

EVOLUÇÃO MICROESTRURAL DE CONCRETOS REFRAATÓRIOS DURANTE A QUEIMA

E. M. B. Santos ⁽¹⁾, B. A. Almeida ⁽²⁾, A. B. Lopes ⁽²⁾, S. Ribeiro ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Universidade de São Paulo (USP) - Escola de Engenharia de Lorena (EEL)
Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR)

Estrada Santa Lucrecia s/n, Bairro Mondezir, CEP 12600-970 Lorena SP

⁽²⁾ Universidade de Aveiro- Departamento de Cerâmica e do Vidro (DECV)

esoly@ppgem.eel.usp.br

RESUMO

Concretos refratários são materiais utilizados em aplicações industriais a temperaturas elevadas, sendo constituídos por um ou mais agentes ligantes, agregados e aditivos. O cimento aluminato de cálcio (CAC) é um dos ligantes mais utilizados, principalmente devido à sua abundância, baixo custo, refratariedade e por conferir elevada resistência mecânica á verde e resistência química. Durante a queima, estes materiais apresentam evoluções microestruturais que alteram as suas propriedades e condicionam o seu desempenho. O objetivo deste trabalho foi estudar as alterações microestruturais, durante o tratamento térmico, de um concreto refratário contendo CAC e agregados de alumina. Para o efeito, foram realizadas análises de difração de raios X, análises térmicas, microscopia eletrônica e espectroscopia de dispersão de energias, em concretos tratados termicamente entre 110 e 1000°C. Os resultados obtidos permitiram compreender as alterações microestruturais que ocorrem durante a queima e avaliar a sua influência nas propriedades mecânicas do concreto.

Palavras-Chave: concreto refratário, microscopia, cimento aluminato de cálcio

INTRODUÇÃO

Refratários são materiais com microestrutura complexa e grosseira, resistentes a altas temperaturas e usados predominantemente como revestimentos de fornos e equipamentos industriais para processamento de outros materiais em elevadas temperaturas. Sua microestrutura é projetada para minimizar danos por choque térmico, já que esses materiais são usualmente submetidos a abruptas variações de temperatura. De um modo geral, sua microestrutura é constituída por uma parte mais fina, podendo ter tamanhos até a ordem de nanômetros, chamada de matriz e outra mais grossa formada por agregados com tamanhos de até alguns milímetros ⁽¹⁾.

Para melhor compreender as alterações microestruturais que afetam o desempenho dos refratários é necessário estudar as transformações que ocorrem em cada fase. Como o agregado utilizado neste trabalho é alumina e praticamente inerte será dada uma atenção maior à fração fina do concreto (abaixo de 325 *mesh*) rica em cimento aluminato de cálcio (CAC).

O CAC também chamado de cimento aluminoso ou cimento de alta alumina possui composição química que varia entre 40 a 80% de Al_2O_3 ⁽²⁾. Os CACs são cerca de 4 a 5 vezes mais caros que o cimento Portland e são usados onde o Portland não pode ser usado satisfatoriamente como é o caso da utilização em refratários. A diferença básica entre o Portland e o CAC é a natureza das fases ativas inicialmente e o processo de endurecimento. O Portland contém CaO e SiO_2 como óxidos principais. Na reação com a água são formados hidratos de silicato de cálcio amorfo e hidróxido de cálcio cristalino. Em contraste, os CACs contém CaO e Al_2O_3 como óxidos principais e pouco ou nenhum SiO_2 . ⁽³⁾ Os CACs são constituídos principalmente pelas fases: $CaO \cdot Al_2O_3$ (CA), cerca de 40 a 70% do produto; $CaO \cdot 2Al_2O_3$ (CA_2), que é a segunda em proporção (< 25%) e a fase $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ ($C_{12}A_7$), em teores de 3% ou menos. Estas fases reagem com a água formando os hidratos aluminato de cálcio. Na reação com água a natureza dos hidratos depende da temperatura de hidratação ⁽⁴⁾. Estas variações geram alterações que promovem uma mudança microestrutural podendo levar a uma melhoria ou diminuição da resistência mecânica do refratário. ⁽¹⁾⁽⁵⁾.

