

Temperatura de cura e sua influência na resistência à explosão de concretos refratários de alta alumina

(The influence of the curing temperature on the explosion tendency of high-alumina ultra-low cement refractory castables)

M. M. Akiyoshi¹, R. C. Morisco¹, M. D. M. Innocentini¹, V. C. Pandolfelli¹, L. R. M. Bittencourt²

¹Departamento de Engenharia de Materiais - DEMa

Universidade Federal de S. Carlos - UFSCar

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

²Magnesita S.A.

Cidade Industrial, 32210-050, Contagem, MG

pmmak@iris.ufscar.br, vicpando@power.ufscar.br

Resumo

Um dos principais fatores limitantes na utilização dos concretos refratários é a necessidade de longos ciclos de secagem, uma vez que taxas de aquecimento elevadas podem ocasionar explosão, principalmente quando são utilizadas baixas temperaturas de cura (<21 °C). Neste trabalho, estudou-se a influência da temperatura de cura na resistência à explosão de concretos refratários de alta alumina com ultrabaixo teor de cimento. Os resultados indicaram que a ocorrência de explosão nos concretos curados em baixas temperaturas não pode ser atribuída unicamente à desidratação das fases do cimento, uma vez que a água livre se mostrou como a principal responsável pela pressurização da estrutura durante a secagem.

Palavras-chave: temperatura de cura, explosão, concreto refratário, secagem, permeabilidade.

Abstract

One of the main limiting factors in the processing of refractory castables is the long drying schedule required, since high heating rates can cause mechanical damage or even the explosion of the refractory, especially when low curing temperatures (<21 °C) are employed. In this work, the influence of the curing temperature on the explosion tendency of high-alumina ultra-low cement refractory castables is evaluated. The results show that the explosion during the drying process of castables cured at low temperatures cannot be associated only to the dehydration of low-density cement phases, since the free water appeared to be the main responsible for the pressurization of the structure.

Keywords: curing temperature, explosion, refractory castables, drying, permeability.

INTRODUÇÃO

Os concretos refratários contendo ligantes hidráulicos, tais como cimento de aluminato de cálcio e aluminas hidratáveis, têm se sobressaído sobre os tijolos convencionais, principalmente devido a sua maior flexibilidade de aplicação, ausência de juntas de expansão e similar desempenho [1]. Contudo, a utilização mais ampla destes concretos tem sido limitada pela necessidade de longos ciclos de secagem que impedem uma rápida retomada da produção. Os processos lentos de secagem visam evitar danos ou até mesmo a explosão dos concretos durante seu aquecimento inicial decorrente da ruptura das ligações hidráulicas do material.

Estudos [2, 3] mostram que quando se utilizam baixas temperaturas de cura (menores que 21 °C) há um aumento significativo na tendência à explosão de concretos contendo cimento de aluminato de cálcio. Todavia, não existe um consenso a respeito dos fatores que causam a explosão destes

refratários. Alguns autores [1, 2, 4] associam a ocorrência de explosão à existência de fases do cimento com baixa densidade que retém grande quantidade de água combinada no interior de sua estrutura. Por outro lado, têm-se evidências de que a saída de água livre em temperaturas superiores a 100 °C também pode ser extremamente prejudicial aos refratários [5].

Neste contexto, este trabalho investiga a contribuição da presença de água livre e de fases hidratáveis na ocorrência de explosão em concretos refratários de alta alumina com ultrabaixo teor de cimento durante sua secagem. As técnicas de permeametria e de análise termogravimétrica foram utilizadas de modo complementar para a análise dos resultados.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Materiais utilizados: empregaram-se concretos refratários auto-escoantes de alta alumina com ultrabaixo teor de cimento (2%-p) preparados seguindo-se o modelo de distribuição de tamanho de

partículas de Andreasen ($q = 0,21$). Os concretos utilizados possuíam uma matriz fina (composta por aluminas calcinadas e pelo cimento de aluminato de cálcio CA270) e agregados grossos (compostos de aluminas eletrofundidas brancas) totalizando 99%-p de Al_2O_3 e 0,6%-p de CaO. Um teor constante de 15%-v (4,47%-p) de água foi utilizado na preparação do concreto. Todas as matérias-primas foram fornecidas pela ALCOA S.A.

