

ENDURECIMENTO PREMATURO EM MASSAS  
DE ALTA ALUMINA QUIMICAMENTE LIGADAS

AUTORES: João Baptista Baldo\*  
Victor Carlos Pandolfelli\*  
Mônica Regina Carabolante\*\*  
Aristides M. Carmonário\*\*\*  
José Roberto Casarini\*\*\*\*

INSTITUTO ONDE FOI REALIZADO O TRABALHO:  
Universidade Federal de São Carlos  
Departamento de Engenharia de Materiais  
Via Washington Luiz, km 235 - Cx.Postal 676  
13560 - SÃO CARLOS, SP.

ÁREA DE ATUAÇÃO: Refratários

- 
- \* Engenheiro de Materiais - Auxiliar de Ensino - UFSCar  
\*\* Corpo Técnico do Depto. de Eng<sup>a</sup> de Materiais -UFSCar  
\*\*\* Representante Serviços Técnicos - Inds. Monsanto S.A.  
\*\*\*\* PhD - Professor Titular - UFSCar

R E S U M O

Com base em estudos levados a efeito nos centros de pesquisa mais avançados, o presente trabalho procura estabelecer o papel das ligas fosfóricas no endurecimento prematuro das massas de alta alumina, bem como propõe medidas para evitá-lo. Mais importante ainda é que este estudo foi efetuado em massas formuladas com matérias primas disponíveis no mercado brasileiro, proporcionando dessa forma, amplas possibilidades de imediato aproveitamento pela indústria, dos resultados nele obtidos.

## 1. INTRODUÇÃO

Em todo o mundo, em consequência dos recentes desenvolvimentos nas técnicas de reparo, bem como o aumento na preferência pelas construções monolíticas, o uso de ligantes fosfóricos vem, a cada dia, assumindo um papel dos mais importantes, principalmente nos refratários aluminosos e sílico-aluminosos.

Os ligantes fosfóricos, em refratários de alta alumina, têm conquistado a preferência dos técnicos, principalmente pelo fato destes refratários assim ligados, não serem "molhados" pelo material fundido, quando em contato com êles. Mas esta não é a única razão pela qual se prefere refratários de alta alumina com ligantes fosfóricos:- êles apresentam outras excelentes propriedades físicas, tais como alta refratariedade (de 1650°C até o ponto de liga cerâmica), resistência a ataques químicos e baixa deformação sob tensão. Por estas razões, estes tipos de refratários são utilizados em locais críticos de aplicação em metalurgia, onde as exigências de trabalho são as mais altas possíveis.

No caso específico das massas plásticas, tem-se observado que os ligantes fosfóricos estão relacionados com o endurecimento prematuro das massas, principalmente naquelas produzidas com matérias primas nacionais, o que tem dificultado sua aceitação pelos usuários, que preferem importar massas por vezes mais caras, mas que apresentam uma vida útil mais longa.

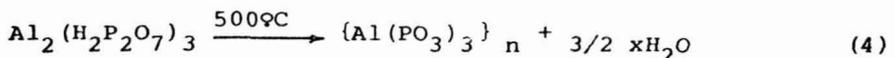
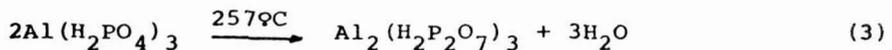
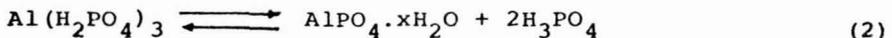
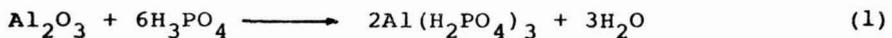
O presente estudo tem, fundamentalmente, três objetivos básicos:-

