71
α - Bond	AB300
Sílica Coloidal	Nalco / Eka

3.2.2 Processamento dos concretos

Os concretos foram processados em um reômetro [28]. A quantidade de aditivos dispersantes bem como a quantidade de água utilizada variou de acordo com o sistema estudado. Os aditivos dispersantes foram adicionados e previamente misturados ao pó ainda seco. Nos concretos contendo sílica coloidal foi previamente adicionada uma pequena quantidade de água (0,7 a 1,8% dependendo da composição) em baixa rotação (20 RPM), posteriormente foi aumentada a rotação para 55 RPM e o ligante coloidal adicionado. O tempo de mistura foi próximo a 300 segundos para os sistemas ligados por CAC e por sílica coloidal. Os sistemas contendo alumina hidratável necessitaram de um tempo de mistura superior, aproximadamente 500 segundos.

3.2.3 Cura

Devido as diferentes características de pega dos ligantes utilizados (CAC, α – Bond e sílica coloidal), a cura dos sistemas foi feita em condições distintas, variando de acordo com a necessidade. As composições que utilizam CAC como ligante foram curadas a 50°C por 12h, em ambiente saturado por vapor de água. As composições ligadas por sílica coloidal, por α – Bond e por ambos foi realizada a 110°C em ambiente insaturado por 12h.

3.2.4 Fluides de mistura

A medida da fluides foi efetuada colocando-se o concreto logo após a mistura em um molde sobre uma mesa vibratória. O molde consiste em um tronco de cone vazado nas duas extremidades (medidas: diâmetro superior igual a 100mm, diâmetro inferior igual a 70mm e altura de 65mm). Uma vez preenchido, o molde foi cuidadosamente retirado de forma a manter o concreto sobre a mesa, a massa então, não mais constricta pelo molde, escoava livremente espalhando-se na forma de um círculo. A fluides livre é o valor do diâmetro do círculo formado, medido após 30 segundos da retirada do molde, dividido pelo diâmetro inferior do molde (100mm). Para essa medida não deve haver vibração da mesa.

A fluides vibrada foi calculada da mesma maneira utilizada para a fluides livre, entretanto, a medida foi feita após 60 segundos da retirada do molde e submetida à vibração.

A fluides da mistura representa a capacidade de escoamento do material e é dada em porcentagem.

3.2.5 Resistência mecânica a verde

O ensaio de resistência mecânica para corpos a verde foi realizado por compressão diametral (ASTM C 496-90) em corpos de prova cilíndricos de $h = d = 40$ mm logo após a cura.

Neste ensaio as amostras foram ensaiadas de acordo com a figura 3.1. Devido as tensões internas, o centro da amostra é tracionado nucleando trincas no interior do corpo de prova. A ruptura ocorre pela propagação das trincas do centro até a superfície da amostra. Desta forma, a atuação dos defeitos superficiais no módulo de ruptura são minimizados, avaliando-se melhor o efeito da microestrutura do material.

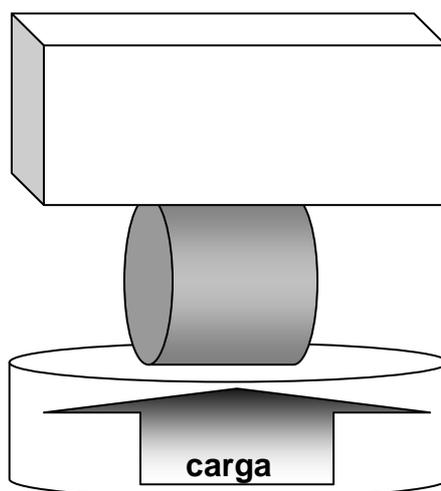


Figura 3.1 Desenho esquemático do corpo de prova cilíndrico posicionado para ensaio de compressão diametral.

Para a realização deste ensaio foi utilizada uma máquina de ensaio universal MTS 810. Quatro corpos de prova foram ensaiados para cada composição. A tensão de ruptura a verde foi calculada conforme a equação 3.1.

$$\sigma = 2 (P / \pi L \cdot D) \quad (\text{equação 3.1})$$

onde

P = carregamento máximo sofrido pelo corpo (N)

L = altura do corpo ou o comprimento do corpo (m) de acordo com a figura 3.1

D = diâmetro do cilindro (m)

σ = tensão de fratura ou módulo de ruptura (MPa)

3.2.6 Resistência mecânica a frio (MOR)

Para o teste de MOR em corpos sinterizados, foi realizado o ensaio de flexão 3 pontos em barras de 150mm x 25mm x 25mm, de acordo com a figura 3.2 (norma ASTM C133-97 (2003)).

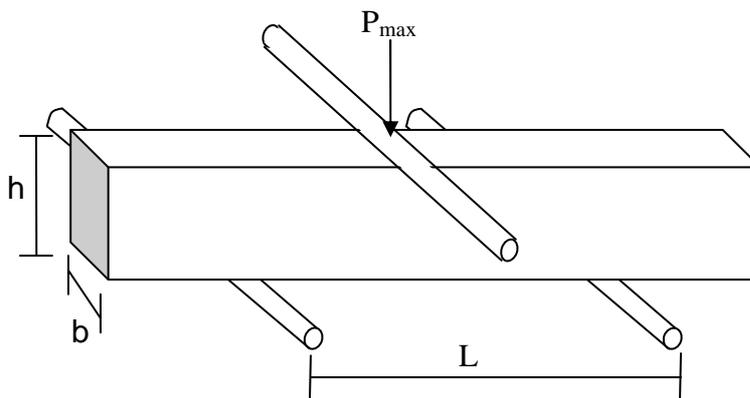


Figura 3.2 Esquema de ensaio de ruptura por flexão 3 pontos.

Para a realização deste experimento foi utilizada a máquina MTS 810. O valor do MOR foi calculado de acordo com a equação 3.2.

$$\sigma = 3/2 (P \cdot L / b \cdot h^2) \quad (\text{equação 3.2})$$

onde

P = carregamento máximo sofrido pelo corpo (N)

b = largura do corpo em relação aos apoios (m)

h = altura do corpo (ou espessura) em relação aos apoios (m)

L = comprimento entre os dois apoios (m)

σ = tensão de fratura ou módulo de ruptura (MPa)

3.2.7 Análise termogravimétrica e ensaio de explosão

Tanto a análise termogravimétrica quanto o ensaio de explosão foram realizados imediatamente após a cura das amostras (ver seção 3.3). A taxa de aquecimento foi de 3°C/min para o ensaio de análise termogravimétrica (perfil de secagem), e de 20°C/min para o teste de explosão, ambos até a temperatura de 800°C. Foram utilizados corpos de prova cilíndricos de $h = d = 40$ mm.

Para este experimento foi utilizada uma balança eletrônica acoplada a um forno elétrico de acordo com a figura 3.3.

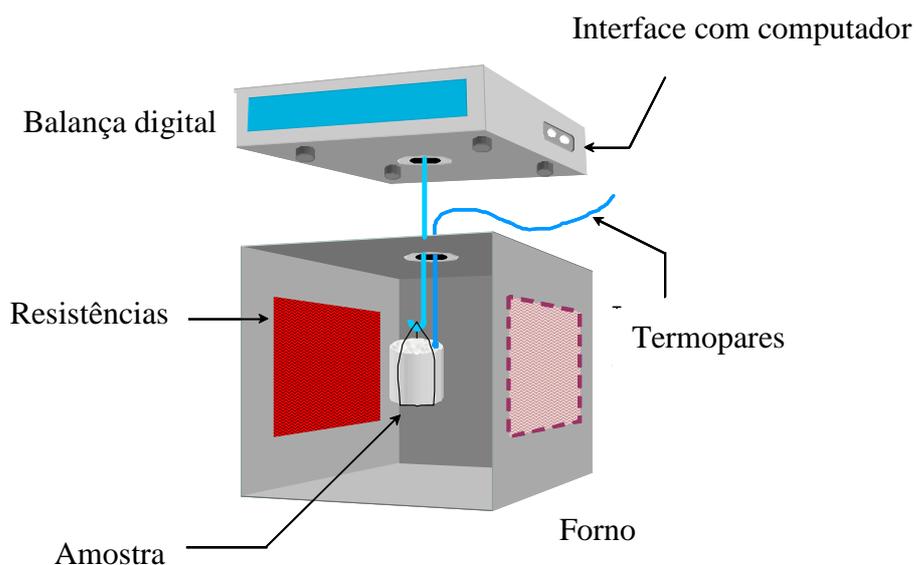


Figura 3.3 Equipamento utilizado para análise termogravimétrica e ensaio de explosão.

No ensaio, a amostra perde massa com o aquecimento devido saída de água livre e de água estrutural (no caso de haver hidratos). O equipamento registra a temperatura e a massa do corpo de prova ao longo do tempo. Um gráfico da perda de massa com a temperatura de aquecimento é obtido. A derivada desse fornece a taxa de perda de massa com a temperatura. Os picos característicos representam em quais temperaturas o corpo libera água mais rapidamente e indicam as faixas críticas de secagem. Quanto mais altas forem as temperaturas dos picos, maior será o risco de explosão e conseqüentemente maior a dificuldade de secagem.

3.2.8 Porosidade aparente e densidade

A porosidade aparente foi realizada pelo método de imersão de Arquimedes, utilizando água como líquido de acordo com a norma ASTM C830-88. Quatro amostras por composição foram utilizadas.

A porosidade a verde foi realizada em corpos de prova curados e mantidos após cura a 110°C por um tempo mínimo de 8h, garantindo que toda a água de moldagem seja eliminada.

A porosidade após queima foi feita nas amostras utilizadas para o teste de MOR (seção 3.5), após a realização do ensaio de flexão, pois a quebra expõe a estrutura do material, facilitando a entrada de água nos poros.

O cálculo da porosidade aparente e da densidade aparente foi efetuado de acordo com as equações 3.3 e 3.4, respectivamente.

$$P_{ap} = \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \quad (\text{equação 3.3})$$

$$D_{ap} = \frac{P_s}{P_u - P_i} \quad (\text{equação 3.4})$$

onde

P_{ap} = porosidade aparente (%)

P_u = peso úmido (g)

P_i = peso imerso (g)

P_s = peso seco (g)

D_{ap} = densidade aparente (g/cm^3)

3.2.9 Refratariedade sobre carga, fluência e expansão linear

Tanto o ensaio de refratariedade sobre carga (RUL), como o ensaio de fluência (creep) foram realizados no equipamento Netzsch, modelo RUL 421E. Os experimentos foram efetuados em corpos de prova cilíndricos de $h = d = 50$ mm contendo um furo central de 12,5 mm.

Em ambos os ensaios as amostras foram pré-queimadas a 1500°C por 10h e uma carga compressiva de 0,2 MPa foi utilizada durante os ensaios.

No ensaio de fluência as amostras foram aquecidas a $5^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 1450°C permanecendo nessa temperatura por 25 ou 50 horas. A variação linear dimensional do corpo em função do tempo foi registrada pelo equipamento.

No ensaio de refratariedade sobre carga foi utilizada uma taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, até a temperatura final (1450°C ou 1600°C dependendo da composição estudada). Neste ensaio, diferentemente do anterior, a variação dimensional linear é registrada em função da temperatura, indicando a tendência à deformação da amostra com o aquecimento.

O ensaio de expansão linear é similar ao de refratariedade, entretanto a carga compressiva é menor 0,02MPa e a temperatura máxima atingida é 1200°C .

3.2.10 Sinterabilidade sobre carga

Neste ensaio, corpos de prova cilíndricos de dimensões $h = d = 50\text{mm}$, contendo furo central de $12,5\text{mm}$, pré-calcinados a 600°C por 2 horas foram analisados, no mesmo equipamento usado nos testes de refratariedade sob carga e fluência, Netzsch, modelo RUL 421E. Entretanto, a carga compressiva aplicada foi de $0,02\text{MPa}$ e a taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. A temperatura máxima foi de 1500°C com patamar de 5h.

Da mesma forma que nos experimentos de RUL e creep a variação linear dimensional do corpo é registrada em função da temperatura e posteriormente do tempo. Entretanto, neste caso, o objetivo é acompanhar a deformação em uma amostra ainda não sinterizada, onde as reações de queima ocorrerão durante o ensaio. Assim foi possível verificar as temperaturas onde haverá expansão ou retração, em maior ou menor grau, e associá-las a parâmetros como densificação, formação de fases, etc.

3.2.11 Módulo de ruptura a quente (MRQ)

O ensaio de resistência mecânica a quente foi realizado para temperaturas entre 800 a 1450°C dependendo da etapa do estudo. Foram utilizadas barras de $(150\text{mm} \times 25\text{mm} \times 25\text{mm})$, em um equipamento de flexão 3 pontos modelo HBST (High Bending Strength Tester) 422, marca Netzsch, de acordo com a norma ASTM C 583-8. O cálculo do valor do MRQ foi efetuado conforme a equação 3.2.

Este ensaio é similar ao efetuado para a medida do módulo de ruptura a frio (seção 3.2.6), a diferença se encontra na temperatura em que a amostra é ensaiada.

3.2.12 Erosão a frio

O ensaio de erosão foi realizado em lajotas de altura igual a 30mm e , largura e espessura igual de 115mm, em um erosímetro para refratários Solotest.

O experimento consistiu em submeter a amostra ao impacto constante com partículas de carvão de silício (erodente). Um forte fluxo de ar arrasta o material erodente fazendo-o chocar-se em alta velocidade contra a superfície da amostra desgastando-a. A massa do corpo de prova antes e após o ensaio foi medida, bem como as dimensões do corpo. O resultado foi calculado pela equação 3.5 e é dado em perda volumétrica.

O ensaio utiliza a norma NBR 13186: 1994. Amostras pré-queimadas a 815, 1000, 1200 e 1500°C foram utilizadas.

$$\Delta V = \frac{M1 - M2}{M_{ea}} \quad (\text{equação 3.5})$$

ΔV = Perda volumétrica de material após o ensaio (cm³)

M1 = Massa do corpo antes do ensaio de erosão (g)

M2 = Massa do corpo após o ensaio de erosão (g)

M_{ea} = Massa específica aparente (massa/volume) (g/cm³)

3.2.13 Medida de módulo elástico

A medida do módulo elástico foi realizada utilizando-se o método de ressonância de barras em corpos de prova de 150mm x 25mm x 25mm. Este método consiste no cálculo do módulo elástico (E), o módulo de cisalhamento (G) e o coeficiente de Poisson (μ) a partir das dimensões e da densidade da barra e das freqüências de ressonância obtidas pelo equipamento. As equações 3.6, 3.7 e 3.8 mostram respectivamente o calculo de E, G e μ .

Na equação do cálculo do módulo elástico (E), f_n corresponde às frequências de ressonância (de ordem n) flexurais da barra. Para o cálculo do módulo de cisalhamento (G), f_n corresponde às frequências de ressonância (de ordem n) torcionais da barra.

$$E = \frac{\rho}{K_n} \left(\frac{2.l.f_n}{n} \right)^2 \quad (\text{equação 3.6})$$

$$G = \rho \left(\frac{2.l.f_n}{n} \right)^2 .R \quad (\text{equação 3.7})$$

$$\mu = \frac{E}{2.G} - 1 \quad (\text{equação 3.8})$$

Onde

E = Módulo elástico (GPa)

G = Módulo de cisalhamento (GPa)

μ = Coeficiente de Poisson

ρ = Densidade da amostra (g/cm^3)

l = Comprimento da amostra (cm)

K_n e R = Fatores de correção

A medida das frequências de ressonância e o cálculo do módulo elástico foram efetuados utilizando-se o equipamento Escaneslatic, desenvolvido em parceria GEMM/DEMa/UFSCar, conjuntamente com a empresa ATCP do Brasil.

A medida do módulo elástico indica o grau de dano da estrutura e é proporcional ao módulo de ruptura do material. Nesse trabalho, devido a correlação entre as propriedades, o valor do módulo elástico foi utilizado para inferir a rigidez e a resistência mecânica a frio.

3.2.14 Choque térmico

No ensaio, barras (150mm x 25mm x 25mm) pré-queimadas a 1500°C por 10h, são colocadas dentro de um forno tubular (Lindberg/Blue modelo CC58114A) pré-aquecido a 1015°C, permanecendo em seu interior por 15 minutos, sendo posteriormente retiradas e expostas ao ar por mais 15 minutos ($\Delta T \approx 1000^\circ\text{C}$), completando assim 1 ciclo térmico. Foram realizados no total 7 ciclos térmicos por corpo de prova.

O dano sofrido com o choque térmico foi identificado pela queda do módulo elástico (E) em função do número de ciclos aplicados. Foram realizadas medidas de E antes do início do ensaio, após o primeiro ciclo, o segundo, o quinto e o sétimo ciclo.

Para a medida do módulo elástico utilizou-se o método de ressonância de barras. As frequências de ressonância e o cálculo do módulo foram efetuados utilizando-se o equipamento Escaneslatic, desenvolvido em parceria GEMM/DEMa/UFSCar, conjuntamente com a empresa ATCP do Brasil.

3.3 Fluxograma

Etapas	Sistemas	Ensaio
1 Estudo comparativo dos sistemas ligantes	SC+MS+AB(M) SC+MS(M) AB+MS(M) CAC+MS(M) CAC (M) (referência)	FF%, POR e MOR a verde e após queima, Perfil de secagem, Teste de explosão, Módulo (E), Erosão (queimados a 800 - 1500°C), Choque térmico, Expansão livre, RUL(1600°C), fluência (1450°C), MRQ (800-1450°C) Sinterabilidade (1500°C), Microscopia ótica, Difração de raios X.
2 Estudo do efeito dos agregados nos sistemas	SC+MS(M)\SC+MS(Tab) CAC+MS(M)\CAC+MS(Tab) CAC (M)\CAC(Tab)	POR e MOR a verde, POR e Módulo(E) após queima, MRQ (1450°C) RUL (1600°C), MRQ (1450°C) fluência (1450°C), Microscopia ótica
3 Variação das características da sílica coloidal utilizada nos concretos	SC+MS(Tab) contendo: Sílica coloidal 14\40 Sílica coloidal 14\30 Sílica coloidal 15\750 Sílica coloidal 50\80 Sílica coloidal 40 NH Sílica coloidal Cat 80 Sílica coloidal 8\30	FF%, POR e MOR a verde, POR e Módulo (E) após queima, MRQ (1450°C), RUL (1600°C), Sinterabilidade (1500°C)
4 Adição de agentes mineralizadores de mulita	AL Coloidal SC+MS(Tab) contendo: MUL 1,5% MUL 3% CIA 1,5% CIA 3%	POR e MOR a verde, POR e Módulo (E) após queima, MRQ (1450°C), fluência (1450°C), Sinterabilidade (1500°C)

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados e discussões neste trabalho foram divididos em 4 etapas seguindo a ordem apresentada nos materiais e métodos (capítulo 3).

Primeiramente são apresentados os resultados comparativos dos diferentes sistemas ligantes (etapa 1). Em seguida, os agregados de alumina eletrofundida marrom, foram substituídos por alumina tabular nas principais composições estudadas anteriormente (etapa 2). Na etapa 3, a composição SC+MS(tab) foi selecionada para o estudo da influência das características da sílica coloidal nos concretos. Em seguida, essa mesma composição é utilizada para a adição de agentes mineralizadores de mulita (etapa 4).

4.1 Resultados 1ª etapa: Estudo comparativo dos sistemas ligantes

A primeira etapa apresenta os resultados para os sistemas apresentados na tabela 3.1.

4.1.1 Resultados a verde

A figura 4.1 apresenta as curvas de mistura dos sistemas estudados. Nota-se picos de virada bem definidos para todas as formulações, exceto para a composição de referência (CAC), que apresentou dilatância devido a ausência de microssílica em sua composição. Tal efeito manteve elevados os valores de torque após a virada do concreto e reduziu significativamente o tempo de trabalho. A figura mostra também que o tempo de mistura foi maior para os sistemas contendo α – Bond, pois a área superficial desse material é alta, consumindo parte de quantidade de água adicionada. Os sistemas AB+MS e SC+MS+AB apresentaram tempo de virada de 550 e 350 segundos

respectivamente, já os outros sistemas resultaram tempos menores entre 200 e 300 segundos.

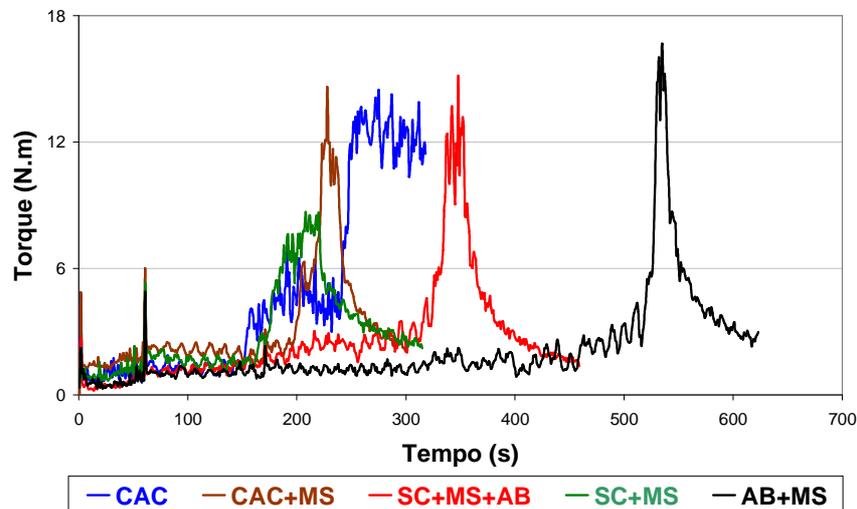


Figura 4.1 Curvas de mistura dos sistemas.

O resultado de fluidez livre, apresentado na figura 4.2, ressalta o maior consumo de água imposta pelo α – Bond, resultando na diminuição da água livre disponível para a fluidez do sistema. Os valores de fluidez das composições SC+MS+AB e AB+MS, que contém α – Bond, foram inferiores aos demais (34 e 36% respectivamente), sendo o sistema CAC+MS aquele que apresentou a maior fluidez entre as composições multizáveis (78%). A quantidade de água utilizada foi de 4,5%p para todas as composições exceto para AB+MS, que necessitou de 5,25%p para que ocorresse a virada do concreto. O sistema referência (CAC) apresentou fluidez livre muito superior aos demais devido a baixa área superficial deste concreto. Adicionalmente, devido a ausência de microsilica, o mesmo resultou em uma dilatância acentuada.