Utilizaram-se as temperaturas de cura de 10 °C para favorecer a formação das fases de baixa densidade, principalmente o hidrato CAH_{10} (densidade de 1,72 g/cm³), e de 50 °C para promover a formação das fases de maior densidade, tais como o C_3AH_6 (densidade de 2,52 g/cm³) e AH_3 (2,42 g/cm³). Para exprimir a fórmula dos compostos foi empregada a notação sintética: A para Al_2O_3 , C para CaO e H para H_2O .

Os concretos foram moldados sob a forma de cilindros com 7,5 cm de diâmetro e 2,5 cm de espessura para os ensaios de permeabilidade e cilindros de 4,0 cm de diâmetro e 4,0 cm de altura para os ensaios de análise termogravimétrica e avaliação da porosidade aparente.

Depois de moldados, os concretos foram curados por 24 h, a 10 °C ou 50 °C em ambiente saturado de umidade. Para avaliar a influência da água livre foram empregadas amostras úmidas (com água livre e hidratos) e amostras secas (com hidratos, mas sem água livre). A pré-secagem foi realizada ao ar por 24 horas em uma câmara climática (VÖTSCH, modelo 20-20, Alemanha), mantida na temperatura de cura e com umidade relativa de 20%, seguida de armazenamento em recipiente fechado contendo sílica-gel para a remoção completa da umidade residual. As amostras curadas em baixa temperatura foram armazenadas a 10 °C enquanto as curadas a 50 °C foram mantidas a 25 °C.

A Tabela I apresenta as temperaturas de cura dos concretos utilizados neste trabalho e algumas características dos principais hidratos encontrados.

Avaliação da porosidade aparente (PA): a porosidade aparente (PA) foi avaliada através do método de Arquimedes [6] em corpos-de-prova secos utilizando-se como fluido de imersão querosene à temperatura de 10 °C para os concretos curados nesta temperatura e querosene à temperatura ambiente para os concretos curados a 50 °C.

Permeamtria a baixa temperatura (PBT): a avaliação da permeabilidade foi realizada em amostras secas empregando-se ar em temperatura ambiente como fluido permeante. O ajuste das constantes de permeabilidade Darciana (k_1) e não-Darciana (k_2) foi efetuado através da equação de Forchheimer [7] para

escoamento de fluidos compressíveis, expressa por:

$$\frac{P_e^2 - P_s^2}{2P_s L} = \frac{\mu}{k_1} v_s + \frac{\rho}{k_2} v_s^2 \quad (A)$$

na qual P_e e P_s são as pressões absolutas na entrada e na saída da amostra, respectivamente; μ é a viscosidade e ρ é a densidade do fluido; L é a espessura da amostra; e v_s é a velocidade média do fluido na saída da amostra (dada pela razão entre a vazão volumétrica e a área da seção transversal perpendicular ao escoamento do fluido).

Análise termogravimétrica (ATG): o equipamento de análise termogravimétrica [8] consiste em uma balança eletrônica (400 ± 0,002 g) acoplada a um forno tipo mufla (temperatura máxima de trabalho de 1100 °C). O forno possui um controle de temperatura que permite a aplicação de taxas de aquecimento de 0,1 até 25 °C/min. Um programa de computador dedicado possibilita o monitoramento simultâneo da perda de massa da amostra e da temperatura do forno em função do tempo de ensaio. Uma das vantagens deste sistema é que os corpos-de-prova empregados possuem dimensões representativas da microestrutura do concreto (que pode ter agregados de até 6 mm de diâmetro), ao contrário de ensaios tradicionais de ATG, em que são utilizadas apenas algumas gramas de amostra.

A partir dos dados de massa e temperatura, pode-se obter diversos parâmetros relativos ao processo de secagem:

$$\text{Massa retida: } m_r = 100 \cdot \frac{m_i}{m_o} (\%) \quad (B)$$

$$\text{Perda de massa: } w = 100 \cdot \frac{m_o - m_i}{m_o - m_f} (\%) \quad (C)$$

$$\text{Taxa de perda de massa: } \frac{dw}{dT} = \frac{d}{dT} \left(\frac{m_o - m_i}{m_o - m_f} \right) (\%/^{\circ}C) \quad (D)$$

na qual: m_o é a massa inicial; m_i é a massa no instante i , m_f é a massa residual do corpo-de-prova após o término da secagem e T é a temperatura no interior do forno.

