

**COMPARAÇÃO ENTRE A FORÇA LIGANTE DO
MONOFOSFATO DE ALUMÍNIO E ÁCIDO FOSFÓRICO
EM MASSAS REFRAATÁRIAS ALUMINOSAS**

AUTORES : João Baptista Baldo	*
Victor Carlos Pandolfelli	*
Luiz Augusto Staffa	**
Aristides M. Carmonario	***
José Roberto Casarini	****

Instituição onde foi realizado o trabalho:

- UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
- Departamento de Engenharia de Materiais
- Via Washington Luiz, Km 235 - Caixa Postal 676
- 13560 - São Carlos - S.P.

ÁREA DE ATUAÇÃO : REFRAATÁRIOS

-
- * Engenheiro de Materiais - UFSCar
 - ** Corpo Técnico do Depto de Engenharia de Materiais - UFSCar
 - *** Representante de Serviços Técnicos - Monsanto
 - **** PhD - Professor Titular - UFSCar

RESUMO

Os anseios do setor siderúrgico vêm se transformando nos últimos anos em mola propulsora do desenvolvimento de novas técnicas e aplicações. A tecnologia dos refratários quimicamente ligados tem procurado acompanhar estes desenvolvimentos. Desde o primeiro ligante químico (lixívia de indústria de papel) muito já se fez nesta área.

Atualmente, nos refratários aluminosos e silico-aluminosos, são utilizados como ligantes químicos, principalmente o ácido fosfórico e o monofosfato de alumínio.

O presente trabalho procura conhecer as características que estes produtos conferem aos refratários, comparando suas forças ligantes através da medição dos respectivos módulos de ruptura à flexão, grau de porosidade aparente, dilatométrica e outros.

INTRODUÇÃO

Alguns aspectos importantes devem ser considerados quando se trata da tecnologia dos refratários quimicamente ligados:-

Na produção de tijolos e monolíticos, as ligas químicas proporcionam economia de combustível pois eliminam a etapa de queima, reduzem as perdas pelo manuseio a verde e permitem a confecção de peças de geometria complexa. Utilizando determinados tipos de argila, alguns países já desenvolveram refratários quimicamente ligados com propriedades de dilatação permanente. Estes refratários, após serem assentados no equipamento, se dilatam durante o aquecimento do mesmo e, através de formatos especiais, se encaixam uns aos outros reduzindo os interstícios, dando origem a um revestimento de alta resistência mecânica.

As massas plásticas quimicamente ligadas, por sua flexibilidade, contribuem para o prolongamento da vida útil dos equipamentos (notadamente os siderúrgicos), através de técnicas de reparo que evitam a paralização total dos mesmos, com conseqüente redução da produtividade.

É comum confundir-se ligante físico com ligante químico. Os ligantes físicos são substâncias que não reagem com os componentes do refratário mas que, por suas propriedades adesivas, agregam os grãos desses componentes mantendo-os "colados". A este grupo pertence o silicato de sódio, o melão, etc.

Os ligantes químicos são compostos que reagem quimicamente com os grãos, dando origem a uma película formada por um ou mais produtos com propriedades adesivas que, envolvendo sua superfície, lhes conferem propriedades aderentes. Neste grupo, encontramos como principais representantes, o ácido fosfórico (H_3PO_4) e o monofosfato de alumínio - $Al_2(H_2PO_4)_3$ - ou simplesmente MAIP.

O presente trabalho procura traçar um paralelo genérico entre o desempenho do ácido fosfórico e o monofosfato de alumínio, como ligantes químicos em massas refratárias aluminosas (50-70% Al_2O_3).

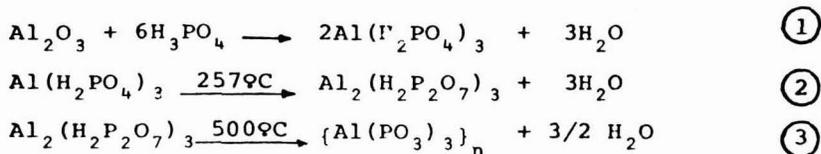
II

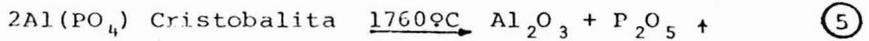
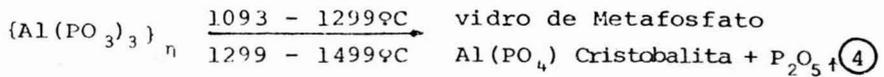
AS LIGAÇÕES FOSFÓRICAS

Deve-se a Kingery |1|, o trabalho pioneiro sobre a origem das ligações fosfóricas. Segundo ele, uma ligação fosfórica pode-se desenvolver, através da reação "in situ" de óxido + H_3PO_4 ou pela colocação do produto responsável pela ligação (produto da reação óxido + H_3PO_4).