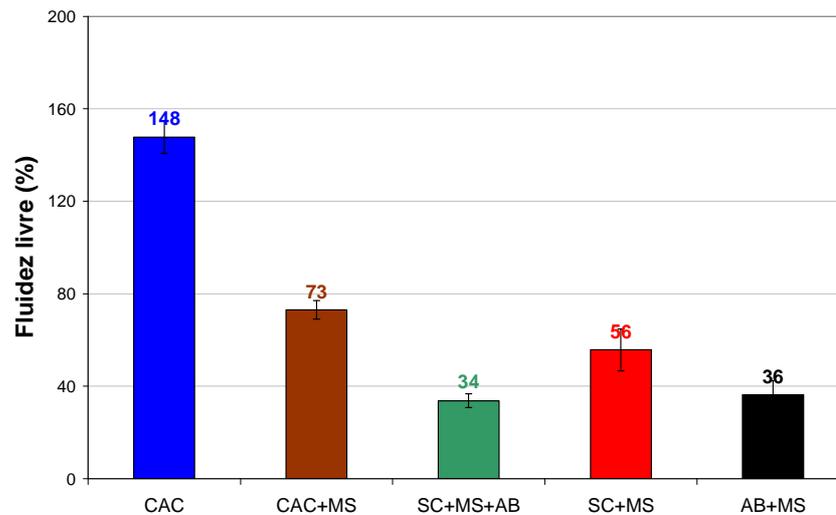


Figura 4.2 Fluidez livre dos sistemas analisados.

A resistência mecânica a verde pode ser avaliada pela figura 4.3. Observa-se no gráfico que os sistemas AB+MS e CAC+MS não apresentaram diferenças de resistência significativas, indicando que o poder de ligação dos sistemas são equivalentes. Já os valores obtidos nas composições ligadas por sílica coloidal foram superiores assim como para o sistema referência (CAC).

A porosidade a verde dos sistemas também não apresentou diferenças significativas, variando de aproximadamente 15% para o maior valor a 12,5% para o menor.

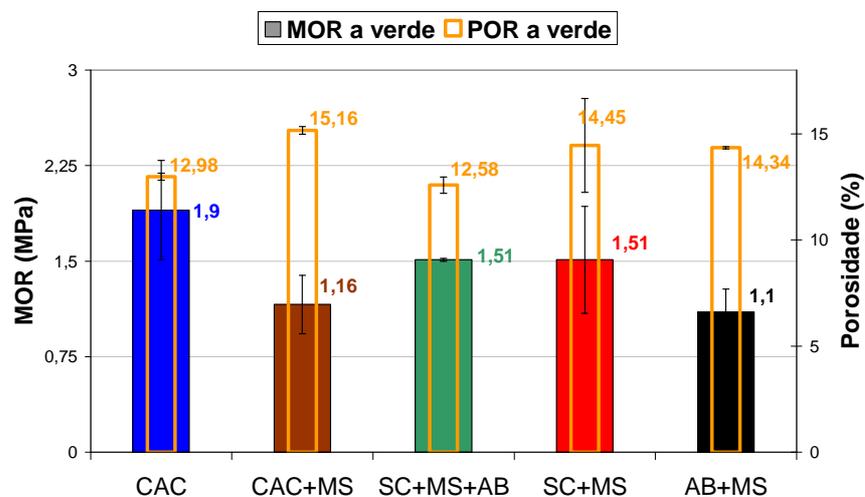


Figura 4.3 Resistência mecânica (MOR) e porosidade (POR) a verde.

Quanto ao perfil de secagem, o gráfico da figura 4.4 apresenta a taxa de saída de água em função da temperatura da amostra. Dois picos bem definidos podem ser identificados para os sistemas CAC+MS e CAC, o primeiro, de maior intensidade, devido à saída da água livre da amostra, o segundo representa a retirada da água estrutural dos hidratos formados.

O risco de explosão durante a secagem é ocasionado principalmente pela retirada da água estrutural e pode ser potencializado se houver baixa permeabilidade na matriz. O ensaio de explosão é apresentado no gráfico da figura 4.5, que evidencia mais propriamente as diferenças entre os ligantes. Dentre os sistemas testados, a composição de referência (CAC) não explodiu devido ao alto valor de resistência mecânica a verde. Já alguns dos sistemas que utilizaram ligantes hidráulicos e microssílica (CAC+MS e AB+MS) explodiram rapidamente, enquanto os ligados por sílica sol suportaram a solicitação, uma vez que este ligante não é hidráulico e gera nanocanais que facilitam a retirada da água aumentando a permeabilidade da amostra. Sendo assim, o risco de explosão neste sistema é baixo e o tempo de secagem inferior.

Importante notar que o sistema AB+MS não suportou a solicitação e explodiu aproximadamente à 150°C, enquanto que o sistema SC+MS+AB resistiu ao teste. As características das partículas nesta composição são as mesmas, sendo o segundo acrescido de 5% de sílica coloidal, o que comprova a eficácia do ligante coloidal na redução do risco de explosão pelo aumento da permeabilidade da estrutura, gerada pela presença de nanoporos.

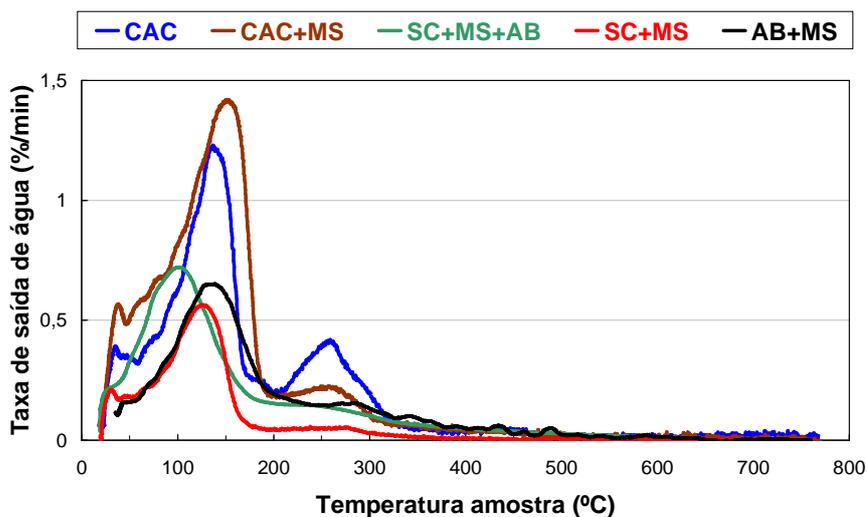


Figura 4.4 Perfil de secagem (3°C / min).

Vale ainda ressaltar que a temperatura de explosão no sistema CAC+MS é próxima a 200°C (figura 4.5), temperatura onde se inicia a saída da água estrutural (figura 4.4). Este resultado comprova a redução do risco de explosão com a utilização de ligantes não hidráulicos.

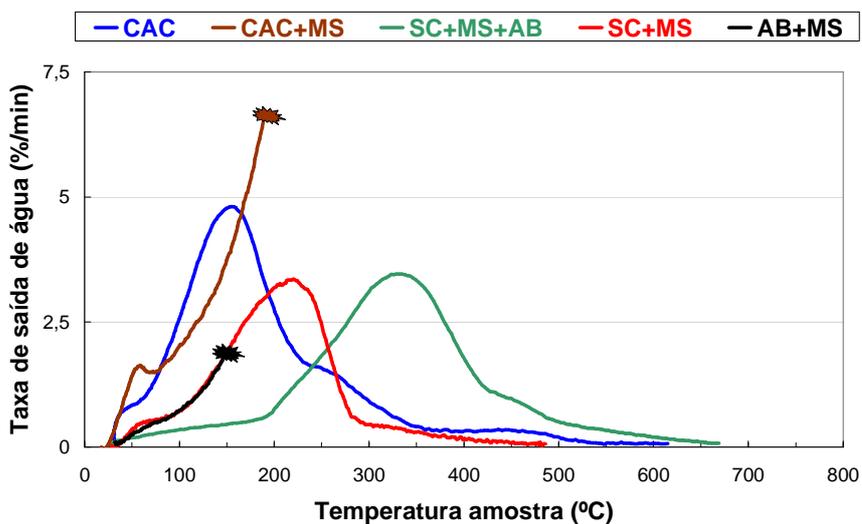


Figura 4.5 Ensaio de explosão a uma taxa de aquecimento de 20°C/min.

4.1.2 Resultados após queima

A análise da figura 4.6 mostra que o sistema referência (CAC) por ser de α – alumina apresentou valor de módulo de ruptura consideravelmente superior aos demais.

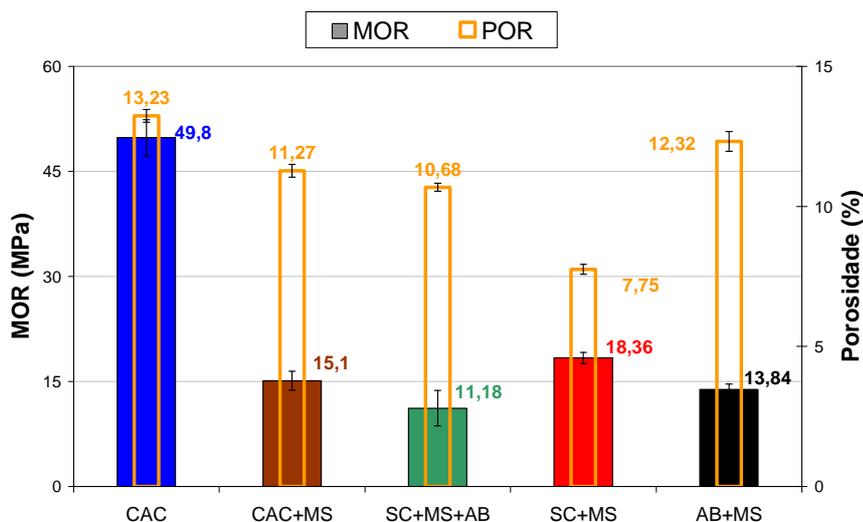


Figura 4.6 Resistência mecânica (MOR) e porosidade (POR) após queima a 1500°C por 10 horas.

Observando apenas os sistemas multizáveis, nota-se que tanto a porosidade quanto a resistência mecânica após queima apresentaram valores distintos. As formulações contendo α - Bond resultaram uma resistência mecânica inferior aos demais, pois durante a cura, este ligante forma um gel [7, 8,29] que diminui a permeabilidade e dificulta a saída da água da estrutura, gerando fortes tensões internas que causam trincas e defeitos durante o aquecimento, além do aumento do risco de explosão. Como consequência, o módulo de ruptura é reduzido e a porosidade aumentada.

A formulação SC+MS apresentou resistência mecânica após queima superior às demais composições multizáveis, pois a facilidade de secagem, ocasionada pela nanoporosidade e pelo caráter não hidráulico deste ligante, além de reduzir o risco de explosão, gera menor quantidade de defeitos

estruturais, o que pode também ser observado pelo inferior valor de porosidade (figura 4.6). Outro fator que contribuiu para a reduzida porosidade do sistema foi a alta reatividade das nanopartículas de sílica, que auxiliam a sinterização das amostras.

Todos os sistemas foram projetados visando obter porosidade a verde semelhante (figura 4.3), utilizando curva de empacotamento muito próximas (vide capítulo 3). Portanto, as diferenças nos valores de porosidade após a queima se deram devido as sinterabilidades distintas e à quantidade teor de trincas na matriz.

Uma análise indireta do módulo de ruptura após queima (figura 4.6) pode também ser feita baseado nas microestruturas dos sistemas (figura 4.7).

Os sistemas contendo α - Bond apresentaram os menores valores de MOR e os maiores valores de porosidade (figura 4.6). Sua microestrutura revela acentuado trincamento, com presença de defeitos grandes, especialmente para o sistema AB+MS (figura 4.7 AB+MS 1 e 2). Esses defeitos foram gerados na secagem, devido a dificuldade que este ligante impõe a esta etapa ou durante a transformação da fase gel para alumina – α , antes da reação com a sílica para formação de mulita.

O sistema SC+MS apresentou microestrutura coesa, com poucos defeitos (figura 4.7), o que se refletiu no superior valor do módulo de ruptura e na inferior porosidade em relação aos demais concretos (figura 4.6).

O sistema CAC+MS apresentou uma quantidade de defeitos, gerados durante a secagem, intermediária entre os sistemas SC+MS e os contendo α - Bond (figura 4.7), sendo que o valor de MOR foi superior aos concretos contendo α - Bond e inferior ao sistema SC+MS.

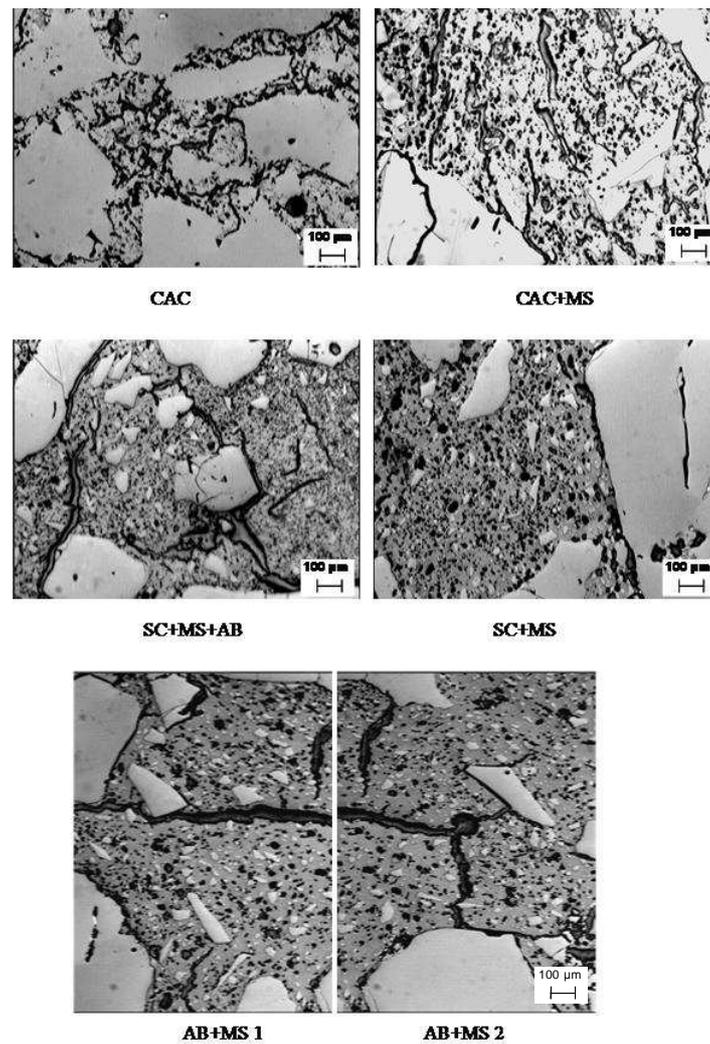


Figura 4.7 Micrografias obtidas por microscopia ótica dos sistemas estudados.

Já a microscopia ótica do sistema referência (CAC) mostra uma quantidade significativa de defeitos, entretanto, os mesmos são menores que os apresentados pelos sistemas com α - Bond e o pelo sistema CAC+MS e portanto menos prejudiciais a resistência mecânica.

Desta forma é possível afirmar que a resistência mecânica a frio das amostras foi diretamente afetada pelos defeitos microestruturais que são determinados pela maior ou menor facilidade de secagem do sistema ligante utilizado.

Com o intuito de identificar diferenças nas fases formadas durante a sinterização realizou-se o ensaio de expansão térmica (figura 4.8) nas

amostras pré-queimadas a 1500°C por 10 horas. As diferenças nos valores de alfa foram pequenas mas indicando matrizes de composição semelhante.

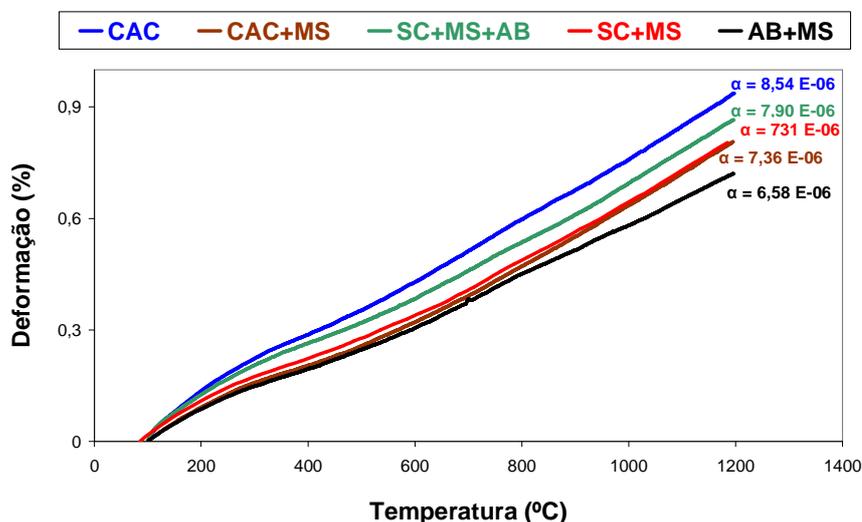


Figura 4.8 Expansão linear para determinação do coeficiente de expansão térmica.

Dessa forma, utilizou-se o ensaio de choque térmico como um dos determinantes do teor de mulita e do desempenho dos sistemas. A mulita tem como uma das principais propriedades a alta resistência ao choque térmico. Dessa forma, o teor dessa fase em cada composição, pode ser comparativamente inferido a partir da resistência ao choque térmico.

A figura 4.9 apresenta a queda absoluta de módulo elástico em função dos ciclos térmicos aplicados. O abaixamento do valor de E corresponde ao dano causado na estrutura do material durante o ensaio. No gráfico 4.9, devido ao alto valor absoluto de E para a composição referência (CAC), os resultados dos demais sistemas não puderam ser propriamente comparados. Por esse motivo, o gráfico da figura 4.10 foi construído omitindo-se o sistema CAC de referência. Neste é possível identificar queda acentuada do módulo elástico para todos os sistemas, exceto para a composição SC+MS que apresentou queda suave ao longo dos ciclos aplicados.

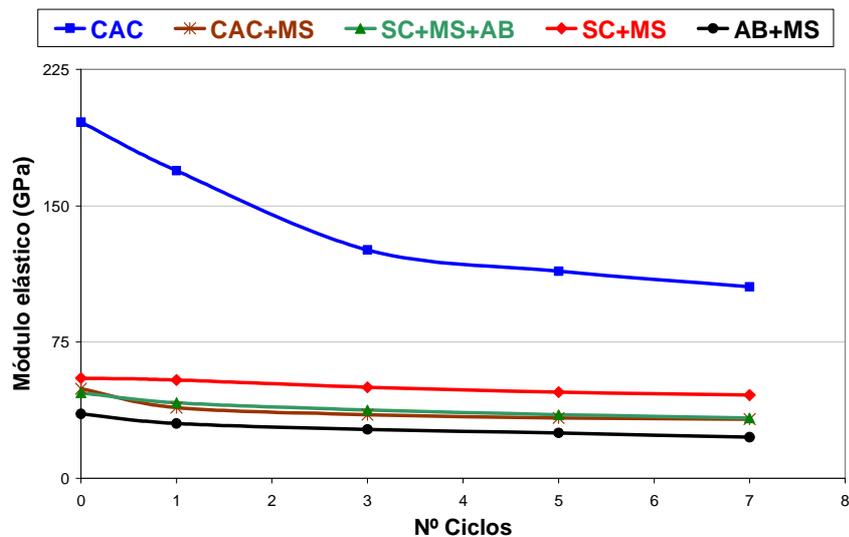


Figura 4.9 Queda absoluta no módulo elástico em função dos ciclos térmicos aplicados ($\Delta T = 1000^{\circ}\text{C}$).

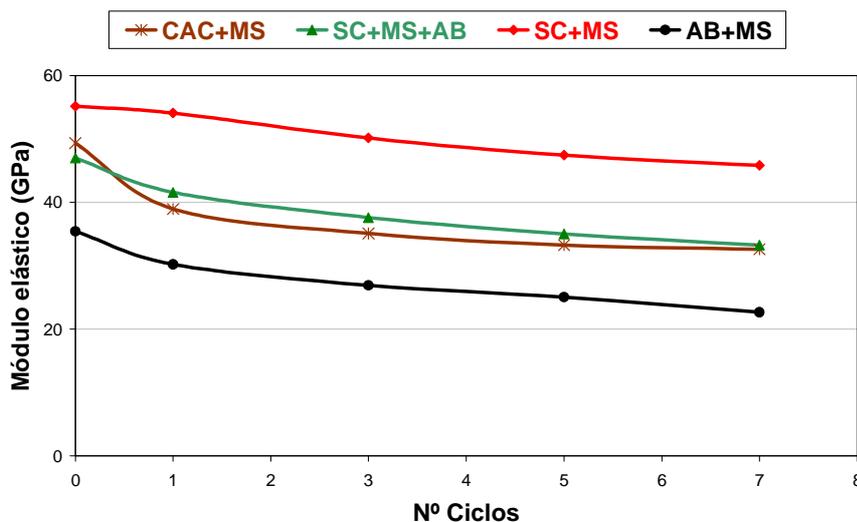


Figura 4.10 Queda absoluta no módulo elástico em função dos ciclos térmicos aplicados, sem a presença do sistema CAC ($\Delta T = 1000^{\circ}\text{C}$).

Para uma melhor análise do dano estrutural das amostras construiu-se o gráfico da figura 4.11, que apresenta a queda percentual de E em função do número de ciclos.

A comparação entre os sistemas demonstra que a formulação SC+MS resultou desempenho significativamente superior, apresentando queda percentual de E consideravelmente menor que os demais. Uma vez que as

formulações estudadas visam obtenção de mulita na estrutura, e que esta fase apresenta boa resistência ao choque térmico, este resultado foi atribuído a elevada reatividade das nanopartículas de SiO_2 , resultando em maior mulitização no sistema.