Todas as análises foram realizadas em tréplica para assegurar a representatividade dos dados.

Tabela I - Temperaturas de cura e características dos principais hidratos encontrados nos concretos utilizados neste trabalho.

[Table I - Curing temperatures and characteristics of main hydrates found in the castables employed in this work.]

| Nomenclatura | Temperatura de cura | Hidrato e características [9] |
|--------------|---------------------|---|
| concreto A | 10 °C | CAH_{10} , $\rho = 1,72$ g/cm ³ , 100 °C < T_{Dh} < 130 °C |
| concreto B | 50 °C | C_3AH_6 , $\rho = 2,52$ g/cm ³ , 300 °C < T_{Dh} < 360 °C |
| | | AH_3 , $\rho = 2,42$ g/cm ³ , 210 °C < T_{Dh} < 300 °C |

ρ : densidade da fase; T_{Dh} : faixa de temperatura típica de desidratação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de porosidade aparente (PA) e das constantes de permeabilidade (k_1 e k_2) são apresentados na Tabela II para os concretos estudados neste trabalho.

Tabela II - Porosidade aparente (PA) e constantes de permeabilidade Darciana (k_1) e não-Darciana (k_2) para concretos A e B.

[Table II - Apparent porosity (PA) and Darcian (k_1) and non-Darcian (k_2) permeability constants for castables A and B.]

| Propriedade | Concreto A (curado a 10 °C) | Concreto B (Curado a 50 °C) |
|-------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| PA (%) | 12,63 ± 0,19 | 11,52 ± 0,84 |
| k_1 (10^{-17} m ²) | 15,68 ± 1,80 | 23,74 ± 0,25 |
| k_2 (10^{-15} m) | 6,98 ± 1,66 | 27,07 ± 5,04 |

A porosidade aparente (PA) avalia o volume dos poros que são acessíveis ao fluido utilizado em sua determinação (neste trabalho, querosene). Como pode ser observado na Tabela II, o concreto A (no qual predomina o hidrato CAH_{10}) apresentou porosidade aparente similar ao concreto B (no qual os principais compostos são o C_3AH_6 e o AH_3). A porosidade aparente para ambos os materiais foi em torno de 12% (que é um valor comumente encontrado em concretos preparados com ultrabaixo teor de cimento e 15% em volume de água), indicando que o volume de poros acessíveis ao acúmulo de fluidos não foi afetado pelo tipo de hidrato formado. Contudo, nenhuma conclusão pode ser obtida a partir deste ensaio com respeito à influência do tipo de hidrato sobre o tamanho dos poros formados ou à facilidade de penetração do fluido. Uma abordagem mais detalhada desses parâmetros pode ser obtida através da avaliação da permeabilidade dos concretos.

Neste caso, os dados na Tabela II confirmam a tendência encontrada na literatura [4, 9] na qual os concretos curados em temperaturas inferiores a 21 °C apresentam uma permeabilidade menor do que os concretos curados em temperaturas superiores. Este resultado indica que, apesar de resultarem em corpos com mesma porosidade, os diversos hidratos CAH_{10} e C_3AH_6 afetam na verdade a conexão entre os poros abertos. Neste sentido,

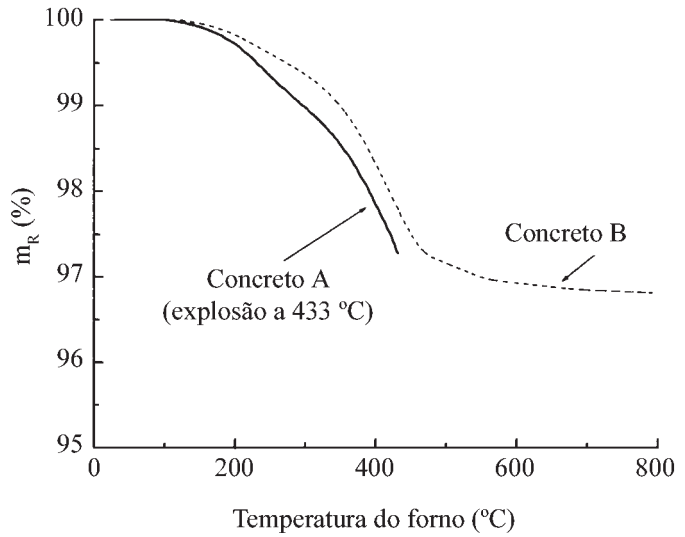


Figura 1: Massa retida (m_r) em função da temperatura do forno para concretos A (curado a 10 °C) e B (curado a 50 °C) ensaiados úmidos com uma taxa de aquecimento de 25 °C/min.

