

INVESTIGAÇÃO E APRIMORAMENTO DE CONCRETO REFRAATÁRIO COMERCIAL SEMI-ISOLANTE PARA REVESTIMENTO DE CADINHOS DE TRANSPORTE DO ALUMÍNIO LÍQUIDO

D. Y. Miyaji¹, M. A. L. Braulio¹, P. Bonadia², J. B. Gallo³, V. C. Pandolfelli¹

¹Grupo de Engenharia e Microestrutura de Materiais – GEMM
Departamento de Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência
e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos
Rod. Washington Luiz, km 235, C.P. 676, S. Carlos, SP, 13565-905

²Magnesita S.A. Praça Louis Ensck, 240, Contagem, MG, Brasil.

³Alcoa Alumínio S.A. Rodovia Poços-Andradas km 10, Poços de Caldas, MG, Brasil
dan.miyaji@gmail.com, vicpando@power.ufscar.br

RESUMO

Em situações onde o aumento do volume útil para cadinhos de transporte de alumínio líquido e um rigoroso controle de qualidade de temperatura do metal são prioridades, revestimentos refratários semi-isolantes térmicos têm sido uma alternativa viável de aplicação. Porém, se o isolamento desses materiais é proporcionado majoritariamente pela elevada porosidade, a consequência pode ser a redução da resistência mecânica e da resistência à erosão. Tal aspecto pode diminuir severamente a vida útil do refratário frente a solicitações diversas, até mesmo durante o processo de limpeza para manutenção, quando um grande esforço mecânico é empregado. Desse modo, investigaram-se possíveis alternativas de melhoria dessas propriedades. Pela adição controlada de cimento (aluminato de cálcio), obteve-se uma nova composição do concreto investigado, observando-se relevantes alterações de comportamento termomecânico. Auxiliado pela simulação computacional, pôde-se prever o comportamento térmico desse novo material, verificando sua viabilidade industrial, por propiciar a otimização simultânea de aspectos térmicos e termomecânicos.

Palavras-chaves: transporte, alumínio, concreto, semi-isolante, simulação.

INTRODUÇÃO

Poucas são as informações encontradas na literatura quanto ao potencial tecnológico do uso de materiais semi-isolantes na indústria do alumínio. No trabalho de Marthinusen⁽¹⁾, justifica-se o uso de refratários semi-isolantes para alguns tipos específicos de calhas para a transferência do alumínio fundido, as quais necessitam minimizar a perda térmica.

Não obstante, a aplicação desses refratários em cadinhos de transporte de alumínio líquido tem apresentado bons resultados para algumas empresas no setor^(2,3). Entretanto, sua principal desvantagem é a baixa resistência mecânica e baixa resistência à erosão. As propriedades anti-erosivas dos refratários para revestimentos de cadinhos pode se tornar relevante ao se considerar determinadas solicitações mecânicas. Um caso bem crítico neste sentido é o processo de limpeza que antecede a manutenção de reparos do revestimento. Dependendo da maneira como o alumínio se adere, torna-se necessário o uso de máquinas tratoras para destacar o metal do revestimento. Logo, o refratário pode ser gravemente danificado tendo sua vida útil reduzida.

Na tecnologia que envolve a formulação de materiais refratários quanto à erosão, uma solução seria o aumento do teor de agregados, pois, de acordo com os resultados obtidos por Dos Santos⁽⁴⁾, os agregados protegem o revestimento pelo mecanismo denominado “efeito sombra”. Durante o ataque erosivo por partículas duras em altas velocidades, mesmo que parte da matriz do refratário seja erodida, a forte constituição dos agregados deflete ou desvia a direção das partículas durante o impacto. Este fator diminui então o desgaste.