O sistema referência (CAC) apresentou queda acentuada do valor de E, o que era esperado para concretos de alta alumina, uma vez que essa fase não possui boa resistência ao choque térmico.

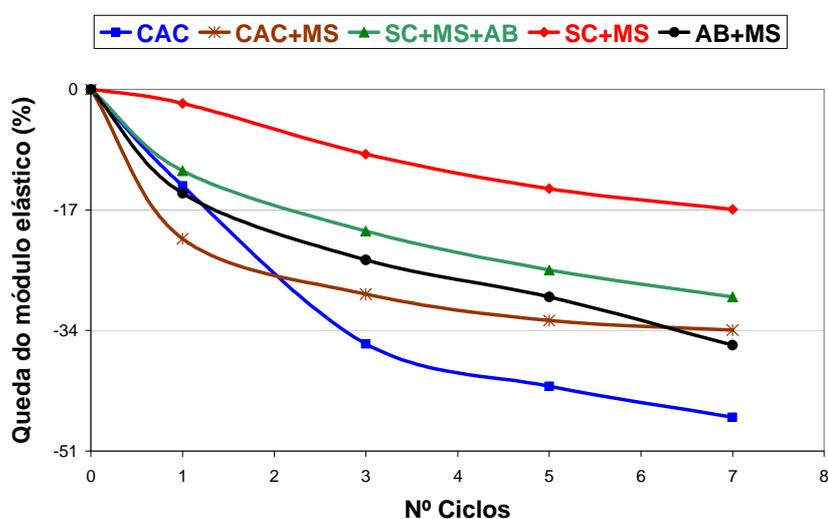


Figura 4.11 Queda percentual do módulo elástico em função dos ciclos térmicos aplicados ($\Delta T = 1000^\circ\text{C}$).

Para avaliar o potencial de aplicação destes materiais mediu-se também a resistência a erosão das composições (figura 4.12).

Observa-se claramente menor perda volumétrica no sistema SC+MS em relação aos demais, o desgaste neste material praticamente se igualou ao apresentado pelo sistema referência (CAC) de alta alumina, cuja excelente resistência a erosão é notoriamente conhecida. Este resultado foi também atribuído a maior quantidade de mulita formada, juntamente a menor porosidade do sistema ligado por sílica coloidal.

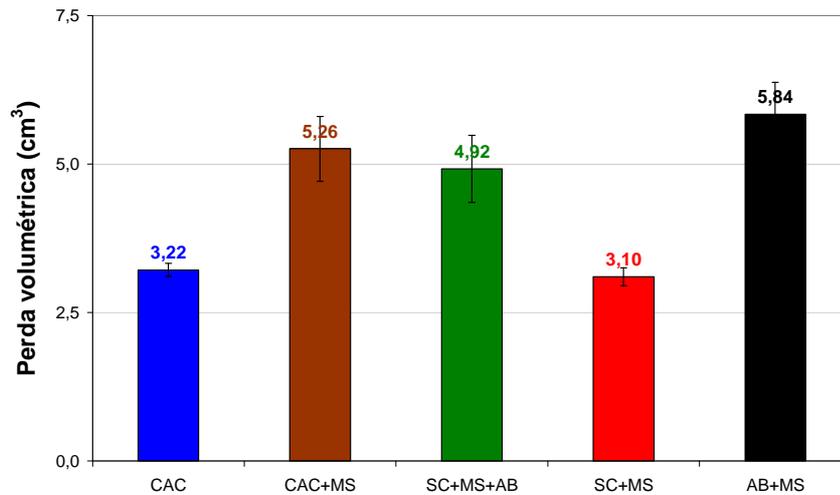


Figura 4.12 Perda volumétrica por erosão em corpos pré-queimados a 1500°C por 10 horas.

As figuras 4.13 e 4.14 apresentam os resultados de perda volumétrica por erosão para várias temperaturas de queima. O sistema SC+MS, que apresentou o melhor resultado entre os sistemas ligantes testados foi escolhido para o ensaio.

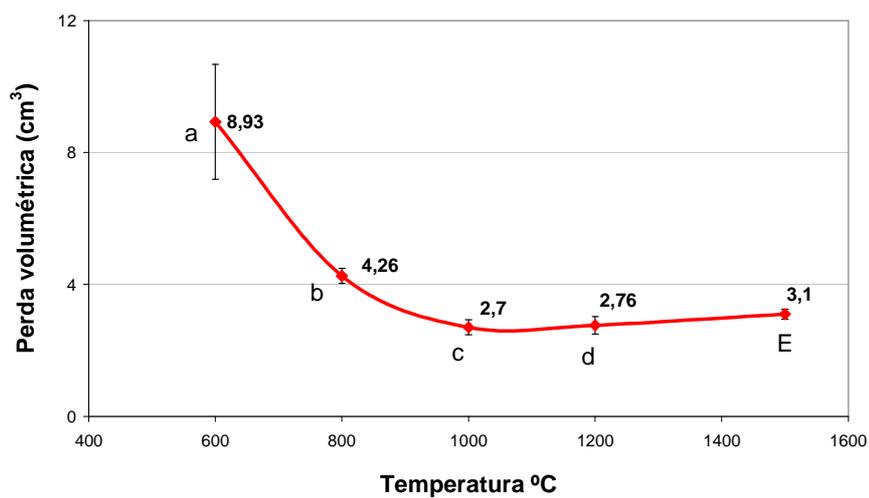


Figura 4.13 Volume erodido no sistema SC+MS, amostras pré-queimadas por 10h nas temperaturas a) 600 b) 800 c) 1000 d) 1200° e) 1500°C.

O gráfico 4.13 revelou que já a 800°C o desgaste sofrido pelo concreto SC+MS é inferior aos demais sistemas quando queimados a 1500°C (figura 4.12).

A 1000°C a amostra atinge a resistência ao desgaste máxima, comprovando que as nanopartículas de sílica presentes antecipam a sinterização.

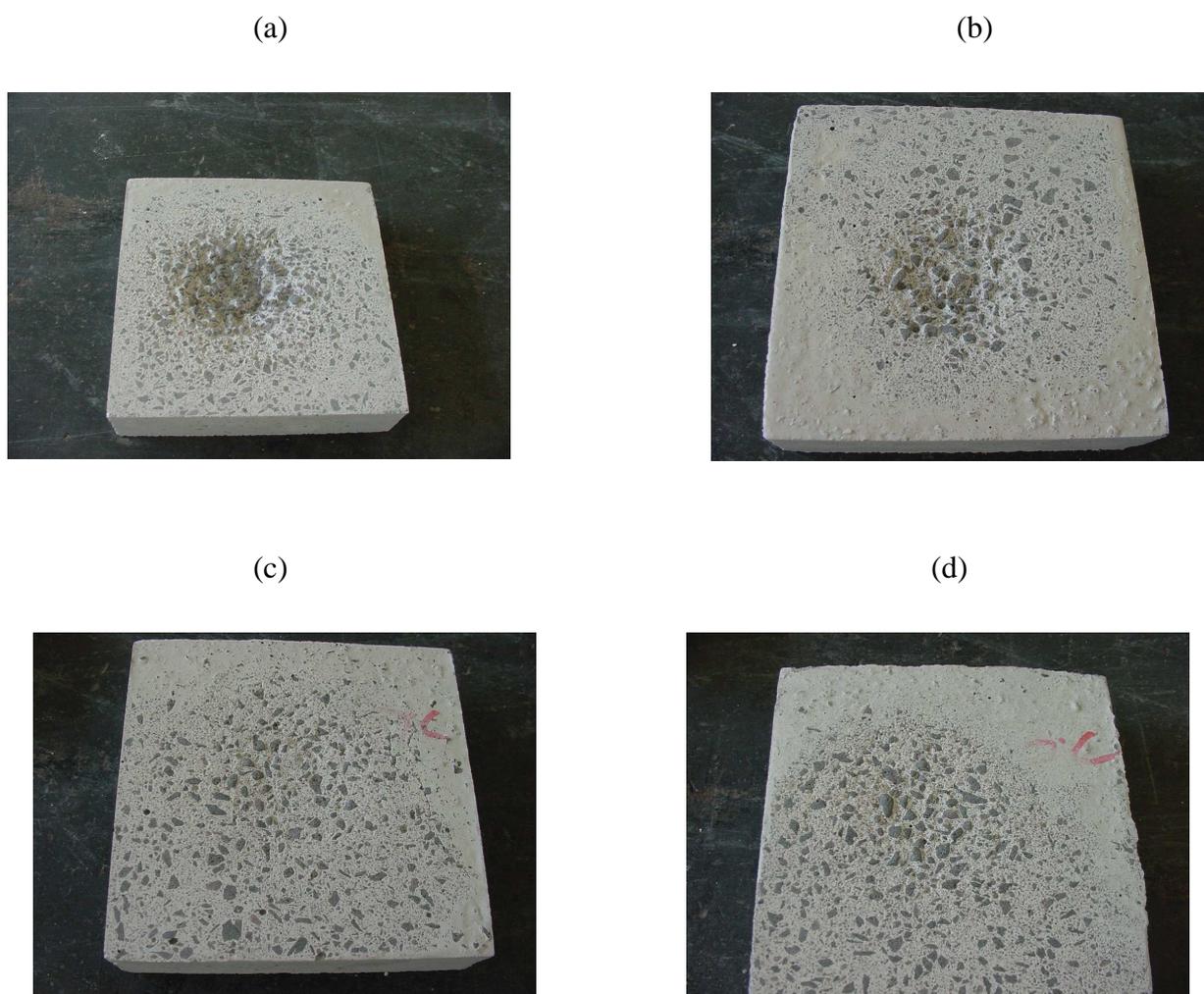


Figura 4.14 Fotos das amostras (115 x 115 x 30cm) após erosão. Temperatura de queima a) 600°C, b) 800°C, c) 1000°C, d) 1200°C.

Para estudar a multização e acompanhar as reações durante a sinterização das amostras foi realizado o ensaio de sinterabilidade sob carga. A

figura 4.15 apresenta os resultados deste ensaio, indicando a deformação da amostra com a temperatura.

Durante o aquecimento inicial, entre aproximadamente 100 e 1000°C, todos os sistemas apresentaram expansão devido a dilatação térmica da amostra. A partir dessa temperatura inicia-se a retração, ocasionada pela sinterização que densifica os corpos de prova. Ao se atingir temperaturas superiores à 1200°C é possível observar para todas as composições, exceto a referência (CAC), uma retomada da expansão, ocasionada pela formação de mulita na estrutura. Esta fase possui densidade inferior à alumina e ao CAC, e sua formação leva a uma dilatação da amostra. Nota-se também que a expansão é interrompida ao se atingir o patamar de temperatura, comprovando a hipótese apresentada na seção 2.2.2, onde, para o prosseguimento da multização é necessário aumento da temperatura. O gráfico mostra ainda que depois de atingido o patamar de 1500°C, a densificação (retração) dos sistemas prossegue mais intensamente para o AB+MS e SC+MS+AB, pois estes contêm α - Bond, que devido a sua alta reatividade e área superficial, geraram acentuado trincamento durante a secagem.

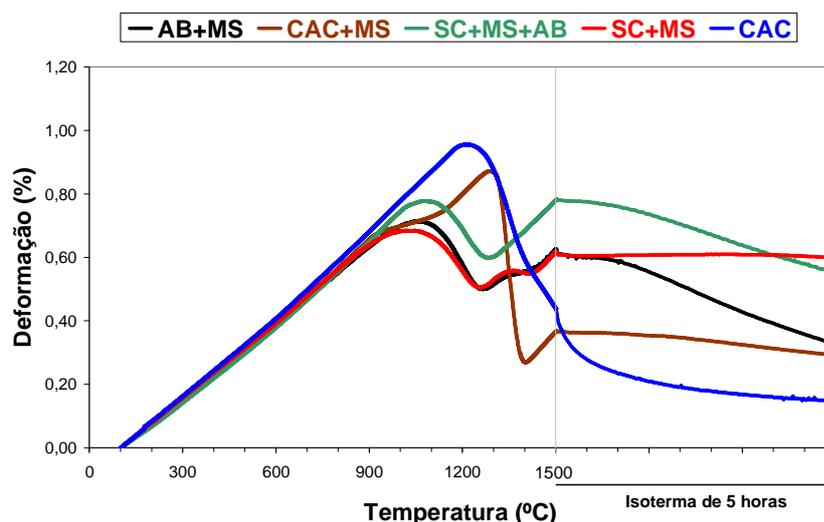


Figura 4.15 Sinterabilidade sob carga (0,02 MPa).

Complementando o resultado de sinterabilidade sob carga, o gráfico da figura 4.16 apresenta a derivada do gráfico 4.15, que representa a taxa de

deformação com a temperatura de queima. Neste gráfico um pico acentuado pode ser identificado para o sistema CAC+MS entre as temperaturas de 1300 e 1400°C. Esta alta taxa de retração foi ocasionada pela formação de uma grande quantidade de fase líquida durante a reação de multização, que densifica a amostra. De acordo com a literatura (seções 2.2.2 e 2.2.3), acima de 1300°C é gerada grande quantidade de líquido metaestável em sistema sílico-aluminoso, que posteriormente precipita em mulita. Este resultado demonstra que o CaO presente no CAC interfere na formação desse líquido reduzindo sua viscosidade e aumentando sua quantidade, ocasionando no sistema CAC+MS uma deformação significativamente superior aos demais. Parte deste líquido permanece na estrutura como fase amorfa residual depois de findada a queima e pode prejudicar propriedades mecânicas a quente.

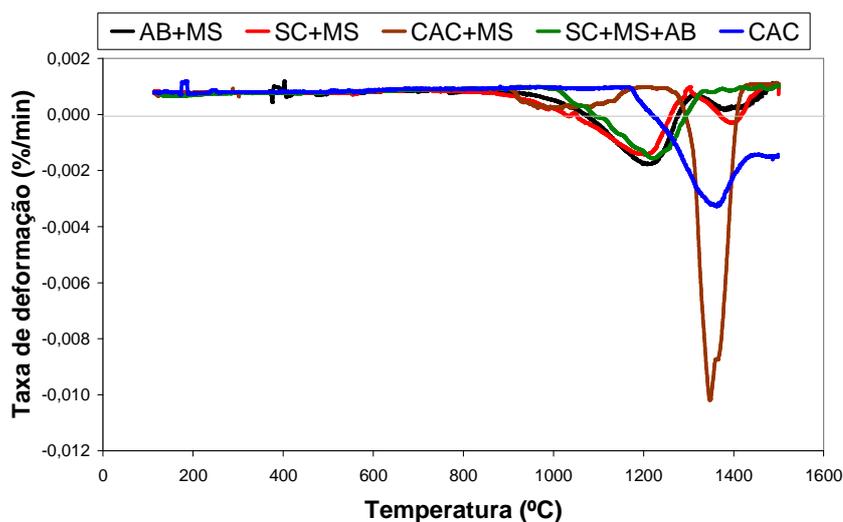


Figura 4.16 Taxa da deformação durante o aquecimento no ensaio de sinterabilidade sob carga (0,02 MPa).

Para comprovar a formação de mulita no sistema foi realizado ensaio de difração de raios-X em amostras queimadas a: 1200, 1300, 1400 e 1500°C por 10 horas. Os resultados encontram-se na figura 4.17. O objetivo foi identificar as fases formadas durante a queima, comparando as quantidades relativas de cada uma delas em cada temperatura.

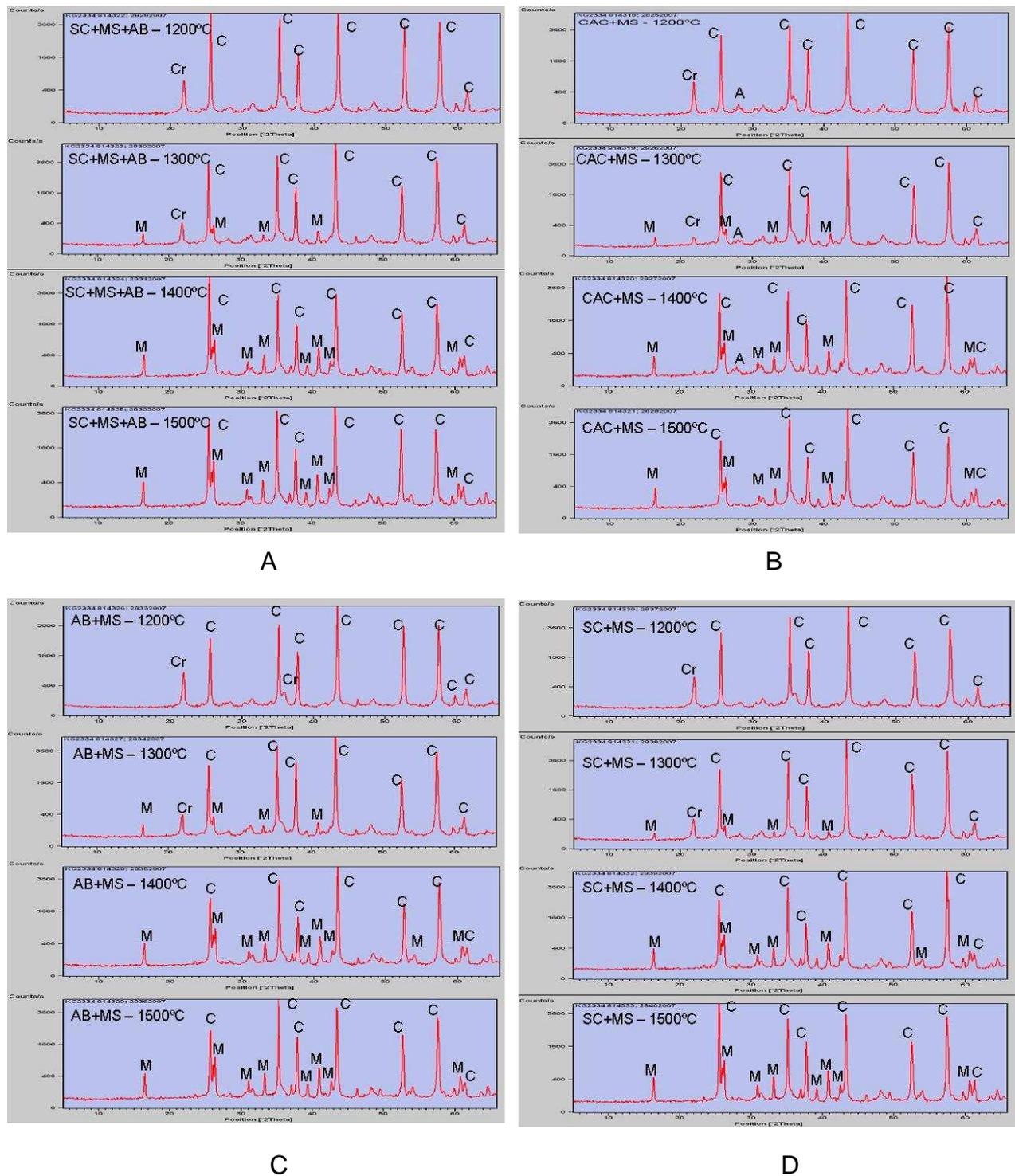


Figura 4.17 Difratomogramas de raios-X dos sistema: A:SC+MS+AB, B:CAC+MS, C:AB+MS e D:SC+MS, efetuado em amostras pré-queimadas a 1200, 1300, 1400 e 1500°C por 10h. (legenda das fases: Cr = Cristobalita, C = Coridum, M = Mulita)

A análise da figura mostra que a 1200°C, para todos os sistemas, ainda não há presença de mulita, e que parte da microssílica amorfa utilizada cristalizou-se na forma de cristobalita (seção 2.2.4). A 1300°C, pequenos picos de mulita podem ser observados, associados à diminuição de cristobalita, indicando a formação do líquido metaestável e o início da nucleação de mulita. A 1400°C tem-se multização em larga escala e o desaparecimento da cristobalita que foi redissolvida ao líquido silicoso.

Todos os sistemas, com exceção do CAC+MS, apresentaram pequeno aumento nos picos entre as temperaturas de 1400 e 1500°C, indicando o consumo do líquido metaestável. Além disso, o sistema CAC+MS é o único que apresentou picos de anortita, fase encontrada no diagrama ternário de $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$, de baixa refratariedade.

4.1.3 Resultados mecânicos a quente

O efeito da formação da mulita e do líquido residual da reação de multização é determinante nas propriedades mecânicas a quente. Estes ensaios (figura 4.18, 4.21 e 4.22) simulam o desempenho dos concretos durante o uso.

Na figura 4.18, em todas as temperaturas ensaiadas, o sistema SC+MS obteve resultado superior aos demais, principalmente a 1450°C. Esse resultado se deve ao maior teor de mulita, menor quantidade de fase líquida residual e ao reduzido trincamento da estrutura durante a secagem.

Segundo a literatura [12,13,20,30], a reação de multização ocorre por meio de reação via fase líquida metaestável, onde os cristais de mulita precipitam a partir do líquido silicoso. Uma vez atingido o patamar de temperatura, a reação cessa, e o líquido restante que não precipitou em mulita se mantém na estrutura como fase vítrea residual.

Quanto maior a quantidade de mulita na estrutura de sistemas sílico-aluminosos, menor o teor de fase vítrea residual, pois boa parte da sílica que não multiza durante a queima permanece na estrutura como um líquido silico

aluminoso. Esse líquido metaestável é o principal responsável pela redução do módulo de ruptura a quente nos concretos ensaiados.