Desse modo, o efeito ligante do ácido fosfórico em massas aluminosas, deve-se a formação do monofosfato de alumínio $Al(H_2PO_4)_3$ que, com o aquecimento, sofre transformações, culminando com a liberação de P_2O_4 e formação de Al_2O_3 .

Segundo Lyon |2|, o caminho destas transformações é o esquematizado abaixo:





Como podemos notar, o desenvolvimento da ligação fosfórica é de certo modo complexo, o que possibilita reações intermediárias com outros óxidos do refratário, principalmente os de ferro e cálcio, resultando em eutéticos de baixo ponto de fusão e viscosidade que diminuem acentuadamente as propriedades à quente.

Através da reação (5) vemos que a utilidade das ligações fosfóricas deve-se ao produto final (Al_2O_3) óxido altamente refratário liberado junto ao grão refratário aluminoso.

Pela reação (4) vemos que o vidro de metafosfato já pode interferir nas propriedades à quente.

O paralelo entre as ligações desenvolvidas pode ser melhor entendido, quando se reconhece que a adição de ácido fosfórico vai exigir a reação do mesmo com o refratário, formando o produto responsável pela ligação $|Al(H_2PO_4)_3|$ junto ao grão refratário dando um caráter mais íntimo entre o ligante e o refratário.

Por outro lado, a adição da fase ligante já pronta (monofosfato de alumínio), com aquecimento pode resultar em um simples endurecimento da mesma junto ao grão refratário e não numa reação química mais extensa, embora o monofosfato de alumínio por ser um sal ácido de fosfato de alumínio possa reagir também com o óxido do refratário.

Para complementar o estudo comparativo destas forças de ligação, utilizou-se adições de óxido de cromo nas massas, uma vez que é conhecido o efeito sensível nas ligações fosfóricas melhorando

de uma maneira geral as propriedades cerâmicas do material ligado quimicamente.

III

MATERIAIS E MÉTODOS

As matérias primas listadas foram utilizadas segundo as porcentagens em pêso, mostradas na Tabela I, num total de 12 massas em diversas temperaturas de cura.

- a) Chamote MC-60 < 100 mesh (Mineração Curimbaba)
- b) Argila São Simão < 200 mesh
- c) Óxido de cromo verde
- d) Ácido Ortofosfórico (85%) - Indústrias Monsanto S.A.
- e) Monofosfato de Alumínio - F.F.Binder 325 V

Foram confeccionados corpos de prova prismáticos de 6,0 x 2,0 x 0,5 cm por prensagem a semi-sêco (5% unidade) e sob pressão de 200 kgf/cm²; cada composição foi submetida a tratamento térmico a 300°C, 600°C, 900°C, 1200°C e 1400°C, em forno elétrico, com patamar de 4 horas na temperatura.

TABELA I
COMPOSIÇÕES ESTUDADAS

MC-60	S. SIMÃO	ÓXIDO DE CROMO	H ₃ PO ₄	MAP
90	10	-	4	-
90	10	-	6	-
90	10	-	8	-
90	10	-	-	4
90	10	-	-	6
90	10	-	-	8
85	10	5	4	-
85	10	5	6	-
85	10	5	8	-
85	10	5	-	4
85	10	5	-	6
85	10	5	-	8

As propriedades medidas após cada tratamento térmico foram:

- a) Absorção de água (AA)
- b) Porosidade Aparente (PA)
- c) Densidade Aparente (DA)
- d) Módulo de Ruptura à Flexão (MRF)
- e) Dilatometria

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

As Tabelas II a V sintetizam os valores comparativos encontrados para as propriedades de AA, PA, DA e MRF.

