

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**REFRATÁRIOS PARA TRANSPORTE DE ALUMÍNIO LÍQUIDO: FUNDAMENTOS,
SIMULAÇÃO E PRÁTICA INDUSTRIAL**

Dan Yushin Miyaji

Orientador: Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos

Ano 2007

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**REFRATÁRIOS PARA TRANSPORTE DE ALUMÍNIO LÍQUIDO:
FUNDAMENTOS, SIMULAÇÃO E PRÁTICA INDUSTRIAL**

Dan Yushin Miyaji

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência
e Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE
EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos

Ano 2007

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

M618rt

Miyaji, Dan Yushin.

Refratários para o transporte de alumínio líquido :
fundamentos, simulação e prática industrial / Dan Yushin
Miyaji. -- São Carlos : UFSCar, 2007.
172 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2007.

1. Materiais refratários. 2. Transporte. 3. Alumínio. 4.
Cadinho. I. Título.

CDD: 620.143 (20ª)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
DAN YUSHIN MIYAJI

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 13 DE SETEMBRO DE 2007.

BANCA EXAMINADORA:



PROF. DR. VICTOR CARLOS PANDOLFELLI
ORIENTADOR
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

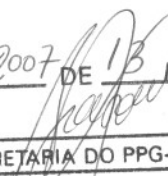


DR. JORGE BORGES GALLO
ALCOA FÁBRICA DE ALUMÍNIO –
UNIDADE DE POÇOS DE CALDAS



PROFA. DRA. ANA CÂNDIDA MARTINS RODRIGUES
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

APROVADO / HOMOLOGADO / REFERENDADO PELA CPG-CEM EM SUA REUNIÃO	
Nº 479, 2007	DE 13, 12, 2007
SECRETARIA DO PPG-CEM	



DEDICATÓRIA

Ao meu pai Shuzo Miyaji
À minha mãe Izaura Katsuê Miyaji
À minha irmã Roberta Guim Miyaji

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais pela UFSCar (2004)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela minha vida e todo o ensinamento que recebi. Também agradeço a toda a minha família, ao meu pai Shuzo Miyaji, à minha mãe Izaura Katsuê Miyaji e à minha irmã Roberta Guim Miyaji pelo constante apoio que me deram para a realização deste trabalho. Ao meu orientador Victor Carlos Pandolfelli pela amizade, paciência e fé em meu potencial. Ao CNPq pelo apoio financeiro não somente a mim, mas à pesquisa como um todo. À Alcoa – Fábrica de Alumínio de Poços de Caldas, pelo apoio e pelo fornecimento de informações valiosas, as quais deram grande direcionamento. Aos meus amigos, que foram minha família em São Carlos, desejo igualmente expressar toda minha gratidão pelo companheirismo e carinho. Obviamente, não poderia deixar de citar alguns de seus nomes que são Arthur Murakami, José Raphael Said Vieira Daher, Mariana de Albuquerque Lima Braulio, Bruno Dutra Carraro, Luís Gustavo Amorim, Fábio Moriaki Yamauti, Everton Muniz Calhabeu, Ivan Dalla Valle Epiphonio, Rafael Sanchez Moreno, os irmãos David e Cláudio Jarreta, Celso Minoru Ishikawa, Vito Assis Alencar dos Santos, Paulo Roberto Teruo Tiba, Prof. Dr. José Rodrigues de Anchieta, Prof. Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa, Técnico José Binoto, Mario Massayuki Akiyoshi, Eduardo Jeronymo, Lauro Tambacha, Sergio Francisco dos Santos, Douglas Henrique Milanez, Jean Yamamoto, Caio Exposito, Gustavo Fortes, Eric Yoshimitsu Sako, Daniel Mattos, Gabriel Bachur Cintra, Marcus Vinicius Moraes Magliano, Lea Fantin Amaral Rafaela Lourenço, Fernando Alfredo de Olarte Valenzuela, Ricardo Wagner Martins, Ivone Regina de Oliveira, Mariana de Oliveira Carlos Villas Boas, Rafael Salomão, Vânia Regina Salvini, Sebastião Ribeiro e Sebastião Cidreira.

RESUMO

A indústria do alumínio tem se especializado não somente em tecnologias de produção de metal, mas também tem se aperfeiçoado no setor de serviços prestados aos seus clientes. Um deles é o transporte do alumínio líquido em cadinhos para longas distâncias, onde de 8 a 10 toneladas de metal fundido percorrem mais de 100 km em rodovias de baixa qualidade. Além de agregar o valor do produto aos fornecedores, os clientes podem otimizar seus processos em tempo e custo, uma vez que poupam os esforços na refusão do alumínio. Como o transporte em escala industrial demanda grandes quantidades de metal, é necessário um bom desempenho do cadinho nos quesitos de conservação de temperatura e resistência termomecânica de seu revestimento refratário. Todavia, a seleção correta do refratário não é uma tarefa trivial, pois uma série de propriedades deve ser considerada de modo a maximizar esse desempenho. Com isso, uma análise sistêmica envolvendo termodinâmica, microestrutura, resistência termomecânica, propriedades térmicas e projeto torna-se necessária. Neste trabalho, procurou-se conciliar a teoria com a prática industrial, efetuando-se um estudo baseado na caracterização de materiais comerciais e a simulação computacional para prever o comportamento do cadinho durante sua operação. A partir do acesso a informações da empresa parceira deste estudo foi possível o acompanhamento da prática industrial, permitindo estudos cada vez mais aprofundados quanto as reais necessidades de um projeto de revestimento de cadinhos. Assim, com os três pilares “teoria”, “simulação” e “prática industrial” determinou-se o melhor revestimento para cadinhos que, além de proporcionar um maior volume de metal entregue também gerou economias energéticas. Na segunda etapa do trabalho, minimizou-se um dos principais pontos fracos desse revestimento que é a resistência a erosão.

