

Utilização de caulim e meta-caulim em substituição à microssílica em concretos refratários aluminosos auto-escoantes

(Kaolin and meta-kaolin application as a microsilica alternative for high-alumina self-flowing refractory castables)

M. V. Gerotto¹, S. S. Cabo², M. D. M. Innocentini¹, V. C. Pandolfelli¹

¹*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

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

²*Caulim da Amazônia S. A. - CADAM*

Vila Munguba s/nº, C. P. 11, Monte Dourado, PA, 68240-000

Resumo

O aprimoramento na aditivação e no empacotamento de partículas, associado ao surgimento de novas matérias-primas como microssílica e aluminas calcinadas especiais tem promovido um grande desenvolvimento tecnológico na classe dos materiais refratários. Em especial, a microssílica tem mostrado ser um importante componente na evolução dos concretos refratários. Seu tamanho micrométrico, forma arredondada e pureza proporcionam concretos com elevada densidade de empacotamento, possibilitam a auto-escoabilidade e ainda a formação da mulita *in-situ* em temperaturas próximas a 1400 °C, melhorando consideravelmente as propriedades a altas temperaturas desses produtos. Neste trabalho foi investigada a possível substituição da microssílica em concretos aluminosos auto-escoantes e sem-cimento (0,07% de CaO) de alto desempenho a quente, por caulim e meta-caulim, ambos de alta pureza e tamanho micrométrico, similares à microssílica. O menor custo destas matérias-primas, associado ao fato de formarem mulita em temperaturas próximas a 1200 °C, muito inferiores à da microssílica, são fatores que os tornam muito promissores para aplicações em concretos aluminosos. Os resultados mostram que a utilização do caulim promove características de fluidez e empacotamento muito similares às dos concretos com microssílica, enquanto que o uso de meta-caulim não proporciona valores tão expressivos. A formação de mulita ocorre próximo a 1200 °C, muito inferior àquela observada para a microssílica (1400 °C). Contudo, a resistência mecânica a quente dos concretos com caulim/meta-caulim foi afetada pela formação de trincas na matriz, provavelmente decorrente da superior sinterabilidade dessas matérias-primas silico-aluminosas.

Palavras-chave : concreto refratário, microssílica, caulim, meta-caulim, mulita, propriedades mecânicas.

Abstract

The improvement in the use of additives and in the packing of particles, associated with the development of new raw materials, such as microsilica and special calcined aluminas, have promoted a great technological advance in the processing of refractory castables in the last decades. Microsilica in particular has been verified to be an important component in the refractory castables evolution. The micrometric size, roundness and high purity allow the processing of castables with high packing density, self-flow behaviour and also the formation of in-situ mullite at temperatures around 1400 °C, improving considerably the high-temperature properties of such materials. The substitution of microsilica by high-purity kaolin and meta-kaolin in free-cement aluminate refractory castables has been investigated in this work. The lower cost and the fact that this raw material yields mullite at lower temperatures (around 1200 °C) make the use of kaolin very promising for refractory castable applications. The results have shown that the use of kaolin promotes flowability as high as those shown by castables containing microsilica, whereas the use of meta-kaolin has not yielded equally expressive results. The mullite formation occurred at temperature around 1200 °C, which is inferior to that observed with microsilica (1400 °C). The hot mechanical strength was affected by the formation of microcracks in the matrix, most likely due to the higher sinterability of these alumino-silicate raw materials.

Keywords: refractory castable, microsilica, kaolin, meta-kaolin, mullite, mechanical properties.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a classe dos concretos refratários aluminosos vem apresentando um grande desenvolvimento tecnológico estimulado pelas melhores propriedades que apresentam em relação aos produtos convencionais. Com o advento e uso de partículas

micrométricas, tais como a microssílica e as aluminas calcinadas especiais, esses concretos alcançaram consideráveis níveis de fluidez, densidade e propriedades mecânicas a altas temperaturas. Essas partículas ultra-finas atuam de forma a preencher os espaços vazios existentes entre as partículas maiores, aumentando a densidade de empacotamento, reduzindo a quantidade de água

necessária para o processamento e proporcionando a auto-escoabilidade do produto [1].

Outra grande vantagem dessas partículas micrométricas é o uso como substituto parcial do cimento de aluminato de cálcio, CAC, visto que auxiliam no aumento da resistência mecânica a verde através do melhor empacotamento granulométrico. A eliminação do CAC tem sido amplamente desejada uma vez que o CaO presente na composição reage com a Al_2O_3 e SiO_2 formando fases de baixo ponto de fusão como a anortita e guelenita (1345 e 1380 °C, respectivamente), prejudicando suas características refratárias. Essa constante redução deu origem aos concretos de baixo teor de cimento (BTC), ultra-baixo teor de cimento (UBTC) e atualmente sem-cimento (SC), sendo que neste último o teor de CaO deve ser $\leq 0,2\%$ peso. (ou $\sim 1\%$ de CAC) [1]. Também são classificados como sem-cimento os concretos com outros tipos de agentes hidráulicos isentos de CaO, como por exemplo as aluminas de transição.

A microssilica, em particular, tem sido amplamente utilizada nos concretos aluminosos devido ao seu tamanho micrométrico (0,1 a 1 μm), pureza e forma arredondada. Essas qualidades proporcionam a produção de concretos auto-escoantes com elevado grau de empacotamento e com baixos teores de água para a sua moldagem. Outra grande vantagem é sua reação com aluminas micronizadas a altas temperaturas, ≥ 1400 °C, formando mulita *in-situ* na matriz do concreto. A mulita é uma fase de grande interesse e uma vez presente no concreto melhora suas resistências mecânica, à fluência, à corrosão e ao choque térmico [2].

Os trabalhos de Myhre [3, 4] e Gerotto [5] apresentam concretos aluminosos auto-escoantes com excelentes valores de resistência mecânica a quente (M.R.Q.) com a utilização da microssilica como formadora da mulita. Uma desvantagem de seu uso é a formação de uma fase meta-estável silico-aluminosa com ponto de fusão em torno de 1300 °C, inerente a esse sistema Al_2O_3 - SiO_2 , que reduz consideravelmente a resistência mecânica a quente [5, 6].

A formação de mulita em condições mais favoráveis tem sido amplamente estudada através da aplicação de diferentes técnicas tais como a de sol-gel, o uso de precursores coloidais [7], etc. A utilização de matérias-primas naturais silico-aluminosas como silimanita, caulim e cianita são também fontes para sua obtenção, porém o principal inconveniente neste caso é a presença de impurezas.

O caulim tem mostrado ser uma interessante matéria-prima para a obtenção de mulita *in-situ* em cerâmicas estruturais e avançadas, podendo ainda ser aplicado em situações refratárias. O caulim passa por diversas transformações até a formação da mulita, descritas a seguir:

- Próximo a 560 °C ocorre sua des-hidroxilação com a perda dos grupos -OH de sua estrutura cristalina formando o meta-caulim amorfo.
- A aproximadamente 980 °C ocorre a decomposição do meta-caulim em quatro fases distintas.

Essas fases desenvolvidas a 980 °C e suas quantidades são alvos de diferentes trabalhos, porém o de Chakravorty et. al. [8] é um dos mais atuais e completos. Segundo este autor, as fases formadas nessa temperatura e suas proporções são:

- espinélio Si-Al (ou mulita cúbica), fase principal $\rightarrow 25 - 35$ %-p.
- mulita ortorrômbica (fracamente cristalizada), fase minoritária $\rightarrow 4 - 6$ %-p.
- fase silico-aluminosa (amorfa) $\rightarrow 30 - 40$ %-p.
- SiO_2 amorfo $\rightarrow 35 - 37$ %-p.