[Figure 1: Retained mass (m_r) versus temperature for castables A (cured at 10 °C) and B (cured at 50 °C) tested at 25 °C/min.]

o fato do hidrato de baixa temperatura (CAH_{10}) apresentar maior quantidade de água estrutural, confere a esta fase uma maior tendência de obstruir (total ou parcialmente) alguns interstícios e interconexões entre os poros, resultando em uma permeabilidade menor do concreto [10].

O concreto B apresentou valores de k_1 aproximadamente

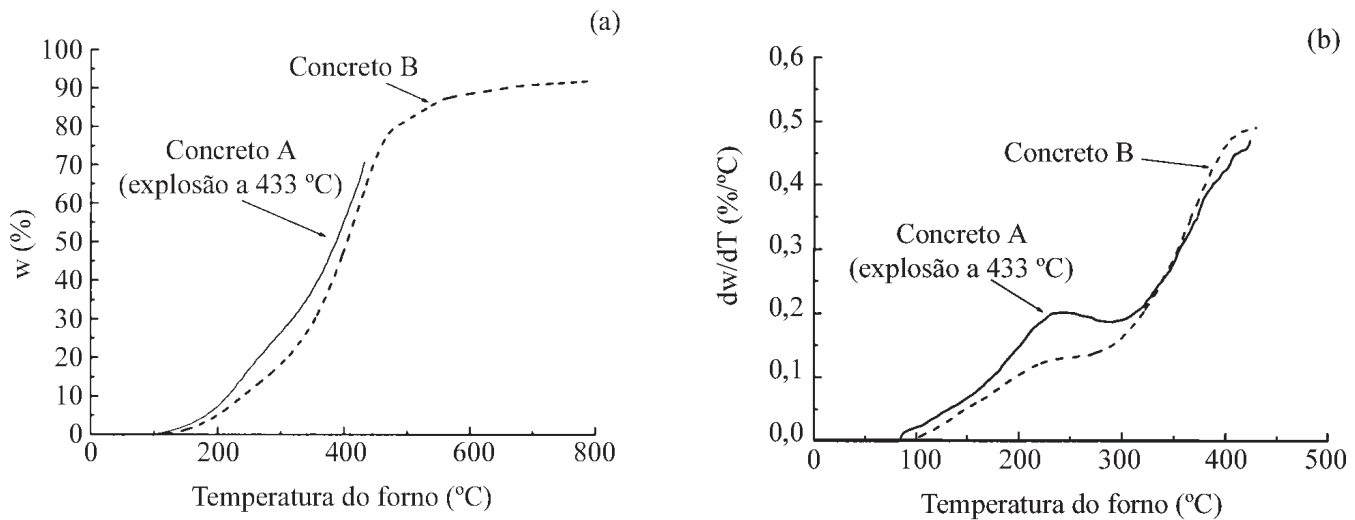


Figura 2: Concretos A e B ensaiados úmidos a uma taxa de 25 °C/min: (a) perda de massa, w , e (b) derivada da perda de massa em função da temperatura do forno.

[Figure 2: As cured castables A and B tested at 25 °C/min: (a) mass loss, w , and (b) rate of mass loss as function of temperature.]

50% superiores aos avaliados para o concreto A. Por outro lado, a constante de permeabilidade não-Darciana (k_2) sofreu um aumento de quase 300% quando a temperatura de cura utilizada passou de 10 °C para 50 °C. Essas alterações de permeabilidade podem ser um indicativo de que o tamanho médio dos poros existentes no concreto A seja menor que o existente no concreto B. Considerando que um fluido encontra maior dificuldade para escoar através de poros pequenos, a menor permeabilidade do concreto curado a 10 °C permite inferir que este possui maior tendência à explosão do que o concreto curado a 50 °C.