REFRACTORIES FOR MOLTEN ALUMINUM TRANSPORTATION: FUNDAMENTS, SIMULATION AND INDUSTRIAL RESULTS

ABSTRACT

Not only for the development of their products, the aluminum industry has engaged its efforts in services for their customers. One of them is the molten aluminum delivery (7 to 8 t) in crucibles for long distances (over 100 to 200 km). This is an advantageous practice for the customers because it allows saving energy in the melting process, and the suppliers can add value to the metal purchased. Because the process demands great amount of molten metal, a high thermal and mechanical performance of the crucible lining is needed. Thus, a systemic analysis involving design, thermodynamic, microstructure, thermal conductivity and thermo-mechanical aspects must be considered. This work aims to match these fundamentals, the industrial results, the laboratory characterization of materials and the computing simulations using a software recently developed by the working team. This software is able to predict the thermal behavior of the heated containers even under operation. Therefore, based on the three pillars named “theory”, “simulation” and “industrial results” a new commercial refractory lining were selected improving the net volume of the crucible and saving the energy required for its pre-heating. As a second step of the resent work, one of main weak points of this refractory, the erosion resistance, was minimized.

PUBLICAÇÕES

[1] MIYAJI, D. Y.; VALENZUELA, F. A. O.; BRAULIO, M. A. L.; BONADIA, P.; PANDOLFELLI, V. C., Permeabilidade a quente de refratários sílico-aluminosos para revestimento de cubas eletrolíticas – **Cerâmica** v.53, n.325 (2007) p11-19.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTO.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xxv
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	5
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	7
3.1 A indústria do alumínio.....	7
3.2 O transporte do alumínio líquido.....	8
3.3 Materiais Refratários.....	10
3.3.1 Materiais refratários na indústria do alumínio.....	11
3.3.1.2 Refratários para revestimento de cadinhos.....	12
3.3.1.2.1 Refratários quimicamente ligados.....	13
3.3.1.2.2 Refratários semi-isolantes.....	14
3.4 Análise sistêmica.....	14
3.4.1 Propriedades Termodinâmicas.....	15
3.4.1.1 Molhabilidade dos materiais cerâmicos.....	19
3.4.1.2 Molhabilidade de refratários pelo alumínio-líquido.....	21
3.4.1.3 Uso de aditivos anti-molhantes ao alumínio líquido.....	24
3.4.2 Propriedades Microestruturais.....	24
3.4.2.1 Dependência de penetração de metal com o tempo.....	27
3.4.2.2 Microestrutura do refratário para contato com Al.....	28
3.4.2.2.1 Influência da porosidade.....	29

3.4.2.2.2 Permeabilidade de refratários para contato com Al.....	30
3.4.3 Propriedades Mecânicas e Termomecânicas.....	32
3.4.3.1 Fratura frágil nos materiais cerâmicos.....	33
3.4.3.2 Resistência ao dano por choque térmico.....	34
3.4.3.3 Parâmetro termomecânico para refratários.....	36
3.4.4 Propriedades Térmicas.....	38
3.4.4.1 Transporte de Calor.....	38
3.4.4.2 Fluxo térmico e o estado estacionário.....	40
3.4.4.3 Sistema Térmico de um cadinho.....	43
3.4.5 Aspectos de projeto de um cadinho.....	46
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
4.1 Preparo dos concretos.....	50
4.2 Ensaio de módulo de ruptura (MOR).....	51
4.3 Ensaio de imersão de Arquimedes.....	53
4.4 Ensaio de Permeabilidade ao ar em baixa temperatura.....	53
4.4.1 Preparo dos corpos de prova e amostragem para permeabilidade	55
4.5 Ensaio de permeabilidade a quente.....	56
4.5.1 Validação da técnica de permeamtria a quente.....	60
4.6 Ensaio de “Cup-Test”	61
4.7 Ensaio de condutividade térmica.....	63
4.7.1 Preparação dos corpos de prova para TCT (Teste de condutividade térmica ou “Thermal Conductivity Test”).....	66
4.8 Software de simulação.....	67
4.8.1 Cálculo da taxa de perda de temperatura.....	72
4.8.2 Exemplos de simulação de projeto.....	74
4.9 Coleta das informações industriais.....	77
4.10 Ensaio complementares para desenvolvimento de refratários.....	80
4.10.1 Ensaio de termogravimetria de concretos.....	80
4.10.2 Ensaio de sinterabilidade sob carga.....	82

4.10.3 Ensaio de erosão.....	83
4.10.4 Ensaio de compressão diametral.....	84
4.10.5 Ensaio de choque térmico.....	86
5 RESULTADO E DISCUSSÃO.....	87
5.1 Precisão do permeâmetro	87
5.1.2 Permeabilidade dos refratários em questão.....	87
5.1.3 Conclusões parciais da permeamtria a quente.....	95
5.2 Resultados dos experimentos de acordo com a análise sistêmica proposta.....	96
5.2.1 Resultados das simulações térmicas.....	101
5.3 Resultados industriais.....	105
5.3.1 Teste de estanqueidade.....	105
5.3.2 Primeira manutenção: anti-molhamento e trincas.....	111
5.3.3 Segunda manutenção: primeira infiltração pelo topo.....	115
5.3.4 Estudo da curva de pré-aquecimento.....	118
5.3.4.1 Variação na temperatura de face fria.....	121
5.3.5 Terceira manutenção: breve reparo na tampa.....	125
5.3.6 Quarta manutenção: Novo material para o topo do cadinho.....	128
5.3.7 Quinta manutenção: quebra da válvula gaveta.....	130
5.3.8 Sexta manutenção: danificação da carcaça.....	132
5.3.9 Novo teste de estanqueidade: Cadinho CS2- II.....	135
5.3.10 Ganhos econômicos.....	140
5.4.1 Otimizações de CS2: estudo da cura CS2.....	141
5.4.2 Otimizações de CS2: Erosão.....	144
5.4.2.1 Simulações Térmicas de CS2-L e CS2-L6.....	156
5.4.2.2 Choque térmico dos materiais.....	158
6 CONCLUSÕES FINAIS.....	161
7- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	163
7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	165