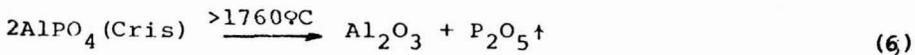
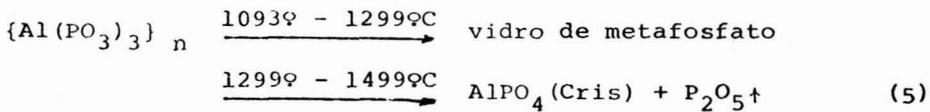
- a) estabelecer o comportamento dos ligantes fosfóricos diante das matérias primas nacionais (córindon eletrofundido, óxido de cromo verde, alumina calcinada e argilas plásticas).
- b) analisar os mecanismos do endurecimento prematuro em massas plásticas de alta alumina.
- c) recomendar diretrizes que proporcionem maior vida útil destes materiais.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Kingery (1), ressaltou que o desenvolvimento de ligação fosfórica é proveniente dos vidros fosfatados de alumínio que se formam a altas temperaturas, através da reação "in situ" do ácido fosfórico com a alumina da massa ou pela colocação do ortofosfato de monoalumínio, comercialmente chamado de monofosfato de alumínio ou MA1P  $\{Al(H_2PO_4)_3\}$ .

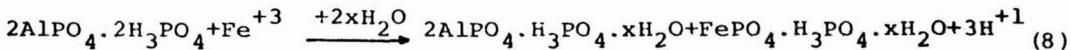
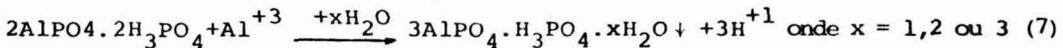
A sequência das reações químicas responsáveis pela ligação fosfórica com a temperatura, culmina na formação de alumina e liberação de  $P_2O_5$ , como mostrado abaixo (2, 3).





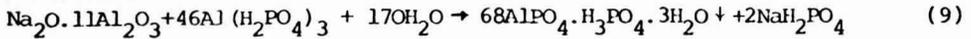
Tanto na adição do monofosfato em solução ou como produto de reação, percebe-se uma diminuição, com o tempo, das características de trabalhabilidade da massa, devido a precipitação de fosfatos hidratados que retiram a água disponível do meio, tornando a massa quebradiça e/ou endurecida.

Segundo Brosheer (4), o monofosfato de alumínio é um sal ácido de fosfato de alumínio  $Al(H_2PO_4)_3 = AlPO_4 \cdot 2H_3PO_4$ , sendo o responsável pela reação com os íons ativos do meio formando os fosfatos hidratados.



Para Prendergast (5), além da formação de fosfatos hidratados com os íons acima, provenientes da alumina calcinada, alumina tabular ou córindon eletrofundido e argila (normalmente utilizados nestas massas), também a  $\beta$  alumina concorre para este endurecimento prematuro. Misturando monofosfato de alumínio, com uma série de aluminas calcinadas de teor variável de sódio, na forma de  $\beta$  alumina ( $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$ ), verificou que o fenômeno de endurecimento es-

tava associado a formação do composto  $\text{AlPO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  e com decréscimo na quantidade de  $\beta$  alumina disponível, conforme mostra a reação:



Como 0,1% de sódio possibilita a formação de 2% de  $\beta$  alumina, esta concentração torna-se responsável (segundo a equação anterior) pela remoção de 25% de água de plasticidade da massa.

Baseado nestes fatos Prendergast (5), concluiu que os fosfatos hidratados são os responsáveis pela remoção de água de meio e se formam através da reação da solução ácida de monofosfato de alumínio, com os íons na mistura tais como:

- a)  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$ , provenientes da argila;
- b)  $\beta$  alumina associada ao material altamente aluminoso;
- c) fases não  $\alpha$  da alumina.

A constatação dessa hipótese foi confirmada através da difração de Raio-X periódicas, notando-se as reflexões relativas aos fosfatos hidratados à medida que as massas gradativamente perdiam trabalhabilidade.

Segundo Lyon (6) e Eti (7), a adição de agentes complexantes, ácido oxálico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido sulfosalicílico e acetilacetona, retarda o endurecimento das massas por

dois motivos :-

- 1) são mais fortes que o ácido fosfórico;
- 2) formam complexos de alta estabilidade com os íons disponíveis no meio, impedindo-os de precipitar como fosfatos hidratados, além de não reagirem como a  $\alpha$  alumina.

Cassidy (8), propôs a utilização de clorofosfato hidratado de alumínio como ligante fosfórico, devido a sua decomposição em  $AlPO_4$  após aquecimento, sem formação de metafosfatos intermediários, eliminando assim o risco de endurecimento. Este artifício, no entanto, leva à liberação de HCl que, reagindo com Fe metálico, provoca inchamento a altas temperaturas.

### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O presente trabalho foi efetuado em massas plásticas de granulometria fina (abaixo de 200 mesh) com teor de alumina superior a 90%. De modo a se identificar as influências das matérias primas isoladamente, (efeito dos íons a elas associados), foram confeccionadas 12 massas que cobrem um aspecto de composições, sendo que algumas se aproximam das formulações comerciais.

## T A B E L A I

Composições das massas estudadas

Comp.	Córindon	Alumina Calcinada	Argila	Óxido de Cromo	MACP	% em peso	
						H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Ester de Celulose
1	83,4	-	9,2	-	7,4	-	-
2	78,8	-	9,2	4,6	7,4	-	-
3	87,1	-	-	4,6	7,4	-	0,9
4	85,9	-	-	4,5	7,4	1,3	0,9
5	76,7	-	9,2	4,5	7,4	1,3	0,9
6	78,8	-	9,2	4,6	-	7,4	-
7	71,4	7,4	9,2	4,6	7,4	-	-
8	71,4	7,4	-	4,6	7,4	-	0,9
9	70,3	7,3	9,2	4,5	7,4	1,3	-
10	78,6	7,3	-	4,5	7,4	1,3	0,9
11	74,8	7,3	9,2	-	7,4	1,3	-
12	69,6	7,3	9,1	4,5	7,3	1,3	0,9

Córindon Branco: Tipo Al, TPF II (Elfusa)

Alumina : Alcoa C 30, calcinada 2 horas a 1300°C

Óxido de Cromo Verde: Ideal Química Ltda.

Argila: São Dimas Clara

MACP : Monofosfato de alumínio FF Binder 32SV (importado)

Ácido Fosfórico 85% (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) grau técnico:- Industrias Monsanto S.A.

Ester de Celulose (Hidroxietilcelulose):- Union Carbide do Brasil Ltda.

O c6rindon e a alumina calcinada foram moídos em moinho de bolas, cujo revestimento e meio de moagem eram de alumina, por tempo suficiente para que todo o material passasse em peneira de 325 mesh. Os materiais em p6 foram intimamente misturados 6 s6co, antes da introdução dos ligantes qu6micos e da 6gua suficiente para conferir trabalhabilidade 6 massa.

### 3.1 - M6todos de Acompanhamento

Ap6s a preparaç6o das massas (400 gramas cada composiç6o) as mesmas foram acondicionadas em sacos pl6sticos hermeticamente fechados e guardados em ambiente com temperatura m6dia de 23°C. O acompanhamento se deu atrav6s de observaç6es semanais da trabalhabilidade, a qual foi avaliada atrav6s de inspeç6o visual e tato, procurando-se assim determinar a ocasi6o em que a perda de trabalhabilidade era sens6vel. Ap6s cada observaç6o retirava-se amostras para difraç6o de Raio-X.

Ap6s 90 dias de observaç6o, cada mistura foi separada em duas porç6es de igual peso, para o seguinte experimento:

1. Para cada mistura assim separada, foi adicionada em uma das porç6es, 6gua suficiente para readquirir plasticidade, com um limite m6ximo de 15% em peso.
2. Para a porç6o restante de cada mistura, readicionou-se 10% em peso dos respectivos ligantes qu6micos iniciais.

Os objetivos desse experimento consistiram em:

- a) determinar se os produtos da reaç6o que provocaram o endure-

cimento inicial, tinham diminuído sua capacidade de absorver água do meio, supondo-se que a reação inicial tenha absorvido água de cristalização suficiente para atingir a saturação.

b) determinar se os íons ativos no meio já tinham sido estabilizados com a primeira reação.

Um terceiro experimento foi realizado, de modo a se poder verificar os efeitos da quantidade em excesso de ligantes químicos nas massas que apresentaram maior endurecimento na etapa inicial de estudo, (massas 6 e 9) as quais foram refeitas adicionando-se o dobro de ligantes utilizados na primeira etapa.

A seguir todas composições foram refeitas com a adição de 1,5% em peso de ácido oxálico, procurando-se constatar os dados de Lyon (6), no aumento da vida útil das massas estocadas.

#### 4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

##### 4.1 Parâmetros de Relevância no Endurecimento das Massas

As massas confeccionadas inicialmente tiveram a perda total de trabalhabilidade após duas semanas. Possuíam aspecto arenoso, apresentando-se duras e quebradiças. A análise por difração de Raio-X não sofreu modificações, mesmo após doze semanas de estocagem, não se notando nenhum indício de cristalização de novas fases.