As figuras de 1 a 7 evidenciam as mudanças nas propriedades em relação à quantidade e tipo de ligante, temperatura de tratamento térmico, além de evidenciar o efeito de óxido de cromo nas massas.

De modo a tornar explícitos estes dados, analisaremos os resultados segundo:

- a) Temperatura de Tratamento Térmico
- b) Efeitos da Adição de Óxido de Cromo
- c) Resultados Dilatométricos
- d) Quantidade e Tipo de Ligante Adicionado

a) Temperatura de Tratamento Térmico

Através das figuras 1 a 7, vemos que o aumento da temperatura de tratamento, promove uma diminuição da porosidade aparente e respectivo aumento na resistência à flexão. Em todas as temperaturas as massas com o ácido fosfórico desenvolvem a menor PA e maior MRF.

Nota-se ainda que o MRF não apresenta mudanças sensíveis para temperaturas até 900°C, embora a PA diminua.

Há um aumento brusco no desenvolvimento de resistência mecânica para temperaturas acima de 900°C, indicando que nestas

massas a fase ligante se estabelece mais intensamente para $T > 900^{\circ}\text{C}$, ou talvez marque o início de desenvolvimento de fase líquida. Ensaio de análise térmica diferencial destas massas não tornaram evidentes as possíveis reações que porventura ocorrem nestas faixas de temperatura ($> 900^{\circ}\text{C}$). Apesar disto, nota-se que temperaturas da ordem de 300°C já são suficientes para o desenvolvimento de resistência mecânica apreciável nas massas com 4% de ácido fosfórico, sendo que resistências semelhantes são obtidas com 6% de monofosfato de alumínio.

b) Inclusão de Óxido de Cromo

Como demonstrou Fisher [3], as ligações fosfóricas feitas a base de fosfato de cromo são mais efetivas do que as feitas através de fosfatos de alumínio.

Isto porque os fosfatos de cromo não apresentam o número tão grande de transformações intermediárias conforme mostrado nas reações de (1) a (5). Além disso, o óxido de cromo pode entrar em solução sólida com Al_2O_3 a altas temperaturas em proporções bastante elevadas, o que possibilita a formação de spinelas constituindo-se uma 2ª fase sólida entre os grãos refratários, isto de certo modo pode expulsar as fases líquidas formadas entre os grãos e tem-se uma melhoria geral das propriedades a quente, bem como uma sinterização mais acentuada.

A ligação com fosfato de cromo só se dará com o aquecimento de ácido de cromo + ácido fosfórico. A reação com monofosfato de

alumínio resultará menor quantidade de fosfato de cromo, pois sua molécula possui apenas dois átomos de hidrogênio de baixo poder de ionização.

A retração linear após o tratamento térmico, mostra ser um pouco maior para as massas com ácido de cromo independente do tipo de ligante utilizado. Por outro lado, a adição de óxido de cromo reduz sensivelmente a contração inicial das massas com monofosfato de alumínio, aproximando-a da contração observada nas massas com ácido fosfórico, sem óxido de cromo.

c) Resultados Dilatométricos

Ensaio dilatométrico foram efetuados em corpos de prova pré-tratados a 1400°C e com nível de 8% de ligante, com e sem óxido de cromo. Nas figuras 6 e 7, percebe-se que após 4 horas a 1400°C seguido de resfriamento, que as massas com monofosfato de alumínio exibem maior expansão e deformação do que as massas com ácido fosfórico, podendo este aspecto estar relacionado à quantidade e viscosidade de fase líquida formada.

As massas com óxido de cromo apresentam uma menor expansão e maior estabilidade dimensional na temperatura do patamar indicando uma certa estabilização da ligação fosfórica.

d) Quantidade e Tipo de Ligante Adicionado

Pelas figuras de 1 a 7, nota-se que porcentagens crescentes de ligante aumentam a resistência à flexão e diminuem a porosidade para as mesmas temperaturas de tratamento térmico.

Claramente o ácido fosfórico é mais efetivo do que o monofosfato de alumínio com ou sem óxido de cromo, como mostram as figuras 6 e 7 referentes a resistência à flexão. Através delas, vemos que 4% em peso de ácido fosfórico correspondem aproximadamente a adições de 6% de monofosfato de alumínio. De modo análogo, a porosidade aparente diminui com o aumento da porcentagem de ligante, sendo que com ácido fosfórico a porosidade é menor do que com monofosfato de alumínio, qualquer que seja a % usada para uma mesma temperatura de tratamento térmico (cura). Isto indica que o ácido fosfórico proporciona uma sinterização mais intensa.

