

DESENVOLVIMENTO DE UM LIGANTE À BASE DE ÓXIDO DE MAGNÉSIO PARA CONCRETOS REFRAATÓRIOS

^{1,2}Rafael Salomão, ³Luís Rodolfo M. Bittencourt, ²V.C. Pandolfelli

1) Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia de Materiais
Avenida Trabalhador São-carlense, 400 CEP 13560-970 São Carlos, SP
rsalomao@sc.usp.br

2) Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais
Rodovia Washington Luís, km 235 São Carlos - SP
vicpando@power.ufscar.br

3) Magnesita S.A. – Centro de Pesquisa
Praça Louis Ensck, Contagem – MG

RESUMO

As interações entre óxido de magnésio e os ligantes utilizados em concretos refratários podem introduzir efeitos deletérios em seu desempenho como reduzida fluidez e dificuldade de secagem (aluminas hidratáveis) e baixa refratariedade e aumento dos danos causados pela hidratação do MgO (cimentos de aluminato de cálcio). Devido a isso, há um grande interesse tecnológico em substituir esses ligantes por soluções mais adequadas, que minimizem esses efeitos. Este trabalho apresenta um novo conceito de ligante hidráulico que utiliza a própria expansão volumétrica do MgO durante a hidratação para consolidar as partículas do concreto refratário. Ele foi produzido controlando-se o tamanho de partícula e as condições de calcinação de Mg(OH)₂ (inicialmente produzido a partir do próprio MgO). Os resultados obtidos mostraram que formulações de concreto com esse novo ligante não apresentam danos usualmente causados pela hidratação do MgO e atingiram níveis de resistência mecânica similares àqueles obtidos com ligantes convencionais.

Palavras-chave: concretos refratários, ligante hidráulico, óxido de magnésio, hidratação.

INTRODUÇÃO

Concretos refratários contendo óxido de magnésio (MgO) são importantes insumos para as indústrias produtoras e usuárias de refratários devido a uma interessante combinação de alta refratariedade e resistência à ação de escórias

alcalinas da magnésia com os diversos métodos de instalação dos concretos.⁽¹⁾ Apesar de sua importância tecnológica, dois principais efeitos colaterais dificultam o uso desses materiais.

O primeiro está relacionado aos danos causados pela hidratação do sinter de MgO, gerando hidróxido de magnésio (Mg(OH)_2 ou brucita).⁽²⁻⁴⁾ A diferença de densidade entre esses dois materiais ($\rho_{\text{MgO}} = 3.5 \text{ g/cm}^3$ e $\rho_{\text{Mg(OH)}_2} = 2.3 \text{ g/cm}^3$) gera tensões compressivas no interior da estrutura dos concretos, danificando-a. Esse fenômeno é conhecido como *expansão volumétrica aparente* (EVA).⁽³⁾ Outros efeitos relacionados com a hidratação do MgO ainda envolvem as dificuldades de dispersão, durante a mistura, e de secagem, devido a decomposição de compostos hidratados em alta temperatura (400-600°C).⁽⁴⁾

O segundo efeito está associado às reações que ocorrem entre o MgO e os outros óxidos presentes nos ligantes hidráulicos das formulações de concreto.^(5,6) Nesse tipo de concreto, o cimento de aluminato de cálcio (CAC) é um dos ligantes mais utilizados devido à sua versatilidade, fácil processamento e bom desempenho. Outros sistemas ainda utilizam as aluminas hidratáveis (AH), ligantes coloidais (sílica e alumina) ou fosfatados. As reações entre magnésia, alumina, microssílica e outros óxidos presentes nesses ligantes (como CaO, no CAC, por exemplo) podem gerar compostos de baixo ponto de fusão, reduzindo a refratariedade dos concretos.⁽⁵⁾ Ligantes alternativos sem cálcio e sem sílica, como as aluminas hidratáveis, geralmente apresentam várias dificuldades de processamento que restringem seu uso.⁽⁷⁾ Além disso, trabalhos recentes mostraram que, durante a cura e secagem, o aumento de pH devido à hidratação do CAC e dissolução da AH podem aumentar a velocidade de hidratação da magnésia e conseqüentemente seus danos por EVA.⁽⁶⁾