Alguns trabalhos mostram que quando concretos ou pasta de CAC são aquecidos entre 200 e 300 °C, sua resistência mecânica é reduzida em relação

aquela somente curada e isso é atribuído ao aumento da porosidade provocada pela perda da água de hidratação e pela quebra das ligações químicas. A partir de 1000°C há uma visível recuperação do módulo de elasticidade devido ao início da formação de ligações cerâmicas ⁽⁶⁾.

O objetivo deste trabalho foi estudar as alterações microestruturais, durante o tratamento térmico, de um concreto refratário contendo CAC utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET), espectroscopia de dispersão de energia (EDS) e difracção de raios-X.

MATERIAS E MÉTODOS

Neste trabalho foi utilizado um concreto refratário convencional aluminoso antierosivo, fornecido pela Indústria Brasileira de Concretos Refratários, IBAR. O concreto foi peneirado em peneira de 325 *mesh* e misturado manualmente com 15 %m/m de água. Após a mistura foram preparadas amostras de aproximadamente 3 cm que foram curadas por 48 horas em umidade relativa entre 30 e 60% a temperatura ambiente. Em seguida as amostras foram secas por 48 horas a 110°C e submetidas a queima a 200°C, 400°C, 600°C, 800°C e 1000°C por 8 horas com taxa de aquecimento de 2°C/minuto. As amostras foram lixadas, polidas e recobertas com carbono para a microscopia eletrônica de varredura. Para a microscopia eletrônica de transmissão as amostras foram preparadas na forma de pó em grades de cobre com filme de carbono. As amostras foram analisadas por difracção de raios X com intervalo angular de 10 a 80° e passo de 0,02°/min e foi realizada a análise dilatométrica até 1200°C a uma taxa 10°/min.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 são apresentados os difratogramas da amostra inicial (não hidratada) e após hidratação e tratamento térmico a 110°C, 200°C, 400°C, 600°C, 800°C e 1000°C.