V

CONCLUSÕES

Pelos resultados obtidos neste estudo, pode-se concluir que:

- 1) O ácido fosfórico proporciona maior força ligante que o monofosfato de alumínio, independente da temperatura do tratamento térmico ou da presença de óxido de cromo.
- 2) Massas ligadas com ácido fosfórico são menos porosas e, por esta razão, são menos suscetíveis de serem "molhadas" pelo metal fundido.
- 3) A liga química produzida pelo ácido fosfórico, confere às massas maior resistência à flexão.

- 4) A adição de óxido de cromo melhora as características dilatométricas das massas, independente do ligante empregado.
- 5) Massas formuladas com óxido de cromo apresentam maior resistência à flexão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- |1| - KINGERY, W.D. - "Fundamentals of Phosphate Bonding I-IV",
J. Am. Ceram. Soc., 33 8 , (1950).
- |2| - LYON, J.E.; FOX, T.V. and LYONS, J.W. - "An Inhibited Phosphoric Acid for Use in High Alumina Refractories", Am. Ceram. Soc. Bull, 45 7 , (1966).
- |3| - FISHER, K. - "Chemical Bonds for Refractory Materials",
Proceedings of the British Ceramic Society nº 12, March (1969).

TABELA II

ABSORÇÃO DE ÁGUA (%)

		SEM ÓXIDO DE CROMO			COM ÓXIDO DE CROMO		
LIGANTE	%	900°C	1200°C	1400°C	900°C	1200°C	1400°C
H ₃ PO ₄	4	14,3	13,3	11,7	15,7	12,2	11,1
MAIP	4	19,2	15,8	16,2	15,4	14,4	12,4
H ₃ PO ₄	6	13,8	11,7	10,6	13,3	11,4	8,5
MAIP	6	13,6	12,0	13,6	14,6	12,0	11,3
H ₃ PO ₄	8	13,6	10,2	9,3	11,1	10,1	8,3
MAIP	8	13,0	12,1	11,3	12,3	11,0	10,3

TABELA III

POROSIDADE APARANTE (%)

		SEM ÓXIDO DE CROMO			COM ÓXIDO DE CROMO		
LIGANTE	%	900°C	1200°C	1400°C	900°C	1200°C	1400°C
H ₃ PO ₄	4	28,9	27,6	25,0	31,0	26,0	24,3
MAIP	4	35,9	31,0	31,7	31,1	29,5	26,8
H ₃ PO ₄	6	28,1	24,9	21,8	27,5	24,8	19,5
MAIP	6	30,1	25,6	28,5	29,8	26,0	24,9
H ₃ PO ₄	8	28,5	21,9	19,9	23,8	22,4	19,2
MAIP	8	26,8	25,4	24,3	26,1	24,1	23,0

TABELA IV

DENSIDADE APARENTE (G/CM³)

LIGANTE	%	SEM ÓXIDO DE CROMO			COM ÓXIDO DE CROMO		
		900°C	1200°C	1400°C	900°C	1200°C	1400°C
H PO	4	2,01	2,07	2,12	1,97	2,13	2,18
MAIP	4	1,83	1,95	1,95	2,01	2,05	2,15
H PO	6	2,02	2,12	2,16	2,06	2,17	2,30
MAIP	6	2,03	2,11	2,17	2,03	2,16	2,19
H PO	8	2,00	2,14	2,20	2,13	2,21	2,29
MAIP	8	2,06	2,10	2,14	2,11	2,18	2,23

TABELA V

MÓDULO DE RUPTURA À FLEXÃO (KGF/CM²)

LIGANTE	%	SEM ÓXIDO DE CROMO			COM ÓXIDO DE CROMO		
		900°C	1200°C	1400°C	900°C	1200°C	1400°C
H PO	4	65,9	257,0	326,5	67,9	233,8	421,1
MAIP	4	42,3	183,0	274,7	48,1	162,7	387,5
H PO	6	109,5	308,6	417,5	99,6	280,6	468,3
MAIP	6	74,7	257,5	324,6	72,0	254,0	371,8
H PO	8	127,0	365,2	458,3	129,3	313,7	533,9
MAIP	8	104,3	279,0	382,1	111,4	287,1	462,1