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 - Série Eletromotiva ou Eletroquímica de alguns metais à 1300K.....	16
Tabela 4.1 - Características dos materiais comerciais utilizados.....	49
Tabela 4.2 - Composição química de tijolos comerciais refratários sílico-aluminosos.....	60
Tabela 4.3 - Projetos de revestimentos A e B.....	75
Tabela 4.4 - Comparação entre o desempenho entre os projetos A e B....	76
Tabela 5.1 - Comparação geral dos refratários de revestimento para cubas eletrolíticas.....	91
Tabela 5.2: Resultados do ensaio de porosidade em cada corpo de prova refratário submetido ao ensaio de permeabilidade.....	94
Tabela 5.3 - Erosão à frio dos três refratários analisados.....	98
Tabela 5.4 - Resultados da simulação dos revestimentos quanto ao aspecto térmico e de projeto.....	104
Tabela 5.5 - Curva de pré-aquecimento para o teste de estanqueidade....	105
Tabela 5.6: Medidas mensais de desempenho do cadinho CS2 após dois meses comparado aos demais revestidos com refratário T1 (cadinhos de A a C).....	115
Tabela 5.7: Desempenho no mês 3 do cadinho CS2 comparado aos cadinhos T1.....	117
Tabela 5.8 - Comparação entre o módulo de ruptura e o volume erodido dos materiais.....	148
Tabela 5.9 - Comparação entre o módulo de ruptura e o volume erodido de CS2-L616 e CS2-L.....	150
Tabela 5.10 - Difusividade térmica dos refratários semi-isolantes obtidos na simulação.....	157

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Cadinho sobre seu veículo de transporte.....	1
Figura 1.2: Cadinho sobre seu veículo de transporte.....	2
Figura 3.1: Crescimento da produção de alumínio primário no Brasil no período de 2003-2006.....	7
Figura 3.2: Ilustração da série Eletromotiva ou Eletroquímica de estabilidade dos óxidos frente ao Al à 1300K [21] (adaptado da referência [22]).....	17
Figura 3.3: Exemplos de configuração de uma “gota séssil” a) Não molhante, $\theta > 90^\circ$, b) Molhante $\theta < 90^\circ$, c) $\theta = 0^\circ$	20
Figura 3.4: Configurações da gota séssil de acordo com as energias superficiais nas situações de líquido inicialmente molhante e inicialmente não molhante a) Efeito do aumento de γ_{LV} ; b) Efeito do decréscimo de γ_{SV} ; c) Efeito do decréscimo de γ_{LS}	21
Figura 3.5: Mudança do ângulo de molhamento do Al com o tempo em substrato de safira e Al_2O_3 recristalizada.....	23
Figura 3.6: Diagrama das forças interfaciais atuando na periferia da gota após a dissolução da safira pelo alumínio líquido.....	23
Figura 3.7: Pontos experimentais de Matsushita et al [35] ilustrando as etapas de penetração do metal líquido no meio poroso.....	26
Figura 3.8: Evolução da penetração de metal no meio poroso dependendo do raio do poro [35]. “i” é o estágio em que $2r_0$ interrompe a penetração do metal. “ii” é o estágio em que a pressão do metal líquido vence a resistência oferecida por $2r_1$. No estágio iii a intrusão não é interrompida por $2r_2$. No estágio iii’ a intrusão é interrompida por $2r_2'$ que é menor que $2r_0$, $2r_1$ e $2r_2$	27
Figura 3.9: Investigação da resistência ao alumínio de alguns materiais refratários (E, F, F+S, G, H) quanto à dependência do tamanho médio de poros. A composição química dos refratários pode ser obtida na literatura [35].....	28

Figura 3.10: a) Empacotamento de partículas monomodais e os espaços vazios b) Partículas após a sinterização.....	30
Figura 3.11: Esquema de uma barra em flexão em três pontos (exagerado) evidenciando as zonas de tração e compressão.....	33
Figura 3.12: Ensaio de tração em uma barra rígida com defeito em forma de elipse. σ_A é a tensão de tração na barra. σ_{YY} e σ_{XX} são respectivamente as tensões na ponta da trinca nos eixos Y e X. σ_C é igual a $7\sigma_A$	34
Figura 3.13: Perfil térmico em estado estacionário em um revestimento com três camadas.....	41
Figura 3.14: Esquema do perfil térmico de um revestimento com duas camadas (refratário de contato + refratário isolante) e a localização do ponto de congelamento dada pela distância d (mm).....	42
Figura 3.15: Comparação do ciclo térmico de um cadinho com um circuito elétrico [21].....	43
Figura 4.1: Esquema simplificado do ensaio de módulo de ruptura por flexão em três pontos.....	52
Figura 4.2: Esquema gráfico do permeâmetro.....	54
Figura 4.3: Extração de tarugos a partir de tijolos para a confecção de corpos de permeabilidade em alta temperatura.....	56
Figura 4.4: Desenho esquemático do permeâmetro de alta temperatura adaptado para materiais cerâmicos refratários sílico-aluminosos [38].....	57
Figura 4.5: Comportamento de vazão com aquecimento a 5°C/min para amostras de cimento aluminoso (CAC) e de alumina hidratável (HA), curadas a 25°C. A decomposição de cada fase de hidróxido de alumínio é mostrada pelas faixas em cinza [55].....	58
Figura 4.6: Sistema de vedação de amostra para permeabilidade em alta temperatura.....	59
Figura 4.7: Tarugos extraídos das lajotas para permeamtria a quente.....	61
Figura 4.8: Croqui do corpo de prova para <i>cup-test</i>	62

Figura 4.9: Entalhes para acomodação do fio quente para a medida de condutividade térmica. FQ é fio quente, T_a é o termopar da amostra, T_r é o termopar de referência.....	64
Figura 4.10: Fluxograma da programação iterativa do software para cálculo térmico de cadinhos para transporte de Al líquido.....	69
Figura 4.11: Simulação térmica dos projetos de revestimento A e B.....	75
Figura 4.12: Medição da largura da trinca encontrada no revestimento monolítico.....	79
Figura 4.13: Utilização de escada para operador e apoios de madeira para fixação do revestimento.....	79
Figura 4.14: Esquema do equipamento de termogravimetria concebido no Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais (GEMM) da UFSCar.....	81
Figura 4.15: Esquema de montagem do corpo de prova para o ensaio de sinterabilidade sob carga.....	83
Figura 4.16: Erosímetro de concretos refratários [65].....	84
Figura 4.17: Ensaio de módulo de ruptura por compressão diametral.....	85
Figura 5.1: Erro estimado para a medida da permeabilidade dos refratários A(a) e D(b).....	87
Figura 5.2: Gráfico de permeabilidade em função da temperatura para os refratários A e B (a) e seus respectivos gráficos de queda de pressão em função da velocidade (b).....	88
Figura 5.3: Gráfico de permeabilidade em função da temperatura para os refratários C - E (a) e seus respectivos gráficos de queda de pressão em função da velocidade (b).....	90
Figura 5.4: Gráfico de permeabilidade em função da temperatura para o refratário F(a) e seu respectivo gráfico de queda de pressão em função da velocidade (b). T1 e T1-2 são refratários ensaiados assim como recebidos. T1-R expressa os resultados e um novo ensaio no refratário T1.....	92
Figura 5.5: Ensaio de dilatometria do refratário T1.....	94