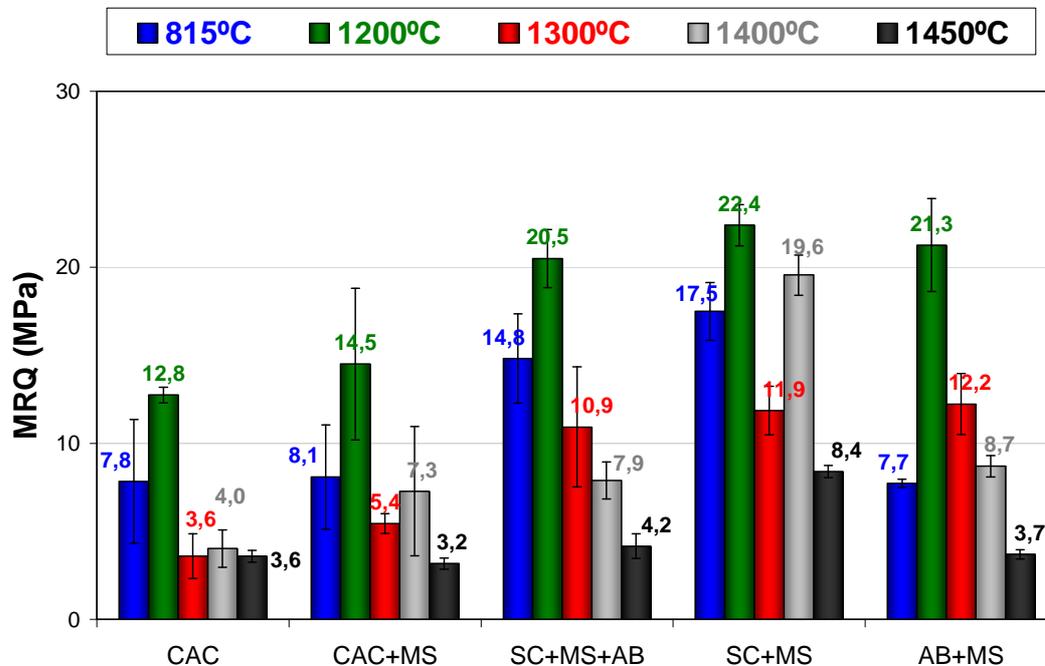


Figura 4.18 Resistência mecânica a quente (MRQ) em corpos pré-queimados por 10 horas nas temperaturas de 815, 1200, 1300, 1400 e 1450°C.

Uma análise mais detalhada da figura 4.18, para os sistemas CAC+MS e SC+MS, revela um perfil típico da reação via fase líquida. A 815°C, o valor de resistência é baixo devido a pouca sinterização do sistema, a 1200°C esse valor aumenta devido a formação de ligação cerâmica entre as partículas (sinterização). Em torno de 1250°C inicia-se formação de fase líquida metaestável, intrínseca da reação de multização. Tal efeito pode ser observado pelo ensaio a 1300°C que resulta em uma grande redução do MRQ devido à quantidade de fase líquida no sistema. A 1350°C, a precipitação do líquido em cristais de mulita ganha grandes proporções, levando ao aumento do módulo de ruptura a quente a 1400°C. A 1450°C o valor volta a cair devido a formação de outras fases presentes e a diminuição da viscosidade do líquido presente.

As formulações contendo α - Bond não apresentaram esse comportamento, pois a alta área superficial apresentada pela ρ -alumina é principalmente devido aos micro canais e não a um tamanho de partícula reduzido. Desta forma, a alumina hidratável sofre uma auto-densificação, gerando grãos grandes e estáveis, causando o efeito contrário ao esperado para se obter alta multização. O resultado deste teste é ainda influenciado pela grande quantidade de defeitos estruturais, como mostra a figura 4.7.

O sistema SC+MS apresentou o maior valor de MRQ na temperatura de 815°C devido a maior sinterabilidade, que antecipa a densificação desse sistema e a formação de ligação cerâmica entre as partículas, seguido do sistema SC+MS+AB. Estes resultados comprovam a alta sinterabilidade do ligante nanométrico.

Os baixos valores de MRQ para o sistema CAC+MS comprovam o efeito deletério da presença de CaO, que reduz significativamente a viscosidade do líquido metaestável e aumenta a quantidade do mesmo [4]. O sistema referência (CAC), que também contém CaO em sua matriz, resultou valores de MRQ baixos. Uma vez que esse sistema não possui sílica, esse resultado foi atribuído a uma possível reação do CaO com as impurezas contidas nos agregados de alumina eletrofundida marrom e a porosidade. Este resultado será detalhadamente analisado na etapa 2 do trabalho.

A figura 4.19 reforça a formação de fase líquida entre as temperaturas de 1300 a 1400°C pela grande redução de porosidade obtida nesta faixa de temperatura para o sistema SC+MS.

O ensaio de refratariedade sob carga (figura 4.20 e 4.21) apresenta as deformações percentuais dos sistemas com o aquecimento até a temperatura de 1600°C sob carga compressiva de 0,2MPa. As retrações resultantes foram ocasionadas principalmente pela fase líquida residual na estrutura. De acordo com a figura 4.21, o sistema referência de alta alumina (CAC) praticamente não se deforma devido a sua alta refratariedade. O sistema SC+MS deforma muito pouco, apresentando uma temperatura de trabalho superior a 1600°C (tabela 4.1), o que comprova o pequeno teor de líquido residual presente. Sendo assim, em ordem crescente de deformação, têm-se os sistemas SC+MS+AB,

AB+MS e CAC+MS, sendo este último o que apresenta maior deformação devido a combinação de Al_2O_3 , SiO_2 e CaO , que levou formação de anortita e a redução da viscosidade do líquido residual.

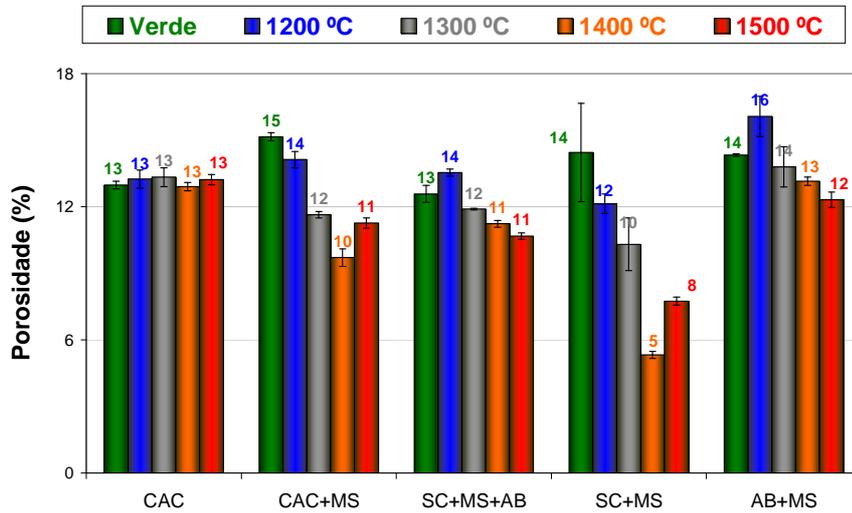


Figura 4.19 Porosidade após queima por 10 horas nas devidas temperaturas.

De acordo com a teoria apresentada nas seções 2.2.1 e 2.2.2, quanto maior a quantidade de líquido residual no sistema menor o teor de mulita, uma vez que esta se forma a partir do consumo do líquido metaestável.

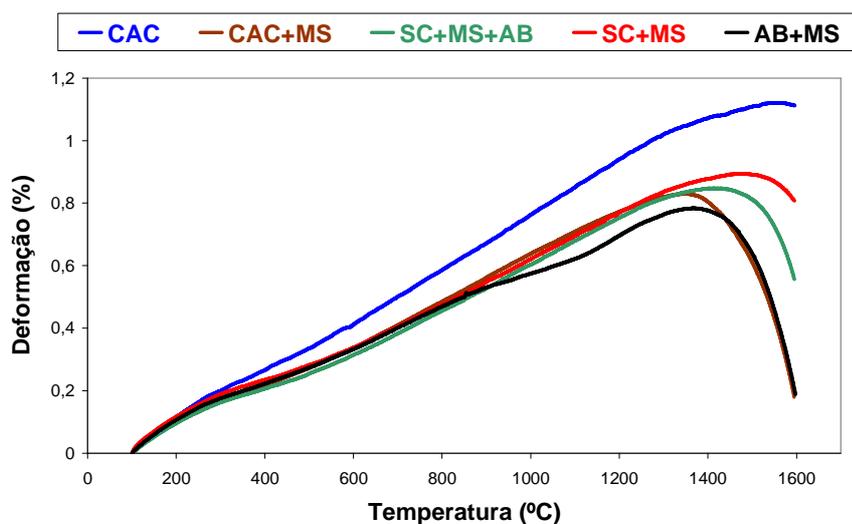


Figura 4.20 Refratariedade sob carga - deformação em função do aumento da temperatura.

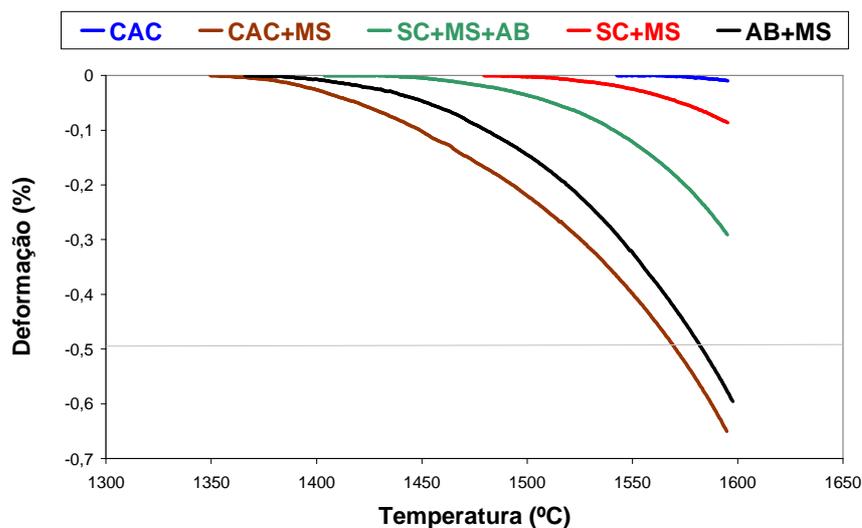


Figura 4.21 Refratariedade sob carga – deformação com a temperatura normalizado.

Tabela 4.1 Temperatura de amolecimento e temperatura máxima de trabalho dos sistemas estudados. A temperatura máxima de trabalho foi estabelecida para quando a deformação foi de 0,5%.

sistema	Temperatura (°C) de início de amolecimento	Temperatura (°C) máxima de trabalho
CAC	1540	>1600
CAC+MS	1350	1570
SC+MS+AB	1405	>1600
SC+MS	1480	>1600
AB+MS	1365	1585

Ainda com intuito de analisar a deformação a quente das composições, foi realizado ensaio de fluência a temperatura de 1450°C (figura 4.22). Diferentemente do esperado, o gráfico mostra que a maior deformação total foi obtida pelos concretos contendo α - Bond, e não pelo sistema CAC+MS, que apresentou maior deformação nos ensaios de refratariedade sob carga (figura 4.21). Entretanto, diferentemente deste ensaio, o teste de fluência é realizado a temperatura de 1450°C, significativamente menor que os 1600°C atingido no ensaio anterior. Adicionalmente o aumento da temperatura tende a diminuir

consideravelmente a viscosidade do líquido sílico-aluminoso remanescente, especialmente se o mesmo contém CaO. Portanto, no ensaio de refratariedade sob carga (figura 4.21), a sinterabilidade e a contribuição da fase líquida na deformação são determinantes. Já no ensaio de fluência (figura 4.22), além da temperatura do ensaio (1450°C) ser inferior a temperatura de queima das amostras (1500°C por 10h), estas são ensaiadas por longo período (50 horas), de maneira que a deformação total foi determinada majoritariamente pela porosidade e pela quantidade de defeitos na estrutura. Portanto, a maior deformação apresentada pelos sistemas AB+MS e SC+MS+AB se deram devido aos defeitos formados na secagem (figura 4.7) e a alta porosidade das amostras contendo α - Bond, que ao serem expostos à temperatura de 1450°C sob carga compressiva, se deformaram mais intensamente devido a maior densificação. O menor teor de mulita nestas composições também contribuiu para estes resultados.

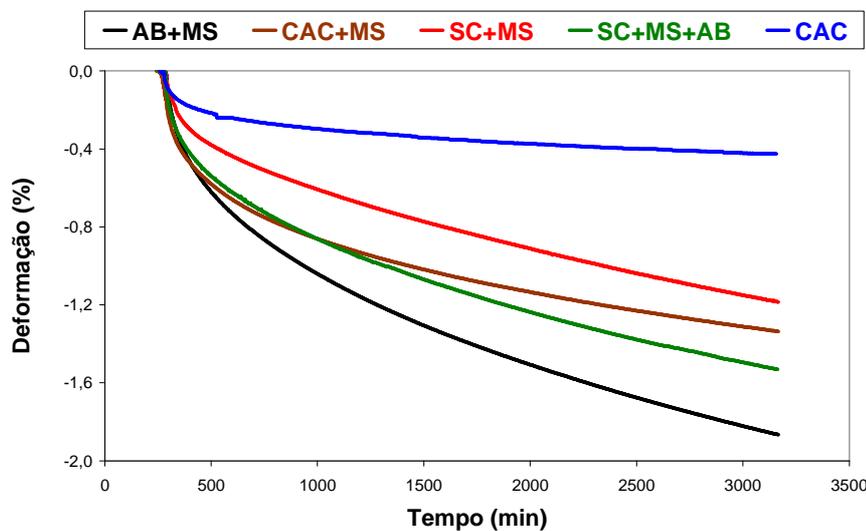


Figura 4.22 Fluência a 1450°C por 50 horas, em amostras pré-queimadas a 1500°C por 10h.

4.1.4 Correlação entre módulo elástico e módulo de ruptura

Complementando a análise da 1ª etapa do trabalho, foram calculados os módulos elásticos a temperatura de 1450°C por meio da curva tensão deformação obtida no ensaio de MRQ (figura 4.23). Foi então construído um gráfico (figura 4.24) contendo os valores do módulo de ruptura a frio e a 1450°C em função dos módulos elásticos nas mesmas temperaturas. O resultado obtido foi uma reta que comprova a relação diretamente proporcional entre módulo de ruptura e módulo elástico para os sistemas estudados. Dessa maneira, as diferenças nos módulos de ruptura a frio que serão apresentados nas etapas 2, 3 e 4 do trabalho foram inferidos a partir das diferenças no módulo de E, uma vez que o índice de correlação é alto.

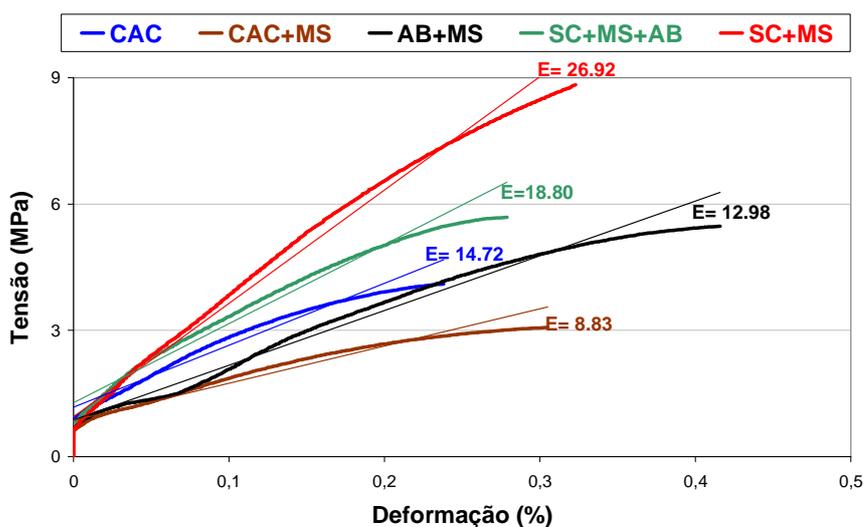


Figura 4.23 Módulo elástico medido pela curva tensão deformação a 1450°C.

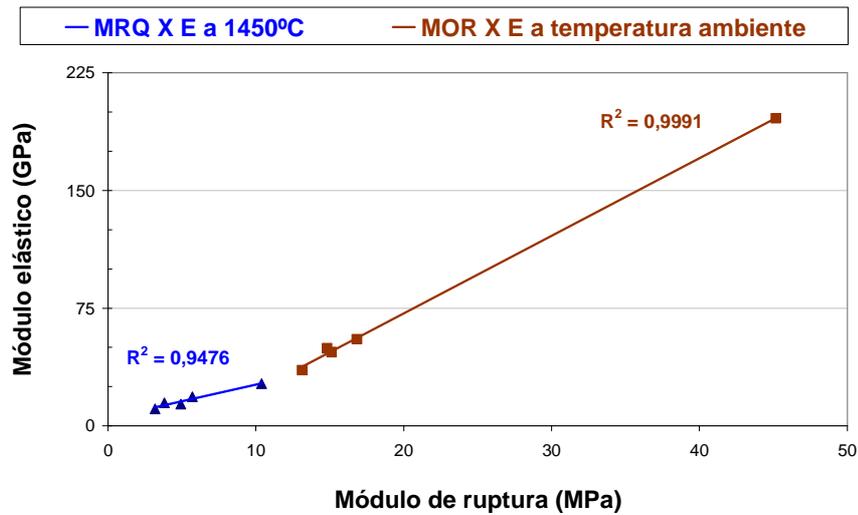


Figura 4.24 Módulo de ruptura e módulo elástico medidos a 1450°C por meio da curva tensão deformação e a temperatura ambiente utilizando-se o equipamento Sonelastic.

OBS: Os valores de E a 1450°C são apenas para efeito de comparação, uma vez que foram calculados a partir da curva tensão deformação gerada pelo equipamento sem desconsiderar totalmente as deformações parasitárias do equipamento.

4.1.5 Conclusão da 1ª Etapa

Os resultados revelam que a sílica coloidal possui poder de ligação a verde equivalente aos ligantes hidráulicos comumente usados, e que se destaca devido a três fatores: nanoporosidade do gel formado, ausência de água estrutural (ligante não hidráulico) e alta reatividade das nanopartículas de sílica. As duas primeiras características implicam em maior facilidade de secagem, grande redução do risco de explosão no sistema e pequena formação de defeitos durante a secagem, o que afeta sobremaneira as propriedades após a queima do concreto. A segunda característica implica em maior sinterização e multização da matriz.

Estes resultados, se correlacionados com a teoria, onde o maior teor de mulita implica em menor quantidade de fase líquida residual, reafirmam a superioridade da sílica coloidal na multização, comprovam o efeito deletério do CAC em concretos contendo SiO_2 .

Os resultados indicam ainda que a alumina hidratável (α - Bond) apesar da alta reatividade não é um bom agente multizador, e que a dificuldade de secagem imposta por esse ligante gera defeitos que comprometem as propriedades mecânicas reduzindo o desempenho a quente do material. Associado a isto o efeito de auto-densificação a alta temperatura, faz com que a mesma se comporte como uma partícula grosseira de alumina – α , inibindo a sua reação com as partículas vizinhas e, conseqüentemente, a formação da mulita.

4.2 Resultados 2ª etapa: Substituição dos agregados alumina eletrofundida marrom por alumina tabular

O intuito dessa etapa foi verificar o efeito das impurezas presentes nos agregados de alumina eletrofundida marrom (alo marrom) nas propriedades dos principais sistemas utilizados na etapa 1. Para isso os sistemas SC+MS, CAC+MS e a referência CAC tiveram os agregados alo marrom substituídos por alumina tabular (alo tabular) e as propriedades foram comparadas.

As composições ensaiadas e as quantidades de água e aditivo foram apresentadas na tabela 3.3.

4.2.1 Resultados a verde

Inicialmente foi feita a caracterização a verde dos sistemas. A figura 4.25 apresenta os resultados de MOR e porosidade a verde.

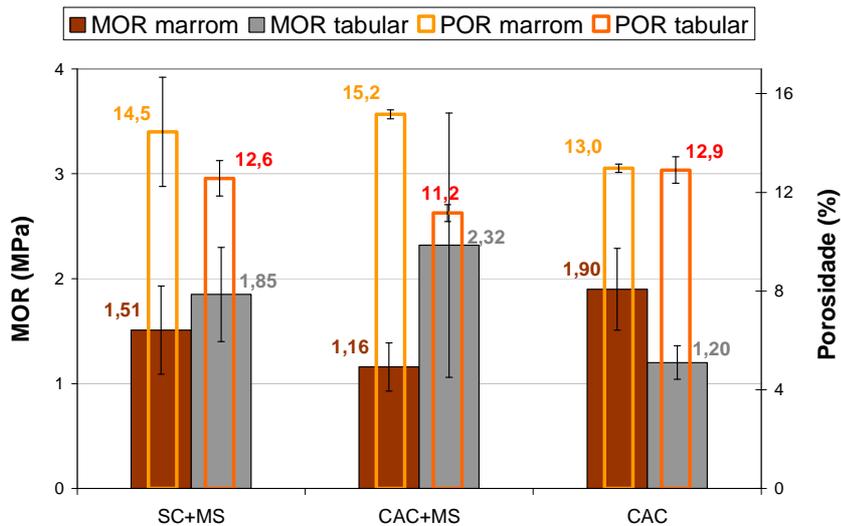


Figura 4.25 Módulo de ruptura e porosidade a verde a 110°C.

Nos dois sistemas contendo microsilica a substituição do alo marrom por alo tabular levou ao aumento da resistência mecânica e a redução da porosidade. O agregado tabular apresenta maior porosidade que o agregado marrom, levando o primeiro a um maior consumo de água durante a mistura. No entanto, isto diminui a quantidade de água livre do sistema, reduzindo a porosidade total do concreto a verde.

O sistema de referência (CAC) apresentou comportamento distinto aos demais. Por não conter microsilica, neste sistema a utilização do agregado tabular reduz a resistência mecânica e não altera a porosidade. O uso de microsilica sempre induz a um melhor empacotamento e a formação de uma reação pozolânica, ambas contribuindo para o aumento da resistência mecânica a verde.

4.2.2 Resultados após queima

A figura 4.26 apresenta os resultados de módulo elástico e porosidade após queima a 1500°C por 10h. A resistência mecânica foi inferida pelas

diferenças dos valores de E das composições, como apresentado na seção 4.1.4.

