

Otimização do uso de sol de sílica como agente ligante para concretos refratários

(Optimization of silica sol application as a binder for refractory castables)

M. R. Ismael, R. Salomão, V. C. Pandolfelli

Departamento de Engenharia de Materiais - DEMa

Universidade Federal de S. Carlos - UFSCar

Rod. Washington Luiz, Km 235, C.P. 676, S. Carlos, SP 13565-905

marinaismael@polvo.ufscar.br; vicpando@power.ufscar.br

Resumo

Várias pesquisas têm sido dedicadas à área de novos agentes ligantes para concretos refratários visando a substituição do cimento de aluminato de cálcio (CAC). Embora seja um dos agentes ligantes mais utilizado, o CAC apresenta uma série de desvantagens, principalmente em relação à redução da refratariedade do sistema quando na presença de microsilica. Trabalhos publicados indicam o sol de sílica como importante alternativa, no entanto seu uso deve ser adaptado para concretos refratários. Desse modo, o objetivo do presente trabalho foi otimizar o uso do sol de sílica e verificar o efeito da adição de microsilica em sistemas com esse agente ligante. Foram realizados testes de secagem e medidas de resistência mecânica, porosidade, permeabilidade, refratariedade sob carga e fluência, variando-se o tempo de cura. Os resultados mostraram que o emprego da microsilica em sistemas com sol de sílica pode elevar a resistência mecânica sem comprometer a etapa de secagem.

Palavras-chave: concretos refratários, sol de sílica, microsilica.

Abstract

Researches have been devoted to new types of binder, aiming the replacement of the calcium aluminate cement (CAC) in refractory castables formulation. Although it is one of the most employed binders, CAC shows some drawbacks, mainly on the reduction of the system's refractoriness when microsilica is present. Recent publications suggest silica sol as a suitable alternative; nevertheless its use must be adapted to refractory castables. The purpose of this work was to optimize the use of silica sol and evaluate the microsilica effect on systems containing this sort of binder. Drying behavior, mechanical strength, porosity, permeability, refractoriness under load and creep were evaluated as a function of curing time. The results showed that the addition of microsilica to silica sol bonded castables can increase the mechanical strength without affecting the drying behavior.

Keywords: refractory castables, silica sol and microsilica.

INTRODUÇÃO

Atualmente, dentre as diversas classes de materiais refratários, atenção especial tem sido dada ao desenvolvimento científico e tecnológico no campo dos concretos refratários. Essa tendência é justificada pela série de vantagens que esses materiais apresentam em relação aos pré-moldados convencionais, como maior facilidade de transporte, estocagem e aplicação. Tais fatores reduzem a mão de obra, o tempo de parada dos equipamentos, e

consequentemente os custos para sua implementação [1]. No entanto, o mercado siderúrgico tem demandado de seus fornecedores soluções cada vez mais rápidas e produtos com melhores desempenhos. Para suprir tal necessidade em concretos refratários, várias pesquisas têm sido dedicadas à substituição dos cimentos de aluminato de cálcio (CAC) pelo sol de sílica como agente ligante [2, 3].

O sol de sílica é uma dispersão estável de partículas nanométricas de sílica amorfa, que por meio da gelificação do sol (ligação silano: -Si-O-Si-), desenvolve resistência

mecânica pela formação de uma rede tridimensional entre as partículas (Fig. 1) [2, 4]. Ao contrário de sistemas com cimento refratário como agente ligante, o produto da gelificação forma uma estrutura de elevada permeabilidade, o que facilita a etapa de secagem e reduz risco de trincas e explosões [2]. Além disso, a facilidade de mistura e a baixa susceptibilidade às condições de cura, diminuem significativamente o tempo de parada dos equipamentos [2].