Figura 5.6: Módulo de ruptura de T1, CS1 e CS2 após tratamento térmico nas temperaturas indicadas. A temperatura de 1000°C refere-se a T1 enquanto a de 1050°C refere-se a CS1 e CS2.....	96
Figura 5.7 Porosidade aparente (normal) e densidade aparente (em itálico) de T1, CS1 e CS2 após tratamento térmico nas temperaturas indicadas. A temperatura de 1000°C refere-se a T1 enquanto a de 1050°C está relacionada a CS1 e CS2.....	97
Figura 5.8: Corpos de prova T1 (esquerda) e CS2(direita) após o ensaio de erosimetria.....	98
Figura 5.9: Constante de permeabilidade k_1 (normal) e k_2 (em itálico) de T1, CS1 e CS2 após tratamento térmico nas temperaturas indicadas. A temperatura de 1000°C refere-se a T1 enquanto a de 1050°C está relacionada a CS1 e CS2.....	99
Figura 5.10: Ensaio de <i>cup-test</i> dos refratários com liga de Al 7075 + 4%Mg. A letra “A” indica ensaio a 800°C por 72 horas e “B” indica ensaio a 1000°C por 72 horas.....	100
Figura 5.11: Ensaio de condutividade térmica dos materiais refratários. T1 foi previamente tratado termicamente a 1000°C por 5 horas. Os demais foram tratados termicamente a 800°C por 5 horas e 1050°C por 3 horas.....	101
Figura 5.12: Temperatura de face fria (faces externas do cadinho) e pontos de congelamento de projetos de revestimento constituídos de um único refratário.....	103
Figura 5.13: Temperatura de face fria (faces externas do cadinho) e pontos de congelamento de projetos constituídos de refratário de contato + isolante. Os dados do isolante foram apresentados na sessão Materiais e Métodos. Os concretos CS1 e CS2 foram tratados a 800°C por 5 horas.....	103
Figura 5.14: Comparação ente a programação do queimador e a temperatura do termopar de gases de exaustão do cadinho CS2.....	106
Figura 5.15: Evolução da temperatura de face fria do cadinho CS2 ao longo do pré-aquecimento.....	107

Figura 5.16: Temperaturas de face fria do cadinho CS2 após o seu preenchimento com metal.....	107
Figura 5.17: Temperaturas da face fria do fundo e tampa do cadinho CS2 após o seu preenchimento com metal.....	108
Figura 5.18: Termografia do cadinho CS2 após 2 horas de vertimento do alumínio.....	109
Figura 5.19: Termografia do cadinho após 2 horas de vertimento do alumínio. Destaque no ponto D.....	110
Figura 5.20: Água condensada no chão abaixo do cadinho.....	110
Figura 5.21: Temperatura do alumínio.....	111
Figura 5.22: Vista do fundo do cadinho de transporte de alumínio líquido. À esquerda, antes da limpeza. À direita, após a limpeza.....	112
Figura 5.23: À esquerda: Trinca superior próximo ao apoio da tampa. À direita: Outro exemplo de trinca na parte superior.....	113
Figura 5.24: Concentração de trincas na saída da válvula gaveta.....	113
Figura 5.25: À esquerda: Trinca antes do reparo. À esquerda: Trinca depois do reparo.....	114
Figura 5.26: Visão superior frontal do cadinho com manutenção encerrada.....	114
Figura 5.27: Infiltração de alumínio localizada no topo do cadinho. Visão lateral.....	116
Figura 5.28: Infiltração do alumínio no topo entre o refratário e a carcaça.....	116
Figura 5.29 – À esquerda: porção do topo erodida pelo fluxo de alumínio. À direita: porção do topo com desnível devido ao desgaste.....	117
Figura 5.30: À esquerda: Porção de alumínio retirada. À direita: Topo do cadinho sofrendo reparo.....	118
Figura 5.31: Curva original de pré-aquecimento do cadinho.....	119
Figura 5.32: Relação entre o novo <i>set-point</i> e a curva real.....	120
Figura 5.33: Comparação entre a curva real de aquecimento e a curva alvo após a nova programação.....	120

Figura 5.34: Acompanhamento da temperatura de face fria durante o pré-aquecimento e carregamento do metal. A, B, C e D se referem a pontos específicos marcados na lateral do cadinho.....	121
Figura 5.35: Termografia cadinho na face B durante pré-aquecimento (foto originalmente colorida).....	122
Figura 5.36: Termografia da face B do cadinho carregado com metal a 779°C (foto originalmente colorida).....	123
Figura 5.37: Termografia da face A do cadinho carregado com metal.....	123
Figura 5.38: Termografia da face C do cadinho carregado com metal.....	124
Figura 5.39: Termografia da face D do cadinho carregado com metal.....	125
Figura 5.40: Tampa do cadinho. Reparo necessário na porção superior.....	126
Figura 5.41: À esquerda: Lascamento estrutural do refratário no topo do cadinho. À direita: Lascamento estrutural com aproximadamente 3cm de profundidade.....	126
Figura 5.42: Revestimento em bom estado resultante da restauração na manutenção anterior.....	127
Figura 5.43: Forte infiltração de alumínio pelo topo do cadinho, entre a carcaça metálica (em cima) e o refratário (em baixo).....	127
Figura 5.44: À esquerda: Projeto de reparo do topo do cadinho utilizando-se um concreto denso. À direita: Projeto de juntas de expansão do concreto.....	128
Figura 5.45: Concretagem de uma região de anel do topo com o concreto denso moldado sobre o concreto CS2.....	129
Figura 5.46: Desnívelamento visualizado após a concretagem do topo com refratário denso.....	130
Figura 5.47: Concreto denso aplicado no topo na última manutenção.....	131
Figura 5.48: A direita, trincas na parede do cadinho após 10 meses de uso. À esquerda, cavidade aberta para o conserto da válvula.....	131
Figura 5.49: Válvula gaveta após o preenchimento completo e já pintado com tinta refratária anti-molhante.....	132
Figura 5.50: Alumínio infiltrado entre a carcaça metálica e o revestimento do topo do cadinho.....	133