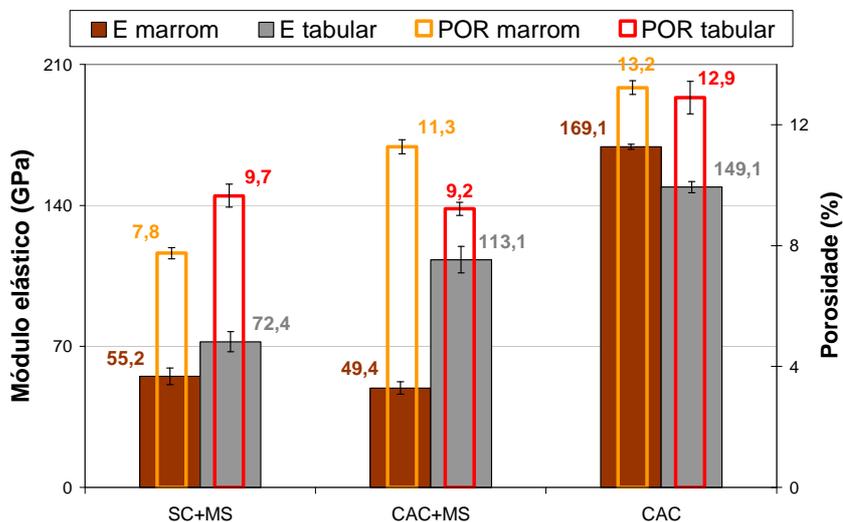


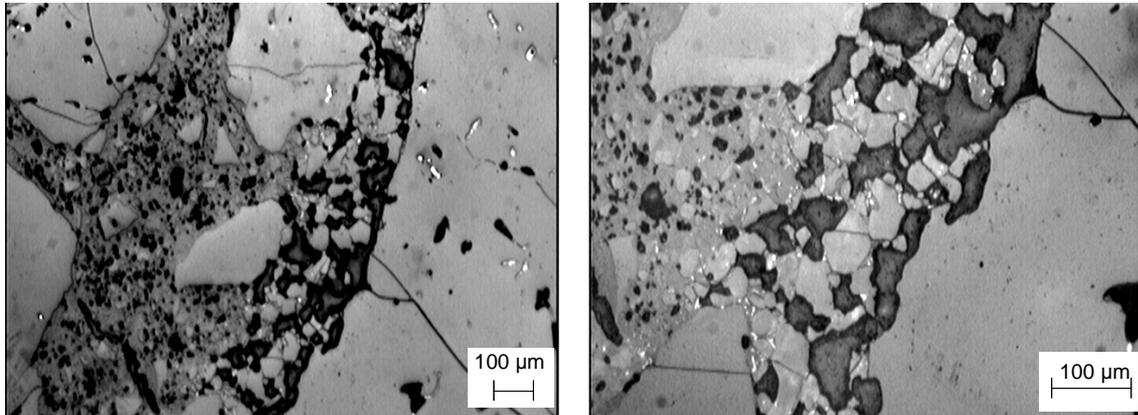
Figura 4.26 Módulo elástico e porosidade após queima para composições contendo diferentes tipos de agregados.

O ensaio mostra que há um aumento da resistência mecânica nas composições contendo microssilica onde houve substituição do alo marrom pelo alo tabular, esse efeito é explicado pela maior quantidade de defeitos formados nas proximidades dos agregados marrons como é mostrado nas micrografias da figura 4.27.

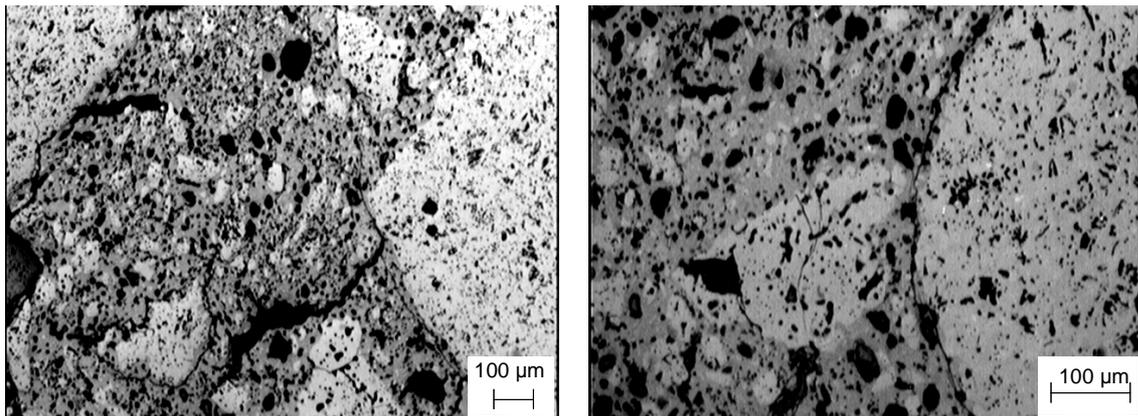
Devido a migração de impurezas dos agregados marrons para a matriz, uma fase líquida pouco viscosa é formada em volta dos maiores agregados gerando retração diferenciada e defeitos na região. Esses defeitos estão localizados apenas nas proximidades dos maiores agregados, contribuindo pouco ao aumento da porosidade, mas suficientes para reduzir a resistência mecânica.

No sistema referência (CAC) a substituição de alo marrom por alo tabular não ocasionou aumento no módulo elástico, nesse caso, diferentemente dos concretos multizáveis, a ausência de microssilica e conseqüentemente do líquido residual proveniente da formação da mulita,

minimizam os efeitos da fase líquida e de retração diferenciada próximo aos agregados, não afetando de maneira significativa a resistência mecânica desse material.



A: SC+MS (marrom)



A: SC+MS (Tabular)

Figura 4.27 Microscopia ótica em dois aumentos da região próxima aos agregados para amostras queimadas a 1500°C por 10 horas. A) SC+MS utilizando alo marrom, B) SC+MS utilizando alo tabular.

As micrografias da figura 4.27 apresentam regiões próximas de grandes agregados no sistema SC+MS contendo alo malo marrom (figura 4.27 A) e alo tabular (figura 4.27 B). Nas fotos é possível observar grande quantidade de defeitos ao longo da interface do agregado – matriz, para o sistema contendo

alo marrom. Já no sistema onde foi utilizado alo tabular o mesmo efeito não é observado, sendo a porosidade observada nos grãos, uma característica conhecida desta matéria-prima. Como os dois sistemas são constituídos da mesma formulação diferenciando-se apenas pelo tipo de agregado, conclui-se que as impurezas contidas no alo marrom associadas a microssílica, são as responsáveis pela formação dos defeitos e conseqüentemente pela diminuição do módulo elástico.

4.2.3 Resultados a quente

A figura 4.28 apresenta o módulo de ruptura a 1450°C, após queima prévia dos corpos a 1500°C por 10 horas. Nesta temperatura, a fase amorfa presente na estrutura ganha mobilidade e é a principal responsável pelo valor do MRQ.

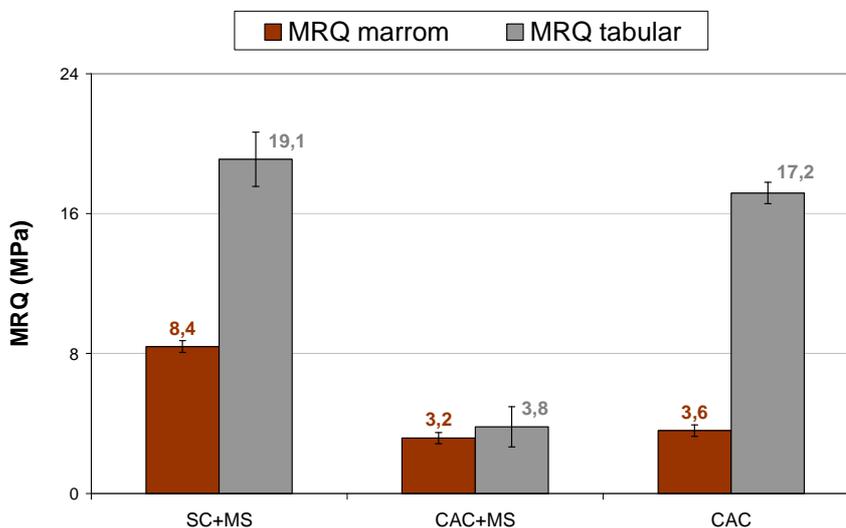


Figura 4.28 Módulo de ruptura a 1450°C (MRQ) para composições contendo agregados marrom ou tabular.

No gráfico da figura 4.28, as composições SC+MS e a referência CAC, tem o valor de MRQ superior para os concretos contendo agregados tabular em relação ao marrom. Já os valores de MRQ para o sistema CAC+MS não apresentaram diferença com a substituição dos agregados, embora ambos sejam baixos.

A figura 4.29 apresenta o ensaio de fluência a 1450°C, onde se observa que os sistemas CAC+MS (marrom) e SC+MS (marrom) apresentaram deformação consideravelmente superior aos demais, devido a presença de fase líquida residual da multitização.

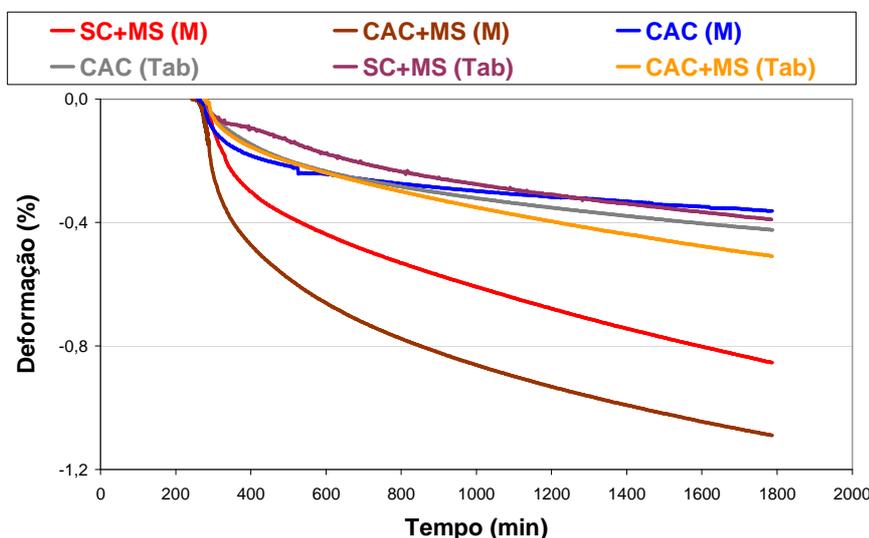


Figura 4.29 Gráfico da deformação total por fluência a 1450°C por 25 horas.

No sistema SC+MS (marrom), o líquido remanescente da reação tem sua quantidade aumentada e a viscosidade reduzida em relação ao sistema SC+MS (tab), devido a presença das impurezas contidas no alo marrom que migram para a matriz. Desta forma, o valor MRQ do primeiro é inferior a do segundo (figura 4.28), e a deformação por fluência superior (figura 4.29).

No sistema CAC+MS, o efeito dos agregados marrons na fase líquida remanescente é similar ao ocorrido no sistema SC+MS, ocasionando aumento na deformação por fluência (figura 4.5) do sistema CAC+MS (marrom) em relação ao CAC+MS (tab). Este fato enfatiza o efeito deletério do agregado

marrom na deformação a quente. Entretanto, a diferença no MRQ (figura 4.28) entre os sistemas CAC+MS contendo alo marrom e alo tabular é pequena pois, a presença de CaO e Al₂O₃, juntamente com a SiO₂, forma na matriz uma quantidade de fase líquida suficiente para causar grande redução do MRQ, mesmo no sistema contendo tabular.

O principal efeito da utilização de agregados alo marrom nas composições dos concretos é um aumento pontual da fase líquida nas proximidades dos maiores agregados, reduzindo assim as propriedades a quente. Esse efeito pode ser potencializado com o uso de CAC e MS.

De acordo com o gráfico da figura 4.28, a substituição de alo marrom por alo tabular no sistema referência CAC levou ao aumento do MRQ. Entretanto, no ensaio de fluência (figura 4.29) as deformações apresentadas pelo sistema CAC contendo alo tabular e alo marrom não resultaram diferenças significativas. A explicação pode ser encontrada na distribuição da fase líquida na microestrutura da amostra. O sistema CAC (marrom), por não conter microssilica não apresenta fase líquida residual proveniente da reação de multização. O líquido presente neste sistema é gerado pela migração de impurezas dos agregados marrons para a matriz. Estas impurezas reduzem o ponto de fusão gerando líquido nas regiões próximas aos maiores agregados.

Esse líquido no entanto, não é contínuo na matriz, como no caso dos sistemas multizáveis, ao contrário, é pontual, localizado apenas ao redor dos maiores grãos. Dessa forma, sua contribuição para a deformação a quente no ensaio de fluência é menor. Contudo, no ensaio de resistência mecânica a quente, que é realizado a 1450°C, essas regiões sob flexão levam ao destacamento dos agregados da matriz e reduzem significativamente o MRQ do sistema. Já a resistência mecânica a frio (figura 4.26), não é afetada por esse fenômeno, uma vez que na temperatura ambiente a região, anteriormente líquida, perde a mobilidade e não contribui para redução do MOR.

A figura 4.30 ilustra o efeito dos agregados na estrutura do material. A microscopia ótica de amostras do sistema CAC (M) apresenta indício de fase líquida já a 1200°C, localizada próxima a um grande agregado da matriz. A 1300°C (figura 4.30 B) a imagem mostra que a quantidade de líquido aumentou

consideravelmente em uma região de alta densidade de agregados. Já o sistema CAC (Tab) queimado a 1500°C (figura 4.30 C), não apresenta indícios de fase líquida, reforçando que a mesma é gerada pela migração de impurezas do agregado marrom para a matriz.

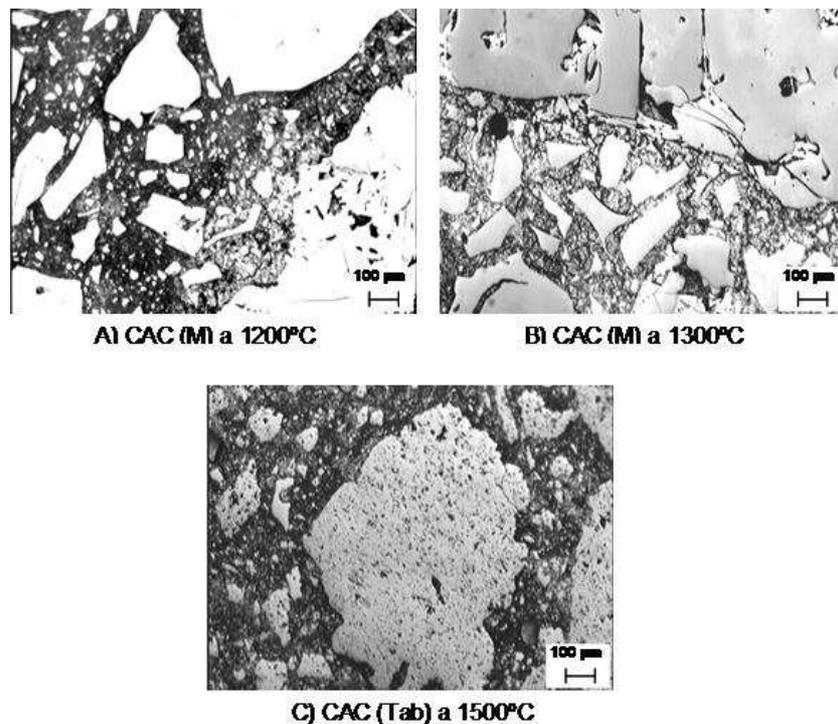


Figura 4.30 Micrografias A) CAC (M) pré-queimado a 1200°C, B) CAC (M) pré-queimado a 1300°C e C) CAC (Tab) pré-queimado a 1500°C.

Com intuito de comprovar a migração das impurezas presentes nos agregados marrons, uma pequena quantidade deste e de alo tabular foram aquecidas até a temperatura de 1500°C, permanecendo neste patamar por 10 horas. As fotos da figura 4.31 mostram 3 cadinhos, um contendo alo tabular após a queima e os outros dois contendo alo marrom, antes e após a queima. É possível observar uma diferença na tonalidade da coloração do alo marrom antes e após a queima. O clareamento dos grãos após o tratamento térmico é um indicativo da saída de impurezas da estrutura do grão. A figura mostra ainda que os agregados marrons após a queima grudaram uns nos outros e não puderam ser retirados do cadinho, enfatizando que as impurezas formam

uma fase líquida em volta dos agregados mantendo-os unidos. Tal efeito não foi observado no alo tabular.



Figura 4.31 Alo marrom antes da queima, alo marrom após queima a 1500°C por 10 horas e alo tabular após queima a 1500°C por 10 horas.

Na figura 4.32 uma amostra de alo marrom foi queimada a 1500°C por 10 horas sob uma placa de alumina. Na foto da figura 4.32 A, uma amostra do alo marrom não queimada é colocada ao lado da amostra tratada termicamente. A diferença de coloração é nítida, enfatizando o resultado exposto anteriormente. A foto da figura 4.32 B apresenta a placa de alumina utilizada no ensaio após a retirada do material, é possível identificar uma mancha marrom, que foi formada durante a queima pela migração das impurezas dos agregados para a placa, comprovando a ocorrência de difusão das impurezas do interior dos agregados para as regiões periféricas.

A figura 4.33 A apresenta duas secções de amostras queimadas a 1500°C após ruptura por ensaio de flexão. No lado esquerdo é apresentado o sistema CAC+MS (M), e no lado direito o sistema SC+MS (M). Na foto é possível notar diferença na tonalidade dos agregados expostos na superfície. A amostra da esquerda, CAC+MS (M), apresenta tonalidade dos agregados significativamente mais clara que a amostra da direita, SC+MS (M). Este resultado indica que houve difusão de maior quantidade de impurezas dos agregados para a matriz na amostra da esquerda (CAC+MS (M)). A utilização

de CAC em sistemas silicosos potencializa a difusão das impurezas dos agregado para a matriz, pois o CaO presente no cimento diminui a viscosidade da fase líquida remanescente da multização e aumenta o grau de solubilidade de óxidos como FeO_2 e TiO_2 , comumente encontrados no alo marrom. Desta maneira uma maior quantidade desses óxidos pode ser transferida para a matriz, o que potencializa o efeito deletério da utilização de alo marrom.

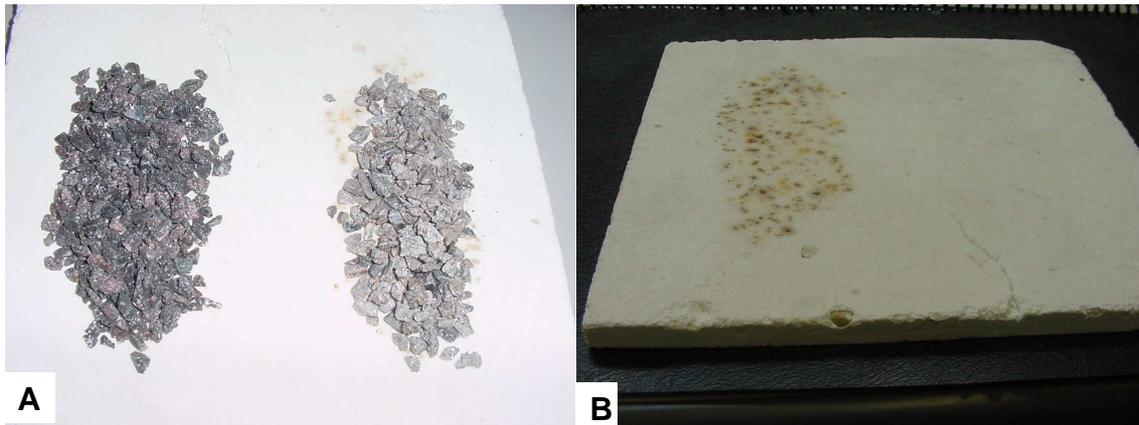


Figura 4.32 A) Alo marrom antes e após queima a 1500°C por 10 horas sobre um suporte de alumina B) Suporte de alumina após retirada dos agregados.

Na figura 4.33 B, três secções de amostras do sistema CAC+MS (M), queimadas a 1300 , 1400 e 1500°C da esquerda para a direita, podem ser visualizadas. É possível observar a perda da coloração dos agregados com o aumento da temperatura, indicando que as impurezas se difundem do interior dos agregados para a matriz durante a sinterização.

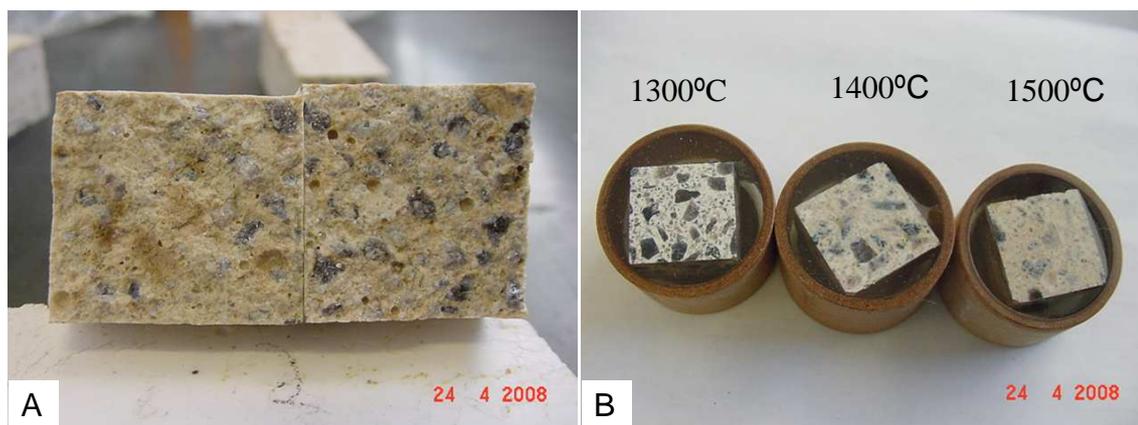


Figura 4.33 A) Superfície de fratura de amostras pré-queimadas a 1500°C contendo alumina eletrofundida marrom: lado esquerdo CAC+MS, lado direito SC+MS. B) Secções de amostras do sistema CAC+MS, contendo alumina eletrofundida marrom, pré-queimadas a 1300, 1400 e 1500°C da esquerda para a direita respectivamente.

4.2.4 Conclusão da 2ª etapa do trabalho

Os resultados apresentados demonstram que a substituição do alo marrom por alo tabular melhora as propriedades a quente dos concretos.