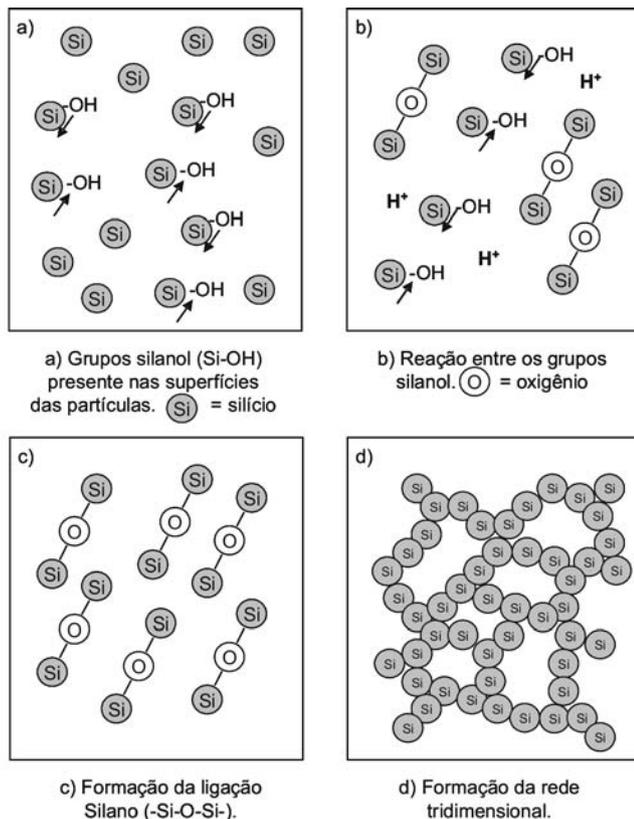


Figura 1: Mecanismo de gelificação do sol de sílica.
[Figure 1: Silica sol gelling mechanism.]

Entretanto, estudos realizados pelo grupo dos autores [2, 3] indicam que o uso do sol de sílica como agente ligante para concretos refratários ainda deve ser adaptado, uma vez que a alta permeabilidade alcançada pode estar associada a elevada porosidade, possivelmente relacionada ao empacotamento de partículas. A menor porosidade e conseqüente aumento de resistência mecânica a verde de concretos com sol de sílica podem ser obtidos favorecendo o empacotamento do sistema. O uso de materiais superfinos, como a microssílica (diâmetro médio = 0,1 μm), pode preencher parte dos vazios disponíveis na distribuição granulométrica além de aumentar a reatividade da matriz [4].

O objetivo do presente trabalho foi otimizar o uso do sol de sílica e verificar o efeito da adição de microssílica nesse sistema. Foram realizadas medidas de resistência mecânica, porosidade, secagem, permeabilidade ao ar, refratariedade sob carga e fluência, variando-se o tempo de cura.

MATERIAIS E MÉTODOS

A formulação dos concretos foi realizada baseando-se no modelo de empacotamento de partículas de Andreasen [6], com coeficiente (q) 0,21 e diâmetro máximo de partícula igual a 4750 μm . As matérias-primas utilizadas são apresentadas na Tabela I.

Tabela I - Matérias-primas utilizadas na composição dos concretos.

[Table I - Castables formulation and raw materials employed.]

Material	Especificações	Fornecedor
Aluminas Eletrofundidas Brancas (Agregados)	TP 200, TP 60, TP 40, 20/40, 10/40, 8/20, 4/10	Elfusa Geral de Eletrofusão Ltda
Aluminas Calcinadas (Matriz)	A1000 SG - A17 NE	Alcoa E.U.A.
Microssílica Sol de Sílica	971-D Bindzil	Elkem Nalco

Para o sistema somente com sol de sílica, ácido cítrico foi adicionado como dispersante na concentração de 0,36 mg/m^2 , e para o sistema contendo sol de sílica e microssílica, utilizou-se um poliacrilato (SKW Polymers) na concentração de 0,78 mg/m^2 . Para ambas composições, adicionou-se sínter de MgO ($d_{50} = 15 \mu\text{m}$; 98% MgO) como acelerador da gelificação [4]. As características gerais do sol de sílica empregado encontram-se na referência [2].