Portanto, na temperatura de 980 °C já existe uma pequena quantidade de mulita fracamente cristalizada. Com o aquecimento

em temperaturas superiores a transformação do espinélio Si-Al para mulita ortorrômbica (transformação polimórfica) entre 1100 e 1250 °C, e a nucleação na fase amorfa silico-aluminosa na faixa de 1250 a 1400 °C, resultam em posterior formação da mulita [8].

Na etapa final de reação, um excedente de SiO_2 permanece na forma amorfa, prejudicando as propriedades do compósito a que foi adicionado o caulim. Uma solução comum é a adição de aluminas micronizadas, e portanto altamente reativas, de forma a reagir com esse SiO_2 formando uma quantidade adicional da fase denominada mulita secundária [9].

A formação de mulita em temperaturas tão baixas, quanto a 980 °C ou 1250 °C, está associada à presença de ligações do tipo Si-O-Al neste composto, formadas na decomposição do meta-caulim a 980 °C [8]. Esse tipo de ligação decorrente da íntima associação dos componentes Si e Al nos compostos silico-aluminosos é muito mais susceptível a multização do que numa mistura mecânica.

Neste trabalho são avaliadas e comparadas com composições contendo microssilica, as propriedades resultantes após a incorporação de um caulim e de meta-caulim em concretos refratários aluminosos. A elevada pureza, tamanho de partícula micrométrico ($\sim 98\%$ menor que 2 μm) e abundância no Brasil os tornam matérias-primas com grande potencial para obtenção de concretos auto-escoantes e com multização *in-situ*. Nesses concretos, a presença de grande quantidade de aluminas calcinadas de alta reatividade, proporciona a reação com o excesso de SiO_2 formando mulita secundária.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A avaliação da substituição da microssilica em concretos aluminosos e auto-escoantes pelo uso de um caulim ou meta-caulim de alta pureza foi realizada em duas etapas distintas: 1^a) análise da viabilidade de sua utilização como porção ultra-fina de partículas na obtenção de concretos densos, com baixo teor de água de moldagem e características auto-escoantes; 2^a) a viabilidade de serem incorporados a esses concretos em quantidade suficiente para formar mulita *in-situ*, melhorando assim suas propriedades a quente.

Os concretos produzidos em ambas as etapas foram caracterizados e comparados com concretos aluminosos contendo 6%-p. de microssilica, chamado aqui de **(MS 6)**. Este concreto possui excelentes características de fluidez (auto-escoante) com baixos teores de água e ainda adequadas propriedades mecânicas a quente devido principalmente à formação de mulita *in-situ*.

O caulim utilizado possui baixo nível de impurezas, Tabela I, e o meta-caulim foi obtido a partir deste após calcinação a 750 °C.

Para a primeira etapa foram projetados dois concretos de alta alumina contendo caulim (**K 3**) ou meta-caulim (**MK 3**) na mesma quantidade em volume (10%) e distribuição granulométrica que a do concreto de referência, **MS 6**, Tabela II. Como as curvas de distribuição granulométrica são construídas pela adição de diferentes quantidades e tamanhos de partículas de forma a preencher um certo volume, a formulação é feita utilizando-se porcentagens em volume (%-v.) das diferentes partículas.

Na Tabela II a nomenclatura adotada consiste da sigla **K** para as composições contendo caulim, **MK** com meta-caulim e **MS** com microssilica, e o número que segue a sigla representa a quantidade aproximada de SiO_2 (em %-peso) presente no concreto a partir de cada componente utilizado (ex: **MK 3** composição utilizando meta-caulim o qual resulta em 3% de SiO_2).

Tabela I - Análise química da microsilica, do caulim e do meta caulim produzido a partir do caulim.
[Table I - Chemical analysis of microsilica, kaolin and meta-kaolin used in this work.]

Constituinte	(%-peso)		
	Microsilica 971-D *	Caulim Amazon-88 Lump \diamond	Meta-caulim \diamond
SiO ₂	96,3	45,1	52,4
Al ₂ O ₃	0,55	37,8	43,9
C	0,99	-	-
K ₂ O	0,43	0,10	0,12
MgO	0,35	-	-
Na ₂ O	0,28	0,10	0,12
CaO	0,15	-	-
Fe ₂ O ₃	0,10	1,70	1,98
TiO ₂	-	1,10	1,28
SO ₃	0,07	-	-
H ₂ O (L.O.I.)	~ 0,02	13,9	0
Total	99,24	99,8	99,8

* Elkem (Noruega); \diamond CADAM – Caulim da Amazônia (Brasil).

As curvas de distribuição granulométrica foram projetadas segundo modelo de Andreasen com coeficiente de distribuição, $q = 0,21$, o qual tem se mostrado muito útil na obtenção de concretos auto-escoantes [4, 5, 10]. Para a construção dessas curvas utilizou-se o software PSDesigner [11] o qual combina as diferentes matérias-primas selecionadas em função de uma curva alvo desejada. A Fig.

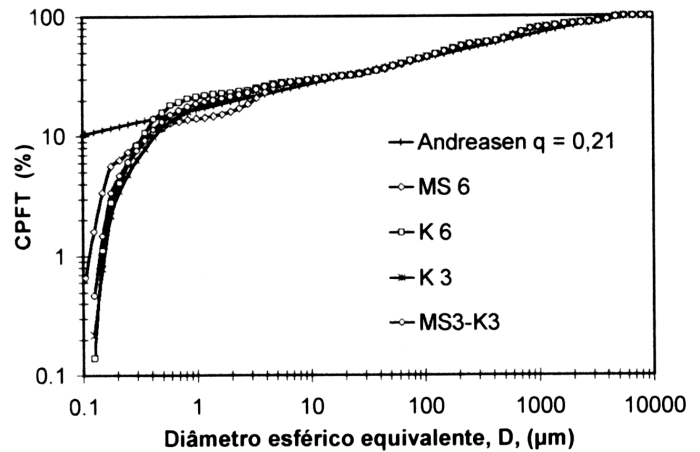


Figura 1: Curvas projetadas de distribuição granulométrica para os concretos com microsilica, MS 6, caulim, K 6, e mistura de microsilica com caulim, MS3-K3. CPFT representando a porcentagem acumulada de partículas com diâmetro menor que D. [Figure 1: Particle size distribution curves for castables containing microsilica, MS 6, kaolin, K 6, and microsilica-kaolin, MS3-K3. CPFT represents the particle's cumulative percentage finer than the diameter D.]

1 apresenta essas curvas para os concretos K 3 e MS 6 em comparação à do modelo teórico de Andreasen com $q = 0,21$. A curva para o concreto com meta-caulim, MK 3, é muito próxima a da composição K 3.

Em relação ao processamento, os concretos foram caracterizados principalmente com relação à fluidez-livre (ou auto-fluência), teor de água necessária para sua mistura para se tornarem auto-escoantes e observação visual de suas características dilatantes.

Segundo a norma ASTM C-680, um concreto é considerado auto-escoante quando sua fluidez se encontra na faixa de 80 a 110%. Essa técnica envolve a adição de certa quantidade de concreto em

Tabela II - Matérias-primas e composições para os diferentes concretos analisados.
[Table II - Raw materials and compositions for the different castables produced in this work.]

Matérias-primas	Composições %-peso (%-volume)						
	MS 6	K 3	MK 3	MK3 moído	K 6	MS3-K3	MS3-MK3
Microsilica *	6,0 (10,0)					3,0 (5,0)	3,0 (5,0)
Caulim \diamond		6,9 (10,0)			13,3 (18,8)	6,7 (9,5)	
Meta-caulim \diamond			7,1 (10,0)	7,0 (10,0)			5,7 (8,0)
APC 3017 SG **	3,3	2,1	1,0	1,0	2,1	2,12	2,1
A 1000 SG **	4,2	6,5	11,6	9,6	4,2	4,61	6,0
A 3000 FL **	9,6	8,3	4,2	6,2	1,6	5,82	5,8
CA 270 ***	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
AEB ****4/10							
até 200 F	76,7	76,0	75,9	75,9	78,4	77,5	77,2

* 971-D da Elkem; ** Aluminas calcinadas da ALCOA S. A.; *** Cimento de Aluminato de Cálcio da ALCOA S.A.; **** Aluminas eletrofundidas brancas da ALCOA S.A.; \diamond Amazon 88 lump da CADAM.

um cone truncado com diâmetro inferior de 100 mm, sendo a fluidez-livre medida em % de espalhamento, avaliada após a retirada do cone, permitindo que o concreto flua somente pela ação da gravidade.