Conclui-se com o estudo que as impurezas contidas no alo marrom se difundem para a matriz, aumentando a quantidade de defeitos nas proximidades dos maiores agregados. O estudo comprova a formação de bolsões de líquido ao redor dos maiores grãos, que com a elevação da temperatura ganha mobilidade descolando os mesmos da matriz e reduzindo a resistência mecânica. Essas regiões são descontínuas, e não ocasionam grande deformação a quente sob fluência.

Outra conclusão do estudo foi a potencialização do efeito deletério das impurezas do alo marrom com a utilização de CAC em sistemas contendo SiO_2 . Nestas composições o líquido residual da reação de multização tem sua viscosidade reduzida pelo CaO , elevando o grau de saturação de impurezas no

líquido, permitindo maior dissolução dos mesmos na matriz. Esse efeito reduz ainda mais a viscosidade desta fase e aumenta sua quantidade.

A composição que apresentou os melhores resultados de propriedades nesta etapa do trabalho foi o sistema SC+MS (Tab), desta forma, esta foi a composição escolhida para o prosseguimento do estudo nas etapas 3 e 4 do trabalho.

4.3 Resultados etapa 3: Influência das características da sílica coloidal nas propriedades de concretos multizáveis

Para esta etapa do trabalho foi selecionada a composição SC+MS (Tab) (tabela 3.3), que apresentou os melhores resultados mecânicos e de refratariedade nas etapas anteriores. O estudo objetivou comparar as propriedades dos concretos, variando as características da sílica coloidal, tais como teor de sólidos, área superficial e tipo de estabilizante.

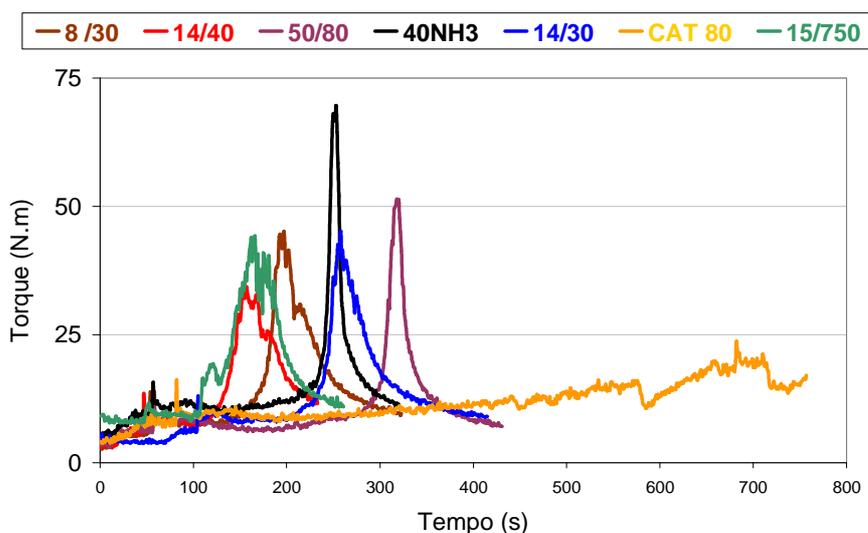
Os teores de água e de dispersante utilizados nesta etapa do trabalho se encontram na tabela 3.5. As características das sílicas coloidais adicionadas às composições encontram-se na tabela 3.4.

4.3.1 Resultados a verde

Tendo sido utilizado sílicas coloidais de diferente tamanhos de partículas e concentração de sólidos, uma análise do comportamento da mistura dos concretos foi necessária.

A figura 4.34 apresenta as curvas de mistura dos sistemas, é possível observar que o tempo de virada dos concretos é maior para os sistemas que utilizam sílicas coloidais de maior tamanho de partícula e menor concentração de sólidos. Quanto menor o tamanho das partículas e maior o teor de sólidos, mais curto o tempo de trabalho do sistema devido a maior reatividade.

O NH_3 sistema Cat 80 não apresentou o ponto de virada e não pode ser moldado. A carga superficial positiva de suas nanopartículas atuam como um agente coagulador da microssílica presente, que possui carga superficial negativa no pH em que as composições foram moldadas (em torno de 8,0). Desta forma, a massa apresentou alto grau de coagulação e consistência inadequada para moldagem.



Figuras 4.34 Curvas de mistura dos sistemas estudados.

O sistema 15/750, que utiliza ligante de tamanho de partícula de 3nm também não pode ser moldado. A pega ocorreu muito rápido, com a massa ainda na cuba de mistura. Já o sistema 8/30, que utilizou sílica sol de tamanho de partícula de 8nm, segundo menor entre as testadas, também resultou tempo de trabalho reduzido, (tempo até que seja inviabilizada a manipulação da massa devido a pega), entretanto suficiente para a moldagem dos corpos de prova.

Este primeiro resultado indica que o tamanho de partícula é o principal responsável pelo tempo de pega e pela reatividade dos concretos. Enfatizando esta análise, o sistema 50/80, de tamanho de partícula igual a 80nm, obteve o maior tempo de virada, como mostra a figura 4.34.

Os resultados de fluidez (tabela 4.2 e figura 4.35) mostram que os maiores valores foram obtidos para os sistemas que utilizaram sílicas coloidais com superior tamanho de partículas (50/80 e 40NH), e que, entre as soluções coloidais de mesmo diâmetro médio, os maiores valores de fluidez foram para aquelas com menores concentrações.

Tabela 4.2 Resultado de fluidez das composições que utilizaram sílica coloidal.

Composição	Diâmetro (nm)	Concentração (%)	Total água ^{*1} (%)	FF ^{*2} (%)	VF ^{*2} (%)
8/30	8	30	4,8	35	95
14/40	14	40	4,8	38	110
50/80	80	50	4,8	73	126
15/750	3	18	4,8	0	0
CAT80	80	50	4,8	0	0
40NH3	80	40	4,8	73	133
14/30	14	30	4,8	61	146

^{*1} Corresponde a água contida na solução coloidal mais a água previamente adicionada.

^{*2} FF% = fluidez livre, VF% = fluidez sob vibração.

Este resultado indica que a fluidez do sistema diminui com o aumento da reatividade da sílica coloidal. Dois fatores são responsáveis pela reatividade das soluções: a) tamanho médio de partícula, sendo este o fator principal e b) a concentração de sólidos. Suspensões de menor tamanho de partícula e maior teor de sólidos são as mais reativas.

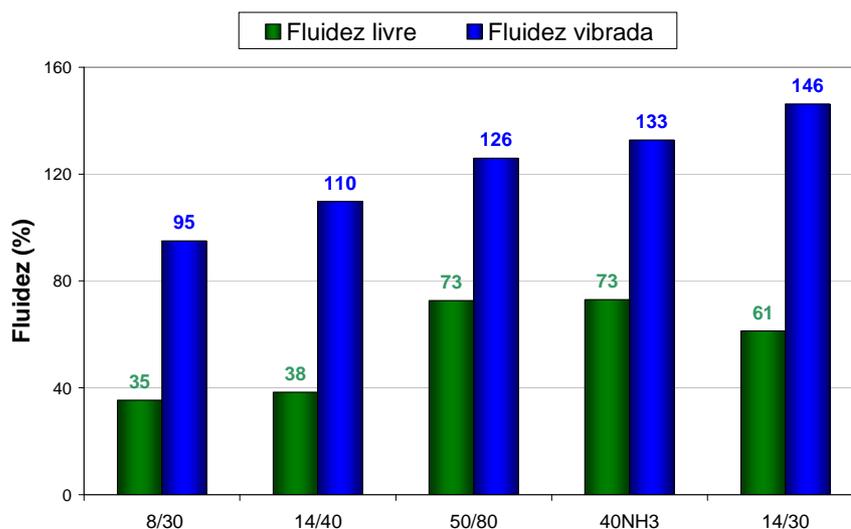


Figura 4.35 Fluidez após mistura dos sistemas avaliados.

Os resultados de resistência mecânica a verde (figura 4.36) podem ser analisados considerando-se dois fatores concorrentes: o poder de ligação do gel e os defeitos gerados na estrutura durante a secagem.

A estabilidade e a força de ligação das sílicas coloidais são fortemente influenciadas pela reatividade da solução. Suspensões com alta área superficial apresentam curto tempo para formação do gel (tempo de gel) e aqueles com maior resistência, aumentando o poder ligante da estrutura. Entretanto, potencializam a retração durante a secagem (seção 2.1.3.5.4), gerando tensões internas que podem causar trincas.

As soluções de alta reatividade (menor tamanho de partícula e maior concentração) apesar de formarem géis mais resistentes, contribuindo para o aumento da resistência mecânica a verde, geram também maior trincamento da estrutura, reduzindo o módulo de ruptura e aumentando a porosidade [9,10, 31]. O balanço entre esses fatores é o responsável pelo desenvolvimento da resistência mecânica a verde nos sistemas.

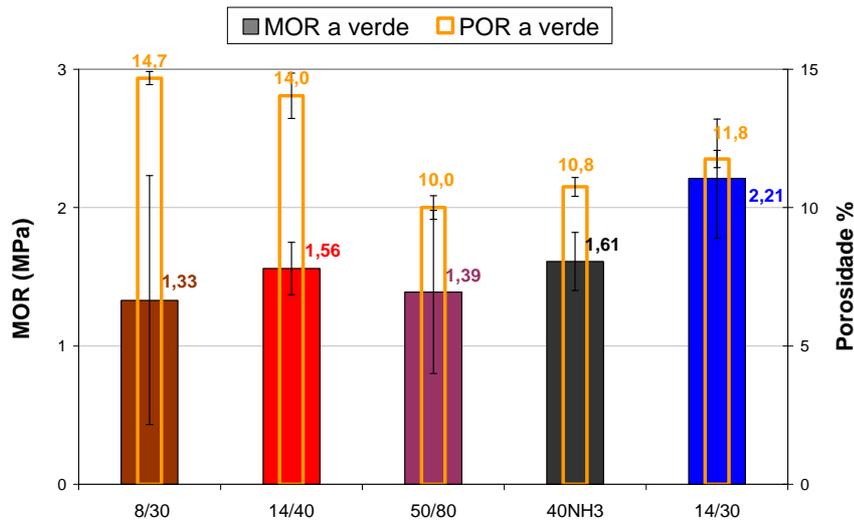


Figura 4.36 Resistência mecânica (MOR) e porosidade (POR) a verde após cura por 12 horas a 110°C.

A análise das porosidades a verde mostra que os sistemas contendo ligantes mais reativos resultaram maiores porosidades devido ao maior microtrincamento nos corpos e à formação de géis de estrutura mais aberta.

O sistema 14/30 apresentou o melhor balanço entre força de ligação das partículas e as tensões internas, resultando superior resistência mecânica. O alto valor da porosidade no sistema 8/30 foi devido a alta reatividade do mesmo ($D_{50} = 8\text{nm}$) que gerou um número acentuado de defeitos durante a secagem (figura 4.37), ocasionando aumento da porosidade e comprometendo a reprodutibilidade dos concretos. O grande desvio nos valores de resistência mecânica se deve aos diferentes comprimentos de trinca nas amostras. No entanto, estas trincas, embora tenham causado um aumento na porosidade, resultaram em pequeno desvio padrão.

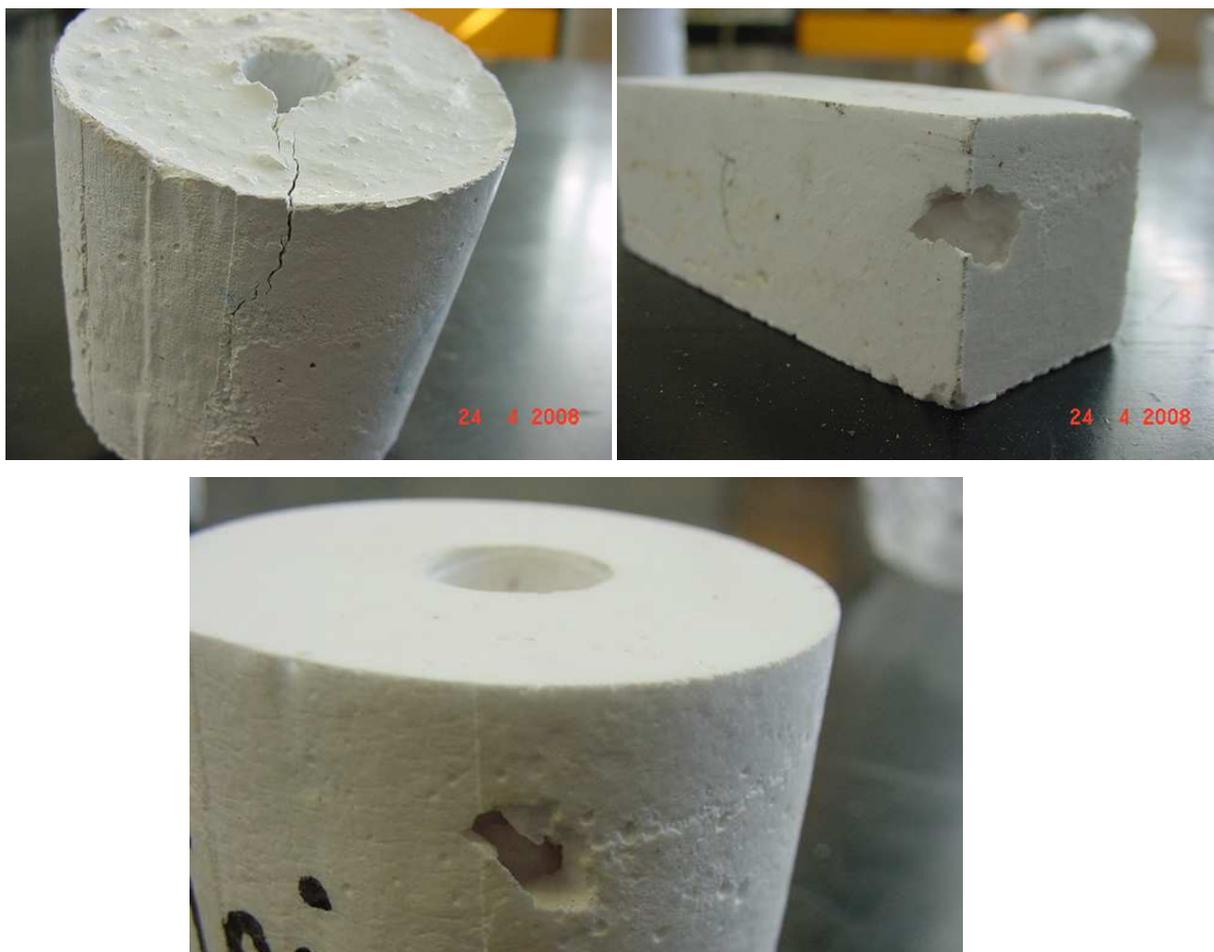


Figura 4.37 Trincas e defeitos gerados durante a secagem de amostras contendo sílica coloidal 8/30.

4.3.2 Resultados após queima

O grau de dano na estrutura das amostras, bem como a resistência mecânica após queima, foram inferidos a partir do valor do módulo elástico. A figura 4.38 apresenta os resultados deste ensaio e as respectivas porosidades após queima.

Os sistemas que utilizaram soluções menos reativas resultaram maiores valores de E , e menor porosidade. A solução 40NH ($D_{50} = 80\text{nm}$ e concentração = 40%p) de menor reatividade apresentou o maior valor de E ,

seguido do sistema 50/80 ($D_{50} = 80\text{nm}$ e concentração = 50%p), o segundo menos reativo. Ambos apresentaram porosidades inferiores aos demais. Os menores valores de módulo elástico foram obtidos para os sistemas 14/30 e 14/40, ambos possuindo $D_{50} = 14\text{ nm}$. Estes resultaram porosidades superiores, indicando maior trincamento, que os sistemas menos reativos.

O sistema 8/30, devido a sua alta reatividade, não pode ter seu módulo elástico avaliado devido ao trincamento acentuado das amostras durante a secagem.

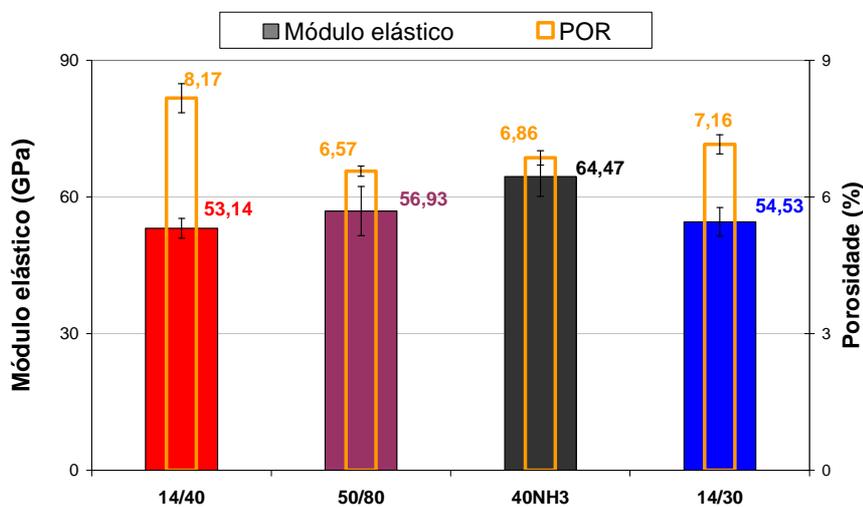


Figura 4.38 Módulo elástico e porosidade após queima a 1500°C por 10 horas.

4.3.3 Resultados a quente

Os ensaios de resistência mecânica a quente (MRQ) foram realizados a 1450°C e se encontram na figura 4.39. Os valores apresentados mostraram-se significativamente distintos. Neste ensaio, o efeito do trincamento ocasionado pela alta reatividade dos ligantes é potencializado.

Os dois sistemas que utilizaram as sílicas menos reativas (40NH e 50/80) resultaram nos maiores valores. O sistema 8/30, de maior reatividade,

apresentou módulo de ruptura inferior aos demais, comprovando que o trincamento gerado durante a cura comprometeu as propriedades a quente.

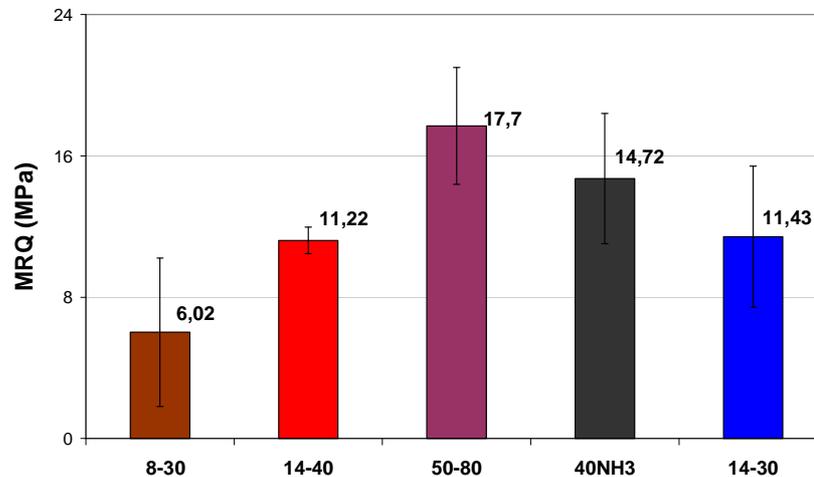


Figura 4.39 Módulo de ruptura a 1450°C (MRQ) para corpos pré-queimados a 1500°C por 10 horas.

Com o intuito de averiguar a refratariedade e a multização dos sistemas realizou-se o ensaio de refratariedade sob carga. As figuras 4.40 e 4.41 apresentam gráficos de deformação em função da temperatura.

É possível notar que os sistemas ligados por sílicas coloidais apresentaram pequena deformação se comparados aos sistemas ligantes tradicionais (figura 4.21), com valores da ordem de 0,12% e temperaturas máximas de trabalho superiores a 1600°C, como mostra a tabela 4.3. No entanto, algumas composições apresentaram defeitos gerados pela secagem. Esses defeitos afetam muito mais os valores dos ensaios onde a ruptura é obtida por flexão (MOR e MRQ), que aqueles onde a sollicitação mecânica é efetuada por compressão (Refratariedade sob carga). Além disso, as sílicas coloidais possuem nanopartículas que segundo a literatura [5,9] diminuem a temperatura de formação da mulita, resultando em maior teor dessa fase e menor quantidade de fase líquida residual, aumentando assim a refratariedade do sistema.

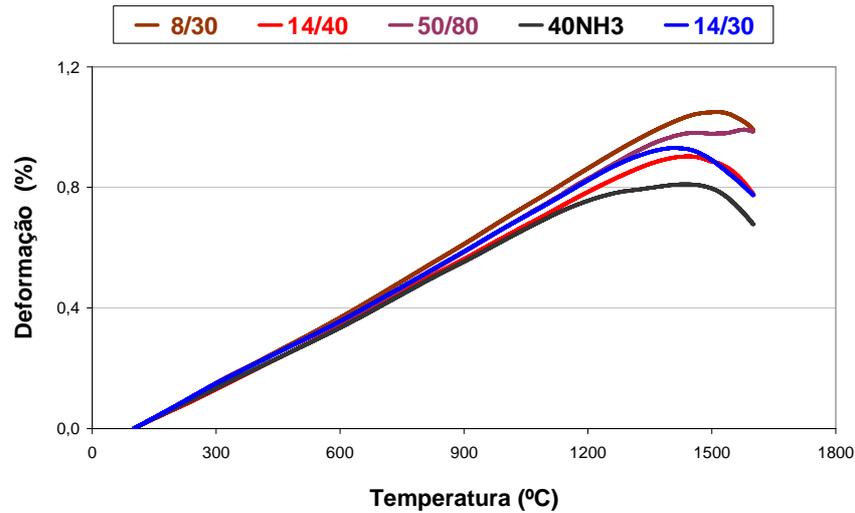


Figura 4.40 Refratariedade sob carga até 1600°C. Deformação em função da temperatura em corpos curados a 110°C e pré-queimados a 1500°C por 10 horas.

A figura 4.41 indica ainda que as composições de maior reatividade 8/30 e 14/40 apresentaram maior refratariedade, enfatizando que o menor tamanho de suas partículas favorece a multização.