A Fig. 1 apresenta os resultados do ensaio de ATG para se avaliar o efeito da presença de água livre e das fases hidratadas na secagem de concretos. A taxa de aquecimento utilizada foi de 25 °C/min para os dois tipos de concreto.

A Fig. 1 mostra que o concreto A, contendo CAH_{10} , explodiu na temperatura de 433 °C, ao passo que o concreto B resistiu à temperatura máxima de ensaio de 800 °C.

A Fig. 2 mostra que, ao contrário do esperado a partir dos resultados de permeabilidade, o concreto A, menos permeável, perde água mais rapidamente do que o concreto B na região até 430 °C. Isso pode ser explicado considerando que, juntamente com a saída da água livre, ocorre a desidratação do CAH_{10} contido no concreto A, ao passo que o AH_3 e o C_3AH_6 , contidos no concreto B, só iniciam sua desidratação acima de 210 °C e 300 °C, respectivamente (Tabela I). Segundo evidências apresentadas por Innocentini e colaboradores [5], o calor fornecido ao concreto durante o aquecimento é absorvido pela água enquanto esta se evapora (calor latente), retardando o aquecimento do corpo cerâmico e assim a desidratação dos compostos com temperatura de decomposição acima de 100 °C.

A explosão do concreto A poderia assim ser explicada pela maior geração vapor d'água no interior da estrutura, decorrente tanto da ebulição de água livre quanto da desidratação do CAH_{10} . Devido à menor permeabilidade deste concreto, o vapor sofre uma pressurização acentuada no interior dos poros, ao mesmo tempo em que é esperada uma redução de sua resistência mecânica, causada pelos vazios gerados na decomposição do CAH_{10} [1, 4]. Esses efeitos combinados (maior formação de vapor, baixa permeabilidade e perda de resistência mecânica) explicariam a maior tendência à explosão encontrada em concretos curados a baixa temperatura. Por outro lado, a menor tendência à explosão do concreto B pode ser associada tanto a sua maior permeabilidade inicial (o que resulta na menor pressurização do vapor no interior dos poros) quanto a maior resistência mecânica do concreto durante a saída de água livre.

A Fig. 3 apresenta os resultados de um ensaio de ATG onde a água livre foi removida do concreto A, para verificar se apenas a água proveniente da desidratação do CAH_{10} era suficiente para causar a sua explosão.

Nota-se que a perda de massa por desidratação apresentada pelo concreto seco inicia-se em torno de 240 °C e é muito menor do que aquela sofrida pelo concreto úmido. Além disso, nenhuma explosão foi verificada pelo concreto seco até a temperatura de 800 °C. Esse resultado mostra que nas condições empregadas neste trabalho, apenas a presença do hidrato CAH_{10} não foi suficiente para causar a explosão do concreto refratário.

Embora novos estudos sejam necessários para avaliar a influência de diferentes geometrias, volumes, taxas de

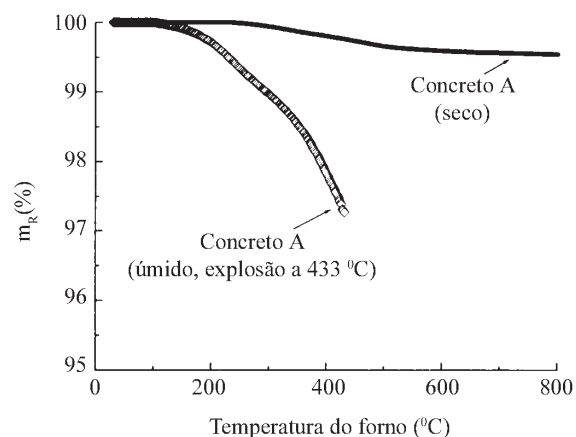


Figura 3: Massa retida (m_r) em função da temperatura do forno para o concreto A úmido e seco ensaiado com uma taxa de 25 °C/min.