Numa segunda etapa, foram projetados concretos de alta alumina contendo caulim (**K 6**), mistura de microssílica e caulim (**MS3-K3**) e mistura de microssílica e meta-caulim (**MS3-MK3**). O importante nesses experimentos foi manter constante o teor de SiO₂ presente no concreto (6%-p.). Diversos trabalhos em concretos refratários aluminosos [3-5] mostram que existe um valor mínimo de ~ 5 a 6%-p de SiO₂, abaixo do qual a multitzação é insuficiente para o incremento da resistência mecânica a quente.

A Fig. 1 apresenta a curva de distribuição granulométrica do concreto com caulim (**K 6**) e do concreto com mistura microssílica e caulim (**MS3-K3**) em comparação ao concreto de referência (**MS 6**). A curva para o concreto **MS3-MK3** não apresentada nessa figura, é similar à do concreto **MS3-K3**.

Todos estes concretos (2ª etapa) foram caracterizados com relação às propriedades finais: módulo de ruptura a quente (M.R.Q.), porosidade aparente, fases presentes através de difração de raios X, microestrutura e permeabilidade.

Quanto à produção de cada concreto, as matérias-primas e aditivos foram previamente pesados, misturados a seco e posteriormente adicionados a um misturador planetário no qual se fez a adição gradativa de água (~ 10 min.).

Como aditivo defloculante foi utilizado o ácido cítrico monohidratado, cuja adição foi adequada à área superficial específica de cada composição uma vez que as diferentes matérias-primas têm áreas superficiais muito distintas. O teor utilizado foi de 2,7.10⁻⁴ g/m².

Corpos-de-prova com dimensões 25x25x150 mm³, foram moldados com o menor teor de água possível para se obter um concreto auto-escoante.

O cimento de aluminato de cálcio (CA 270) foi utilizado em pequena quantidade, 0,25%-p. (< 0,07%-p. de CaO), suficiente apenas para se obter a consolidação à verde do concreto. Os corpos foram curados por 24 horas em ambiente saturado com vapor de água (dentro de sacos plásticos), sendo a seguir expostos 24 horas ao ar e 24 horas em estufa a 110 °C.

Os corpos referentes à segunda etapa do estudo foram sinterizados nas temperaturas de 1200, 1300, 1400 e 1500 °C por 12 horas para posterior medida do M.R.Q. Adicionalmente, os concretos **K 3**, **K 6** e **MS3-MK3** foram tratados termicamente nas temperaturas de 110, 400, 800 e 1000 °C, além das anteriormente citadas para a avaliação do efeito da saída de água estrutural sobre a porosidade aparente .

O módulo de ruptura a quente foi obtido nas temperaturas de sinterização entre 1200 e 1500 °C , com exceção daqueles tratados por 12 horas a 1500 °C, em que o ensaio foi realizado a 1490 °C por restrições do equipamento. Cinco corpos-de-prova para cada composição e temperatura foram utilizados para o ensaio de flexão a 3 pontos, segundo norma ASTM C583, em um equipamento com alimentação contínua de corpos-de-prova (NETZSCH modelo MOR 422 D/3).

A difração de raios X (SIEMENS, D 5000) foi realizada após cominuição das amostras em moinho rotativo revestido com carbeto de tungstênio (WC) até que todas as partículas fossem inferiores à 106 µm (150 mesh).

A porosidade aparente foi avaliada através do método de Arquimedes com imersão das amostras sinterizadas em água e as amostras a verde em querosene.

A permeabilidade dos concretos refratários foi avaliada segundo a técnica descrita por Innocentini et al. [12-16]. Corpos-de-prova com 7,5 cm de diâmetro e 2,5 cm de espessura foram submetidos ao escoamento de ar em temperatura ambiente e pressões entre 1 e 6 bar (0,1 e 0,6 MPa). Os valores experimentais de pressão na entrada (P_e) e na saída (P_s) da amostra e de velocidade do ar (v_s) foram introduzidos na equação de Forchheimer, expressa como:

$$\frac{P_e^2 - P_s^2}{2PL} = \frac{\mu v_s}{k_1} + \frac{\rho v_s^2}{k_2}$$

na qual μ e ρ são a viscosidade e a densidade do ar, respectivamente e L é a espessura da amostra. P é a pressão na qual são medidos ou calculados os valores de v_s, μ e ρ . As constantes k₁ e k₂ são propriedades apenas do meio poroso e conhecidas como permeabilidade Darciana e não-Darciana, respectivamente.

O termo $\mu v_s/k_1$ na equação de Forchheimer representa a contribuição das forças viscosas sobre a queda de pressão, geradas predominantemente pelo atrito entre as camadas do fluido e pela interação entre o fluido e a superfície dos poros. O termo $\rho v_s^2/k_2$ representa, por sua vez, a atuação das forças inerciais sobre a queda de pressão, causadas pela turbulência do fluido e acentuadas pela tortuosidade do meio poroso. Na prática a predominância de um ou de outro termo é função da faixa de velocidades utilizada e das constantes k₁ e k₂. Estas últimas podem então ser utilizadas para avaliar as modificações estruturais que ocorrem no concreto refratário com a elevação da temperatura de tratamento térmico e com a conseqüente modificação de fases.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As características do processamento dos concretos podem ser visualizadas na Tabela III. Em comparação ao concreto de referência, **MS 6**, o concreto com adição de caulim, **K 3**, apresentou características bastante similares alcançando 97% de fluidez, portanto auto-escoabilidade, com os mesmos 16%-v. de água. A diferença marcante entre esses concretos foi o aparecimento de dilatância na composição contendo caulim, **K 3**. O fenômeno de dilatância pode estar associado ao formato irregular de placas hexagonais do caulim, as quais interferem no fluxo da massa durante seu escoamento [17].

O concreto com meta-caulim, **MK 3**, apresentou excessiva dilatância durante o processamento, muito superior a do concreto com caulim, impossibilitando sua mistura com teor de água próximo a 16,0%-v. Com o acréscimo de água para 19,5%-v. a dilatância pôde ser reduzida e a massa ser misturada, porém o valor de fluidez-livre atingiu valores elevados, em torno de 164%. A fluidez em excesso (> 110%) pode causar segregação das partículas grosseiras, devendo portanto ser evitada. Nesta composição esta dilatância tão pronunciada tem como causa, além da morfologia das partículas, a presença de aglomerados formados durante a calcinação para obtenção do meta-caulim [17]. A análise granulométrica nas matérias-primas, Fig. 2, confirma a presença de aglomerados com dimensões na faixa de 5 a 100 µm. Com a elevada temperatura de calcinação, 750 °C, formam-se aglomerados fortes, os quais são dificilmente quebrados com baixas taxas de cisalhamento, como no caso da mistura do concreto.

Tabela III - Características do processamento dos concretos de alta-alumina com adições de microsilica, **MS 6**, caulim, **K 3**, e meta-caulim, **MK 3**.

[Table III - Processing characteristics of high-alumina castables containing microsilica, **MS 6**, kaolin **K 3** and meta-kaolin **MK 3**.]