POROSIDADE APARENTE (%)

FIGURA 2

Massas com 6% em peso de ligante

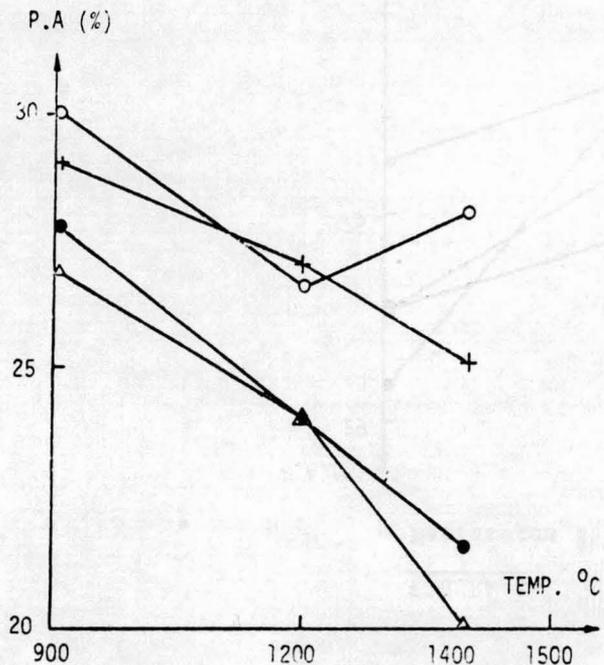
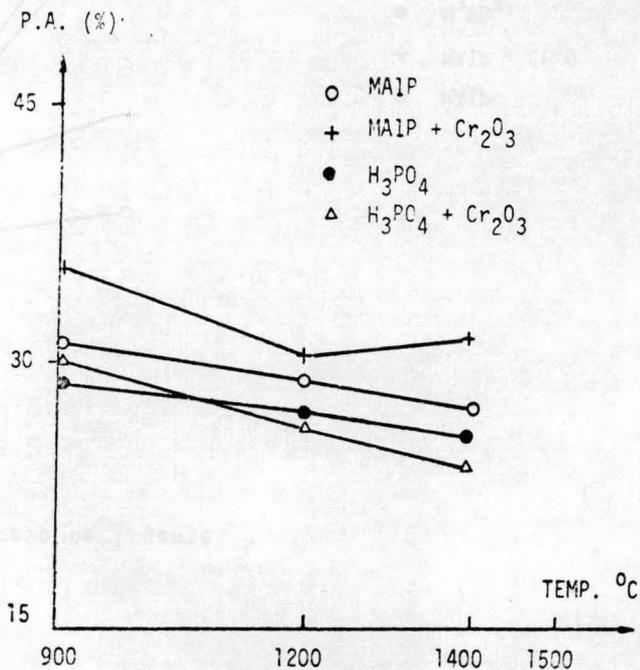


FIGURA 1

Massas com 4% em peso de ligante



POROSIDADE APARENTE (%)