Entretanto, o uso excessivo de agregados em concretos semi-isolantes poderia levar a um aumento da condutividade térmica⁽⁵⁾. Caso os agregados a serem utilizados sejam de alumina ou magnésia, a perda das propriedades isolantes é mais drástica⁽⁶⁾. Desse modo, o presente trabalho explorou o melhoramento das propriedades anti-erosivas e mecânicas de um material semi-isolante térmico, buscando aprimorar a ligação entre matriz-matriz e matriz-agregado pela adição controlada de cimento de aluminato de cálcio. A partir dos resultados, buscaram-se correlações entre os aspectos microestruturais e termomecânicos dos materiais.

Como principais motivações que levaram a realização deste trabalho, destacam-se a necessidade de uma solução relativamente barata para a produção

de um novo material, levando-se também em conta que o cimento de aluminato de cálcio é vastamente utilizado para aplicações diversas. Por se tratar de um concreto comercial, sua formulação não pôde ser revelada pelos seus fabricantes. Este fato impediu uma maior investigação dos tipos e distribuições granulométricas das matérias primas que constituem esse material, não possibilitando sua melhoria por engenharia de microestrutura, apoiada na teoria de dispersão e empacotamento de partículas⁽⁷⁾. Deve-se ressaltar que esse mesmo concreto contém aditivos anti-molhantes ao alumínio líquido (esta informação foi fornecida pelo próprio fabricante).

MATERIAIS E MÉTODOS

Um concreto comercial semi-isolante térmico (Cs) utilizado em revestimento de cadinhos de transporte de alumínio líquido foi escolhido como objeto de estudo do presente trabalho. Sua composição química encontra-se na Tabela 1. A partir da adição de 6% em peso de CAC em Cs, identificou-se como Cs6 o novo material para avaliação. Para a moldagem de Cs e Cs6, foram necessários 14,5 a 14,8% em peso de água durante sua mistura. A cura do material foi feita em ambiente saturado de umidade a temperatura de 50°C por 24 horas. Após a cura, os materiais foram secos por 24 horas à 110°C e, em seguida, calcinados a 600°C por 5 horas. A sinterização foi realizada à 800°C por 5 horas e, todas as taxas de aquecimento utilizadas foram de 1°C/min.

Tabela 1: Composição química do concreto semi-isolante (Cs) analisado

componente	% em peso	componente	% em peso
Al₂O₃	43,6	ZrO₂	-
SiO₂	44,9	TiO₂	1
Fe₂O₃	1,3	Álcalis	1,1
CaO	5	Outros	2,5
MgO	0,2	LOI	0,4

* Dados obtidos da ficha técnica comercial do refratário.

A resistência mecânica dos concretos foi obtida pelo ensaio de compressão diametral em uma máquina de ensaios universais MTS (modelo 810), de acordo com a norma ASTM C496-96. As possíveis alterações no comportamento termomecânico dos materiais reformulados como a expansão térmica e a transformação de fases

foram investigadas com o ensaio de sinterabilidade sobre carga, utilizando o equipamento NETZCH modelo 421, conforme a norma ASTM 832-89. O ensaio erosimetria dos materiais foi realizado se baseando na norma NBR 13186:1994 e no trabalho de Dos Santos⁽⁴⁾, literatura esta que tem um enfoque especial em materiais refratários.

As simulações térmicas foram efetuadas em software desenvolvido por Braulio et al⁽³⁾ conjuntamente com a empresa parceira deste trabalho. Para isto, foram necessários valores de condutividade térmica, densidade aparente, espessura de parede e composição química. O software também oferece a possibilidade de escolher a velocidade do vento no qual o cadinho pode estar submetido, estando essa variável associada à velocidade de deslocamento do veículo de transporte. Os dados de entrada utilizados se encontram na Tabela 2⁽²⁾.

Tabela 2: Dados de entrada utilizados na simulação térmica

	Parede (mm)	Fundo (mm)	Tampa (mm)
Refratário de contato	90	120	90
Refratário isolante	90	87	60
Velocidade do vento	0 m/s		

Obs1. A densidade e a condutividade térmica dos materiais foram obtidas experimentalmente e os dados encontram-se na Tabela 3 e Figura 6, respectivamente.

Obs2. Os dados da composição química utilizados no software são os mesmos da Tabela 1.