Composições	Água p/ moldagem (%-vol.)	(%-peso)	Auto fluência (%)	Dilatância	Moldagem
MS 6	16,0	5,04	105	Não	Boa
K 3	16,0	4,99	97	Pouca	Boa
MK 3	19,5	6,34	164	Muita	*
MK 3 moído	18,0	5,75	143	Muita	*

* trincaram após secagem no molde.

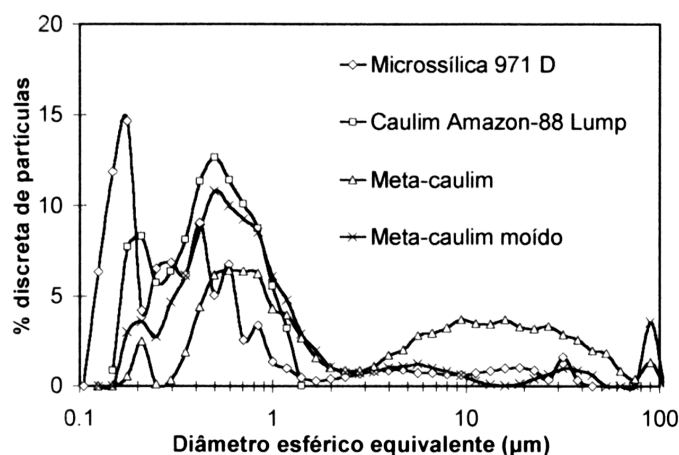


Figura 2: Distribuição discreta de tamanho de partículas para a microsilica, caulim, meta-caulim e meta-caulim moído, utilizadas neste estudo.

[Figure 2: Discrete particle size distribution curves for microsilica, kaolin, meta-kaolin and ground meta-kaolin used as raw materials in this work.]

A fim de confirmar a influência dos aglomerados na fluidez, o meta-caulim foi submetido a uma desaglomeração a úmido em moinho de bolas por 10 min., seguido de secagem em estufa e passagem em peneira com abertura de 100 µm, esta última para a quebra dos aglomerados fracos. A análise de distribuição de partículas, Fig. 2, confirma a quebra desses aglomerados. Apesar da redução ou quase eliminação dos aglomerados, a distribuição granulométrica não foi a mesma que a do caulim original. Quando adicionado ao concreto, após correção da distribuição granulométrica (Tabela II) o meta-caulim sem aglomerados, **MK 3 moído**, reduziu o teor de água para 18,0%-v., (conforme Tabela III) mas mesmo assim gerou elevada dilatância. Estes resultados mostram que a etapa de desaglomeração não foi completamente efetiva, indicando que um processo mais eficaz, tal como a micronização a seco, poderia fornecer valores mais adequados com relação às características de processamento avaliadas.

Os concretos com potencial para formação de mulita (2ª etapa) também foram analisados quanto às características de processamento, Tabela IV. O concreto com caulim, **K 6**, apresentou auto-fluência de 92% com 17,5%-v. de água. Estes valores estão

Tabela IV - Características do processamento dos concretos de alta-alumina com adições de caulim, **K 6**, mistura microsilica e caulim, **MS3-K3**, e mistura de microsilica com meta-caulim moído, **MS3-MK3**.

[Table IV - Processing characteristics of high-alumina castables containing kaolin, **K 6**, microsilica-kaolin, **MS3-K3** and microsilica-meta-kaolin, **MS3-MK3**.]

Composições	Água p/ moldagem (%-vol.)	(%-peso)	Auto fluência (%)	Dilatância	Moldagem
K 6	17,5	5,73	92	Pouca	Boa
MS3-K3	16,0	5,09	54	Não	Boa
MS3-MK 3	17,0	5,44	70	Pouca	Boa

Tabela V - Área superficial e densidade real para microsilica, caulim e meta-caulim produzido a partir deste último.

[Table V - Surface area and density obtained for the microsilica, kaolin and meta-kaolin used in this work.]

	Área superficial (m ² /g)	Densidade real (g/cm ³)
Microsilica		
971-D	21,02	2,25
Caulim		
Amazon-88 Lump	17,88	2,63
Meta-caulim	17,01	2,67

de acordo com os resultados anteriores, pois este concreto possui uma maior quantidade de caulim, 13,3%-p. (ou 18,8%-v.), o que contribui para um significativo aumento da área superficial da matriz do concreto, e portanto maior volume de água para recobrir as partículas, Tabela V.

O concreto contendo microsilica e caulim, **MS3-K3**, não apresentou dilatância e pôde ser processado com os mesmos 16,0%-v. de água tal como o concreto de referência, **MS 6**. Contudo, sua fluidez foi prejudicada, permanecendo em 54%. Apesar de inferior, muitos autores consideram que valores até o limite mínimo de 50% para auto-fluência são aceitáveis. Estes concretos apresentaram uma boa capacidade de conformação e não foram verificados defeitos nos corpos após secagem, fato que vem a confirmar que a fluidez foi adequada.

O concreto contendo microsilica e meta-caulim moído, **MS3-MK3**, apresentou certa dilatância e necessitou de 17,0%-v. de água para atingir a fluidez de 70%.

Uma observação geral a todos os concretos foi a de que a presença de certo grau de dilatância no concreto propicia uma mistura mais eficiente e melhores acabamentos nos corpos-de-prova após moldagem. A exceção foi para os casos com extrema dilatância em que se necessitou excesso de água para mistura e foi verificada segregação após secagem.

PROPRIEDADES APÓS SINTERIZAÇÃO

Com relação às fases cristalinas desenvolvidas nos concretos nas diferentes temperaturas de tratamento térmico, a Fig. 3 apresenta

os difratogramas de raios X para os concretos com 6%-p. de SiO₂ (2ª etapa). Não são apresentados os difratogramas para a composição **MS3-MK3**, uma vez que estes são muito similares ao da **MS3-K3**.

Os difratogramas para o concreto com microsilica, **MS 6**, (Fig. 3a) mostram a existência de alumina em todas as temperaturas e o aparecimento da mulita somente a 1400 °C, como o observado em outros trabalhos [3, 5].

Muitos autores [3, 4] colocam que a formação de mulita ocorre

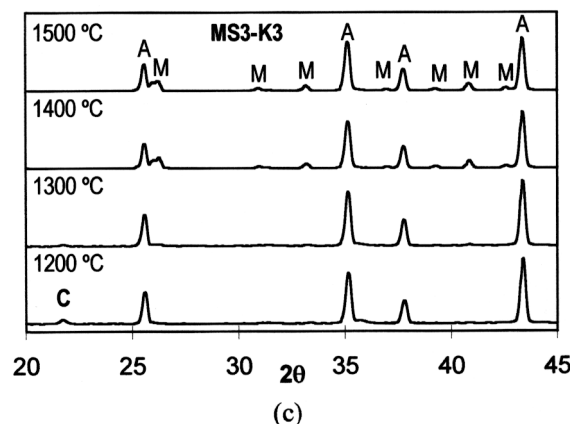
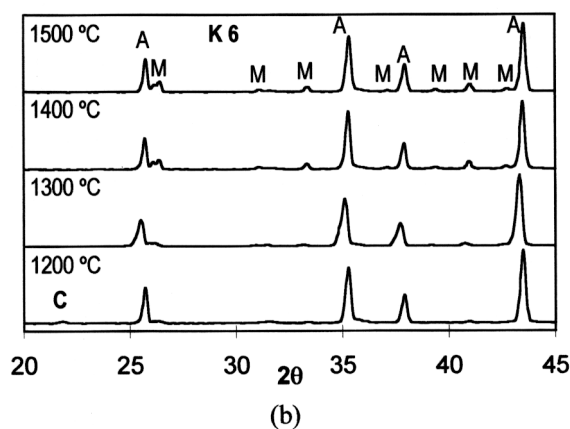
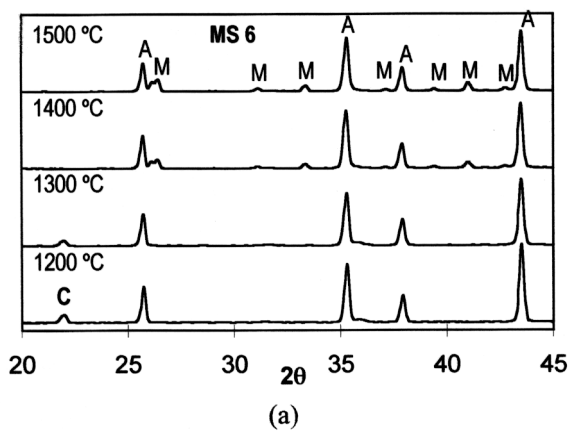


Figura 3: Difratoformas de raios X para os concretos com microsilica, **MS 6** (a), com caulim, **K 6** (b) e com a adição de microsilica e caulim, **MS3-K3** (c). Na identificação dos difratogramas as letras A, representam a alumina, M a mulita e C a cristobalita.