Esses aspectos sugerem que se esses dois efeitos colaterais (EVA e redução de refratariedade) forem eliminados ou, pelo menos reduzido, um importante diferencial tecnológico pode ser atingido para os concretos contendo MgO. Um importante passo nessa direção seria o desenvolvimento de um ligante à base de MgO ou *magnésiano*, com alta refratariedade e onde a reação de hidratação pudesse ser utilizada para consolidar as partículas do concreto. Trabalhos apresentados pelos autores mostraram que o uso de partículas finas de sinter de MgO ($D_{90} < 5 \mu\text{m}$) em formulações de

concretos refratários pode reduzir os danos por EVA e, além disso, garante um certo grau de enrijecimento da estrutura, mesmo quando nenhum outro ligante é adicionado à composição.⁽⁹⁾ Esse efeito foi observado apesar da total hidratação das partículas de MgO e foi atribuído à possibilidade de acomodar os produtos de hidratação na porosidade da estrutura.

Neste trabalho, esse feito foi utilizado para produzir um ligante magnésiano de alta refratariedade, cuja reação de hidratação leve ao enrijecimento dos concretos, sem EVA. Usando compostos de transição ⁽⁹⁻¹²⁾, obtidos a partir da calcinação incompleta da brucita, diferentes tipos de ligantes foram obtidos e seu desempenho como ligante para as formulações de concreto foi comparado com amostras equivalentes ligadas com CAC.

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTE MAGNESIANO

Partículas finas de sinter MgO se hidratam facilmente em autoclave (após aproximadamente 1 h acima de 110°C). A mesma reação leva de 3 a 5 dias para se completar a 25°C e mais de uma semana em temperaturas mais baixas.^(3,8) Como o mecanismo de consolidação do ligante magnésiano é baseado nessa reação, o primeiro passo em seu desenvolvimento foi acelerar a cinética de hidratação por meio do aumento da área superficial das partículas. Esse efeito pode ser conseguido por meio de dois métodos: 1) reduzindo ainda mais o tamanho das partículas ou 2) gerando compostos de transição por meio da calcinação incompleta do Mg(OH)₂.^(9,10) Enquanto o primeiro método pode ser caro e demorado, o segundo pode ser facilmente implementado em fornos convencionais. Compostos de transição apresentam uma estrutura cristalina híbrida entre o composto precursor hidratado (ou carbonatado) e seu óxido correspondente. Podem ser obtidos quando o processo de calcinação utilize altas taxas de aquecimento (acima de 20°C/min) e temperatura que não são altas o suficiente para reconstruir a estrutura cristalina do óxido. Esse método, comumente utilizado na produção de aluminas de transição, empregadas como suporte catalítico e ligante cerâmico, foi empregado neste trabalho.^(11,12)

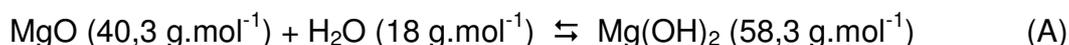
Inicialmente, foram ajustados os parâmetros do processo de calcinação do Mg(OH)_2 precursor da magnésia de transição. Esse precursor deve ter reduzido tamanho de partícula para evitar a EVA e ser facilmente hidratável em autoclave.⁽⁸⁾ Quatro diferentes tipos de sínter de MgO, obtidos a partir da moagem de um mesmo tipo de sínter mais grosseiro e contendo 98 % peso de MgO, foram testados (Tabela 1)

Tabela 1: Características das fontes de sínter de MgO testadas.*

Sínter de MgO	D ₅₀ (µm)	D ₉₀ (µm)	Área superficial específica (m ² /g)
A	78	212	0.08
B	35	75	0.56
C	18	45	1.07
D	2	5	4.02

* Magnesita S.A.

Esses pós foram individualmente misturados com uma quantidade de água destilada equivalente a duas vezes o teor teórico para hidratar totalmente o MgO calculada a partir da Equação A^(2,3,9) e então autoclavados a 150°C, por diferentes tempos (de 3 a 12 horas). O excesso de água foi utilizado para compensar a geração de vapor no vaso de pressão. Nenhum aditivo foi adicionado ao sistema.