A proporção de sol de sílica utilizado para o processamento foi de 9,0% em peso para o sistema contendo somente este ligante e de 9,5% em peso para o contendo microssílica, uma vez que a área superficial total do concreto é significativamente superior quando há adição de partículas menores que 1 μm . Após mistura das matérias primas em um reômetro para concretos [7], as diferentes composições foram moldadas para a realização dos ensaios de resistência mecânica, porosidade, secagem, permeabilidade, refratariedade sob carga e fluência. Os corpos de prova foram curados a 50 $^{\circ}\text{C}$ durante 24, 72, 96, e 168 h em uma câmara climatizada (Vötsch 2020) sem a presença de vapor de água (ambiente insaturado) uma vez que o aumento da temperatura favorece a gelificação do sol, tanto pela evaporação da água (secagem) quanto por proporcionar maior energia cinética às partículas [2].

Os ensaios para a avaliação da resistência mecânica dos concretos (amostras cilíndricas: $d=h=40 \text{ mm}$) foram realizados imediatamente após cura, utilizando a técnica de compressão diametral (norma ASTM C 496-90). As

amostras foram ensaiadas em um equipamento de ensaios universal – MTS Systems (Model 810, Minneapolis, MN), com taxa de aplicação de carga constante de 42 N/s.

Utilizando-se o método de imersão de Arquimedes (norma ASTM C 20-87), obteve-se os valores de porosidade aparente para concretos curados durante 168 h e secos em sílica gel por 72 h na mesma temperatura da cura. Foi realizado também, provas de imersão para corpos de prova pré-queimados a 1500 °C durante 24 h (taxa de aquecimento = 2 °C/min), para se avaliar a resistência a fluência (1450 °C durante 48 h).

Para a determinação do perfil de secagem, foram moldados corpos de prova cilíndricos ($h=d=40$ mm) com um termopar inserido na superfície da amostra. Os ensaios de secagem foram efetuados imediatamente após cura, em um equipamento que consiste de uma balança analítica ($400 \pm 0,002$ g) acoplada a um forno tipo mufla, ambos controlados por um computador que registra simultaneamente valores de temperatura e perda de massa [8]. O aquecimento foi realizado a taxa de 5 °C/min (30 - 600 °C), com patamar de 10 min a 600 °C.

As variações de massa foram acompanhadas por meio do parâmetro W (avaliação da fração cumulativa de massa perdida durante o aquecimento, em relação ao teor inicial de água na amostra), e sua derivada em relação ao tempo, indicadas nas equações A e B respectivamente:

$$W (\%) = 100 \times \left(\frac{M_o - M}{M_o - M_f} \right) \quad (A)$$

$$\frac{dW}{dt} (\% / \text{min}) = \left(\frac{\Delta W}{\Delta t} \right) \quad (B)$$

onde M é a massa instantânea medida no tempo t_i , M_o a massa inicial e M_f a massa final.

A permeabilidade ao ar em temperatura ambiente foi medida em amostras cilíndricas [$h=25$ mm; $d=75$ mm], secas na mesma temperatura de cura durante 96 h com a presença de sílica gel. As constantes de permeabilidade darciana (k_1) e não-darciana (k_2) foram obtidas pelo ajuste dos dados à equação de Forchheimer (equação C), onde P_i e P_o são, respectivamente, a pressão do ar na entrada e saída da amostra; V_s é a velocidade do fluido; L é a espessura da amostra; μ é a viscosidade e ρ a densidade do fluido na temperatura do ensaio (temperatura ambiente) [9]:

$$\frac{P_i^2 - P_o^2}{2PL} = \frac{\mu V_s}{k_1} + \frac{\rho V_s^2}{k_2} \quad (C)$$

A análise de refratariedade sob carga (RUL), realizada em amostras cilíndricas ($h=d=50$ mm) com um furo central

de 12,4 mm, curadas durante 72 h e calcinadas a 550 °C durante 12 h (taxa de aquecimento = 1 °C/min), foi efetuada a uma taxa de 5 °C/min até a temperatura de 1500 °C sob carga compressiva de 0,2 MPa (NETZSCH – 421).