FIGURA 3

Massas com 8% em peso de ligante

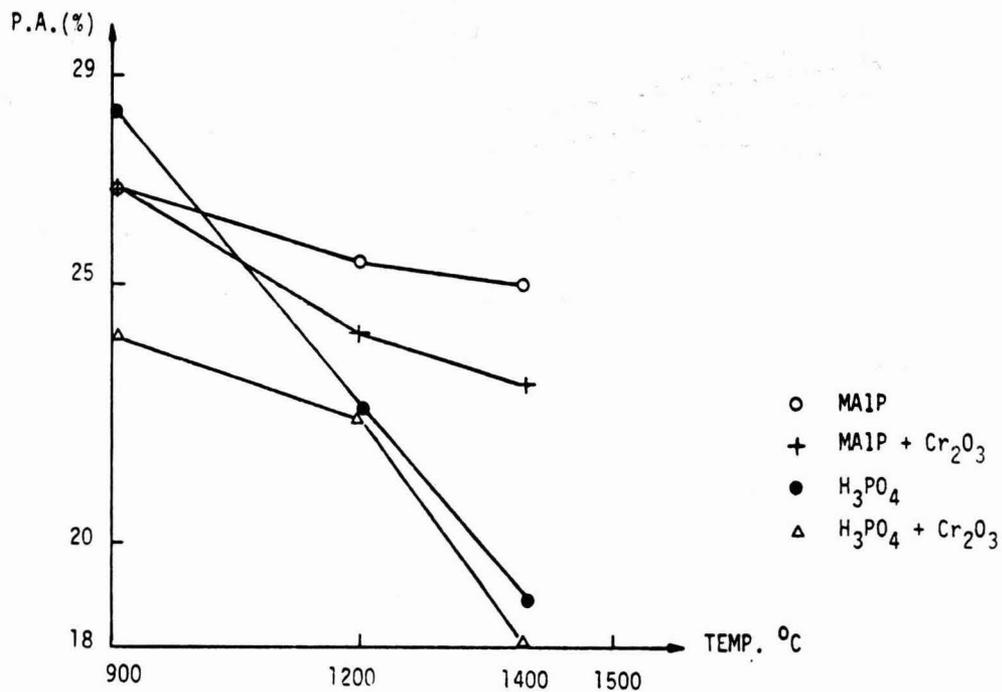


FIGURA 4

Dilatometria em massa