Após cada teste de autoclave, as amostras hidratadas foram secas a 110°C por 24 horas para remover a água residual, pesadas, calcinadas a 900°C por 5 horas e pesadas novamente. Usando a variação de massa prevista pela Equação A, o tempo mínimo de autoclave para hidratar totalmente a amostra de sínter de MgO foi determinada e é apresentada na Figura 1.

Os testes de hidratação-desidratação mostraram que as partículas mais grosseiras de sínter de MgO necessitam de mais tempo para atingir a total hidratação. Como todos os tipos de partículas foram obtidos a partir de um mesmo tipo de MgO, eles possuem uma mesma composição química, estrutura cristalina e, devido a isso, as diferentes velocidades de reação podem ser associadas às diferentes áreas superficiais dos pós. Considerando que menores tempos de autoclave significam menores consumos de energia, o sínter D (com D₉₀ < 5 µm) foi escolhido como precursor para o desenvolvimento do ligante à base de MgO.

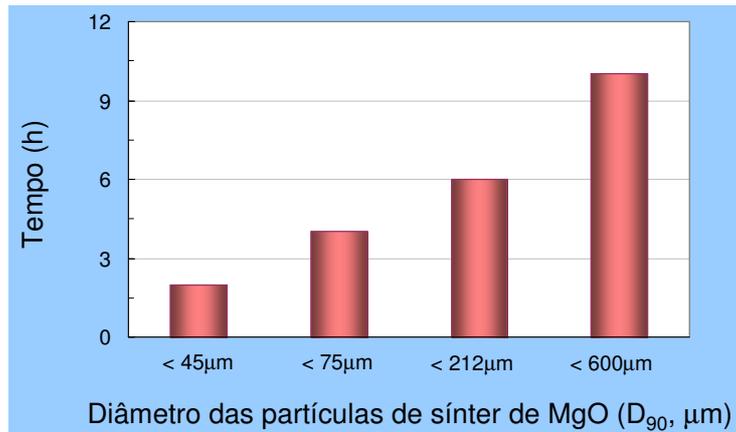


Figura 1: Tempo mínimo de autoclave necessário para hidratar completamente as fontes de síter de MgO (a 150°C).

Após a hidratação do síter D em autoclave, o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ formado foi caracterizado por termogravimetria (até 800°C, a 10°C/min) e sua área superficial foi medida após diferentes tratamentos térmicos (até 1000°C, a 10°C/min, por 5 horas) (Figura 2).