Figura 5.51: Carcaça metálica atacada pelo alumínio líquido.....	133
Figura 5.52: Carcaça metálica atacada pelo alumínio líquido.....	134
Figura 5.53: Visão superior após o vertimento do concreto ainda no molde de madeira.....	134
Figura 5.54: Válvula gaveta de refratário denso pré-moldado antes da concretagem.....	135
Figura 5.55: Temperaturas de face fria do cadinho CS2-II após o vertimento do metal.....	136
Figura 5.56: Termografia do cadinho CS2-II (vista da face B).....	137
Figura 5.57: Termografia do cadinho CS2-II (vista da face D).....	138
Figura 5.58: Termografia do cadinho CS2-II (vista da face A).....	138
Figura 5.59: Termografia do cadinho CS2-II (vista da face C).....	139
Figura 5.60: Previsão dos gastos entre o cadinho revestido com CS2 e outro com T1.....	140
Figura 5.61: Resistência mecânica de CS2 (não seco) curado a 20°C em ambiente aberto.....	142
Figura 5.62: Resistência mecânica de CS2 (não seco a 110°C) curado em ambiente fechado a 20°C e 50°C em função do tempo de cura.....	143
Figura 5.63: Termogravimetria dos concretos curados por diferentes intervalos de tempo.....	143
Figura 5.64: Termogravimetria entre CS2 curado em ambiente aberto e fechado a 20°C.....	144
Figura 5.65: Termogravimetria de CS2 e do novo lote de concreto denominado como CS2-L.....	145
Figura 5.66: Módulo de ruptura dos concretos CS2 e CS2-L curados a 50°C.....	146
Figura 5.67: Módulo de ruptura de CS2-L e das composições contendo 3 e 6% de CAC.....	147
Figura 5.68: Densidade aparente dos materiais obtido pelo ensaio de imersão de Arquimedes nos refratários CS2-L, CS2-L3 e CS2-L6.....	147
Figura 5.69: Corpos de prova após ensaio de erosão.....	149
Figura 5.70: Sinterabilidade sob carga de CS2-L, CS2-L6 e CS2-L616 sob	

a carga de 0,02MPa, taxa de aquecimento 5K/min.....	150
Figura 5.71: CS2-L616 e CS2-L (tratados termicamente a 900°C por 5 horas) após o ensaio de erosão.....	151
Figura 5.72: Difração de raios-X de CS2-L após o tratamento térmico até 900°C por 5 horas.....	152
Figura 5.73: Espectros por difração de raios-X de CS2-L616 após o tratamento térmico até 900°C por 5 horas.....	153
Figura 5.74: Constantes k_1 (efeito viscoso) e k_2 (efeito inercial) de permeabilidade dos concretos CS2-L616, CS2-L6 e CS2-L cujas temperaturas.....	154
Figura 5.75: Corte longitudinal de CS2-L6 após o ensaio de <i>cup-test</i>	155
Figura 5.76: Destacamento do alumínio do interior do cadinho de CS2-L616 após o “cup-test”.....	155
Figura 5.77: Resultado do ensaio de condutividade térmica dos refratários pelo método do fio quente paralelo.....	156
Figura 5.78: Resultados da simulação térmica do conjunto revestimento/isolante para cada concreto estudado.....	157
Figura 5.79: Ensaio de choque térmico para o refratário T1.....	159
Figura 5.80: Ensaio de choque térmico para o refratário CS2-L tratado termicamente a 800°C por 5 horas.....	159
Figura 5.81: Ensaio de choque térmico para o refratário CS2-L6 tratado termicamente a 800°C por 5 horas.....	160

SÍMBOLOS E ABREVIações

Letras Romanas

$\frac{dh_c}{dt}$	Taxa de variação de altura por tempo de um fluido em um capilar (m/s)
a	Difusividade térmica (m ² /s)
Al _(l)	Alumínio na forma líquida
Al ₂ Ca	Composto intermetálico resultante da reação da cálcia com o alumínio
Al ₂ O _{3(s)}	Alumina em estado sólido
Al ₄ Mg ₂ Si ₅ O ₁₈	Corderita
Al ₆ Si ₂ O ₁₃	Mulita
AlF ₃	Fluoreto de alumínio
b	largura do corpo em relação aos apoios no ensaio de flexão em três pontos (mm)
BaSO ₄	Sulfato de bário
c	Calor específico de um revestimento
CAC	Cimento de aluminato de cálcio
Ca	Cálcio
CaF ₂	Fluoreto de cálcio
CA2	Dialuminato de cálcio
CaO	Óxido de cálcio
CaO.Al ₂ O ₃	Aluminato de cálcio ou CA
cos	cosseno
Cr	Cromo
Cr ₂ O ₃	Óxido de cromo
D _{ap}	Densidade aparente (g/cm ³)
E	Módulo de elasticidade (Pa)
Fe	ferro
Fe ₂ O ₃	Óxido de ferro
FQ	Fio quente
g	Aceleração da gravidade (9,8m/s ²)
h	altura do corpo (ou espessura) em relação aos apoios no ensaio

	de flexão em três pontos (mm)
HA	Alumina hidratável
h_c	Altura alcançada por um líquido em um canal capilar (m)
hc	coeficiente devido à condução e convecção para cilindro vertical (kcal / m ² .h.°C)
$h_{m,c}$	Máxima distância percorrida por um fluido em um capilar (m)
hr	coeficiente devido à radiação (kcal / m ² .h.°C)
K	Condutividade térmica de um revestimento
k_1	Constante de permeabilidade de efeitos viscosos (m ²)
k_2	Constante de permeabilidade de efeitos inerciais (m)
k_v	Coeficiente de velocidade do vento
L	Espessura de amostra para medida de permeabilidade
l	comprimento entre os dois apoios no ensaio de flexão em três pontos (mm)
$M_{(l)}$	Metal na forma líquida
Mn	Manganês
MnO	Óxido de manganês
mol	Unidade molar
MOR	Módulo de ruptura (MPa)
$MO_{x(s)}$	Óxido metálico
Na	sódio
Na ₂ O	Óxido de sódio
P	fósforo
P ₂ O ₅	Óxido de fósforo
P_{ap}	Porosidade aparente (%)
P_i	Pressão absoluta de entrada do fluido da equação de Forchheimer (Pa)
P_i	Peso imerso (g)
P_o	Pressão absoluta de saída do fluido da equação de Forchheimer (Pa)
P_s	Peso seco (g)