plástica com ácido fosfórico

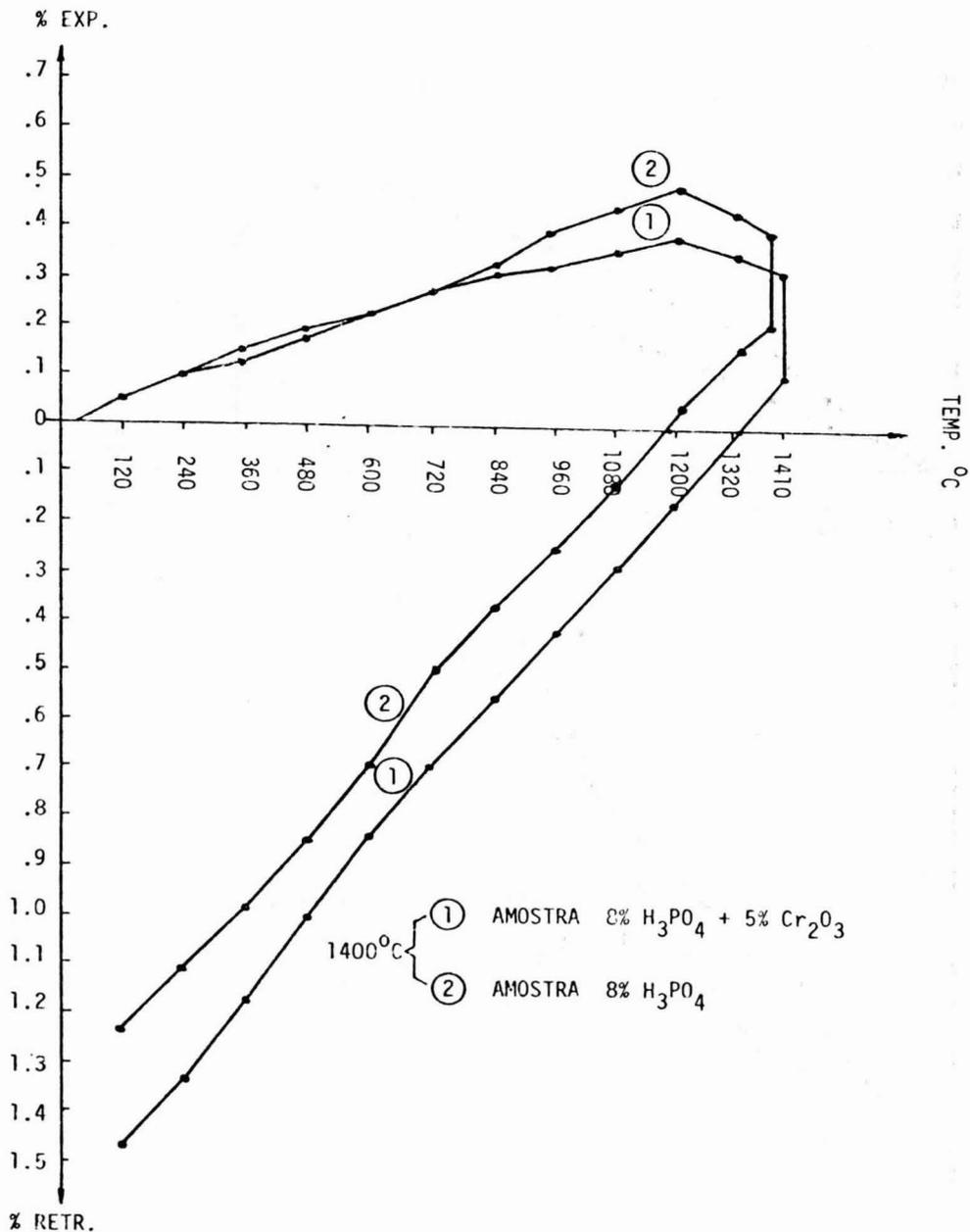
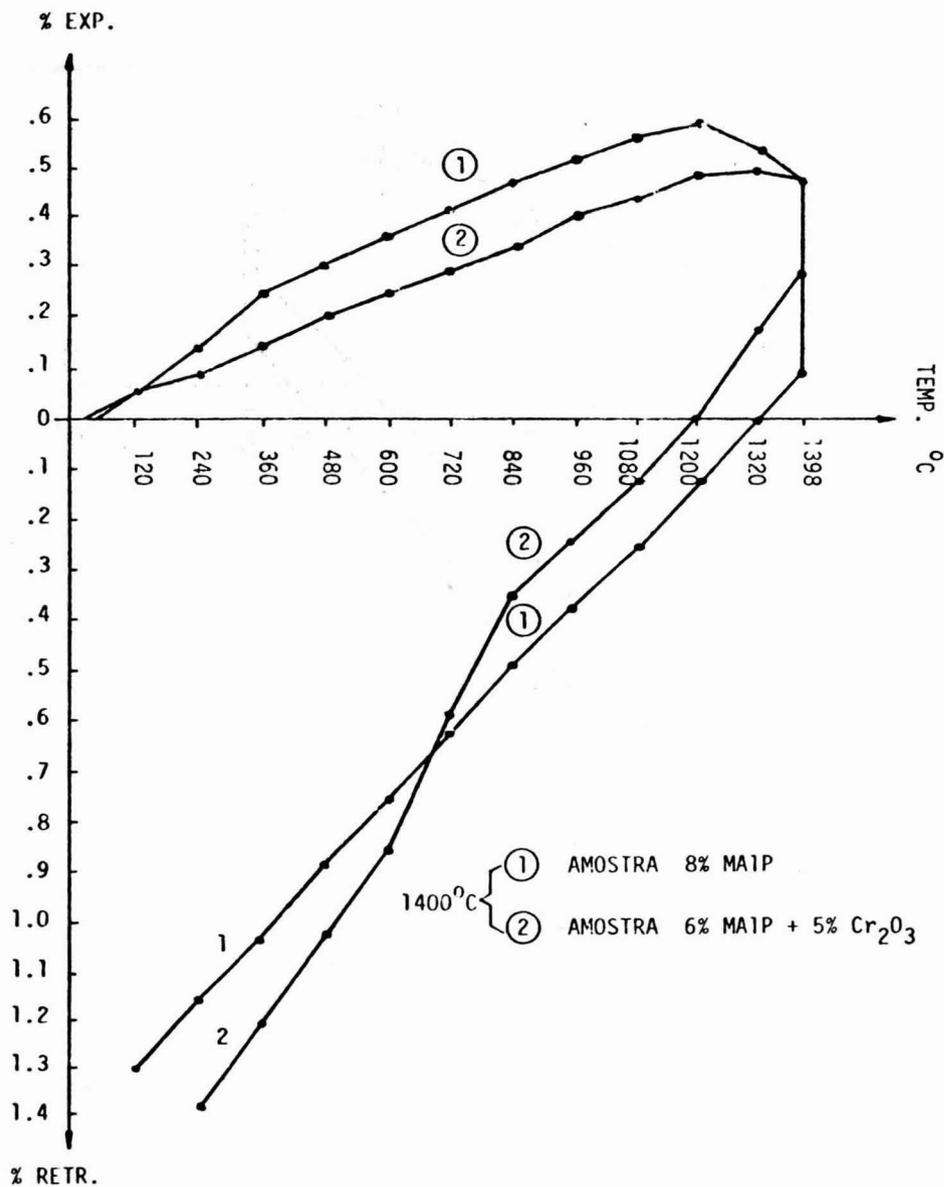