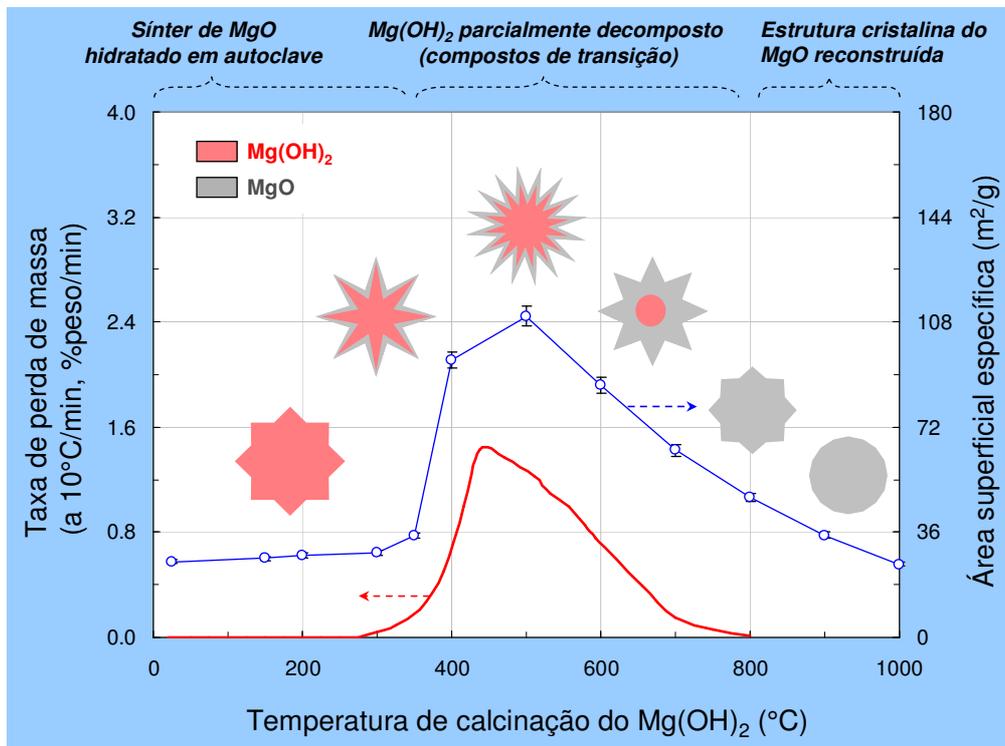


Figura 2: Taxa de perda de massa e área superficial (após diferentes tratamentos térmicos) para síter de MgO hidratado em autoclave.

Como mostrado esquematicamente na Figura 2, os pós com diferenças estruturais significativas foram obtidos mudando-se as condições de calcinação.^(4,10,12) Pode-se observar que a decomposição do $Mg(OH)_2$ se inicia a partir de 380°C e termina por volta de 650°C. Durante os primeiros estágios da decomposição (400-600°C), a evolução do vapor de água e as mudanças cristalográficas ocorridas na célula unitária do $Mg(OH)_2$ geram trincas e poros na superfície das partículas aumentando sua área superficial específica.⁽¹²⁾ Acima dessa temperatura, a estrutura cristalina do MgO se reconstrói e a área superficial diminui.⁽¹⁰⁾

Com o objetivo de obter partículas de MgO com a maior área superficial possível e, baseando-se nos resultados da Figura 2, o $Mg(OH)_2$ precursor deveria ser calcinado a 500°C, a 10°C/min, durante 5 horas. No entanto, como a reatividade desse material pode afetar o processo de mistura dos concretos, o próximo passo do desenvolvimento desse ligante foi testar todas essas amostras em composições de concretos, como será visto na próxima seção.

CONCRETOS CONTENDO LIGANTE MAGNESIANO

Dois conjuntos de experimentos foram realizados. No primeiro, um mesmo teor de ligante à base de MgO (6 %peso), preparado calcinando-se em diferentes temperaturas o sínter D hidratado, foi adicionado a uma composição de concreto refratário, com o objetivo de se determinar as melhores condições de calcinação. Em seguida, no segundo conjunto, foram investigados os efeitos de diferentes quantidades de ligante à base de MgO (3 e 6 %peso, produzidos a 600°C) adicionadas à composição de concreto e, após o período de cura, da temperatura máxima de secagem (realizada em 50°C, 110°C, 200°C, 350°C, 500°C, 600°C, 800°C e 1000°C). Detalhes das composições estudadas são mostrados na Tabela 2.

A adição de água e mistura foi feita em um misturador durante 10 minutos. A moldagem das composições foi feita sob vibração em moldes cilíndricos de 40 x 40 mm, para medidas de resistência mecânica. A cura foi feita em uma câmara climatizada Vöetch 2020, a 50°C, durante 72 horas, em ambiente com umidade próxima a 100%.

A resistência mecânica à compressão diametral foi realizada em uma máquina de ensaios universal MTS TestStar II, segundo a norma ASTM C496-96. Uma taxa de aplicação de carga constante de 40 N/s foi utilizada. A porosidade dos concretos foi medida por meio do método de impersão, utilizando querosene como fluido.

Tabela 2: Composições de concreto refratário estudadas.