A condutividade térmica dos materiais foi medida pelo método do fio quente paralelo com o equipamento NETZCH modelo 426, de acordo com a norma ISO 8894-2. Adicionalmente, mediu-se a densidade aparente dos materiais pelo ensaio de imersão de Arquimedes em querosene, baseando-se na norma ASTM 830-88.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 3, encontram-se os principais resultados referentes à Cs6 (adição de 6% CAC) comparados a Cs quanto às resistências mecânicas, densidades aparentes e resistências à erosão. Na segunda linha da Tabela 3, observa-se que Cs6 apresentou uma resistência mais elevada que Cs (ambos tratados termicamente à 800°C). Porém, houve também um acréscimo na densidade

aparente, o que pode ocasionar a uma maior condutividade térmica de Cs6, elevando também a sua perda de calor em relação à Cs numa possível aplicação.

Tabela 3: Comparação entre o módulo de ruptura e o volume erodido dos materiais.

*média do volume erodido obtido no teste de erosão de dois corpos de prova

	Material	MOR por comp. Diametral (MPa)	Densidade Aparente (g/cm³)	Tratamento Térmico	Erosão (cm³)
1	Cs	1,5 ± 0,3	1,32 ± 0,01	800°C por 5h	Furou
2	Cs6	2,4 ± 0,3	1,40 ± 0,02	800°C por 5h	22 ± 1*
3	Cs616	1,4 ± 0,4	1,32 ± 0,01	800°C por 5h	Furou
4	Cs	2,1 ± 0,3	1,28 ± 0,02	900°C por 5h	Furou
5	Cs616	2,0 ± 0,3	1,33 ± 0,02	900°C por 5h	28 ± 3*

*média do volume erodido obtido no teste de erosão de dois corpos de prova

Os resultados de Cs6 à 800°C não esclarecem se sua maior resistência mecânica é causada pela influência química do CAC ou se é causada por uma possível otimização no empacotamento de partículas, já que se observa uma maior densidade aparente em relação à Cs. Buscou-se então o ajuste da densidade de Cs6 por meio da adição de uma maior quantidade de água durante seu preparo. A densidade aparente de 1,32 ± 0,01 g/cm³ foi então atingida e, o teor de água necessário para tal foi de 16% em peso. Desse modo, o novo material foi chamado de Cs616 e os resultados obtidos pelo tratamento térmico à 800°C encontram-se na terceira linha da Tabela 3. A resistência mecânica de Cs616 mostrou-se muito semelhante à de Cs tratado à 800°C. Executou-se assim o teste de erosão em todos os materiais e, somente Cs6 pôde suportar a rigorosidade do teste. Estes resultados são ilustrados na Figura 3.

Pelo fato de Cs e Cs616 (tratados à 800°C) terem falhado no teste, não é possível o cálculo preciso de volume erodido. Desse modo, não é apresentado um valor correspondente na Tabela 3, apesar de que a menor cavidade aberta no corpo de prova de Cs616 sugere certa superioridade.

Até o momento, não foram evidentes os benefícios proporcionados pela adição de CAC em Cs. Desse modo, foi feito o ensaio de sinterabilidade sob carga, no intuito de se verificar o comportamento do material ao longo de sua rampa de queima. Os resultados encontram-se na Figura 4.