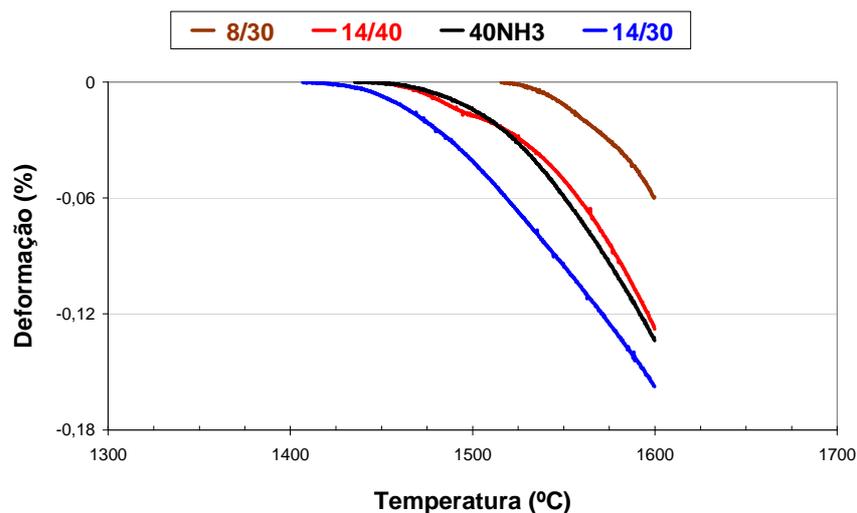


Figura 4.41 Deformação em função da temperatura normalizado.

O sistema 50/80, de menor reatividade, não foi apresentado no gráfico de deformação normalizado (figura 4.41), pois durante o ensaio, ao atingir-se temperaturas próximas a 1500°C, o sistema apresentou expansão típica de multização (figura 4.40), indicando que devido ao maior tamanho de suas partículas, a multização neste sistema ocorre tardiamente.

A composição 40NH, isenta de sódio, que utiliza amônia como estabilizante não apresentou superior refratariedade, indicando que o reduzido teor de sódio utilizado na estabilização das demais soluções não afeta o comportamento a quente dos concretos.

Tabela 4.3 Temperatura de amolecimento e temperatura máxima de trabalho das composições estudadas.

sistema	Temperatura de amolecimento	Temperatura máxima de trabalho
8/30	1515	> 1600
14/40	1440	> 1600
50/80	1455	> 1600
40NH3	1435	> 1600
14/30	1405	> 1600

Para averiguar de forma mais precisa o grau de multização e sinterização dos sistemas, realizou-se o ensaio de sinterabilidade sob carga (figura 4.42). Neste ensaio, a sílica coloidal de maior reatividade 8/30, a de menor reatividade 50/80 e a 14/40, comercialmente utilizada em refratários, foram testadas.

A formação de mulita é acompanhada de uma expansão da matriz, já que a densidade dessa fase é menor que da alumina, principal componente destes refratários. O gráfico da figura 4.42 mostra que todos os sistemas apresentaram expansão típica de multização durante o ensaio, na faixa de temperatura entre 1200 e 1500°C. Importante notar que uma vez atingido o patamar de temperatura, a expansão cessa, indicando que a reação de multização foi interrompida pelo término do aquecimento, enfatizando a

necessidade do aumento da temperatura para prosseguimento da reação de multização.

O efeito da formação de defeitos durante a secagem também pode ser observado neste ensaio, comparando a retração de sinterização de cada sistema.

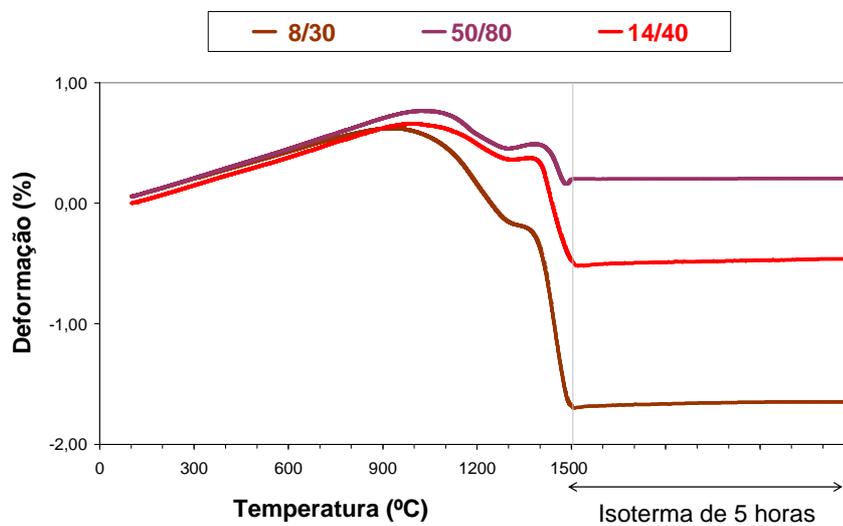


Figura 4.42 Sinterabilidade dos principais sistemas utilizando sílica coloidal.

Na figura 4.43 que apresenta a taxa de deformação com a temperatura, é possível observar os picos de retração de cada sistema. O sistema 8/30 de maior reatividade resultou grande retração, indicando maior teor de defeitos na amostra a verde. Já o sistema 50/80 apresentou pequena retração devido a sua menor reatividade .

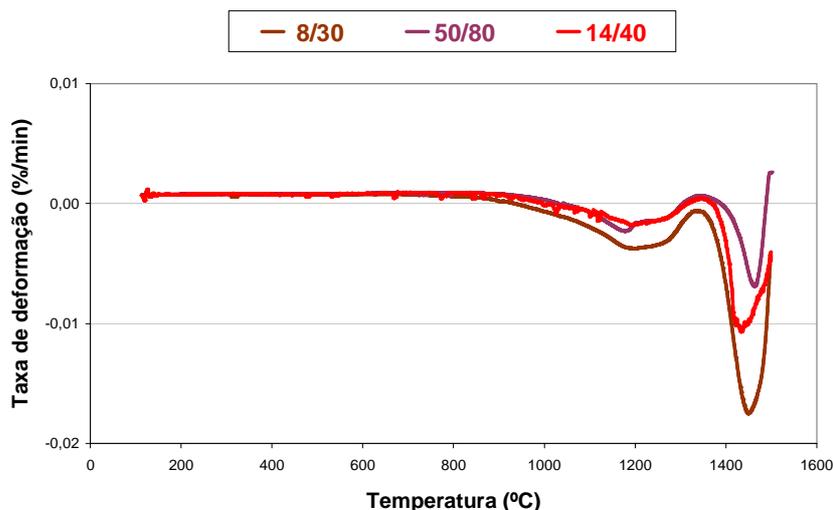


Figura 4.43 Derivada da deformação em função do aumento da temperatura.

4.3.4 Efeito da temperatura de cura

Tendo em vista que o trincamento das amostras ligadas por sílicas coloidais mais reativas ocorreu devido a retração do gel durante a secagem (seção 2.1.3.5.4), e que a velocidade de secagem é controlada pela temperatura de cura empregada, foram feitos testes objetivando determinar o efeito da temperatura de cura nas propriedades mecânicas das amostras.

Duas temperaturas de cura foram empregadas: 50 e 110°C, sendo esta última a temperatura padrão do trabalho para os sistemas ligados por sílica coloidal.

O intuito foi reduzir a velocidade de saída da água, possibilitando a formação do gel e a fortificação da sua estrutura antes do início da secagem, reduzindo a severidade desta etapa.

A figura 4.44 apresenta os valores de resistência mecânica e porosidade a verde para os sistemas de maiores reatividades ensaiados, 8/30 e 14/40. As amostras foram curadas a 50°C e a 110°C. O resultado mostra que houve aumento no MOR e redução da porosidade com a diminuição da temperatura

de cura, indicando menor trincamento dos corpos de prova. No caso do sistema 8/30 houve ainda redução do desvio padrão do ensaio mecânico, indicando melhora na reprodutibilidade do sistema.

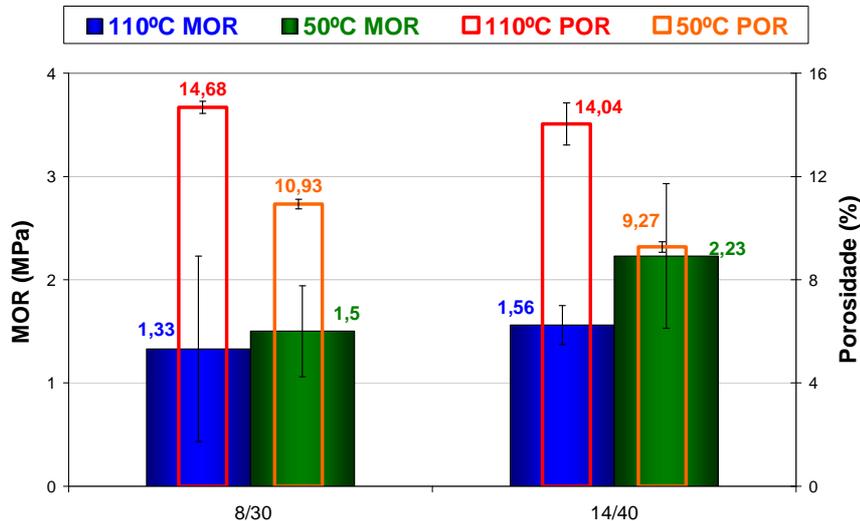


Figura 4.44 Módulo de ruptura (MOR) e porosidade (POR) a verde em amostras curadas por 12 horas a 110°C e a 50°C.

A figura 4.45 determina o efeito da temperatura de cura no módulo elástico das amostras após queima. O resultado indica que a redução da temperatura de cura também aumenta o módulo de E após queima, entretanto, as diferenças foram minimizadas em relação as encontradas no ensaio de MOR a verde, indicando que a sinterização reduz a quantidade de defeitos nos corpos de prova.

Já o valor do módulo de ruptura a quente (MRQ) não foi significativamente alterado com a redução da temperatura de cura, como mostra o gráfico da figura 4.46.

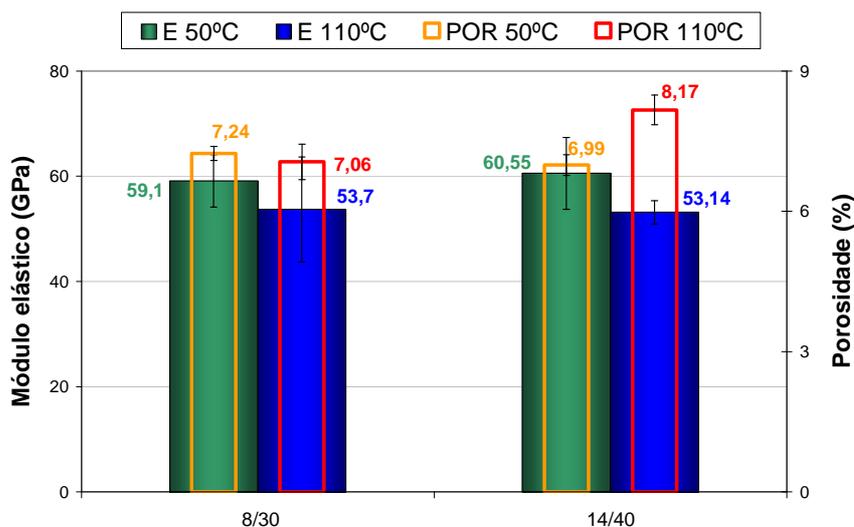


Figura 4.45 Comparação do módulo elástico (E) e porosidade (POR) após queima em amostras curadas a 50°C e a 110°C.

Desta forma, demonstrou-se que a temperatura de cura interfere na severidade da secagem reduzindo formação de defeitos, entretanto o efeito da condição de cura é pequeno se comparado ao efeito da reatividade da sílica, especialmente para as propriedades após queima. Assim, a temperatura de cura padrão utilizada no trabalho não foi alterada na continuidade do estudo, etapa 4.

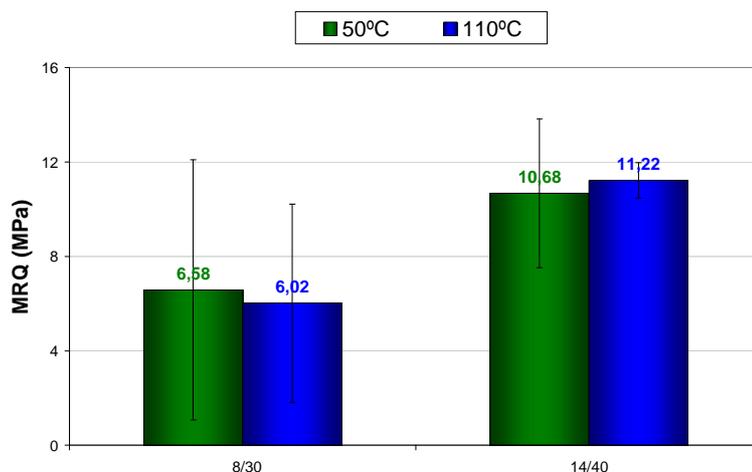


Figura 4.46 Comparação do módulo de ruptura a quente (MRQ) para amostras curadas a 50°C e a 110°C.

4.3.5 Conclusão da 3ª etapa

Os resultados obtidos neste trabalho confirmam que a reatividade das sílicas coloidais depende primeiramente do tamanho médio das partículas e em segundo lugar da concentração de sólidos.

Conclui-se também que a reatividade das soluções coloidais são determinantes nas propriedades dos concretos. Suspensões muito reativas dificultam a trabalhabilidade, reduzem a fluidez e deterioram as propriedades mecânicas a quente e a frio, pois geram trincamento acentuado durante a secagem. Por outro lado, a alta reatividade aumenta a refratariedade do sistema pela formação de maior teor de mulita na estrutura. Suspensões de menor reatividade otimizam a trabalhabilidade, a fluidez e as propriedades mecânicas. Entretanto, diminuem a mulitização e a refratariedade dos concretos.

Sílicas com tamanho de partícula menores que 14 nm (15/750 e 8/30) não são indicadas para uso isolado em concretos devido a sua alta reatividade.

Adicionalmente, concluiu-se que a temperatura de cura influencia as propriedades a verde do material, tendo seu efeito menos pronunciado após a queima, e que o sódio utilizado em pequenas quantidades como estabilizante do ligante coloidal não interfere nas propriedades dos concretos.

4.4 Resultados 4ª etapa: Adição de agentes mineralizadores de mulita em concretos ligados por sílica coloidal

Nesta etapa foi selecionada a composição SC+MS (Tab) (tabela 3.3), que apresentou os melhores resultados mecânicos e de refratariedade, bem como maiores teores de mulita na estrutura. O objetivo foi aumentar ainda mais a taxa de mulitização nos concretos por meio da adição de sementes formadoras de mulita. A tabela 3.6 apresenta os agentes mulitizadores utilizados e as quantidades dos mesmos. Também foi utilizado um sistema de

mesma formulação que o SC+MS-Tab, entretanto, isento de nanosílica, ligado apenas por alumina coloidal (AL Coloidal).

É válido acrescentar que esta etapa do trabalho consistiu apenas em um estudo preliminar da influência da adição de argilas, muita pré-formada e alumina coloidal nos sistemas. O objetivo foi obter dados iniciais que demonstrem o potencial de versatilidade da sílica coloidal em concretos multizáveis, entretanto, uma análise aprofundada do comportamento dos concretos com adições de agentes mineralizadores, não foi o escopo desta etapa.

4.4.1 Resultados de resistência mecânica

A caracterização mecânica a verde foi realizada com intuito de verificar a influência dos mineralizadores no poder de ligação da sílica coloidal. A figura 4.47 apresenta os valores de MOR e porosidade a verde.

Os valores de resistência mecânica revelam inferior desempenho a verde para o sistema ligado por alumina coloidal devido a segregação da massa durante a moldagem.

A alumina coloidal utilizada possui caráter catiônico, portanto, a adição dos dispersantes empregados neste trabalho (ácido cítrico e FS20), não foi possível, devido aos mesmos possuírem carga negativa, ocasionando coagulação do sistema durante a mistura, impossibilitando a moldagem. A solução foi a realização da mistura sem a presença de dispersantes o que acarretou em segregação da massa e conseqüente redução do valor de MOR. A utilização de alumina coloidal juntamente com sílica coloidal não foi possível. Sendo a alumina coloidal catiônica e a sílica coloidal aniônica, o contato entre ambas coagulou instantaneamente o sistema. Da mesma forma, a tentativa de utilização da alumina coloidal (catiônica) com a sílica coloidal (Cat 80) também catiônica, resultou em coagulação da massa e impossibilidade de moldagem, mesmo com uso de dispersante. De acordo com as análises da etapa 4, a sílica coloidal catiônica (Cat80) reage com a microssílica do sistema que possui

carga superficial negativa. Já a alumina coloidal, também catiônica, permite a moldagem do sistema, embora de maneira não otimizada. Este resultado pode ser explicado pela superior densidade de cargas positivas nas partículas da sílica Cat80 em relação a alumina coloidal, pelo inferior tamanho das partículas de sílica (80nm) em relação ao D_{50} entre 100 e 200 nm da alumina coloidal, e pela pior dispersão de partículas na suspensão coloidal de alumina [31,32].

Referente aos sistemas contendo sílica coloidal, o gráfico da figura 4.47 sugere que a presença de mineralizadores aumenta a resistência mecânica a verde, uma vez que o sistema SC+MS-Tab, que não contém agentes, resultou valores inferiores aos demais. Os resultados mostram ainda que as amostras contendo maior teor de mineralizadores (3%p) obtiveram valores superiores aos contendo 1,5%. Os valores de porosidade a verde não apresentaram diferenças significativas, variando de 9,5 a 12,5%.

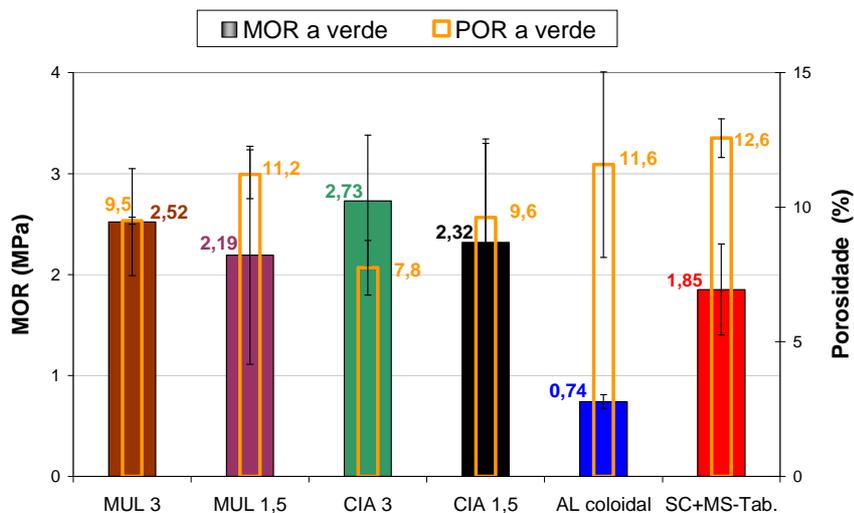


Figura 4.47 Módulo de ruptura (MOR) e porosidade (POR) a verde das composições com diferentes agentes multizadores.

A resistência mecânica após queima foi inferida a partir do módulo elástico, os resultados são apresentados pela figura 4.48. Após queima a situação se inverte em relação aos resultados obtidos a verde. A exceção do sistema AL Coloidal, os concretos contendo mineralizadores apresentaram

resultados inferiores ao sistema sem adição dos mesmos, ainda, os valores de E obtidos com a utilização de mulita pré-formada superam os valores dos sistemas contendo argila. Este resultado revela que a adição de andalusita, mesmo em pequenas quantidades gera trincamento da matriz por retração diferenciada da argila, (vide seção 2.2.5.2). Revela também que a baixa sinterabilidade da mulita pré-formada prejudica a resistência.

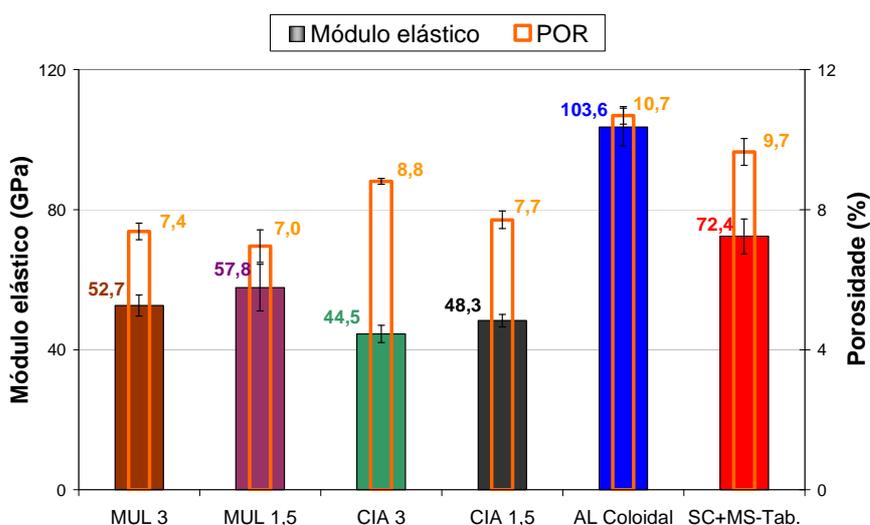


Figura 4.48 Módulo elástico (E) e porosidade (POR) após queima a 1500°C por 10 horas.

Os valores de porosidade após queima não apresentaram diferenças significativas, exceto para o sistema AL coloidal que obteve valor superior aos demais devido a segregação durante a moldagem. Entretanto, a alta porosidade não afetou o módulo elástico do sistema, que se mostrou significativamente superior.

O resultado de resistência mecânica a quente (MRQ), apresentado na figura 4.49, revela que a adição de mineralizadores não melhora a resistência dos concretos a altas temperaturas, ao contrário, reduz seu valor. Sendo este um ensaio mecânico, os defeitos gerados pela retração diferenciada da andalusita e pela inferior sinterabilidade do sistema contendo mulita pré-formada, reduziram o MRQ desses sistemas.