Componentes das formulações	Matérias primas	%peso			
		Formulações com ligante magnésiano		Formulação de referências com CAC	
		3 %peso	6 %peso	Contendo síter de MgO	Sem MgO
Matriz ($D_p < 100 \mu\text{m}$)	Aluminas calcinadas (A1000SG, Esy-pump 1000) ^a	18	15	9	15
	Cimento de aluminato de cálcio (CA14M) ^a	-	-	6	6
	Síter de MgO (98 %peso MgO) ^b	-	-	6	-
	Ligante magnésiano ($\text{Mg}(\text{OH})_2$ 600°C)	3	6	-	-
	Água	5.5	6.5	5.5	5.5
	Dispersante (Poli(etileno glicol)) ^d	0.25	0.40	0.25	0.25
Agregados ($D_{\text{part}} \geq 100 \mu\text{m}$, $D_{\text{max}} = 5600 \mu\text{m}$)	Alumina eletrofundida branca	79	79	79	79

^aAlmatis (EUA); ^bMagnesita S.A. (Brasil); ^cElfusa (Brasil); ^dBasf (Alemanha)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A) Ligante magnésiano preparado calcinando-se $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em diferentes temperaturas

A Figura 3 mostra a resistência mecânica das amostras de concreto gerada pelos ligantes magnesianos produzidos a partir de diferentes temperaturas de calcinação. As amostras de concreto contendo $\text{Mg}(\text{OH})_2$ calcinado em temperaturas abaixo de 500°C não desenvolveram resistência mecânica suficiente para serem desmoldadas. Aquelas contendo $\text{Mg}(\text{OH})_2$ calcinado a 500-600°C e 700-1000°C, por outro lado, apresentaram níveis de resistência mecânica similares aos obtidos para

amostras de concreto ligadas com cimento de aluminato de cálcio e suficientes para desmoldagem, respectivamente. Esses efeitos podem ser relacionados aos resultados apresentados na Figura 2.

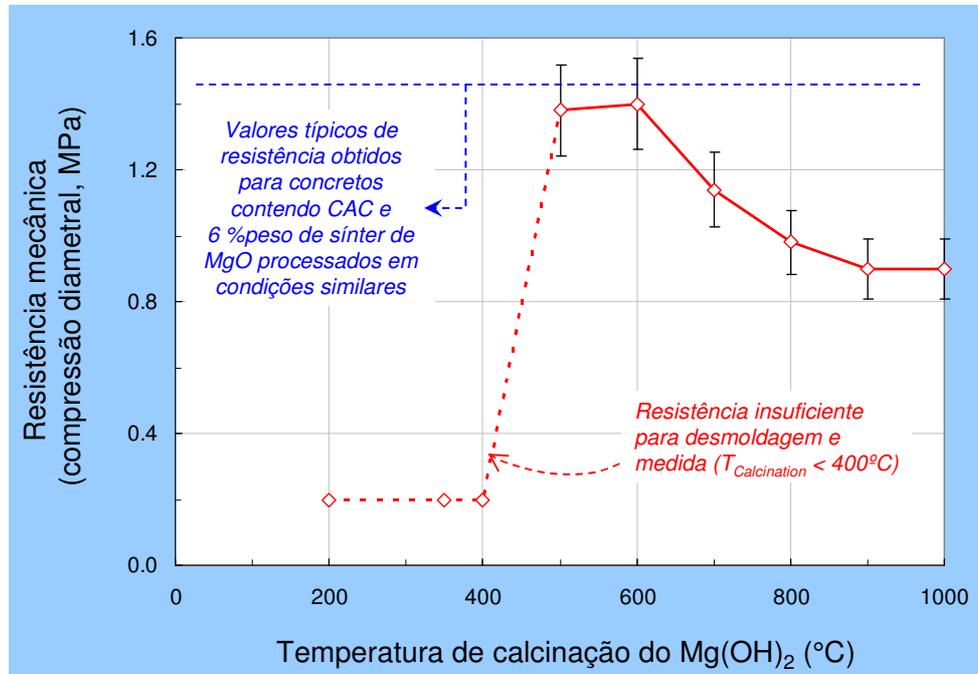


Figura 3: Resistência mecânica para formulações de concreto contendo 6 %peso de síter de MgO hidratado (amostra D) calcinado a diferentes temperaturas (medidas foram realizadas após 3 dias a 50°C, em ambiente de alta umidade).