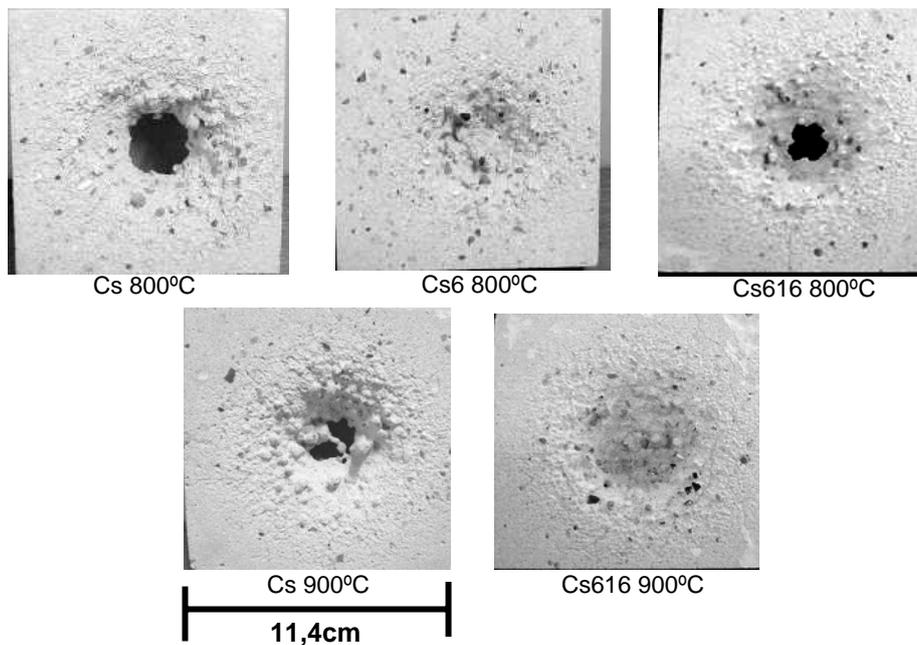


Figura 3: Corpos de prova após o ensaio de erosão.

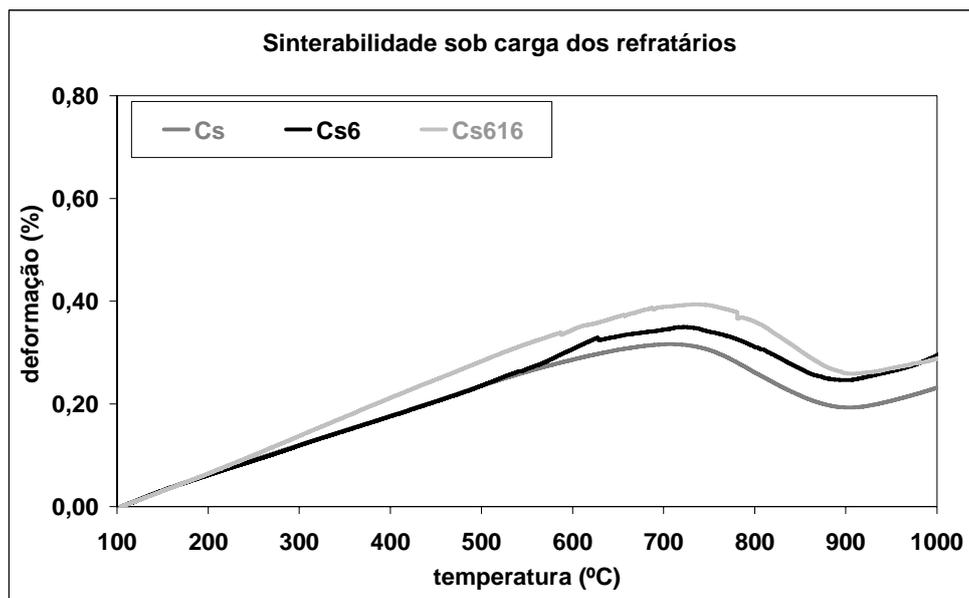


Figura 4: Sinterabilidade sob carga de Cs, Cs6 e Cs616 sob a carga de 0,02MPa, taxa de aquecimento 5K/min.

Pode-se observar no ensaio de sinterabilidade sob carga que, a partir de aproximadamente 700°C, inicia-se uma deformação negativa do material, o que pode indicar o início de sua sinterização. Provavelmente, o mecanismo predominante de sinterização é por fase líquida, uma vez que o material possui praticamente 45% de sílica. De acordo com a Figura 4, próxima a temperatura de

900°C ocorre o término da retração do material. Nota-se também que a deformação negativa entre os materiais não são significativamente diferentes, mesmo entre os concretos de diferentes densidades.