No segundo experimento, a adição de água devolveu a trabalhabili-

dade a todas as massas, tendo sido notadas as seguintes características:-

1. As massas com alumina calcinada necessitavam uma maior quantidade de água para adquirir trabalhabilidade. Isso se deve ao fato de que a presença de alumina calcinada contribuiu acen- tuadamente para o aumento da área específica.

2. As massas com alumina calcinada que não continham plastifi- cante (éster de celulose), não alcançaram o mesmo nível de tra- balhabilidade.

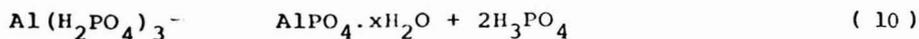
3. A trabalhabilidade conferida através da readição de água foi temporária, sendo que após duas semanas novo endurecimento veio a ocorrer. Esse novo endurecimento vem demonstrar que os produ- tos de reação ainda não tinham atingido a saturação e continua- vam a absorver água de cristalização.

As porções nas quais se adicionou 10% em peso de ligante (a- pós o endurecimento inicial), observou-se as seguintes caracte- rísticas após 180 dias de acompanhamento:

a) a trabalhabilidade foi aumentando gradativamente para as mas- sas 3, 4, 8 e 10, as quais apresentavam um conjunto comum de ca- racterísticas:

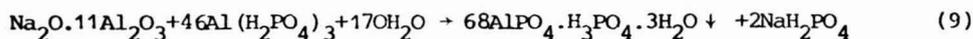
- . não possuíam argila;
- . possuíam hidroxietilcelulose.

Esse aumento de trabalhabilidade, pode ser devido também à maior concentração de ligante no meio, capaz de deslocar a reação de formação dos fosfatos hidratados em sentido inverso.



Como era esperado, o uso isolado de ácido fosfórico como ligante teve uma vida de estocagem maior que as massas com MALP isoladamente, pode-se concluir que: a quantidade de ácido fosfórico deve ser perfeitamente calculada para proporcionar o equilíbrio da reação, uma vez que o  $\text{AlPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  que se forma é o responsável pelo endurecimento prematuro das massas.

b) Após o endurecimento inicial, embora a difração de Raio-X não tenha apresentado novas fases, mostrou que a intensidade das reflexões de  $\beta$  alumina diminuíram sensivelmente. Disto pode-se inferir que a  $\beta$  alumina é a principal forma de alumina reativa ao meio, não se notando reação com a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , como mostra reação de Prendergast (5).



O objetivo do terceiro experimento era confirmar se o excesso de ligante inverteria a direção da reação (10):-



Esperava-se com isso, que a plasticidade das massas se mantivessem por maior tempo, embora tenham sido as que mais endureceram no primeiro experimento.

Isto foi confirmado. Notou-se que a trabalhabilidade foi aumentando gradativamente com o tempo, alcançando-se o triplo da vida

útil das composições iniciais, com menor quantidade de ligantes.

#### 4.2 Influência do Agente Plastificante

A argila é utilizada nas massas com a intenção de se desenvolver certa plasticidade necessária à aplicação. No entanto, conforme se pode observar, a sua contribuição ao endurecimento prematuro é bastante alta, não sendo compensador o seu emprego, pelo que se perde em trabalhabilidade em um curto período de tempo.

Esse efeito pode ser devido às impurezas associadas ao material argiloso, principalmente  $Fe^{+3}$  e  $Ca^{+2}$ , resultando em fosfatos hidratados mais insolúveis do que os fosfatos de alumínio.

A substituição do material argiloso por um plastificante orgânico (éster de celulose), demonstrou ser aditivo de real importância no prolongamento da vida das massas.

O hidroxietilcelulose presta-se perfeitamente a este papel conferindo plasticidade suficiente. Associado ao efeito plastificante sabe-se que os ésteres de celulose se hidratam retendo muitas moléculas de água, evitando assim que as mesmas sejam retiradas do meio como água de cristalização, o que foi observado para as massas 3, 4, 8 e 10.

#### 4.3 Efeito da Adição de Óxido de Cromo

A adição de óxido de cromo normalmente é feita procurando a me-

lhoria de propriedades das massas refratárias no que tange aos aspectos de resistência ao ataque de escória e termoclase. A sua contribuição para o endurecimento das massas é menor do que a das argilas, não apresentando contribuição direta ao endurecimento prematuro.