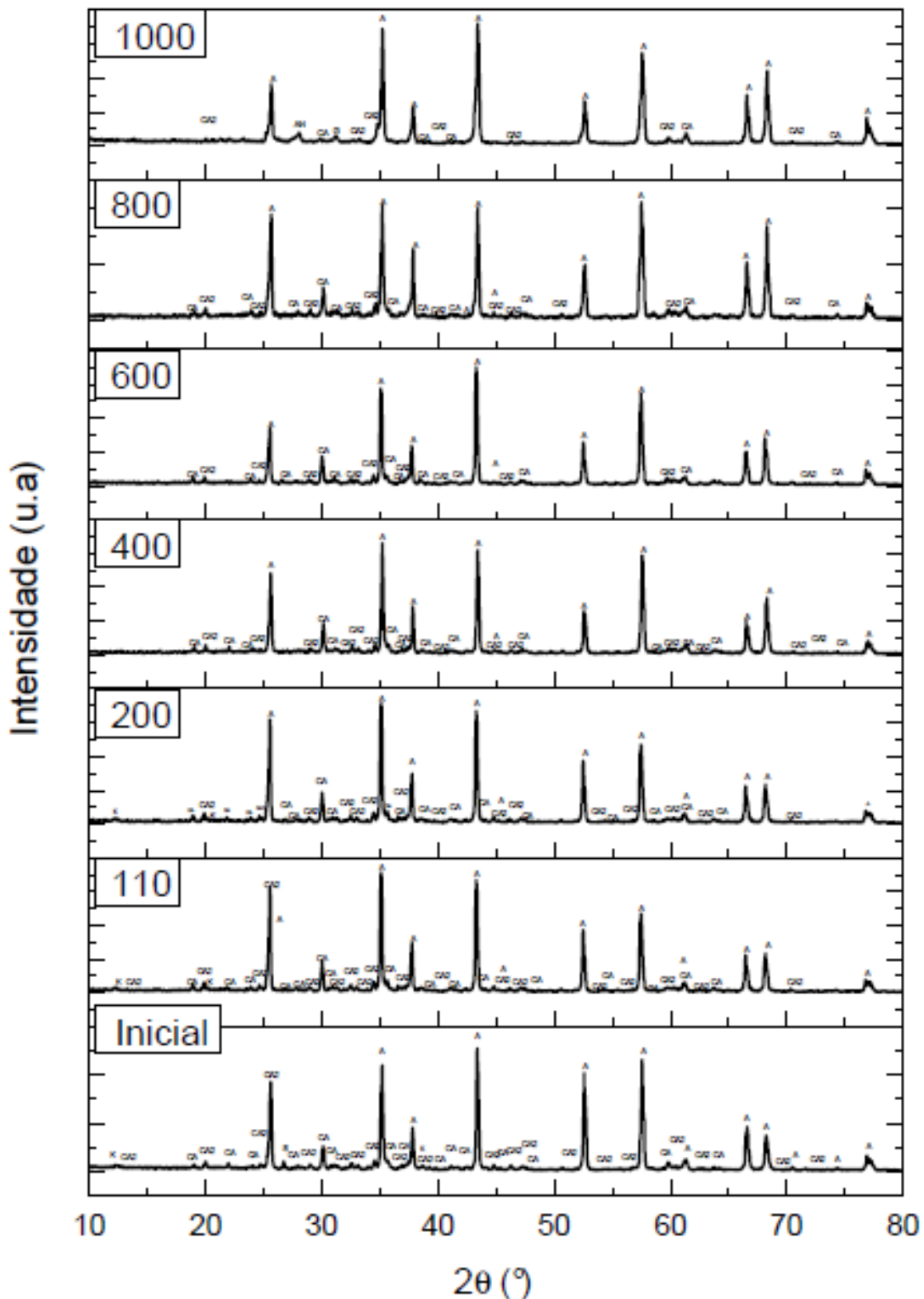


Figura 1. Difratograma de raios X da amostra inicial e após tratamento térmico a diferentes temperaturas, onde A= Al₂O₃ (coríndon), AN=CaAl₂Si₂O₈ (anortita), CA=CaOAl₂O₃, CA2=CaAl₂O₄, G=Ca₂Al(AISi)O₇ (guelenita), K = Al₂Si₂O₅(OH)₄ (caulinita).

Estes resultados permitem observar a presença de alumina, e dos aluminatos CA e CA2 em todas as temperaturas estudadas. Até 200°C detectou a presença de caulinita. Após 800°C duas novas fases são formadas: anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) e guelenita ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$).

A Figura 2 apresenta a variação de dimensões lineares da amostra hidratada e seca a 110°C quando aquecida até 1200°C. Como pode ser observado o material apresenta uma expansão até aproximadamente 900°C onde se inicia uma retração devido ao início da sinterização que se traduz em uma diminuição da porosidade. Como o observado anteriormente na Figura 1 entre 800°C e 1000°C ocorre a formação de novas fases, e ocorre uma mudança microestrutural como será mostrado a seguir.

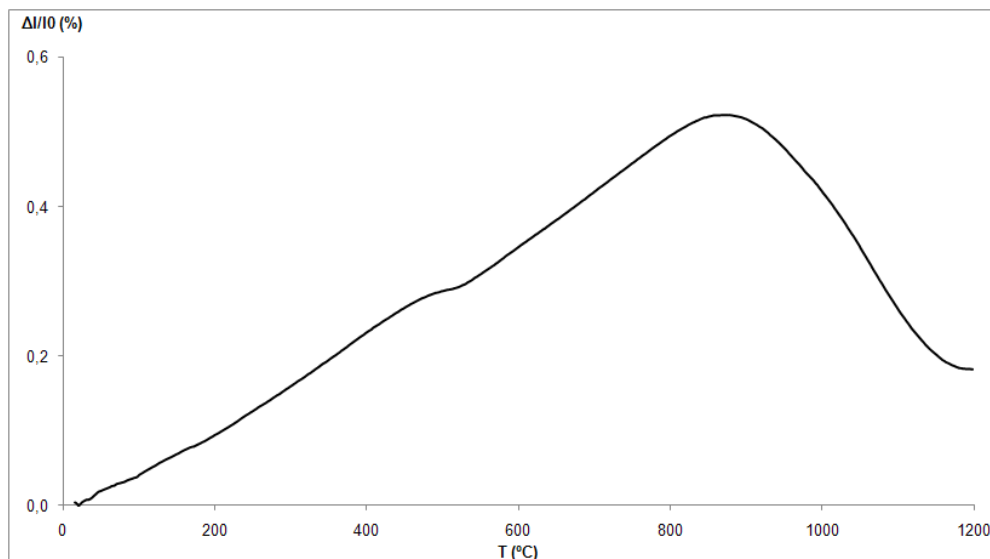


Figura 2. Curva de dilatação térmica da amostra após hidratação e secagem a 110°C.