Escolheu-se então a temperatura de 900°C como nova temperatura de tratamento térmico para Cs e Cs616 para um novo ensaio de resistência mecânica e resistência à erosão, já que é uma temperatura plenamente possível de ser alcançada durante uma aplicação industrial desses materiais. Verifica-se que Cs616 (quinta linha da Tabela 3) elevou sua resistência mecânica e obteve melhor desempenho no teste de erosão sem o aumento de sua densidade aparente. É possível que o grau de ligações entre as partículas da matriz tenha se elevado, o que pode ter proporcionado menor desgaste erosivo. Cs (tratado a 900°C) também teve sua resistência mecânica aumentada e, no entanto, no teste de erosão este ficou (resultado na quarta linha da Tabela 3).

É provável que, na temperatura de 900°C, o cimento esteja reagindo com parte do líquido formado durante a sinterização. Uma forte evidência de ocorrência desse fenômeno se dá a partir da análise por difração de raios-X do material (Figura 5).

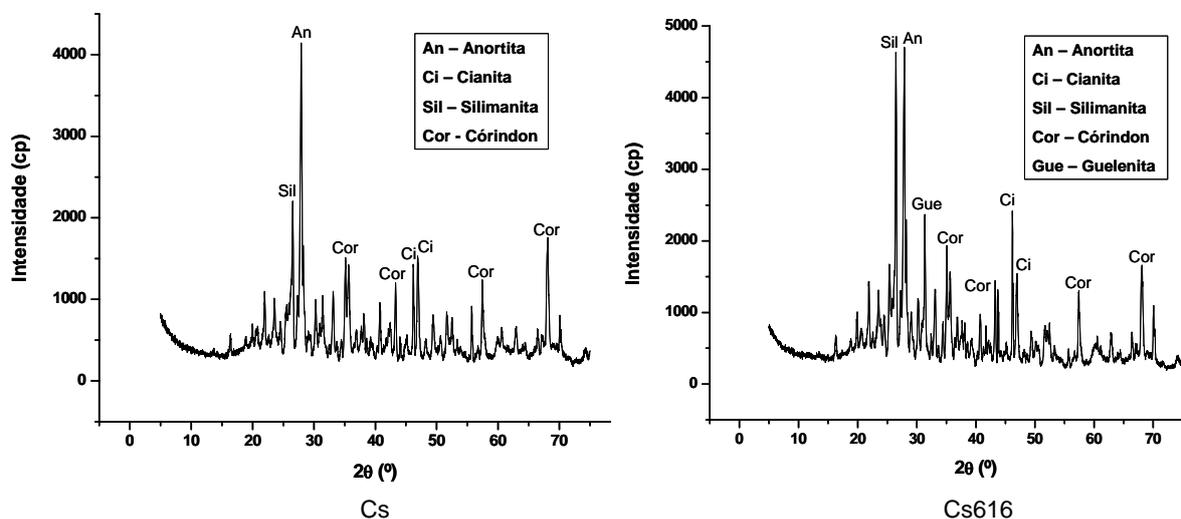


Figura 5: Difração de raios-X (RIGAKU ROTAFLEX, Modelo RU 200B, sob velocidade angular de 2°/min com filamento de cobre) de Cs (esquerda) e Cs616 (direita) tratado ambos tratados termicamente a 900°C por 5 horas

De acordo com a Figuras 5, observa-se que o cimento pode estar favorecendo a precipitação de fases como a anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), silimanita

(Al_2SiO_5) e guelenita ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$) que apresentam picos relativos de maior intensidade no gráfico de Cs616. Neste caso, o cimento poderia estar fornecendo CaO para a formação da anortita e guelenita e, analogamente, fornecendo alumina para formação de uma maior quantidade de silimanita. Portanto, o material Cs616 não apenas pode estar sofrendo um aumento do grau de ligação entre as partículas de sua matriz, mas também incorporando novas fases as quais também podem estar contribuindo para o aumento de sua resistência.