Para os testes de fluência, o mesmo equipamento anteriormente descrito foi utilizado. As amostras foram curadas durante 72 h e queimadas a 1500 °C por 24 h (taxa de aquecimento = 2 °C/min). O ensaio foi realizado a uma taxa de 5 °C/min até 1450 °C, com patamar nessa temperatura de 48 h (carga compressiva de 0,2 MPa).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o intuito de aumentar a eficiência do empacotamento dos concretos aluminosos contendo sol de sílica como agente ligante e aumentar a reatividade de sua matriz, propiciando uma maior quantidade de mulita gerada *in situ*, foi adicionada microssílica em sua composição. Baseando-se em trabalhos do grupo de pesquisa dos autores [5], o teor de microssílica utilizado foi de 3,0% em peso.

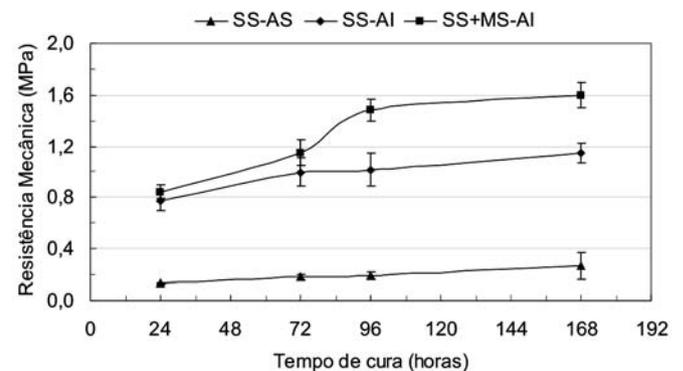


Figura 2: Resistência mecânica em função do tempo de cura para sistemas com sol de sílica curados em ambiente saturado e insaturado (SS-AS e SS-AI) e sol de sílica e microssílica curados em ambiente insaturado (SS+MS-AI).

[Figure 2: Mechanical strength as a function of curing time for castables containing silica sol cured in saturate (SS-AS) and unsaturated environment (SS-AI) and for silica sol and microssilica cured in unsaturated one (SS+MS-AI).]

Tabela II - Porosidade aparente (PA) para sistemas com sol de sílica (SS) e sol de sílica e microssílica (SS+MS), curados a 50 °C e secos em sílica gel.

[Table II - Apparent porosity (PA) for castables containing silica sol (SS), and silica sol and microssilica (SS+MS), for samples cured at 50 °C and dried in silica gel.]