As Figuras 3 e 4 apresentam, respectivamente, mapas de composição química por EDS/MEV e imagens obtidas por MET, das amostras tratadas a diferentes temperaturas.

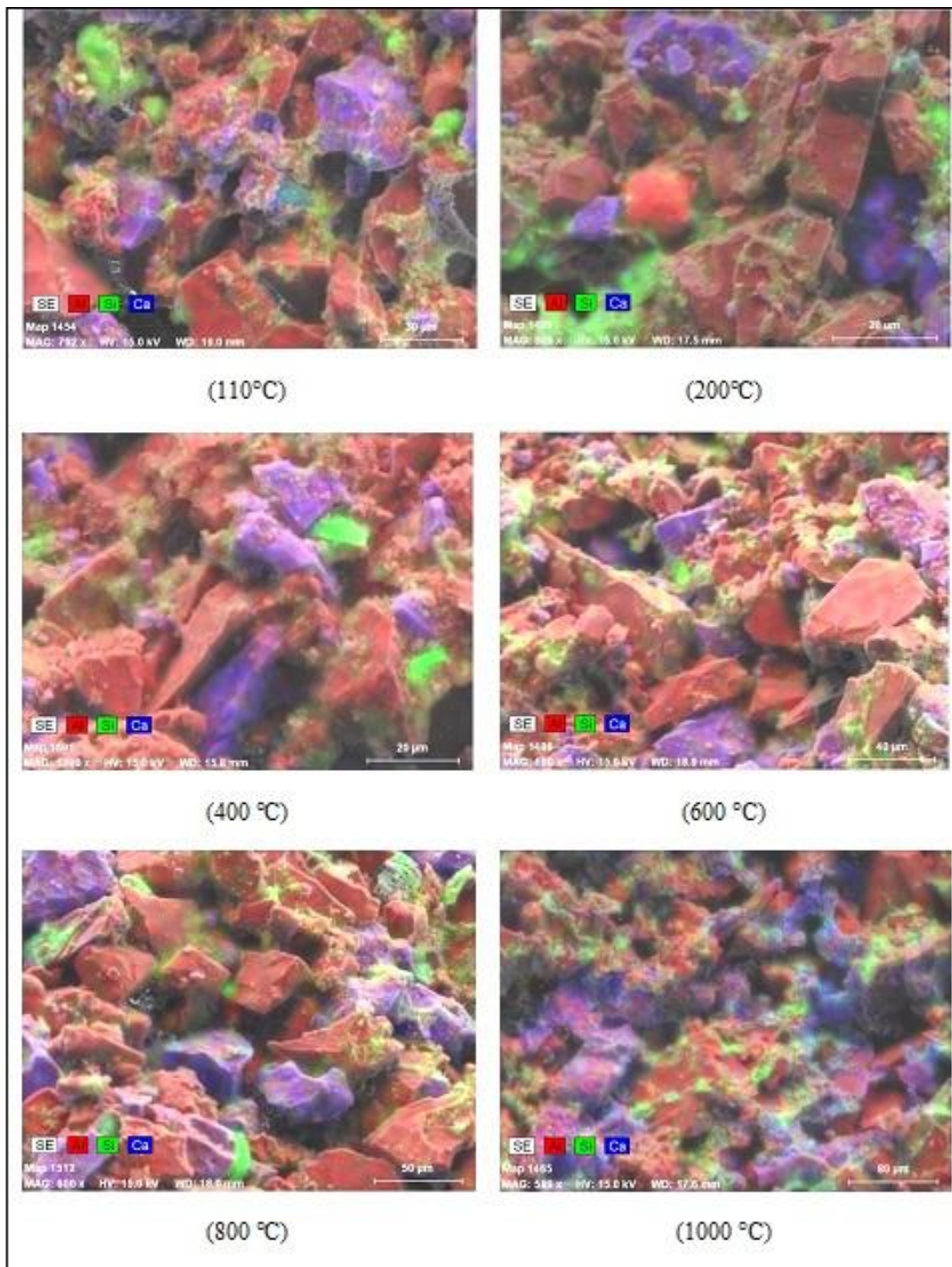


Figura 3. Mapas de composição química obtidas por EDS/MEV em amostras tratadas a 110 C°, 200 C°, 400 C°, 600 C°, 800 C° e 1000 C°