Uma evidência a favor dessa proposição pode ser encontrada no trabalho de Marques et al⁽⁸⁾, em que vitrocerâmicas densas foram obtidas por meio da nucleação e crescimento da anortita na faixa de temperatura entre 825 a 900°C. O vidro em questão possuía sua composição química baseada em um diagrama ternário fluorapatita-diopsita-anortita.

Obviamente, o concreto Cs616 não é um sólido proveniente de um líquido super-resfriado como um vidro. Entretanto, é possível a existência de um percentual de fase vítrea em alguns componentes do concreto, denominados chamotes. Chamotes são argilas calcinadas em alta temperatura posteriormente trituradas⁽⁹⁾, cuja composição química pode favorecer a ocorrência de líquido em alta temperatura que, posteriormente vitrifica-se no resfriamento. No presente trabalho, tal evento pode ser responsável pelas reações observadas nas referidas temperaturas. A existência de fase vítrea em chamotes é uma ocorrência comum, conforme o relato de Capoglu⁽¹⁰⁾ em um trabalho sobre o controle de qualidade de matérias primas para a produção de hotelarias de alta qualidade.

Foi citado anteriormente que uma das desvantagens do material Cs6 é o possível aumento de sua condutividade térmica devido a sua maior densidade em relação aos demais materiais. Os resultados do teste de condutividade térmica obtidos para os materiais confirmaram essa correlação, conforme é ilustrado pela Figura 6.

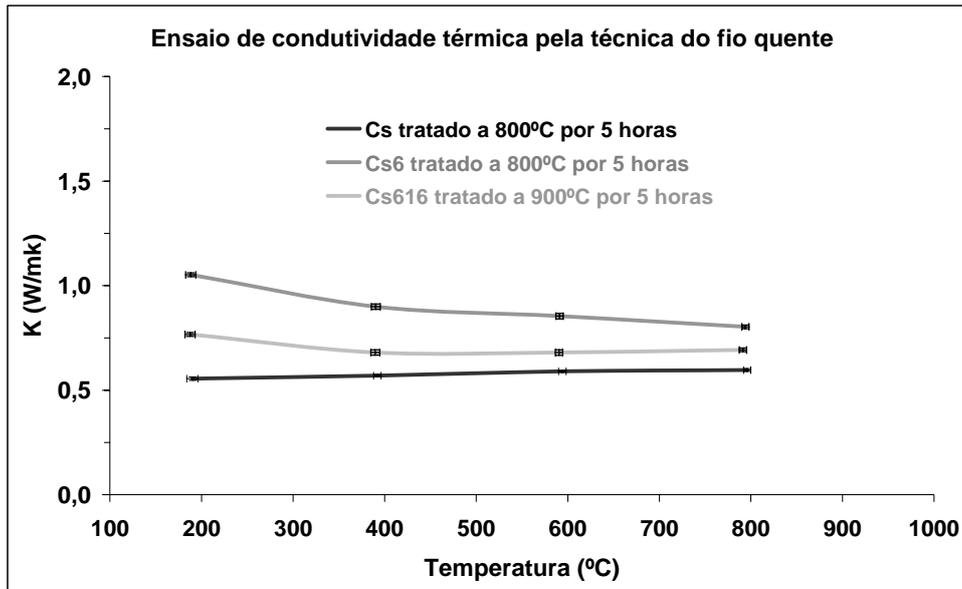


Figura 6: Resultado do ensaio de condutividade térmica dos refratários pelo método do fio quente paralelo.

No tópico a seguir, é feita uma análise do impacto da condutividade térmica no comportamento do cadinho por meio da simulação computacional, realizada em um software recentemente desenvolvido em parceria com a empresa parceira do presente estudo.