Agente Ligante	PA (%)
SS	16,5 ± 0,2
SS+MS	16,6 ± 0,3

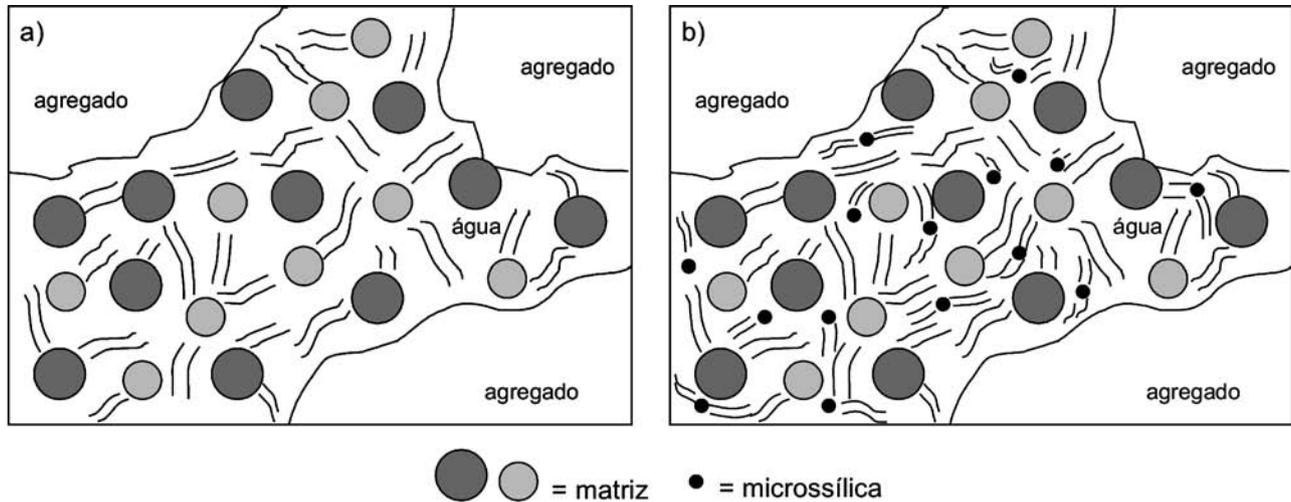


Figura 3: Mecanismo de formação da rede tridimensional para matrizes a) sem a presença de microssilica e b) com a presença de microssilica.

[Figure 3: Three-dimensional net formation mechanism for a) microsilica-free and b) microsilica containing matrix.]

A influência da adição de microssilica quanto ao comportamento de resistência mecânica e porosidade aparente em sistemas contendo sol de sílica pode ser visualizada na Fig. 2 e Tabela II, respectivamente.

Para os concretos curados em ambiente insaturado, secagem e gelificação ocorreram simultaneamente, favorecendo o aumento da resistência mecânica a verde. Esse fato indica que, para otimização do processamento, a cura desses concretos deve ser realizada em temperaturas acima da ambiente, sem a presença de vapor de água.

Verificou-se um aumento da resistência mecânica com a presença de microssilica. A introdução do superfino pode ter potencializado o mecanismo de gelificação do sol. A presença de microssilica aumentou a quantidade de matriz no sistema, originou uma maior área para ancoramento da rede tridimensional pelo mecanismo de gelificação do sol de sílica, resultando em uma estrutura mais coesa (Fig. 3).

A porosidade aparente com a presença de microssilica não foi alterada. Trabalhos na literatura indicam que, em sistemas com CAC como agente ligante, para a adição de gradativos teores de microssilica, também não foi detectada mudanças significativas na porosidade [5].

Na Fig. 4 é apresentado o perfil de secagem para os concretos com sol de sílica e para o sol de sílica e microssilica, curados durante 72 h a 50 °C. Os outros tempos de cura não são mostrados, visto o perfil de secagem não depender desta variável [2].

Usualmente, a secagem de concretos refratários ocorre em 3 etapas. Em um primeiro estágio de aquecimento, que ocorre entre a temperatura ambiente até aproximadamente 100 °C, o principal mecanismo de saída de água do corpo cerâmico é a evaporação da água livre. No segundo estágio, tem-se a ebulição da água livre e a formação de vapor é influenciada pelo aumento de temperatura. O terceiro estágio

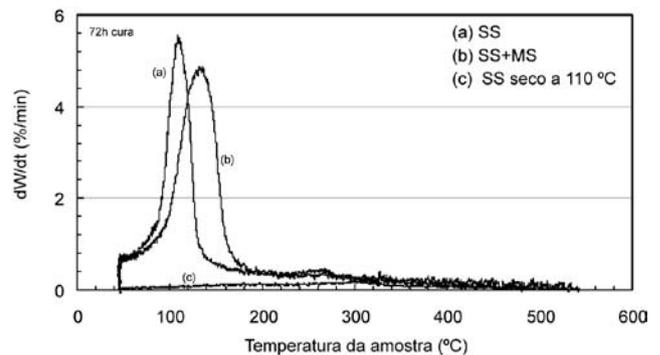


Figura 4: Perfil de secagem para sistemas com sol de sílica (SS), sol de sílica e microssilica (SS+MS), e sol de sílica curado nas mesmas condições e seco a 110 °C durante 24 h (SS seco a 110 °C).