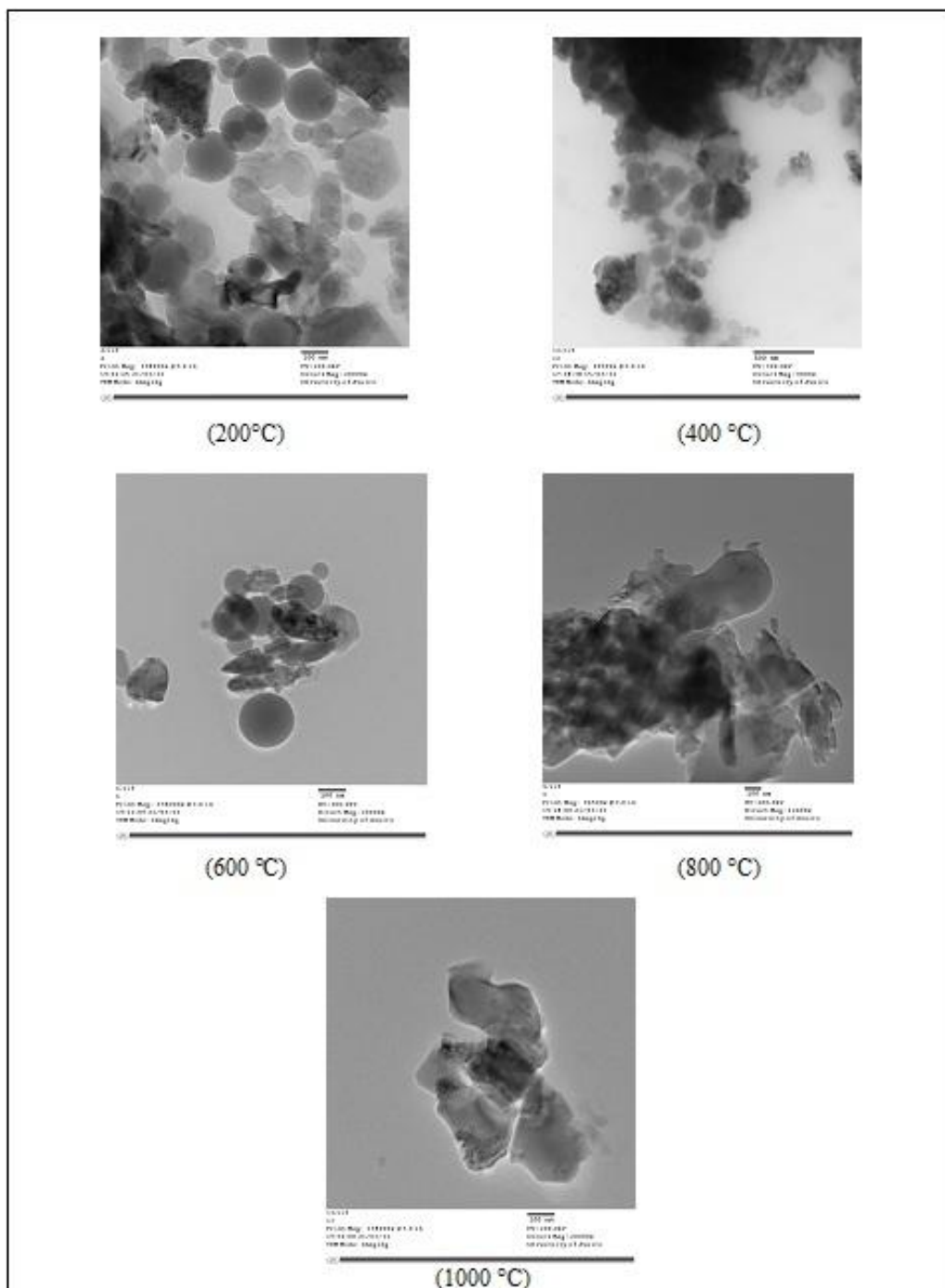


Figura 4. Imagens obtidas por MET das amostras tratadas 110 C°, 200 C°, 400 C°, 600 C°, 800 C° e 1000 C°.