Temperaturas de calcinação abaixo de 500°C não geram decomposição significativa do Mg(OH)₂ e, devido a isso, não se observa hidratação do MgO ou ação ligante nessas amostras. Para as amostras de Mg(OH)₂ calcinadas entre 500-600°C, altos valores de área superficial são observados devido ao início da decomposição. Isso resulta em um MgO altamente reativo, com alto poder de consolidação nos concretos. Aumentando ainda mais a temperatura de calcinação, a área superficial diminui (12), assim como o poder ligante do MgO gerado. É importante mencionar que, em nenhuma das amostras contendo ligante à base de MgO foi verificado indício de EVA.

Esses resultados indicam que a expansão engenheirada (velocidade controlada e sem ser excessiva) dos compostos de transição de MgO durante sua hidratação pode ser utilizada como agente ligante em concretos refratários. No entanto, o controle das condições de calcinação é um parâmetro fundamental para o bom desempenho desse

ligante. Assim, o sínter D, autoclavado a 150°C, por 3 horas, calcinado a 600°C, a 10°C/min por 5 horas, foi aplicado como ligante nos próximos testes.

B) Efeitos do teor de ligante magnesiano e da temperatura máxima de secagem

Outro importante aspecto do processamento dos concretos é a evolução da resistência mecânica em função da temperatura de secagem.^(4,6,13) Comparando com as amostras verdes, aquelas secas até 300°C geralmente apresentam maior resistência devido à liberação da água livre, que aproxima as partículas do concreto. Acima de 300°C e abaixo da temperatura de sinterização, no entanto, alguns compostos hidratados começam a se decompor, gerando porosidade na estrutura do concreto. Dependendo do nível de porosidade gerada, redução significativa na resistência mecânica pode ser observada. Esse efeito é particularmente importante nas composições com alumina hidratável devido à decomposição da boehmita ($\text{AlO}(\text{OH})$) e bayerita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) acima de 350°C.⁽⁶⁾ Como o mecanismo de consolidação do ligante magnesiano se baseia em reações similares, o impacto da temperatura de secagem do concreto pós-cura deve ser investigado (Figura 4).

Pode ser observado que para as amostras de concreto ligadas com cimento, a presença de MgO na composição resulta em severa redução de resistência mecânica em temperaturas acima de 200°C (Figura 4a). Resultados semelhantes podem ser encontrados na literatura e relacionados à decomposição do $\text{Mg}(\text{OH})_2$, formado durante a cura e o conseqüente aumento de porosidade.⁽⁴⁾ A amostra de referência sem MgO indica que a decomposição dos hidratos do cimento não afetou significativamente a resistência do material. Já as amostras contendo ligante magnesiano apresentaram níveis de resistência inferiores aos obtidos com cimento para todas as condições de secagem testadas, com exceção da amostra contendo 3 %peso de ligante magnesiano seca acima de 600°C, que atingiu valores próximos aos observados para a amostra de referência sem MgO.

Com relação aos resultados de medida de porosidade (Figura 4b), quando se compara as amostras com 3 e 6 %peso de ligante magnesiano, verifica-se que esta requereu uma maior quantidade de água que aquela para mistura, aumentando assim a

porosidade da estrutura. Além disso, como uma menor quantidade de $Mg(OH)_2$ foi gerada nesse caso, menores níveis de porosidade foram observados após a decomposição do $Mg(OH)_2$.