[Figure 4: Drying behavior of silica sol (SS), silica sol and microsilica (SS+MS), and silica sol cured at the same conditions and dried at 110 °C for 24 h (SS dried at 110 °C).]

de secagem, verificado em sistemas contendo CAC [2], diz respeito a decomposição da água combinada na forma de hidratos, tais como C_3AH_6 e AH_3 , onde C = CaO; A = Al_2O_3 e H = H_2O [8].

A introdução de microssilica não comprometeu significativamente a secagem, visto que não alterou a estrutura altamente permeável que é formada com a presença do sol de sílica (Fig. 5). O fim da ebulição da água livre em sistemas com sol de sílica ocorreu em mais baixas temperaturas que aquelas verificadas para o sistema ligado com CAC [2], o que indica um menor risco de pressurização e explosão.

Na Fig. 5, para efeito de comparação, é mostrada a permeabilidade de concretos refratários contendo CAC curados a 50 °C em ambiente saturado [2].

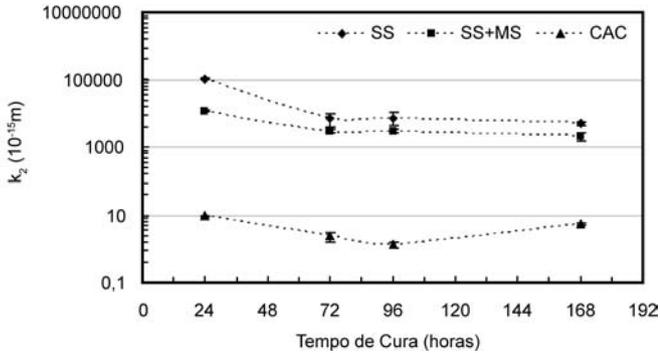


Figura 5: Permeabilidade (k_2) em função do tempo de cura para sistemas com sol de sílica (SS), sol de sílica e microsilica (SS+MS) e cimento de aluminato de cálcio (CAC) curados a 50 °C.

[Figure 5: Permeability (k_2) as a function of curing time for castables containing silica sol (SS), silica sol and microsilica (SS+MS) and calcium aluminate cement (CAC) cured at 50 °C.]

Para verificar a possível ocorrência do terceiro estágio de secagem, foi ensaiada uma amostra curada nas mesmas condições (72 h a 50 °C em ambiente insaturado) e seca durante 24 h a 110 °C, para que parte da água livre fosse previamente eliminada por evaporação (Fig. 4). Após secagem prévia, a estrutura formada pelo gel (Fig. 1) não é alterada, mostrando que decomposições de fases hidratadas não são verificadas nesses sistemas.

O comportamento mecânico a quente dos sistemas com sol de sílica foi analisado pelos ensaios de refratariedade sob carga (Fig. 6) e fluência (Fig. 7). Como referência, é também apresentada a curva para um concreto contendo cimento de aluminato de cálcio como agente ligante (3,5% em peso), processado nas mesmas condições [2].