Simulações térmicas

Comparando-se as simulações do comportamento térmico (Figura 7) para cada revestimento, percebe-se um ligeiro aumento nas temperaturas de face fria e uma diminuição significativa do ponto de congelamento por parte de Cs6. Logo, vê-se que o aumento de $0,1 \text{ g/cm}^3$ na densidade relativa do material já se mostrou desvantajosa quanto ao comportamento térmico. Já o material Cs616 (tratado à 900°C) se demonstrou-se mais adequado, pois sua temperatura de face fria e pontos de congelamento pouco se diferem de Cs. É importante mencionar que, neste caso, Cs é o material padrão de análise, já que se trata de um concreto comercial aplicado industrialmente. Para a simulação, foram necessários os dados de um refratário isolante térmico comercial para a correta execução dos cálculos pelo software. Deve-se destacar que os valores de temperatura de face fria apresentados são muito próximos da aplicação industrial.

Também foi calculada a difusividade térmica (resultados na Tabela 4), dada a sua importância na determinação do pré-aquecimento do cadinho devido a economia de combustível e otimização do tempo de pré-aquecimento de um processo industrial^(2,3).

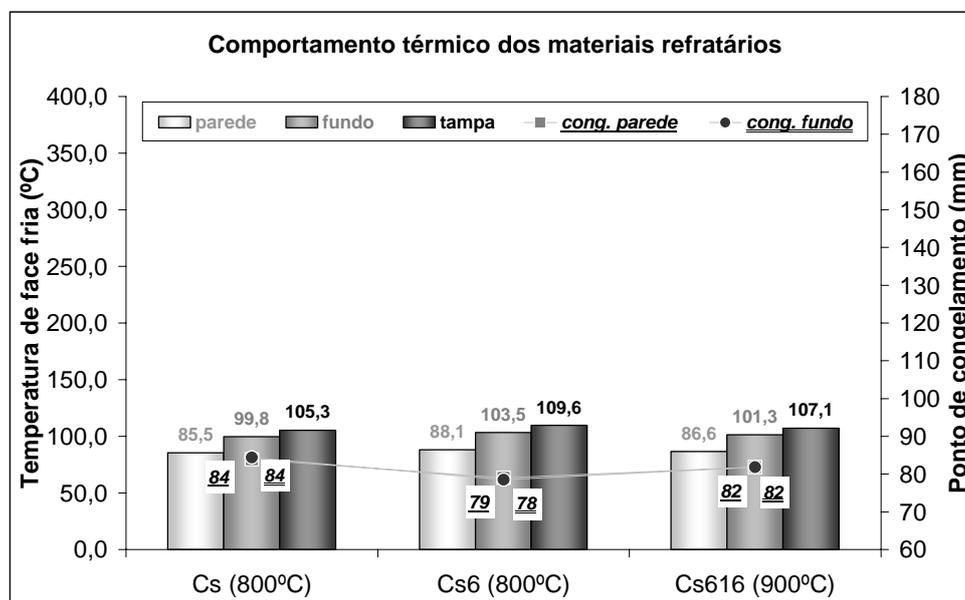


Figura 7: Resultados da simulação térmica dos refratários os quais foram tratados termicamente em temperaturas específicas. Foi necessária a inserção de dados de um isolante térmico comercial para a realização dos cálculos pelo software.

Tabela 4: Difusividade térmica dos refratários semi-isolantes

Refratário	Difusividade na parede (m ² /s)
Cs	2,00x10 ⁻⁷
Cs6*	2,10x10 ⁻⁷
Cs616*	2,10x10 ⁻⁷

* Na simulação térmica, foi feita a normalização da composição química de Cs6 e Cs616 com a adição de CAC.

De acordo com a Tabela 4, nota-se que as alterações de formulação no concreto não trazem mudanças significativas em sua difusividade térmica e, portanto, em seu tempo de pré-aquecimento. Aparentemente, o suposto uso de um concreto levemente mais denso como Cs6 pouco afetaria no tempo de pré-aquecimento do cadinho durante sua operação.