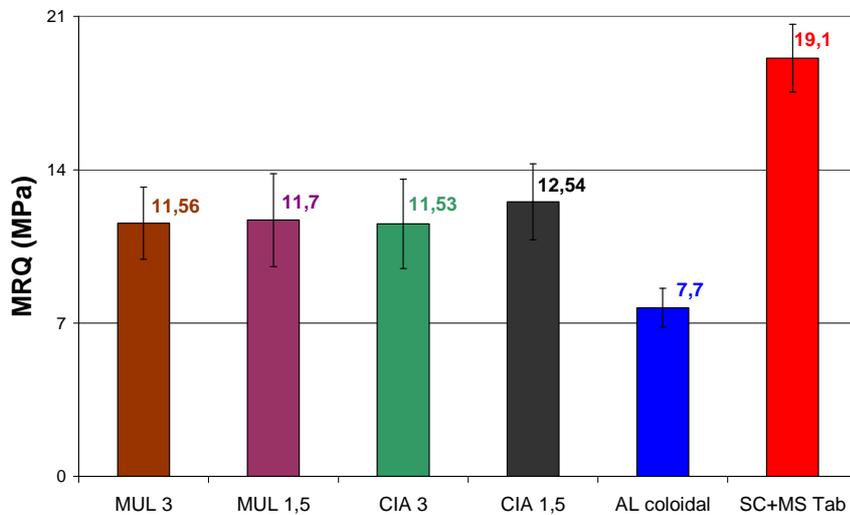


Figura 4.49 Módulo de ruptura a 1450°C (MRQ).

A composição AL Coloidal apresentou o menor valor entre todos, indicando a possibilidade de formação de menor teor de mulita neste sistema, uma vez que o mesmo não possui sílica coloidal.

4.4.2 Resultados de deformação a quente

Com o intuito de verificar a influência dos mineralizadores na multização e na deformação a quente foi realizado ensaio de fluência a 1450°C, cujos resultados se encontram na figura 4.50.

O resultado mostra que a única composição que apresentou deformação menor que o sistema isento de mineralizadores foi o CIA 1,5, sugerindo que a presença de andalusita, em pequena quantidade, aumenta o teor de mulita da matriz melhorando refratariedade. O mesmo efeito não é observado no sistema CIA 3, pois este, contém duas vezes mais argila que o primeiro, o que ocasiona grande quantidade de defeitos por retração diferenciada durante a secagem e resultam em maior deformação a quente.

Além disso, as impurezas presentes na andalusita diminuem a refratariedade do sistema.

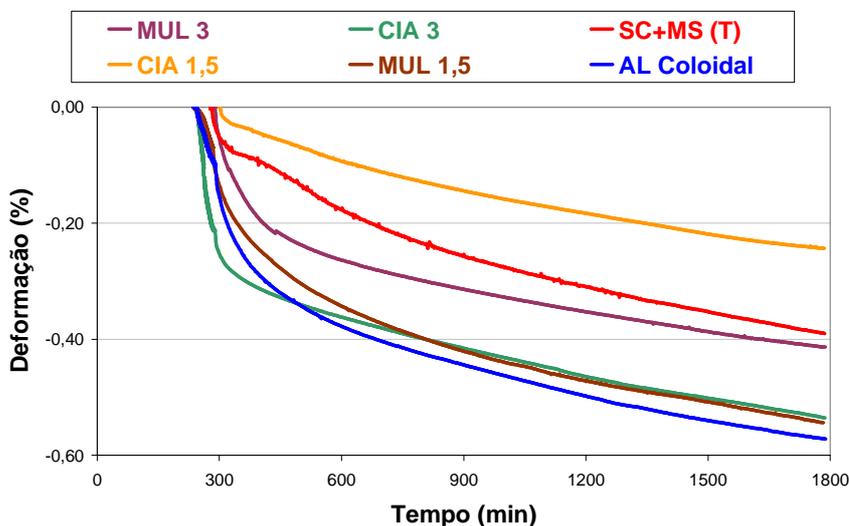


Figura 4.50 Fluência a 1450°C por 25 horas.

Os sistemas MUL 1,5 e MUL 3, que utilizaram mulita pré-formada como agente multizador apresentaram desempenho inferior ao sistema isento de mineralizadores, pois estes densificam em maior grau com a atuação da carga compressiva aplicada no ensaio, devido aos mesmos possuírem inferior sinterabilidade.

O sistema AL Coloidal apresentou a maior deformação entre todos, provavelmente devido a menor multização que gerou maior teor de líquido residual, motivo pelo qual esse sistema apresentou reduzido valor de MRQ (figura 4.49).

Embora a multização seja controlada principalmente pela reatividade do Al_2O_3 , a alumina coloidal empregada forma um gel amorfo durante a mistura. Este gel é composto de partículas de alumina de alta reatividade em contato íntimo, diferentemente do gel formado pela sílica coloidal que é nanoporoso. Desta maneira, durante a queima, o gel de alumina coloidal, assim como o α -Bond, sofre alta sinterização formando uma camada estável de alumina que dificulta a multização. Dessa forma maiores teores de líquido residual são

encontrados neste sistema, deteriorando suas propriedades. Uma solução seria o uso desse ligante juntamente com a sílica coloidal, entretanto, uma alumina coloidal aniônica teria que ser utilizada para evitar a coagulação do sistema.

Visando acompanhar a densificação e a multização durante a queima, o ensaio de sinterabilidade sob carga foi efetuado. O resultado é apresentado na figura 4.51. Todos os sistemas apresentaram expansão típica de multização, onde é possível observar que exceto para a composição AL Coloidal, as demais apresentam duas expansões bem definidas, uma ocorrendo a temperaturas próximas ao patamar, e as outras a temperaturas inferiores. Vale ressaltar que a expansão, que ocorre a temperaturas mais reduzidas, é mais pronunciada e tem início a temperaturas mais baixas nos sistemas contendo mineralizadores que no sistema SC+MS-Tab, indicando superior multização.

No ensaio, as deformações apresentadas são devido ao balanço entre retração por densificação e expansão por multização. Dessa forma, a alta retração apresentada pelos sistemas AL Coloidal e SC+MS-Tab também é um indicativo de menor multização nesses sistemas.

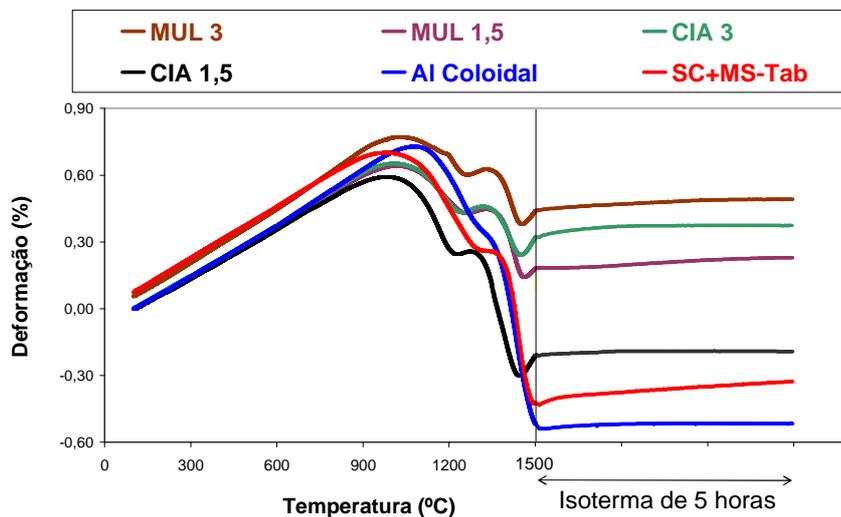


Figura 4.51 Sinterabilidade sob carga.

Uma análise mais aprofundada pode ser feita por meio da figura 4.52, onde se apresenta a taxa de sinterabilidade em função da temperatura. Pode-se observar mais claramente que a temperatura de início de expansão é inferior para os sistemas contendo agentes multizadores. Associando esses resultados a teoria de que quanto mais baixa a temperatura de início de multização, maior o teor de mulita final no sistema (seção 2.2.1), pode-se inferir que os mineralizadores formam maior teor de mulita na matriz. Entretanto, devido a baixa sinterabilidade da mulita pré-formada, e a retração diferenciada somada ao maior teor de impurezas da argila, essa multização extra, não resulta superior desempenho a quente.

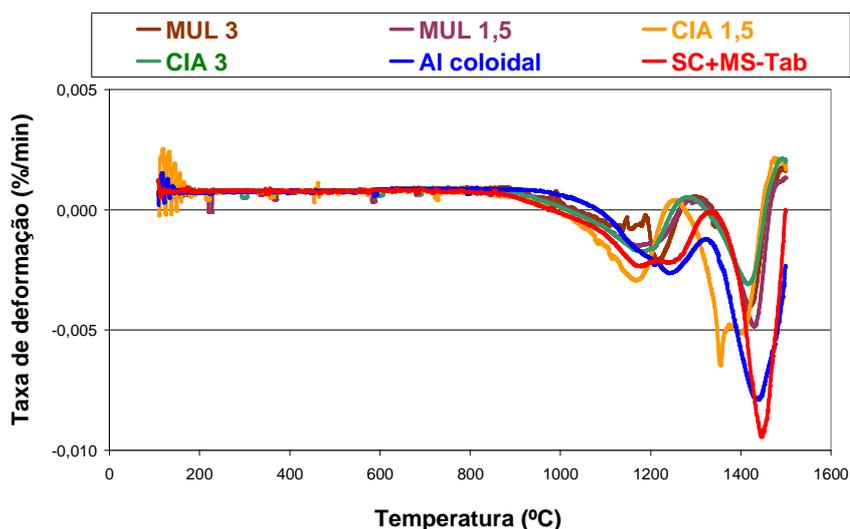


Figura 4.52 Taxa de deformação sob carga para diversos sistemas analisados.

4.4.3 Conclusão da 4ª etapa do trabalho

Os resultados desta etapa do trabalho sugerem que a alumina coloidal não atua satisfatoriamente como ligante a verde, por dificultar o processamento e resultar em baixo MOR. Entretanto, suas propriedades após queima foram satisfatórias, indicando que o uso de alumina coloidal juntamente com outros

ligantes pode resultar melhores propriedades. Além disso, a alumina coloidal não se mostrou adequada para obtenção de multização em larga escala.

As sementes de mulita utilizadas geraram maior quantidade da fase na estrutura final, entretanto, as propriedades mecânicas foram prejudicadas pelas dificuldades impostas durante a sinterização.

Um estudo aprofundado sobre a influência desses aditivos ainda se faz necessário.

5 CONCLUSÃO

O trabalho indica que a sílica coloidal é um ligante a verde bastante vantajoso em relação ao cimento de aluminato de cálcio e a alumina hidratável quando utilizada em concretos aluminosos. As amostras contendo unicamente esse ligante apresentaram por avaliações indiretas maior multização da matriz com menor teor de líquido residual e microestrutura isenta de grandes defeitos. Os resultados demonstraram que além de favorecer a formação de mulita in-situ, esse ligante melhora as características de instalação e as propriedades mecânicas devido a alta reatividade das nanopartículas, formação de nanoporos e ausência de fases hidratadas.

O trabalho indica também que a variação das características da sílica coloidal afeta tanto a microestrutura quanto as propriedades do concreto. Sílicas coloidais mais reativas (menor tamanho de partícula) dificultam o processamento, reduzem o tempo de pega, a fluidez, e a resistência mecânica, este último devido ao aumento do teor de trincas durante a secagem do gel. Entretanto, a refratariedade do sistema é elevada, decorrente da formação de maiores quantidades de mulita. Por outro lado, sílicas coloidais menos reativas (maior tamanho de partícula), facilitam o processamento e diminuem a quantidade de trincas, aumentando a resistência mecânica. Entretanto, reduzem a multização e conseqüentemente a refratariedade. De maneira geral, os resultados dos concretos contendo sílicas coloidais foram superiores aos demais sistemas ligantes.

Em relação ao α - Bond (alumina hidratável), os resultados revelaram efeito oposto ao esperado. Devido a sua alta reatividade, este ligante promove uma auto-sinterização logo nos primeiros estágios da queima, gerando grãos grandes e estáveis, que dificultam a multização, levando à redução da refratariedade pelo maior teor de líquido residual formado. Além disso, a dificuldade de secagem gera defeitos que comprometem o desempenho a frio e a quente neste sistema, mesmo quando utilizado juntamente com a sílica coloidal.

Já o CAC se mostrou bastante eficiente nas etapas de mistura e propriedades a quente. Entretanto, o efeito do CaO no líquido residual da multização após queima, comprometeu os resultados a quente, mesmo tendo sido utilizado um sistema ultrabaixo teor de CaO, principalmente na presença de microssílica.

Da mesma forma, o uso de agregados eletrofundidos marrons, que contém impurezas, reduz as propriedades mecânicas a quente pela migração de óxido de titânio e de ferro do interior do grão para a matriz, de forma a aumentar o teor de líquido e reduzir a sua viscosidade. O uso de alumina tabular elimina esse efeito melhorando as propriedades.

Finalmente, a utilização de sementes multizadoras, aumenta o teor da fase na estrutura. Entretanto, para aqueles usados neste trabalho, não levou a uma melhoria das propriedades devido à formação de defeitos microestruturais.

De forma geral, os concretos multizáveis apresentaram boas propriedades a quente. A influência do tipo de ligante se mostrou determinante na microestrutura, na formação de fases e no desempenho. O trabalho indica que a sílica coloidal pode ser usada como um ligante alternativo em concretos aluminosos, pois facilita a instalação, aprimora a microestrutura e potencializa as propriedades típicas da mulita.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

A utilização de microssílica como fonte de SiO_2 em concretos multizáveis é altamente recomendada. Entretanto, a quantidade de microssílica no sistema é determinante no teor total de mulita e de fase líquida residual, pois a reação de multização não ocorre 100%, restando sempre SiO_2 na estrutura, que é o principal responsável pelo líquido sílico-aluminoso residual. Portanto, o estudo do teor ótimo de sílica para maximização das propriedades a quente é de extrema relevância. O aumento de sílica, leva a maior multização, mas também a maior quantidade de fase vítrea residual, da mesma forma, sua redução, diminui a quantidade de líquido silicoso e de mulita na estrutura.

Sílicas coloidais muito reativas aceleram a pega, aumentam o poder ligante do gel, entretanto retraem exageradamente comprometendo a estrutura e as propriedades. Sílicas menos reativas não tem esse inconveniente, entretanto, reduzem o teor final de mulita no sistema. Um estudo promissor seria a utilização de mais de um tipo de sílica coloidal em um mesmo concreto, visando o sinergismo de propriedades.

A carga superficial positiva comumente apresentada pelas aluminas coloidais comerciais, impede sua utilização juntamente com a sílica coloidal (aniônica) levando ao alto grau de aglomeração que impede o processamento da massa. Uma alternativa pode ser o uso de ligantes catiônicos que podem reverter as cargas negativas presentes na sílica coloidal permitindo a moldagem.

Um estudo aprofundado sobre a influência de mineralizadores, especialmente o caulim e o metacaulim, com diferentes tipos de sílica coloidal pode aumentar ainda mais o teor de multização dos sistemas.

A alta sinterabilidade da sílica coloidal, que resulta em boas propriedades para corpos queimados em temperaturas reduzidas permite seu uso para aplicações em petroquímicas e na indústria de alumínio, onde as temperaturas utilizadas são em torno de 1000°C. Um estudo visando formular sistemas que aliem boas propriedades e baixo custo, para utilização em temperaturas reduzidas pode fornecer excelentes resultados. Uma sugestão é a substituição de matérias-primas de alta pureza por chamotes e sinteres.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ZHOU, N. HU, S. ZHANG, S. Advances in Modern Refractory Castable. **China`s Refractories**, v. 13, n. 2, p. 3-12, 2004.
- [2] PERET, C. M. GREGOLIN, J. A. FARIA, L. I. L. PANDOLFELLI, V. C. Patent Generation and the Technological Development of Refractories and Steelmaking, **Refractories Applications and News**, v. 12, n.1, p. 10-14, 2007.
- [3] GARCIA, J. R. OLIVEIRA, I. R. A. PANDOLFELLI, V. C. Processo de hidratação e os mecanismos de atuação dos aditivos aceleradores e retardadores de pega do cimento de aluminato de cálcio, **Revista Cerâmica**, vol. 53, no. 325, p. 42-56, 2007.
- [4] PARR, C. WOHRMEYER, C. The Advantages of Calcium Aluminate Cement as a Castable Bonding System, 2006. Lafarge Aluminates Paris, relatório técnico.
- [5] ISMAEL, M. R. **Sílica Coloidal como Agente Ligante Para Concretos Refratários**, São Carlos: EdUFSCAR, 2006.
- [6] SUNDE, K. MYHRE, B. Alumina Based Castable with Very Low Contents of Hydraulic Compound. Part II: Strength and High Temperature Reactions of "No Cement" Castable with Hydraulic Alumina and Microsilica, Elkem a/s Refractories, P.O. Box Vaagsbygd, N-4602 Kristiansand, Noruega.
- [7] HONG, Y. ρ – Alumina Bonded Castable Refractories, **Taikabutsu Oversea**, v. 9, n. 1, p. 35-38.
- [8] CARDOSO, F. A. INNOCENTINI, M. D. M. MIRANDA, M. F. S. VALENZUELA, F. A. O. PANDOLFELLI, V. C. Drying Behavior of Hydratable Alumina – Bonded Refractory Castable, **Journal of European Ceramic Society**, v. 24, n. 5, p. 797-802, 2004.
- [9] ILLER K. R. **The Chemistry of Silica**, Nova Yorke: John Wiley and Sons, 1979.
- [10] LEVASIL. Catalogo técnico de produtos da empresa Bayer.
- [11] GEROTTO, M. V. **Concretos Refratários Aluminosos com Matrizes Múltiplas pela Adição de Microssílica Caulim ou Metacaulim**, São Carlos: EdUFSCAR, 2000.
- [12] AKSAY, I. A. PASK, J. A. Stable and Metastable Equilibria in the System $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, **Journal of The American Ceramic Society**, v. 58, n. 11-12, p. 507-512, 1975.

- [13] RISBUD, S. H. PASK, J. A. $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ Metastable Phase Equilibrium Diagram Without Mullite, **Journal of Materials Science**, n. 13 p. 2449-2454, 1978.
- [14] JOHNSON, S. M. PASK, J. A. Role of Impurities on Formation of Mullite from Kaolinite and $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ Mixtures, **Ceramic Bulletin**, v. 61, n. 8, p. 838-842, 1982.
- [15] SCHNEIDER, M. OKADA, K. PASK, J. A. **Mullite and Mullite Ceramics**, Nova York: John Wiley and Sons, p. 83-145, 1994.
- [16] SUNG, Y. Determination of Interdiffusion Coefficient of Mullite Formation Reaction via Kinetics Analysis, **Journal of Materials Science Letters**, v. 20, p. 1433-1434, 2001
- [17] ARAMAKI, S. ROY, R. Revised Phase Diagrama for the System $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, **Journal of American Ceramic Society**, v. 45 p. 229-242, 1962.
- [18] SACKS, M. D. WANG, K. SCHEIFFELE, G. W. BOZKUT, N. Effect of Composition on Mullitization Behaviour of α -Alumina/Silica Microcomposite Powders, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, n. 3, p. 663-672, 1997.
- [19] LIU, K. C. THOMAS, G. Time – Temperature – transformation Curves for Kaolinite α - Alumina, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 77, n. 6, p. 1545-1552, 1994.
- [20] SACKS, M. D. BOZKURT, N. SCHEIFFELE, G. W. Fabrication of Mullite and Mullite – Matrix Composition by Transient Viscous Sintering of Composite Powders, **Journal of American Ceramic Society**, v. 74, n. 10, p. 2428-2437, 1991.
- [21] BAUDÍN, C. VILLAR, M. P. Influence of Thermal Aging on Microstructural Development of Mullite Containing Alkalis, **Journal of American Ceramic Society**, v. 81, n. 110, p. 2741-2745, 1998.
- [22] REZAIE, H. R. RAINFORTH, W. M. LEE, W. E. Mullite Evolution in Ceramics Derived from Kaolinite, Kaolinite with Added α – Alumina, and Sol – Gel Precursor, **British Ceramic Transaction**, v. 96, n. 5, p. 181-187, 1997.
- [23] BHATTACHARYA, A. K. HARTRIDGE, A. MALLICK, K.K. Inorganic Aluminium Precursors in The Synthesis of Mullite – an Investigation, **Journal of Materials Science**, v. 31, p. 5551-5554, 1996.
- [24] MCGEE, T. D. WIRKUS, C. D. Mullitization of Alumino-Silicate Gels, **Ceramic Bulletin**, v. 51, n. 7, p. 577-581, 1972.

- [25] PASK, J. A. ZHANG, X. W. TOMASIA, A. P. Effect of Sol-Gel Mixing on Mullite Microstructure and Phase Equilibria in the $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ System, **Journal of American Ceramic Society**, v. 70, n. 10, p. 704-707, 1997.
- [26] YAMUNA, A. DEVANARAYANAN, S. LALITHAMBIKA, M. Phase-Pure Mullite From Kaolinite, **Journal of American Ceramic Society**, v. 85, n. 6, p. 1409-1413, 2002.
- [27] GHATE, B. B. HASSELMAN, D. P. H. SPRIGGS, R. M. Synthesis and Characterization of High Purity, Fine Grained Mullite, **Ceramic Bulletin**, v. 52, n. 9, p. 670-672, 1973.
- [28] PILEGGI R. G. PANDOLFELLI V. C. Reologia e distribuição granulométrica de concretos refratários bombeáveis, **Revista Cerâmica**, v. 48, n.305 p. 11-16, 2002
- [29] NEW ALMATIS Alphasbond 300 Global Product Data Sheet. Catalogo Técnico de produtos da empresa Almatiss GmbH, 2004.
- [30] OKADA, K. HOSHI, Y. OTSUKA, N. Formation Reaction of Mullite from $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ Xerogels, **Journal of Materials Science Letters**, v. 5 p. 1315-1318, 1986.
- [31] BINDIZIL (dispersão de sílica coloidal). Catalogo técnico de produtos empresa Eka S.A
- [32] KONG, D. YANG, H. YANG, Y. WEI, S. WANG, J. De – Stabilization Mechanism and In Situ Solidification of Alumina Slurry Dispersed in Silica Sol, **Journal of Materials Processing Technology**, v. 182, p. 489-497, 2007.