[Figure 3: X-ray diffraction profiles for castables containing: a) microsilica, **MS 6**; b) kaolin, **K 6** and c) microsilica-kaolin, **MS3-K3**. Letters A, M and C in the charts represent alumina, mullite and cristobalite, respectively.]

pela transformação da microsilica amorfa em líquido entre 1200 e 1300 °C, com subsequente dissolução da alumina em seu meio e posterior precipitação da mulita pela reação entre Al₂O₃ e SiO₂. Chakravorty et al. [8] em estudos com precursores amorfos de alumina e sílica para produção de mulita mostram que os componentes primeiro cristalizam em suas formas estáveis a altas temperaturas, respectivamente alumina-alfa e cristobalita, para depois reagirem entre si formando a mulita. Portanto o aparecimento da cristobalita a 1200 °C no concreto **MS 6** está de acordo com essas observações. Com o aumento de temperatura para 1300 °C, a intensidade do pico de cristobalita diminui, indicando que parte está sendo consumida para formação de um líquido meta-estável silico-aluminoso conforme indicado por Myhre [18] e confirmado por Gerotto et al. [5] em concretos refratários de alta alumina. Esta fase silico-aluminosa, oriunda da reação entre Al₂O₃ e SiO₂, e com fusão próxima a 1260 °C [6], promove um aumento da taxa de dissolução e da difusão de ambos os componentes, facilitando a precipitação da mulita em seu meio.

A Fig. 3b apresenta as fases cristalinas presentes no concreto contendo caulim, **K 6**. Já se encontra pequena quantidade de mulita a 1200 °C, certamente pela transformação polimórfica do espinélio Si-Al em mulita primária em conjunto com a pequena quantidade de mulita formada a 980 °C, (mulita fracamente cristalizada). A quantidade de mulita aumenta a 1300 °C sendo que na faixa de 1400 a 1500 °C sua presença tem um significativo incremento, devido à formação de mulita oriunda do líquido silico-aluminoso e de mulita secundária decorrente da reação entre o SiO₂ amorfo e as aluminas calcinadas do concreto. A cristobalita surge somente a 1200 °C e em pequena intensidade, desaparecendo acima de 1300 °C. A origem da cristobalita está associada à presença de SiO₂ amorfo, indicando portanto que esta fase primeiro se cristaliza e em seguida é consumida. Em uma mesma escala de intensidade, observa-se que os concretos com composição **MS 6** e **K 6** apresentam quantidades próximas de mulita a 1500 °C.

Com relação ao concreto contendo microsilica e caulim, **MS3-**

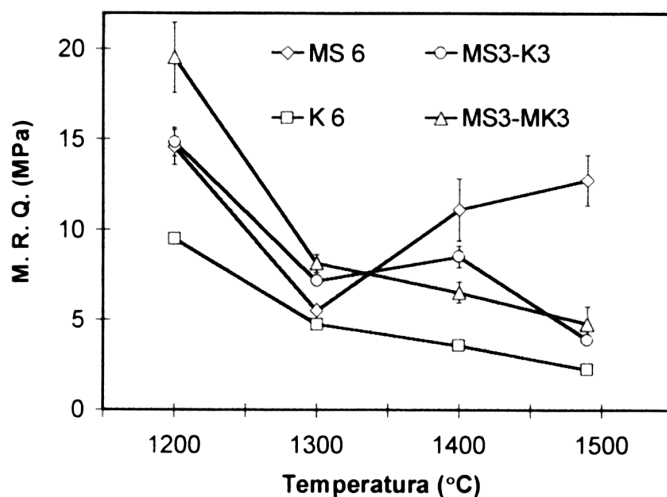


Figura 4: Módulo de ruptura a quente (M.R.Q.) em função da temperatura de tratamento térmico para concretos com microsilica, caulim e meta-caulim.

[Figure 4: Hot modulus of rupture for castables containing microsilica, **MS 6**, kaolin, **K 6** and meta-kaolin, **MS3-K3** as a function of the thermal treatment temperature.]

K3, a Fig. 3c mostra uma evolução de fases intermediárias aos dois concretos anteriormente citados. Nota-se pequena quantidade de mulita a 1200 °C devido à adição de caulim, e cristobalita na faixa de 1200 a 1300 °C devido a cristalização da microssilica. A intensidade total de mulita também é comparável a do concreto com microssilica.

A obtenção do módulo de ruptura a quente, M.R.Q., (Fig. 4) nos concretos após o tratamento térmico ajudou a entender o efeito das fases cristalinas na microestrutura do material em estudo.

Para o concreto **MS 6**, o perfil de resistência a quente obtido está de acordo com diversos trabalhos em concretos refratários contendo microssilica [3-5]. Verifica-se elevada resistência a 1200 °C devido ao ótimo empacotamento granulométrico fornecido pelas partículas micrométricas de aluminas calcinadas e microssilica. Nota-se também uma forte queda na resistência mecânica a 1300 °C pela formação do líquido meta-estável silico-aluminoso, para composições contendo sílica e alumina [5, 6, 8]. Entre 1400 e 1500 °C ocorre acentuado aumento na resistência mecânica desse concreto, fato que está associado à formação de mulita. A mulita precipita e cresce no líquido silico-aluminoso formado anteriormente, gerando cristais aciculares por toda a matriz do concreto. Tal efeito é o principal causador do aumento da resistência mecânica a quente nesta temperatura para concretos com baixo teor de CaO.

O concreto com caulim, **K 6**, apresentou baixa resistência mecânica já a 1200 °C (~ 10 MPa) sendo esta resistência reduzida com o aumento da temperatura. Apesar da formação de mulita entre 1400 e 1500 °C (Fig. 3b) similar à do concreto **MS 6**, nenhum incremento na resistência foi observado nessas temperaturas. A explicação para tal fenômeno exigiu experimentos adicionais de microscopia ótica e de dilatométrica, os quais serão discutidos adiante.

Para o caso do concreto **MS3-K3**, a resistência mecânica a quente a 1200 °C foi alta e similar a composição com microssilica, **MS 6**. A 1300 °C observa-se a queda de resistência também associada à presença deste líquido transiente [3, 5]. Esse líquido, por sua vez, tem diversas origens, podendo ser decorrente: *a*) da reação entre microssilica e alumina, formando um líquido meta-estável, e ainda *b*) por uma possível reação entre o SiO₂ excedente no caulim e a alumina. Apesar da queda a 1300 °C, os valores de resistência foram pouco superiores aos do concreto com microssilica, **MS 6**, fato que está associado à existência de mulita nessas temperaturas devido à presença de caulim na composição. Com o aumento da temperatura para 1400 °C, verifica-se ainda um certo incremento na resistência porém não tão marcante como no concreto com microssilica. Associa-se tal aumento à intensa formação de mulita (Fig. 3c) nessa temperatura. A 1500 °C, a resistência diminui consideravelmente para valores próximos a 5 MPa, possivelmente pelo efeito de outros íons presentes no caulim, Tabela I, que contribuem para a formação de fase vítrea.