P_u	Peso úmido (g)
Q	Fluxo de calor (W/m)
Q_s	perda de calor na superfície (kcal/m.h)
r	Raio de capilaridade de um poro na forma de canal
R	Parâmetro de tensão térmica
R'''	Parâmetro de resistência ao dano por choque térmico
R_{st}	Parâmetro de estabilidade de propagação de trinca
R_T	Resistência térmica da Equação de Fourier (m^3/WK)
Si	Silício
SiO_2	Óxido de silício ou sílica
t	Tempo (s)
Ti	Titânio
TiO_2	Óxido de titânio
v_s	Velocidade do fluido na superfície da amostra (m/s)
x	Variável arbitrária
Y	Ítrio
Y_2O_3	Óxido de ítria
Zn	zircônio
ZnO	Óxido de zircônio ou zircônia

Letras Gregas

ε	Emissividade do meio quente
ΔE	Diferença entre a energia interna inicial e final do sistema (J)
ΔG	diferença entre a energia livre de Gibbs do estado inicial e final (J)
ΔP_0	Diferença de pressão de um fluido em um canal
ΔP_c	Diferença de crítica de pressão para deslocamento de fluido em um capilar
ΔS	Diferença entre a entropia interna inicial e final do sistema (J/K)
ΔV	Diferença entre o volume inicial e final do sistema (m ³)
α	Coeficiente de expansão térmica (K ⁻¹)
γ_{LV}	Energia interfacial líquido vapor
γ_{SL}	Energia interfacial sólido-líquido
γ_{SV}	Energia interfacial sólido-vapor
γ_{wof}	Energia de fratura de superfície (J/m ²)
η	Viscosidade de um fluido (Pa.s)
μ	Módulo de Poisson
μ	Viscosidade do ar da Equação de Forchheimer (Pa.s)
θ	Ângulo de molhamento (deg)
ρ	Densidade de um fluido da equação de Washburn (kg/m ³)
ρ	Densidade de um fluido da Equação de Forchheimer (kg/m ³)
σ	Tensão superficial de um líquido
σ_f	Máxima tensão suportado antes da fratura catastrófica (Pa)
σ_t	Tensão térmica (Pa)
ξ	Fator labirinto da equação de Washburn

1 INTRODUÇÃO

A crescente comercialização do alumínio primário tem feito com que as indústrias desse setor se conscientizem cada vez mais da importância da pesquisa e desenvolvimento de produtos e processos que otimizem a produção de metal. Neste contexto, uma das tecnologias que tem emergido recentemente é o transporte do alumínio líquido em cadinhos que percorrem longas distâncias.

Após a obtenção do alumínio pelo processo de Hall-Hèroult, o metal é vertido em um cadinho revestido por materiais refratários que devem suportar não somente o seu ataque corrosivo, mas também garantir a conservação de calor do sistema de modo que o alumínio não se congele até chegar ao seu destino.

Na Figura 1.1, observa-se um cadinho (contendo alumínio líquido) sobre o seu veículo de transporte na saída da planta produtora. Devido ao conjunto de propriedades dos revestimentos de contato (com o metal) e isolante (Figura 1.2), o metal fundido pode ser entregue dentro das especificações de qualidade exigidas pelo cliente.



Figura 1.1: Cadinho sobre seu veículo de transporte.

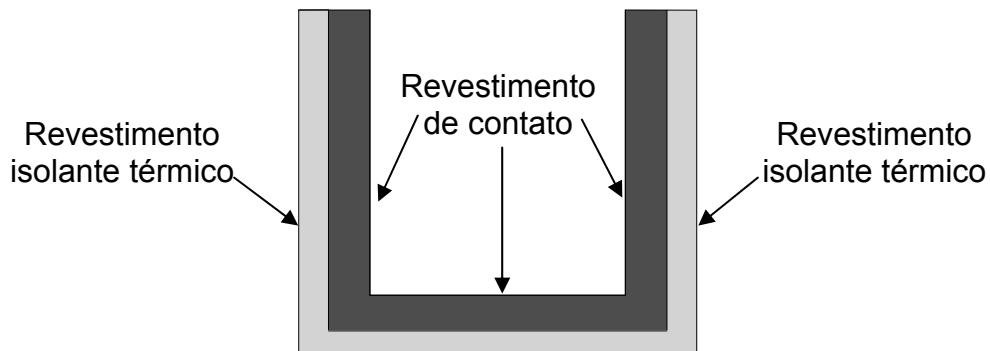


Figura 1.2: Projeto de revestimento de contato e isolante

No presente trabalho, foi realizado um estudo para o prolongamento da vida útil do revestimento refratário para cadinhos de transporte. Para isso, faz-se uso de resultados experimentais de materiais comerciais, os quais, além de trazerem uma maior compreensão de suas propriedades para esta aplicação, servem também como fonte de dados para fazer simulações em um programa computacional recentemente desenvolvido pelo grupo de trabalho.

Simulações computacionais tem sido uma solução muito eficiente para a minimização de fracassos industriais e, no caso do transporte do alumínio líquido, é fundamental para a previsão do balanço térmico do sistema. Outros dados relevantes como a taxa de variação de temperatura do alumínio ao longo da viagem, a temperatura da carcaça metálica, o peso do revestimento e o volume de metal a ser transportado também podem ser simultaneamente estimados.

O ponto de partida na análise da vida útil dos refratários para contato com o alumínio líquido é dado por uma visão sistêmica abordando aspectos termodinâmicos, cinéticos, microestruturais, termomecânicos, térmicos e de projeto. Uma abordagem sistêmica é necessária devido à inviabilidade de uma solução que considere qualquer um dos aspectos citados de forma isolada. Por exemplo, um revestimento termodinamicamente estável em contato com o alumínio pode apresentar baixa resistência ao choque térmico ou promover um isolamento não adequado.