FIGURA 5

Dilatometria em massa plástica ligada com monofosfato de alumínio



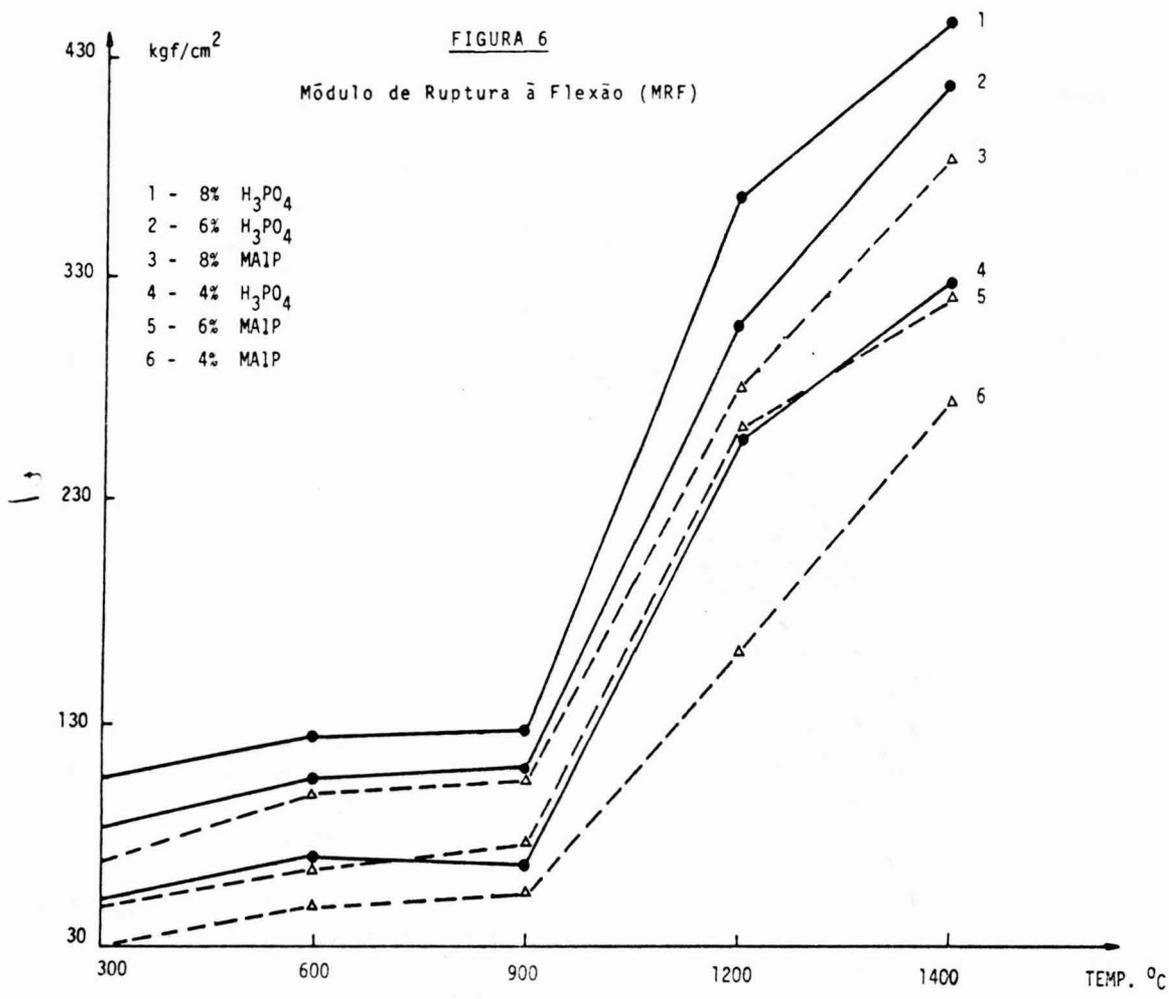


FIGURA 7