Como pode ser observado na Figura 3 existe uma grande quantidade de alumina bem como a presença de aluminato de cálcio e sílica. Não foram observadas alterações significativas da microestrutura com o aumento da temperatura até 800°C. No entanto, após tratamento térmico a 1000°C, os resultados obtidos sugerem a reação da sílica com o aluminato de cálcio, o que é

compatível com a formação de guelinita e anortita detectadas por difração de raios-X.

Na Figura 4 pode-se observar a presença de partículas hexagonais, identificadas como sendo caulinita, de sílica amorfa sob a forma de microesferas e alumina. A 800°C a imagem obtida sugere o início da reação entre as diferentes fases e a 1000°C a microestrutura apresenta um maior grau de homogeneização.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostram que o concreto refratário estudado era constituído por alumina, aluminatos de cálcio, caulinita e microsílica amorfa.

Com o aumento da temperatura, a partir de 800°C, as diferentes fases reagem no sentido da formação de anortita e guelinita.

A aproximadamente 900°C ocorre o início da densificação do material com retração contínua e relativamente acentuada.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao apoio financeiro recebido do CNPq processos 140202/2009-9 e 200865/2010-2, à IBAR, às engenheiras Maria João de Pinho Bastos, Ana Ribeiro e Célia Miranda, do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, da Universidade de Aveiro. Agradece-se também o acesso aos microscópios eletrônicos da Rede Nacional de Microscopia Eletrônica (RNME), do Pólo de Aveiro, do Projeto FCT: REDE/1509/RME/2005.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- 1 LEE, W. E.; VIEIRA, W.; ZHANG, S.; GHANBARI. AHARI, K.; SARPOOLAKY, H.; PARR, C. Castable refractory concretes. ***International Materials Reviews***, v .46, n. 3 p. 145-167, 2001.
- 2 ZAWRAH, M. F., SHEHATA, A. B., KISHAR, E. A., YAMANI, R. N. Synthesis, hydration and sintering of calcium aluminate nanopowder for advanced applications. ***Comptes Rendus Chimie***. In press
- 3 SCRIVENER, K. L., CABIRON, J.L., LETOURNEUX, R. High-performance concretes from calcium aluminate cements. ***Cement and Concrete Research***, v. 29, p. 1215–1223, 1999.
- 4 OLIVEIRA, I.R., GARCIA, J. R., PANDOLFELLI, V. C. Cinética de hidratação de ligantes à base de alumina hidratável ou aluminato de cálcio.

Cerâmica, v. 53, p. 20-28, 2007

5 KAKROUDI, M. G.; YEUGO-FOGAING, E.; GAULT, C.; HOGER, M.; CHOTARD, T. Effect of thermal treatment on damage mechanical behavior of refractory castables: Comparison between bauxite and andalusite aggregates. ***Journal of the European Ceramic Society***, v. 28, p. 2471-2478, 2008.

MICROESTRUTURAL EVOLUTION OF CASTABLE DURING FIRING

ABSTRACT

Castable are materials used for high temperature industrial applications, containing one or more binding agents, aggregates and additives. Calcium aluminate cement (CAC) is one of the most used binding agents, mainly due to his abundance, low cost, refractoriness and high mechanical and chemical resistance. During high temperature processes, these materials exhibit microstructural evolution that changes their properties and affect the performance. The purpose of this work was to study the microstructural changes presented by a castable, containing CAC and alumina aggregates, during heat treatment. For that, was used X-ray diffraction, thermal analyses, electron microscopy and energy dispersive spectroscopy to characterize concretes after heat treatment up to 1000 °C. The results allowed to understand the microstructural changes at high temperature and its influence in mechanical properties of the castable.

Keywords: castable, concrete calcium aluminate, electron microscopy.