Sabe-se, a partir da literatura, que a sílica é um material facilmente reduzido pelo alumínio líquido. Sob esta ótica, refratários sílico-aluminosos seriam inadequados para tal aplicação. Entretanto, estes são largamente utilizados em cadinhos, inclusive em outras aplicações similares como os fornos de refusão. Isso mostra que existem fatores físicos, cinéticos e de custos que permitem o uso de alguns materiais.

Finalmente, o acompanhamento industrial de um cadinho revestido com um concreto refratário semi-isolante (informações estas fornecidas pelas empresas que apóiam o presente trabalho) pela análise das paradas para limpeza e manutenção evidenciaram o real desempenho do revestimento refratário indicando quais propriedades ainda podem ser otimizadas. Estes indicativos são úteis para o prosseguimento de futuros trabalhos, melhorando o enfoque de direcionamento da pesquisa.

2 OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho são: 1) Aliar os resultados laboratoriais à prática industrial utilizando a simulação computacional como ferramenta de interface realizando um estudo que permita a escolha do melhor revestimento refratário que atenda as necessidades industriais.

2) Verificar a viabilidade do uso de um concreto semi-isolante quanto a: redução do tempo de pré-aquecimento de um cadinho de 5 para 2 horas; Aumento da carga transportada de 7 para 8 toneladas; Redução da taxa de perda térmica do metal para 12°C/hora;

4) Aprimorar o material para revestimento de cadinhos de transporte de alumínio líquido.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 A indústria do alumínio

Há uma grande expectativa do crescimento da indústria do alumínio no Brasil nos próximos anos. Tal fato é evidenciado pelo aumento das exportações e do consumo desse metal e de seus produtos [1]. A Figura 3.1 evidencia o aumento da produção do alumínio e de sua exportação nos últimos três anos.

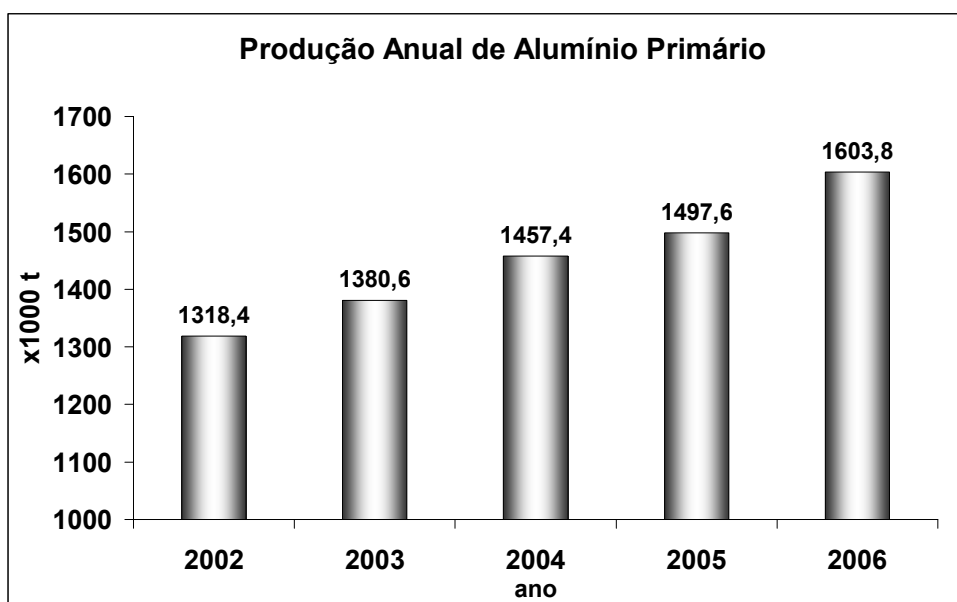


Figura 3.1: Crescimento da produção de alumínio primário no Brasil no período de 2003-2006 [2].

O crescimento deste mercado se deve principalmente a versatilidade do alumínio e simultaneamente apresentar baixa densidade e elevada resistência mecânica. Muitos produtos como autopeças, cabos condutores, eletrodos capacitores, chapas, tubos perfis, embalagens, utensílios domésticos e móveis já são comumente fabricados com este metal. Até mesmo explosivos e combustível para foguetes podem ser obtidos a partir de tecnologias mais avançadas [3].

Isto tudo leva as indústrias a se motivarem em encontrar soluções que otimizem sua cadeia produtiva e a qualidade de seus produtos, como pode ser observado no trabalho de Freeman [4], onde foram registradas economias no ganho de tempo por deslocamento de veículos e equipamentos de transporte em chão de fábrica.

Mas a preocupação com o desempenho dos materiais utilizados na cadeia produtiva do alumínio só iniciou-se a partir da década de 70, como é evidenciado por Øye e Welch [5]. Por exemplo, o conhecimento adquirido na área de materiais pôde trazer grandes melhorias na operação de cubas eletrolíticas ao se utilizar eletrólitos mais eficientes com alta concentração de fluoreto de alumínio, utilização de blocos grafiticos ou grafitizados, uso de novos materiais para compensações de campos magnéticos que melhoram a distribuição de corrente elétrica.

Percebeu-se assim, que além do aperfeiçoamento em processos, a otimização de alguns materiais envolvidos poderia trazer muitos benefícios como a redução da parada para manutenções, desempenho na produtividade e menores custos energéticos. Dentre esses materiais, destacam-se os materiais de revestimento refratários.

3.2 O transporte do alumínio líquido

Após a obtenção do alumínio primário, este é geralmente solidificado em lingotes ou tarugos para que possam ser posteriormente conformados (laminados, extrudados) em outras unidades fabris.

A partir desse contexto, um novo segmento de atuação, a entrega do metal ainda na forma fundida, foi implementado por algumas empresas produtoras de alumínio.

Para tornar o processo de transporte viável, garantindo a entrega de metal na forma líquida, são necessários equipamentos especiais com bom isolamento térmico, que minimizem o resfriamento do metal fundido durante a viagem. Estes equipamentos são denominados cadinhos e se constituem basicamente de camadas de materiais refratários e uma carcaça metálica.

Para uma maior eficiência por corrida, é importante que um cadinho possa maximizar sua carga e a vida de seu refratário de revestimento, minimizando perdas térmicas e o “peso morto”, ou seja, a carcaça metálica e o revestimento refratário.