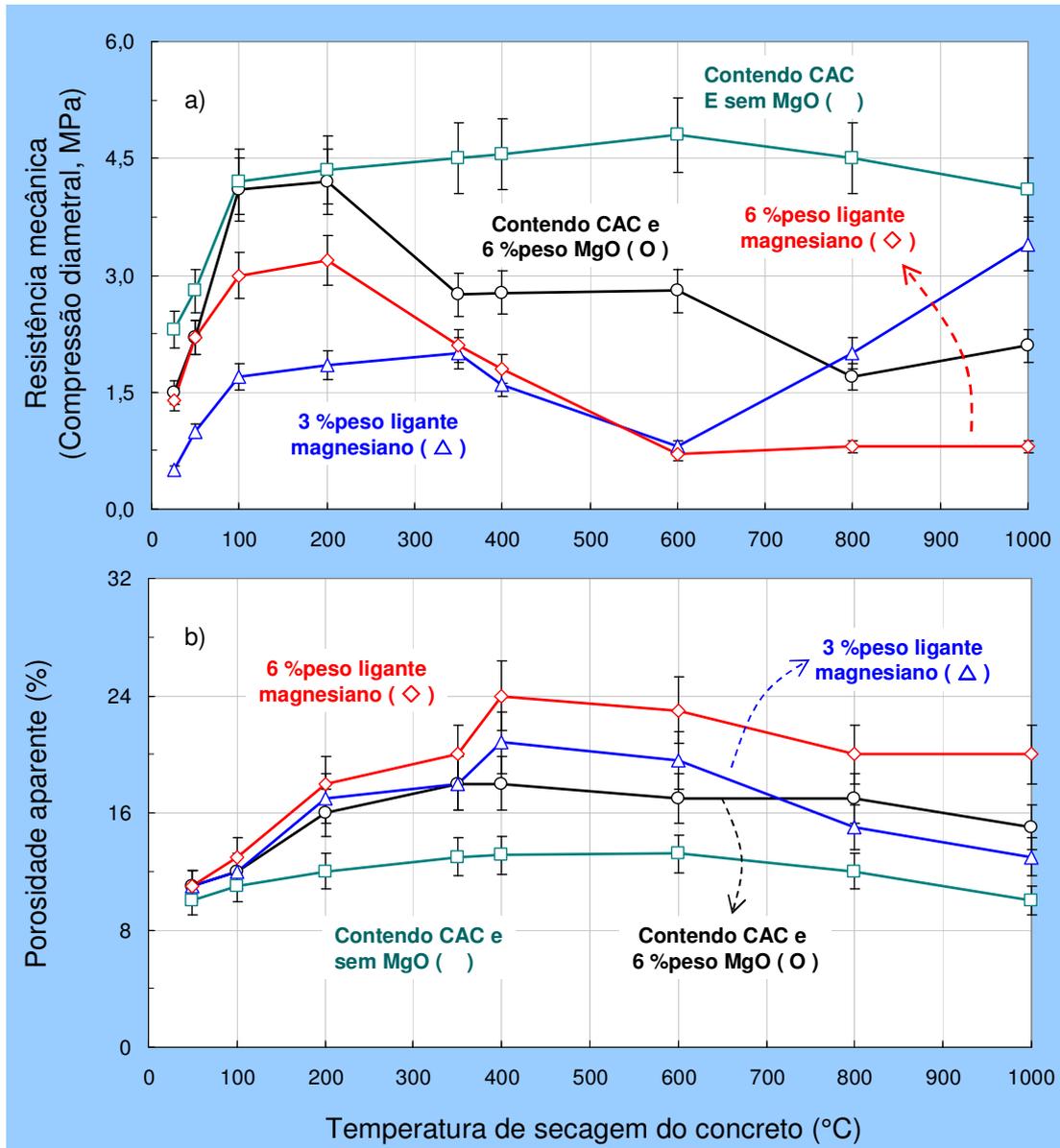


Figura 4: a) Resistência mecânica e b) porosidade aparente para amostras de concreto queimadas em diferentes temperaturas.

CONCLUSÕES

Este trabalho descreve as etapas para o desenvolvimento e teste de um ligante à base de sínter de MgO, onde os efeitos danosos da hidratação desse material foram eliminados e convertidos em um agente ligante de elevada refratariedade. Seu mecanismo de consolidação está baseado na geração de uma expansão controlada que acompanha a hidratação dos compostos de transição do MgO. Como as partículas de MgO utilizadas são muito finas e apresentam alta área superficial, a reação de hidratação ocorre rapidamente (poucas horas após a mistura) e não gera expansão excessiva. Devido a isso, o volume extra gerado pode ser acomodado na porosidade dos concretos, não tensionando a estrutura. Os melhores desempenhos do ligante magnésiano foram obtidos com a calcinação do Mg(OH)₂ precursor a 600°C e adicionado à composição de concreto em um teor de 3 %peso. Nessas condições, composições de concreto queimadas a 1000°C atingiram níveis de resistência mecânica similares aos obtidos por amostras de referência sem MgO e ligadas com cimento, evidenciando o potencial tecnológico desse ligante.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP, Alcoa e Magnesita S.A. pelo suporte fornecido a este trabalho.