Para o concreto contendo meta-caulim e microssilica, **MS3-MK3**, a resistência a 1200 °C foi superior a dos demais concretos (~ 20 MPa). Nesta temperatura apenas os efeitos do bom empacotamento e a presença de mulita podem justificar tais valores. Na faixa de temperatura entre 1300 e 1500 °C a resistência diminuiu progressivamente, não sendo observado o aumento a 1400 °C, como no caso da composição contendo microssilica e caulim, **MS3-K3**.

A porosidade aparente (ou aberta) foi avaliada e analisada em duas situações distintas para os concretos em estudo: uma para a região de alta temperatura (1200 a 1500 °C), onde os corpos também

tiveram o M.R.Q. avaliado, e outra na faixa de temperatura entre 110 °C a 1000 °C na qual não ocorrem fenômenos de sinterização intensos, os quais afetariam fortemente a porosidade. Por outro lado nesta faixa de baixa temperatura são avaliadas as possíveis consequências da saída de água estrutural, que ocorre no caulim (des-hidroxilação), sobre a porosidade aberta. Para temperaturas abaixo de 1000 °C somente três concretos, **K 3**, **K 6** e **MS3-MK3**, foram avaliados.

A porosidade aparente obtida pode ser visualizada na Fig. 5. O perfil dos resultados na região entre 1200 e 1500 °C (região de análise do M.R.Q.) para o concreto com microssilica, **MS 6**, mostra baixa porosidade (11%) já a 1200 °C sendo que a 1500 °C este valor chega a ~ 4%. Essa intensa redução na porosidade é atribuída à formação do líquido meta-estável silico-aluminoso, o qual facilita o processo de difusão durante a sinterização. Associado à formação de mulita, essa baixa porosidade aberta é um fator favorável no aumento da resistência mecânica. Sendo assim, o concreto com microssilica tem grande potencial de aplicação, uma vez que além da elevada resistência a altas temperaturas, apresenta bom desempenho frente ao choque térmico devido à presença de mulita e ainda possui baixa porosidade aberta nessas temperaturas.

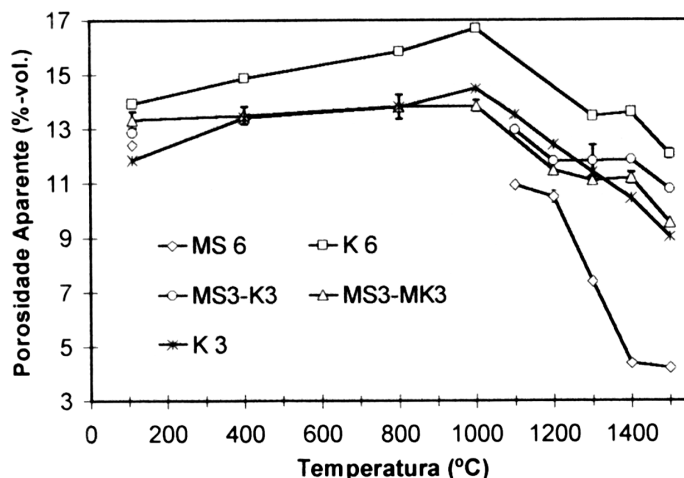


Figura 5: Porosidade aparente em função da temperatura de tratamento térmico para os concretos em estudo com microssilica **MS 6**, caulim **K 6**, e meta-caulim **MS3-K3**.

[Figure 5: Apparent porosity for castables containing microsilica, **MS 6**, kaolin, **K 6**, and meta-kaolin, **MS3-K3** as a function of the thermal treatment temperature.]

O concreto com caulim, **K 6**, apresentou os maiores valores de porosidade após a sinterização acima de 1200 °C, seguido pelo concreto **MS3-K3** e o **MS3-MK3**. Os resultados para estas duas últimas composições foram próximos e apresentaram a mesma tendência. Esperava-se que a possível presença de fases líquidas oriundas do caulim ou meta-caulim intensificassem a redução na porosidade aberta, como nas amostras com microssilica. Essa elevada porosidade, quando comparada com a do concreto com microssilica, certamente prejudicou a resistência mecânica a quente dos concretos **MS3-K3**, **MS3-MK3** e **K 6**.

O entendimento de como o caulim e o meta-caulim atuam sobre a porosidade aparente foi parcialmente elucidado pela caracterização dessa porosidade na região de baixa temperatura, 110 a ~ 1100 °C (Fig. 5). Esse estudo foi realizado para os concretos com caulim,

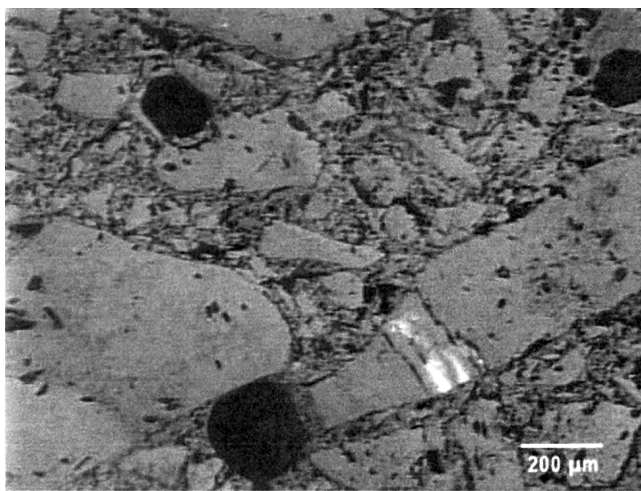
K 6 e **K 3**, em comparação ao concreto contendo meta-caulim e microsilica, **MS3-MK3**. Os testes objetivaram analisar se a desidroxilação do caulim a ~ 560 °C seria a causadora de uma elevada porosidade já em baixas temperaturas, dificultando o seu fechamento no posterior processo de sinterização. Por outro lado, com a utilização do meta-caulim não se esperava tal fenômeno. Os resultados confirmam as expectativas. Para ambos os concretos com caulim, **K 6** e **K 3**, a porosidade aumenta com o acréscimo de temperatura entre 110 e 1100 °C, indicando que a saída da água estrutural do caulim deixa vazios na estrutura. Tal fato não foi verificado com o uso do meta-caulim, uma vez que a porosidade se manteve praticamente constante para temperaturas inferiores a 1000 °C.

A porosidade foi reduzida quando os concretos analisados foram tratados termicamente em temperaturas acima de 1100 °C. Apesar da redução na porosidade, os valores de M.R.Q. dos concretos com caulim ou meta-caulim sempre foram inferiores aos demais. Com o intuito de analisar a morfologia da porosidade aberta, micrografias óticas foram realizadas para os concretos **MS 6**, **K 6**, **MS3-K3** e **MS3-MK3** a fim de tentar identificar a origem do baixo desempenho

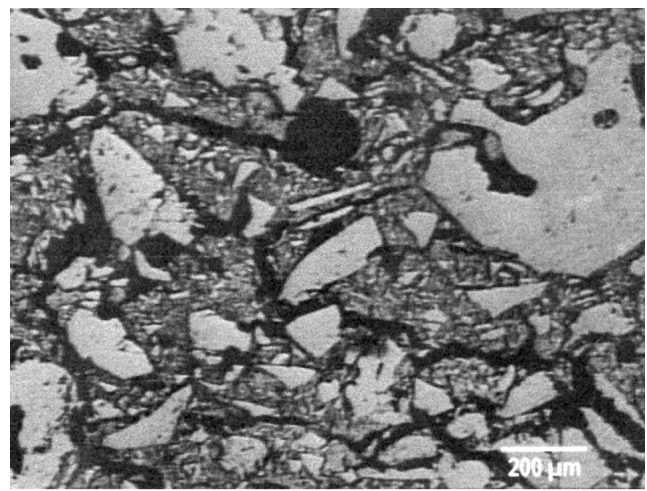
mecânico observado.