#### 4.4 Influência da Adição de Ácido Oxálico

Nos trabalhos de Lyon (6), Prendergast (6) e Eti (7), a inclusão de agentes que formam complexos com os íons  $Al^{+3}$  disponíveis no meio é uma maneira efetiva de se evitar o endurecimento prematuro de massas de liga fosfórica. O caráter bidentado do ácido oxálico e maior força iônica comparada ao ácido fosfórico, facilita plenamente a formação de compostos de coordenação com íons  $Al^{+3}$  e  $Fe^{+3}$ . Assim sendo, com um quarto experimento confeccionou-se as massas com adição de 1,5% de ácido oxálico, antes da inclusão dos ligantes fosfóricos. Os seguintes resultados foram obtidos após 7 semanas de observação:

- a) As massas mantiveram excelente trabalhabilidade, sendo que aquelas onde o plastificante constitui-se somente de argila, mostram decréscimo de trabalhabilidade, demonstrando que o material argiloso tem efeitos endurecedores, mesmo na presença de agentes complexantes poderosos.
- b) Constatou-se que as quantidades necessárias do agente complexante podem se situar em uma razão de 1:6 em relação aos ligantes fosfóricos, quantidades claramente menores do proposto por

Lyon (6).

c) Através da difração de Raio-X, constatou-se uma diminuição bastante acentuada das reflexões de  $\beta$  alumina, sendo esta diminuição maior do que em todos os experimentos anteriores, como mostra a Figura 1. A manutenção de alta trabalhabilidade, sempre que há diminuição na intensidade das reflexões, sugere que o teor de  $\beta$  alumina nas massas é crítica, quanto ao endurecimento, devendo este ser o menor possível.

## 5. CONCLUSÕES

Dos experimentos efetuados pode-se concluir que:-

1. Fases não alfa de alumina, principalmente  $\beta$  alumina, são responsáveis pelo endurecimento prematuro das massas de alta alumina com ligantes fosfóricos.
2. O uso de argila como plastificante acelera o processo de endurecimento prematuro.
3. Plastificantes orgânicos não afetam o processo de endurecimento prematuro, sendo que o hidroxietilcelulose mostrou um ótimo comportamento no desempenho das funções desejadas.
4. Excesso de ligante fosfórico retarda o processo de endurecimento prematuro das massas de alta alumina.
5. O emprego de ácido oxálico (sequestrante) em combinação com

o ligante fosfórico, prolonga sensivelmente a trabalhabilidade das massas de alta alumina.

5. O ácido fosfórico confere maior vida útil (trabalhabilidade) às massas que o monofosfato de alumínio, quando utilizados isoladamente como ligante químico.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- KINGERY, W.D. - "Fundamental Study of Phosphate Bonding in Refractories", I-III, J.Amer. Ceram.Soc. 33 /8/ 239-50 (1950).
- LYONS, J.W.; McEVAN, G.J. e SIEBENTHAL - Highway Research Board, Bull nº 318, National Academy of Sciences - National Research Council, Washington, D.C. (1962).
- O'HARA, M.J.; DUGA, J.J.; SHEETS JR., H.D. - "Studies in Phosphate Bonding", Amer.Ceram. Soc. Bull 51 /7/ 590-595 (1972).
- BROSHEER, J.C. et al, - "Solubility in the System Aluminum Phosphate - Phosphoric Acid-Water", J.Am. Chem. Soc. 76, 5051-56 (1954).
- PRENDERGAST, I.D. - "Premature Set of Phosphate Bonded Refractory Mixes" Aluminum Company of Canadá (1976) Publicação Reservada.
- LYON, J.E.; FOX, T.V. e LYONS, J.W. - "An Inhibited Phosphoric Acid for Use in High - Alumina Refractories", Amer.Ceram.Soc. Bull - 45 /7/ 661-665 (1966) .
- ETI, E; HALL, W.B. - "Control of Premature Hardening in Phosphate - Bonded High - Alumina Refractory Compositions", Amer.Ceram. Soc. Bull, 50 /7/ 604-606 (1971).
- CASSIDY, J.E. - "Phosphate Bonding Then and Now", Amer. Ceram. Soc. Bull, 56 /7/ 640-643 (1977).