REFERÊNCIAS CONSULTADAS

- 1) Nishikawa, A.: Technology of monolithic refractories, Tech. Rept. N° 33-7, PLIBRICO, Japan, 1984.
- Kitamura, A., Onizuka, K., Tanaka, K.: Hydration Characteristics of Magnesia, Taikabutsu Overseas, **16** (1995) [3] 3-11.
- 2) Salomão, R., Bittencourt, L.R.M., Pandolfelli, V.C.: A novel approach for magnesia hydration assessment in refractory castables, Ceram. Intern., **33** (2007) [5] 803-810.
- 3) Salomão, R., Pandolfelli, V.C.: Hydration-dehydration behavior of magnesia sinter in refractory castables, Ceram. Intern., **34** (2008) [8] 1829-11837.
- 4) Braulio, M. A. L., Bittencourt, L. R. M., Pandolfelli, V. C.: Selection of binders for in situ spinel refractory castables. J. Eur. Ceram. Soc. **29** (2009) [13] 2727-2735.

- 5) Salomão, R., Pandolfelli, V.C.: The role of hydraulic binders on magnesia containing refractory castables: Calcium aluminate cement and hydratable alumina. *Ceram. Intern.* **35** (2009) [8] 3117-3124.
- 6) Salomão, R., Ismael, M.R., Pandolfelli, V.C.: Hydraulic binders for refractory castables: mixing, curing and drying, *Ceram. For. Intern.* **84** (2007) [9] 103-108.
- 7) Salomão, R., Pandolfelli, V.C.: Reducing the damages of MgO hydration on refractory castables, Proceedings of the UNITECR'09, Salvador (Brazil) (2009).
- 8) Anderson, P.J., Horlock, R.F.: Thermal Decomposition of Magnesium Hydroxide, *Trans. Farad. Soc.* **58** (1962) [475] 1993-2004.
- 9) Gordon, R.S., Kingery, W.D.: Thermal decomposition of Brucite: I, Electron and Optical Microscope Studies, *J. Amer. Ceram. Soc.* **49** (1966) [12] 654-660.
- 10) Phillips, V.A., Opperhauser, H., Kolbe, J.L.: Relations Among Particle Size, Shape and Surface Area of Mg(OH)₂ and Its Calcination Product, *J. Amer. Ceram. Soc.* **61** (1978) [1] 75-81.
- 11) Green, J.: Review: Calcination of Precipitated Mg(OH)₂ to active MgO in Production of Refractory and Chemical Grade MgO, *J. Mater. Sci.* **18** (1983) 637-651.
- 12) Oliveira, I. R., Pandolfelli, V. C.: Does a tiny amount of dispersant make any change to refractory castable properties? *Ceram. Intern.* (doi:10.1016/j.ceramint.2009.06.020) (2009)

A NOVEL MAGNESIA BASED BINDER FOR REFRACTORY CASTABLES

ABSTRACT

The interactions between magnesia and the binders used in refractory castables compositions (specially, the calcium aluminate cements) usually result some drawbacks such as loss of refractoriness and increase of the MgO hydration damages caused by apparent volumetric expansion (AVE). Due to this, there is a great technological appeal for replacing these binders by a better solution. The present work describes the steps followed in order to develop a novel magnesia based hydraulic binder for refractory castables. Starting from a fine Mg(OH)₂ precursor, produced by autoclaving the MgO sinter, its calcination conditions were optimized in order to produce a high surface area MgO transition compound that could react rapidly with water without excessive expansion. The results attained have shown that the MBB developed can achieve mechanical strength levels similar to those obtained for equivalent MgO-free CAC bonded systems.

Key-word: magnesia based binder, hydration, transition compounds, mechanical strength.