A Fig. 6 apresenta as micrografias de alguns destes concretos. A microestrutura para o concreto com microsilica, **MS 6**, Fig. 6a, sinterizado a 1500 °C, é constituída de poros arredondados de diversos tamanhos, sendo que os agregados apresentam uma ótima adesão com a matriz. Esta é uma micrografia representativa para o concreto **MS 6** tratado termicamente nas temperaturas entre 1200 e 1500 °C.

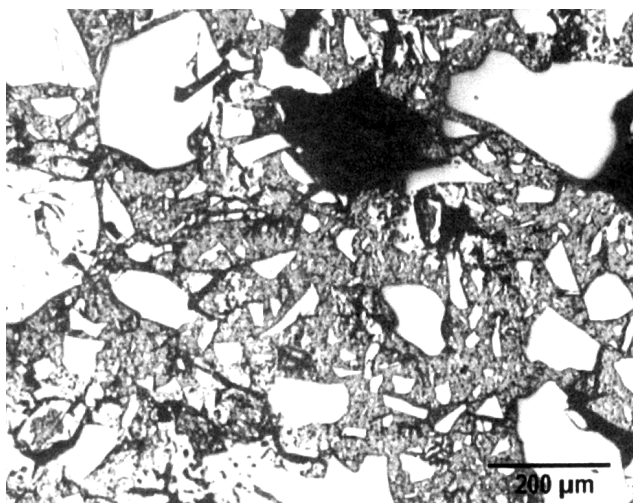
A Fig. 6b apresenta a microestrutura para o concreto contendo caulim, **K 6**, também sinterizado a 1500 °C. Observa-se claramente que a porosidade apresenta-se na forma de trincas em meio à matriz de partículas finas. Em todas as demais temperaturas entre 1200 e 1500 °C foi observado macro-trincamento, o mesmo ocorrendo para o concreto contendo microsilica e caulim, **MS3-K3**. Uma possibilidade para a ocorrência das trincas poderia estar relacionada com a saída de água estrutural, ocorrida abaixo de 1000 °C, a qual gerou um aumento na porosidade, Fig. 5. Tal hipótese foi descartada pela observação da microestrutura do concreto com microsilica e meta-caulim, **MS3-MK3**. Na temperatura de 1200 °C, Fig. 6c, não



A – MS 6 (1500 °C)



B – K 6 (1500 °C)



C – MS3-MK3 (1200 °C)



D – MS3-MK3 (1300 °C)

Figura 6: Microscopia ótica revelando a microestrutura interna dos concretos, com microsilica, **MS 6**, com caulim, **K 6**, e com mistura microsilica e meta-caulim, **MS3-MK3**, em diferentes temperaturas de tratamento térmico (12 horas).

[Figure 6: Optical microstructural analysis for the castables containing microsilica, **MS 6**, kaolin, **K 6** and meta-kaolin, **MS3-K3**, thermally treated for 12 hours at different temperatures.]

se observa trincas na microestrutura, fato que certamente contribuiu para o elevado M.R.Q., Fig. 4. No entanto após a sinterização a 1300 °C, Fig. 6d, nota-se a formação de macro-trincas, as quais continuam presentes nas amostras sinterizadas a 1400 e 1500 °C. Parece então que sua origem provém do processo de sinterização a partir de 1200 °C, decorrente da maior sinterabilidade do caulim e do meta-caulim.

Com o objetivo de analisar esta última hipótese, foram produzidos pequenos corpos-de-prova por colagem de barbotina constituídos somente pela matriz (aluminas calcinadas, microsílica, caulim e meta-caulim) dos concretos **MS 6** e **K 6**, e analisado o comportamento de variação dimensional durante o processo de sinterização (25 a 1500 °C).

A Fig. 7 apresenta os resultados de sinterização assistida. A composição alumina e microsílica, matriz do concreto **MS 6**, é estável até ~ 1200 °C, a partir da qual tem-se pequena retração promovida pela formação do líquido meta-estável silico-aluminoso, enquanto que a composição de alumina com caulim, matriz do concreto **K 6**, apresenta três regiões distintas de retração. Uma primeira pequena retração na região de des-hidroxilação (~ 560 °C) para formação do meta-caulim, a segunda também pequena durante a decomposição do meta-caulim (~ 980 °C) e a terceira muito intensa acima de 1100 °C.

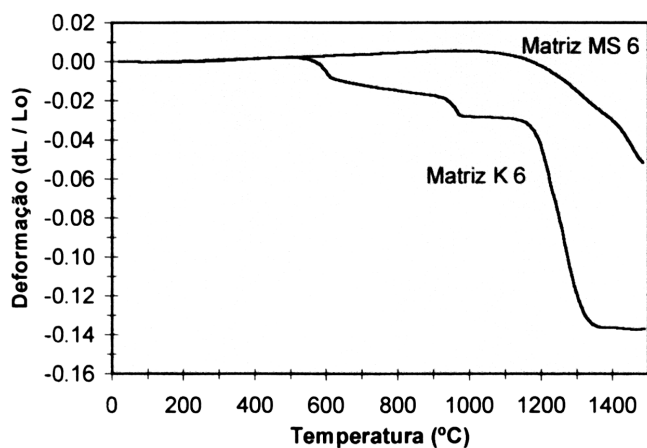


Figura 7: Sinterização assistida para amostras a verde coladas, constituídas somente pela fração fina da matriz dos concretos com microsílica, **MS 6**, e com caulim, **K 6**.

[Figure 7: Dimensional changes under thermal treatment for slip cast castable matrix with microsilica, **MS 6**, and with kaolin, **K 6**.]

Exatamente acima de 1200 °C, inicia-se a intensa retração, portanto reforçando a hipótese de surgimento das macro-trincas decorrente da superior sinterabilidade da matriz contendo caulim ou meta-caulim.

Outra técnica utilizada para confirmar a presença de trincas foi a da permeabilidade. Tal técnica permite a obtenção de duas constantes de permeabilidade (k_1 e k_2), ajustadas através da equação de Forchheimer aos dados experimentais, que fornece indícios sobre a forma dos poros envolvidos. Os trabalhos de Pardo e Innocentini et al. [12-16] apresentam a técnica aplicada a concretos refratários e abordam os detalhes experimentais.

O ensaio de permeabilidade foi realizado somente para o concreto contendo microsílica e meta-caulim, **MS3-MK3**, pois

constitui a condição em que não existe a saída de água estrutural.

A Fig. 8 apresenta os resultados de permeabilidade para a amostra **MS3-MK3**. Observa-se que ambas as constantes k_1 e k_2 apresentaram aumento com a elevação da temperatura, sendo mais intenso o aumento entre 1000 °C e 1300 °C. Nesta faixa, a constante Darciana (k_1) apresentou aumento de cerca de duas ordens de magnitude, indicando uma diminuição da interação superficial (área de contato) entre o fluido e o meio poroso, provavelmente pela sinterização dos microporos e diminuição da rugosidade dos meso e macroporos.

A constante não-Darciana (k_2) aumentou, por sua vez, quatro ordens de magnitude entre 1000 e 1300 °C, evidenciando a redução drástica na tortuosidade dos poros, decorrente da geração e alinhamento das macro-trincas. Embora a matriz dos concretos contendo caulim ou meta-caulim esteja sinterizando, a elevada retração gera uma família de macro-trincas que aumenta a permeabilidade do meio e mantém elevados os níveis de porosidade aberta, mesmo após a sinterização em alta temperatura.