CONCLUSÕES

O estudo das propriedades mecânicas e termomecânicas de um concreto refratário semi-isolante permitiu sua melhoria quanto ao maior limitante desse material que é a resistência a erosão. Isto foi obtido pela adição de 6% em peso de CAC na composição original do concreto de composição sílico-aluminosa. Os benefícios gerados pela nova composição também se estendem às propriedades térmicas que praticamente permaneceram inalteradas e se encontram em níveis aceitáveis de operação prática, de acordo com as simulações computacionais realizadas. A adição de CAC provavelmente atuou como um agente precipitador de fases cristalinas oriundas de uma fase vítrea pré-existente ao longo das referidas temperaturas de tratamento térmico do concreto. Isto pode ter melhorado às propriedades do concreto tornando-o mais resistente ao abuso erosivo em baixa temperatura.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Alcoa Alumínio S.A. – Poços de Caldas pelo apoio a pesquisa realizada e, ao CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- (1) MARTHINUSEN, J.O.; VICENT, M.; RAY, S. F. Selection and application of modern low density castables. In: International Melt Quality Workshop, Madrid, Spain, Proceedings... 2001.
- (2) MIYAJI, D. Y.; BRAULIO, M. A. L.; BONADIA, P.; GALLO, J.B.; PANDOLFELLI, V.C. Refratários para o transporte do alumínio líquido: fundamentos, simulação e prática industrial. In: III Congresso Internacional do Alumínio, São Paulo, SP. 2007. CD.
- (3) BRAULIO, M. A. L.; BONADIA, P.; GALLO, J.B.; PANDOLFELLI, V. C. Análise sistêmica para seleção de refratários para transporte de alumínio líquido. *Cerâmica*, v.52, n.323 p.115-122. 2006.
- (4) DOS SANTOS, V. A. A.; VALENZUELLA, F. A. O.; GALLO, J. B.; PANDOLFELLI, V. C. Fundamentos preliminares e de resistência a erosão em concretos refratários. *Cerâmica* v.52, n.323, p.128-135. 2006.
- (5) CHAN, C. F., KO, Y. C.; Influence of coarse aggregate content on the thermal conductivity of alumina-spinel castables. *Journal of American Ceramic Society* v.79, n.11. p.2961-2964.1996.
- (6) CHIEN, Y. T. LEE, T. F; KO, Y. C. Thermal conductivity of fireclay and high-alumina refractory brick. *American Ceramic Society Bulletin*, v.61, n.7, p718. 1982.
- (7) OLIVEIRA, I. R.; STUDART, A. R.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. Dispersão e empacotamento de partículas. São Paulo. Fazendo Arte Editorial. 2000.

(8) V.M. MARQUES ET AL. Low temperature synthesis of anorthite based glass-ceramics via sintering and crystallization of glass-powder compacts. Journal of European Ceramic Society. n.26, v.13, p2503-2510. 2006.

(9) CENTRAL da Cerâmica – Glossário de termos. Disponível <http://www.b2bbc.com.br/Central/web/informa/dicas/Glossario_de_termos.htm> Acessado em: 28 ago. 2007

(10) CAPOGLU, A.; MESSER, P.F. Design and development of a chamotte for use in a low-clay translucent whiteware. Journal of European Ceramic Society. V.24, n.7. p2067-2072. 2004.

INVESTIGATION AND IMPROVEMENT OF A COMMERCIAL SEMI-DENSE REFRACTORY FOR MOLTEN ALUMINUM TRANSPORTATION CRUCIBLE LININGS

ABSTRACT

Semi-dense refractories linings can be a viable choice for molten aluminum transportation crucible applications when the raise of available volume and a rigorous control of metal temperature are priorities. However, if the insulation mechanism of these materials is attained by high porosity levels, the consequence could be the reduction of wear and mechanical resistance. This aspect can severely short the lining's lifetime due to damages generated even during its maintenance and cleaning process, when the castable is subject to high stress levels. Therefore, routes for improving those properties were investigated based on a systemic study of a commercial semi-dense refractory castable (for molten aluminum contact). A new composition was produced considering a controlled calcium aluminate cement addition, which resulted in an outstanding thermomechanical behavior change. Computer simulations were carried out in order to evaluate the thermal behavior of this novel material, assuring its industrial viability, as the optimization of both thermal and thermomechanical issues were simultaneously attained.

Key-words: Transportation, aluminum, castable, semi-dense, simulation