Observa-se na Fig. 6 uma maior sinterabilidade para o concreto contendo microsilica, devido a superior área superficial total do sistema. Quanto menor o tamanho médio

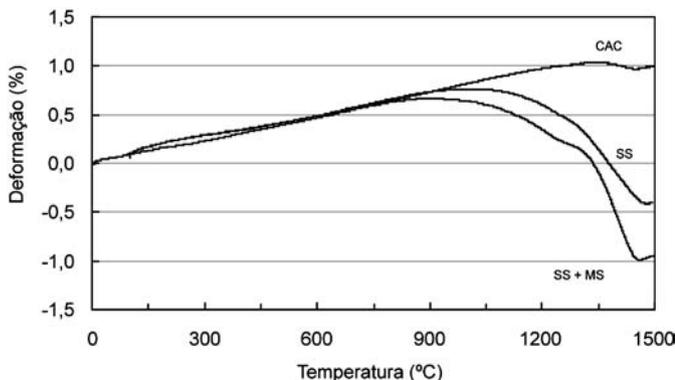


Figura 6: Refratariedade sob carga para sistemas com sol de sílica (SS), sol de sílica e microsilica (SS+MS), e cimento de aluminato de cálcio (CAC).

[Figure 6: Refractoriness under load for castables containing silica sol (SS), silica sol and microsilica (SS+MS), and calcium aluminate cement (CAC).]

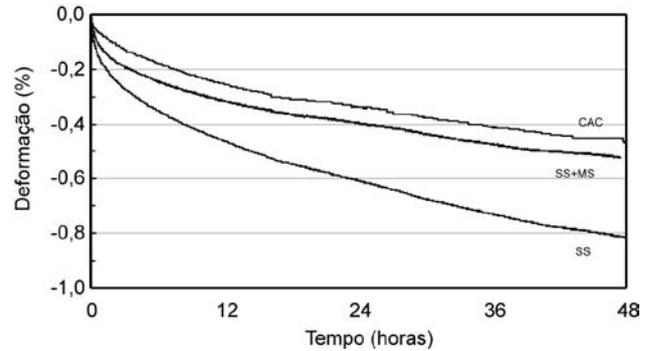


Figura 7: Fluência para sistemas com sol de sílica (SS), sol de sílica e microsilica (SS+MS), e cimento de aluminato de cálcio (CAC) para amostras pré-queimadas a 1500 °C e ensaiadas a 1450 °C.

[Figure 7: Creep for castables containing silica sol (SS), silica sol and microsilica (SS+MS), and calcium aluminate cement (CAC) for samples pre-fired at 1500 °C and tested at 1450 °C.]

de partículas, maior a reatividade e energia de superfície, o que contribui para aumentar a velocidade de sinterização e a evolução da microestrutura, diminuindo a energia livre do sistema através da coalescência de partículas e crescimento de grãos [10]. Na temperatura de 1400 °C, tem-se provavelmente o início de formação da fase mulita para os concretos contendo sol de sílica. A formação de mulita in situ é de grande interesse em concretos refratários, pois proporciona aumento da resistência ao dano por choque térmico e superior resistência mecânica a quente [11]. Já em concretos refratários aluminosos ligados com CAC, a adição de microsilica pode induzir a formação de fases eutéticas de baixo ponto de fusão (1200-1300 °C) [13].

Analisando-se a Fig. 7, nota-se a influência favorável da presença de microsilica no sistema com sol de sílica, uma vez que a taxa de fluência é sensível às fases presentes, à porosidade e ao tamanho de grãos da matriz [12]. Considerando-se que a distribuição de tamanho de partículas na matriz e a porosidade (Tabela III) são similares para ambos sistemas contendo sol de sílica, o menor valor da deformação percentual devido a introdução de microsilica poderia estar associada a maior formação de mulita. Como a deformação do concreto refratário é controlada pelo comportamento da matriz, a microsilica pode ser utilizada com o intuito de se obter materiais aluminosos resistentes à fluência. Observa-se também uma maior porosidade para o sistema contendo CAC, apesar da menor deformação apresentada, induzindo que a maior refratariedade de sistemas Al_2O_3 -CaO prevalece na fluência.

Embora a utilização do sol de sílica tenha apresentado importantes vantagens em relação ao sistema com CAC, nota-se que sua otimização depende em grande parte de uma maior reatividade da matriz, como proporcionado pela adição de microsilica. Nesse sentido, outras possibilidades estão sendo estudadas como a introdução de aluminas com elevada área superficial e agregados com menor porosidade.