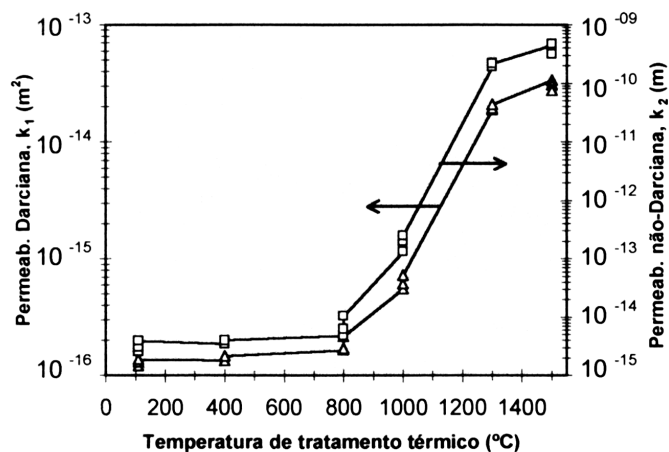


Figura 8: Constantes de permeabilidade, k_1 e k_2 , do concreto **MS3-MK3** em função da temperatura de tratamento térmico.

[Figure 8: Permeability constants k_1 and k_2 for the castable containing meta-kaolin, **MS3-MK3**, as a function of the thermal treatment temperature.]

CONCLUSÕES

A utilização do caulim na fração micrométrica da composição de concretos refratários auto-escoantes proporcionou auto-escoabilidade com baixos teores de água de processamento. Já o processamento com meta-caulim necessitou de teores muito superiores, porém uma vez submetido à moagem para quebra de seus aglomerados, a quantidade de água utilizada reduziu significativamente. O uso de ambos os componentes, caulim e meta-caulim, proporcionou o aparecimento de dilatância na massa de concreto, que está associado ao formato irregular de suas partículas, sendo mais intenso no caso do meta-caulim.

O caulim e o meta-caulim favoreceram o aparecimento da mulita nos concretos a 1200 °C, muito abaixo da temperatura observada para o concreto contendo microsílica, 1400 °C. A prévia mulitização está associada principalmente a transformação do

espinélio Si-Al, oriunda da decomposição a 980 °C, o qual se transforma polimorficamente em mulita entre 1100 e 1250 °C.

Apesar da quantidade de mulita nos concretos contendo caulim ou meta-caulim ser similar ao com microssílica, os valores de M.R.Q. para esses concretos foram bem inferiores. A avaliação micrográfica e dilatométrica de suas matrizes mostra que tanto o caulim quanto o meta-caulim tem superior sinterabilidade, favorecendo a excessiva retração e desta forma levando à geração de macro-trincas, as quais são a principal causa da redução da resistência mecânica dos concretos a altas temperaturas.

A utilização do caulim e do meta-caulim em conjunto com a microssílica permitiu melhores valores de fluidez-livre, redução acentuada da dilatação, redução no consumo de água, a mesma intensidade de mulita final e porosidade reduzida quando comparados aos do concreto contendo somente caulim. Contudo, também foi observado o macro-trincamento na sua matriz prejudicando a resistência mecânica a quente.

Apesar de não fornecerem resultados completamente satisfatórios para essa classe de concretos de alta-alumina e auto-escoantes, ambos os componentes utilizados tem grande potencial para aplicações em composições refratárias da classe de 60 a 80% de Al_2O_3 .

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESP, CNPq, ALCOA Alumínio S.A. e a CADAM-Caulim da Amazônia pelo suporte na execução deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] B. Clavaud, J. P. Kiehl, J. P. Radal, "A new generation of low-cement castables", In: *New Developments in Monolithics Refractories*, *Advances in Ceramics*, **13** (1985) 274-284.
- [2] A. J. S koog, R. E. Moore, "Refractory of the past for the future: Mullite and its use as a bonding phase", *Bull. Am. Ceram. Soc.* **67**, 7 (1988) 1180-1185.
- [3] B. Myhre, A. Hundere, "On the influence of superfines in high alumina castables", *Proceedings of 39 th International Colloquium of Refractories*, Aachen, (1996) 184-188.
- [4] B. Myhre, K. Sunde, "Alumina based castable with very low contents of hydraulic compound. Part II: Strength and high temperature reactions of 'no cement' castables with hydraulic alumina and microsilica", *Unitecr' 95 Proceedings*, Kyoto, (1995) 317-324.
- [5] M. V. Gerotto, R. G. Pileggi, V. C. Pandolfelli, "Resistência mecânica a quente de concretos refratários aluminosos zero-cimento auto-escoantes contendo adições de microssílica e microssílica com sílica coloidal", *Cerâmica* **46**, 298 (2000) 91-96
- [6] S. H. Risbud, J. A. Pask, " SiO_2 . Al_2O_3 metastable phase equilibrium diagram without mullite", *Jour. Mat. Sci.* **13** (1978) 2449-2454.

- [7] A. P. Tomsia, J. A. Pask, "Formation of mullite from sol-gel mixtures and kaolinite", *J. Am. Ceram. Soc.* **74**, 10 (1991) 2367-2373.
- [8] A. K. Chakravorty, D. K. Ghosh, "Kaolinite-mullite reaction series: The development and significance of a binary aluminosilicate phase", *J. Am. Ceram. Soc.* **74**, 6 (1991) 1401-1406.
- [9] H. R. Rezaie, W. M. Rainforth, W. E. Lee, "Mullite evolution in ceramics derived from kaolinite, kaolinite with added α -alumina, and sol-gel precursors", *British Ceram. Trans.* **96**, 5 (1997) 181-187.
- [10] A. R. Studart, A. F. Bellobraydic, S. L. Vendrasco, V. C. Pandolfelli, "Desenvolvimento de concretos refratários auto-escoantes de alta alumina isentos de ligantes hidráulicos", *Cerâmica* **44**, 290 (1998) 220-224.
- [11] R. G. Pileggi, F. S. Ortega, R. Morábito, S. Vendrasco, V. C. Pandolfelli, "Desenvolvimento e aplicação de um software que automatiza o processo de combinação de matérias-primas na obtenção de produtos cerâmicos", *Cerâmica* **44**, 289 (1998) 189-195.
- [12] M. D. M. Innocentini, V. C. Pandolfelli, "Considerações sobre estimativa da permeabilidade em concretos refratários através das equações de Darcy e de Forchheimer", *Cerâmica* **45**, 292/293 (1999) 61-67.
- [13] M. D. M. Innocentini, A. R. F. Pardo, V. R. Salvini, V. C. Pandolfelli, "How accurate is Darcy's law for refractories", *Bull. Am. Ceram. Soc.* **78**, 11 (1999) 64-68.
- [14] M. D. M. Innocentini, A. R. F. Pardo, V. C. Pandolfelli, "Permeability of high-alumina self-flow refractory castables", *Unitecr' 99 Proceedings*, Berlin, (1999) 93-96.
- [15] M. D. M. Innocentini, A. R. F. Pardo, V. C. Pandolfelli, "Influência da compressibilidade do ar na obtenção de parâmetros de permeabilidade de concretos refratários", *Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica e 4º Congresso de Cerâmica do Mercosul*, Florianópolis - SC, (1999).
- [16] A. R. F. Pardo, M. D. M. Innocentini, V. C. Pandolfelli, "Correlação entre a temperatura de queima, porosidade e as constantes de permeabilidade em concretos refratários auto-escoantes de alta alumina", *Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica e 4º Congresso de Cerâmica do Mercosul*, Florianópolis - SC, (1999).
- [17] F. Curcio, B. A. DeAngelis, "Dilatant behavior of superplasticized cement pastes containing metakaolin". *Cement and Concrete Res.* **28**, 5 (1998) 629-634.
- [18] B. Sandberg, B. Myhre, "Mullite formation in Tabular alumina based refractory castables with hydraulic alumina as binder". Presented at the American Ceramic Society, 97 th Annual Meeting in Cincinnati, Ohio, May 2, (1995).

(Rec. 05/01/00, Ac. 20/10/00)