[Figure 3: Retained mass (m_r) as function of the furnace temperature for wet and dry castables A heated at 25 °C/min.]

aquecimento, teores e tipos de cimento, etc., os resultados deste trabalho indicam que a causa da explosão durante a secagem de concretos refratários não pode ser atribuída unicamente a maior quantidade de água estrutural contida no hidrato CAH_{10} comparada a do C_3AH_6 . De fato, o CAH_{10} , por ser um hidrato com baixa densidade, representa um obstáculo maior à saída de água livre, contribuindo para a pressurização desta no interior da estrutura, aumentando a tendência à explosão do concreto refratário. Contudo, a causa direta da explosão dos concretos está relacionada com a dificuldade imposta à saída da água livre. Tal impedimento, não ocorre apenas com a presença de CAH_{10} , mas também pode ser associada a outros fatores não abordados neste estudo, como a densidade de empacotamento do concreto, nível de permeabilidade, taxa de aquecimento, volume do corpo, etc.

CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho permitem concluir que a causa da explosão de concretos refratários de alta alumina com ultrabaixo teor de cimento curados em baixa temperatura não está associada unicamente à presença do CAH_{10} . Na verdade, é a dificuldade causada pela existência deste hidrato para a saída da água livre existente no interior do concreto que acarreta a explosão quando se aquece o corpo em altas taxas. No entanto, novos estudos são necessários para avaliar a importância de outras variáveis de processamento sobre a secagem de concretos refratários.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES, FAPESP, ALCOA S.A. e a Magnesita S.A, pelo apoio dado na realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

[1] G. MacZura, L. D. Hart, R. P. Heilich, J. E. Kopanda, "Refractory Cements" In: *The Am. Cer. Soc. Ceramic*

- Proceedings*. Columbus: The Am. Ceram. Soc., Inc, (1983) 11.
- [2] W. H. Gitzen, L. D. Hart, "Explosive spalling of refractory castables bonded with calcium aluminate cement", *Am. Ceram. Soc. Bull.* **40**, 8 (1961) 503-7 .
- [3] M. S. Crowley, R. C. Johnson, "Guidelines for installing and drying refractory concrete lining in petroleum and petrochemical units", *Am. Ceram. Soc. Bull.* **51**, 3 (1972) 226-30.
- [4] K. M. Parker, J. H. Sharp, "Refractory calcium aluminate cements", *Brit. Ceram. Trans. J.* **81**, 2 (1982) 35-42.
- [5] M. D. M. Innocentini, C. Ribeiro, L. R. M. Bittencourt, V. C. Pandolfelli, "Fluid dynamics and thermal aspects of the dewatering of high-alumina refractory castables: removal of physically absorbed water", *J. Am. Ceram. Soc.* **84**,11 (2001) 2696-98.
- [6] ASTM C 20-67: "Standard test method for apparent porosity, water absorption, apparent specific gravity, and bulk density of burned refractory brick and shapes by boiling water" (1995).
- [7] M. D. M. Innocentini, V. C. Pandolfelli, "Considerações sobre a estimativa da permeabilidade em concretos refratários através das equações de Darcy e de Forchheimer", *Cerâmica* **45**, 292-293 (1999) 61-7.
- [8] M. D. M. Innocentini, M. M. Akiyoshi, A. R. Studart, L. R. M. Bittencourt, V. C. Pandolfelli, "Thermogravimetric assessment of the dewatering process of high-alumina ultra-low cement refractory castables", *J. Am. Ceram. Soc.* (2002) submetido.
- [9] A. Nishikawa, "Technology of monolithic refractories", Tokyo: Technical Report No. 33-7, PLIBRICO Japan Co. Ltd, (1984) 98-101.
- [10] C. M. George, "Aspects of calcium aluminate cement (CAC) hydration", *Refractories Symposium, St. Louis Section, St. Louis, 1994. Proc. St. Louis: Am. Ceram. Soc.* (1994) 21.
- [11] M. D. M. Innocentini, R. G. Pileggi, F. T. Ramal Jr., A. R. F. Pardo, L. R. Bittencourt, R. P. Rettore, V. C. Pandolfelli, "Relação entre permeabilidade e velocidade de secagem em concretos refratários de alta alumina", *Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica São Paulo, SP* (2002), *Cerâmica* **47**, 307 (2002) 131.
(*Rec. 05/03/02, Ac. 12/04/02*)