Tabela III - Porosidade aparente (PA) para sistemas com sol de sílica (SS), sol de sílica e microsilica (SS+MS) e cimento de aluminato de cálcio (CAC), para corpos de provas pré-queimados a 1500 °C durante 24 h.

[Table III - Apparent porosity (PA) for castables containing silica sol (SS), silica sol and microsilica (SS+MS) and calcium aluminate cement (CAC). Samples pre-fired at 1500 °C for 24 h.]

Agente Ligante	PA (%)
SS	15,5 ± 0,2
SS+MS	14,1 ± 0,1
CAC	19,9 ± 0,2

CONCLUSÕES

O sol de sílica é um interessante candidato à substituição do cimento de aluminato de cálcio como agente ligante por gerar concretos refratários com mais adequadas propriedades, tanto ao processamento quanto ao uso em elevada temperatura. Para otimização dessas propriedades, a cura deve ser realizada em ambiente de baixa umidade e temperatura próximas aos 50 °C, já que a secagem desses concretos acelera a gelificação. A adição de microsilica ao sistema aumentou a resistência mecânica do concreto, sem comprometer a facilidade de secagem. O comportamento termo-mecânico também foi beneficiado com a presença dessa matéria-prima. O sistema teve sua sinterabilidade aumentada, além de proporcionar menor deformação sob compressão a 1450 °C.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES, a FAPESP, a Alcoa Alumínio S.A., a Elfusa Geral de Eletrofusão Ltda e

a Magnesita S.A. pelo apoio fornecido na execução desse trabalho; e ao Dr. Sérgio F. dos Santos pelas suas colaborações.

REFERÊNCIAS

- [1] W. E. Lee, W. Vieira, S. Zhang, K. G. Ahari, H. Sarpoolaky, C. Parr, *Int. Mater. Rev.* **46**, 3 (2001) 145.
 - [2] M. R. Ismael, F. T. Ramal Jr, V. C. Pandolfelli, *Anais do 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, S. Pedro, SP (2005) cdrom, ref. 8-14.
 - [3] R. D. dos Anjos, R. Salomão, V. C. Pandolfelli, *Anais do 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, S. Pedro, SP (2005) cdrom, ref. 8-09.
 - [4] R. K. Iler, "The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry", John Wiley & Sons, New York (1979) 312.
 - [5] R. D. dos Anjos, M. R. Ismael, F. T. Ramal Jr, V. C. Pandolfelli, *Cerâmica* **50**, 316 (2004) 331.
 - [6] I. R. Oliveira, A. R. Studart, R. G. Pileggi, V. C. Pandolfelli, "Dispersão e empacotamento de partículas - princípios e aplicações em processamento cerâmico", Fazenda Arte Editorial, S. Paulo, Brasil (2000) 119.
 - [7] R. G. Pileggi, V. C. Pandolfelli, A. E. Paiva, J. Gallo, *Bull. Am. Ceram. Soc.* **79**, 1 (2000) 54.
 - [8] M. D. M. Innocentini, F. A. Cardoso, M. M. Akyoshi, V. C. Pandolfelli, *J. Am. Ceram. Soc.* **86**, 7 (2003) 1146.
 - [9] M. D. M. Innocentini, A. R. F. Pardo, V. R. Salvini, V. C. Pandolfelli, *J. Am. Ceram. Soc.* **78**, 11 (1999) 64.
 - [10] J. S. Reed, "Principles of ceramics processing, 2nd Ed.", John Wiley & Sons, New York (1995) 583.
 - [11] A. J. Skoong, R. E. Moore, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **67**, 7 (1998) 1180.
 - [12] S. Banerjee, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **77**, 10 (1988) 59.
- (Rec. 21/06/2005, Ac. 25/11/2005)