Assim, podem ser alcançados muitos benefícios com o processo de transporte. Os principais ganhos são descritos a seguir:

- Considerando que a entrega do metal fundido equivale à entrega de energia, não são necessários investimentos energéticos por parte das refusoras, as quais também poupam tempo ao se evitar a refusão do alumínio.
- O metal pode ser entregue já sob as especificações quanto à adição de elementos de liga economizando esforços no acerto da composição química do metal.
- Gastos com estoques podem ser minimizados uma vez que a entrega do metal pode ser feita sob demanda.

O transporte do alumínio em cadinhos, assim como em qualquer processo, também possui algumas desvantagens, as quais são descritas a seguir:

- O manuseio do metal fundido implica em uma maior cautela. Isto requer investimento no treinamento de pessoas no uso de equipamentos e em segurança.
- Após o vertimento do metal no cadinho, inicia-se a perda térmica do sistema. Isto se torna um limitante da distância em que o cadinho pode viajar e o tempo de armazenamento até sua entrega.
- A reatividade do alumínio com o ar pode promover a formação de óxidos durante todo o transporte. Em alguns casos, talvez sejam necessários processos adicionais de purificação do metal por parte das refusoras [6].

Tendo em vista que o transporte de alumínio é uma tecnologia que propicia grandes vantagens para a indústria, a engenharia de materiais pode assim trazer boas contribuições para a otimização de materiais e processos. Com isso, os próximos tópicos são dedicados ao estudo de cadinhos de transporte de Al, enfatizando os materiais cerâmicos refratários.

3.3 Materiais refratários

Materiais refratários são materiais capazes de suportar altas temperaturas sem perder suas características funcionais, incluindo estabilidade volumétrica e estrutural.

Dentre os tipos de materiais cerâmicos refratários largamente utilizados, incluem-se os tijolos e os concretos. Concretos são materiais granulados secos que requerem a adição da água para moldagem. A grande vantagem dos concretos em relação aos tijolos é a rapidez de instalação que pode ser simplesmente por vertimento, vibração ou projeção [7]. Dentre os tipos de ligantes utilizados em concretos refratários, de uma forma geral, os cimentos de aluminato de cálcio (CAC) têm sido vastamente utilizados devido a sua grande versatilidade. Os CACs elevam as propriedades mecânicas a verde devido ao seu processo de hidratação durante a cura. Os cristais de hidrato gerados formam uma rede tridimensional interconectada que ligam as partículas do refratário, promovendo também a adesão entre agregado e matriz. Entretanto, em temperaturas entre 120°C a 370°C, os hidratos se decompõem, diminuindo significativamente a resistência do concreto. Alguns fatores são muito influentes na resistência do concreto a verde ligado com CAC. Os mais relevantes são a temperatura, o tempo e o tipo de ambiente de cura do material [8].

Percebe-se dessa maneira que o tempo de estocagem dos concretos não pode ser longo como o dos tijolos, uma vez que a umidade relativa do próprio ar é suficiente para hidratar o cimento, o que pode inutilizar todo o material. Tijolos são materiais pré-formados e pré-queimados que dispensam a etapa de secagem necessária para os concretos, porém, o seu uso implica na

formação de juntas que são os sítios de degradação preferenciais de um revestimento.

É muito comum a associação de um material refratário com a indústria do aço, pois as aciarias são as maiores consumidoras de refratários no mundo. De acordo com os trabalhos de alguns autores [9,10], fica evidente o motivo pelo qual se associa um refratário ao uso siderúrgico. A indústria do aço requer toneladas elevadas de materiais refratários de inúmeros tipos, como por exemplo, refratários com carbono, magnesianos, carbetos, aluminosos, espinelizados e chamotes sílico-aluminosos, estando cada tipo de revestimento estrategicamente instalado nos equipamentos de acordo com cada necessidade específica.

Já na indústria do alumínio, os materiais refratários de revestimento são submetidos a temperaturas bem menores (<1000°C) e as solicitações requeridas apresentam particularidades. Os tópicos que se sucedem descrevem como os materiais cerâmicos refratários participam na fabricação desse metal.

3.3.1 Materiais refratários na indústria do alumínio

Na própria indústria do alumínio primário, desde a etapa da obtenção da alumina (passando pelo processo Bayer), até a geração do alumínio pelo processo Hall-Hèroult, uma série de materiais refratários com propriedades e composições químico-mineralógicas distintas são utilizadas. Um exemplo de aplicação de refratários na obtenção da alumina são os revestimentos de calcinadores e leitos fluidizados, onde a resistência dos materiais à erosão torna-se numa propriedade fundamental de desempenho [11].

Para a obtenção do alumínio primário pelo processo Hall-Hèroult, a alumina é dissolvida em um banho criolítico e reduzida em metal em temperaturas próximas a 960°C. Todo o processo ocorre no interior de uma cuba eletrolítica que é basicamente composta de um anodo e um catodo [12], o qual é revestido com diversos tipos de materiais refratários. Siljan [13,14] menciona que a função mais importante dos refratários das camadas inferiores

que revestem a cuba é proteger o revestimento isolante da intrusão progressiva do banho criolítico ao longo dos dias de operação.

Na seqüência da cadeia de produção do alumínio descrita anteriormente, ainda é preciso que o metal seja mantido aquecido em fornos de espera para que possam ser lingotados ou, transportados na forma líquida por longas distâncias. Percebe-se novamente a importância do material refratário que, neste caso, reveste os fornos e cadinhos cujas principais necessidades são a resistência à corrosão por alumínio líquido e o isolamento térmico. Devido à dinâmica envolvida na locomoção de um cadinho dentro e fora da planta, seu sistema de funcionamento torna-se mais complexo. Algumas dessas variáveis relacionam-se diretamente com a vida útil do equipamento, em especial, do revestimento refratário. Nos próximos tópicos serão vistos, mais especificamente, quais são essas variáveis.

3.3.1.2 Refratários para revestimento de cadinhos

A termodinâmica auxilia na escolha da composição químico-mineralógica do refratário quanto à sua estabilidade frente à reatividade do alumínio. Os aspectos microestruturais são fundamentais para o controle da infiltração do metal do revestimento, sendo também um parâmetro importante para a condutividade térmica devido à porosidade. Conforme Peterson e Blagg [6], os materiais de revestimento são aqueles que merecem maior atenção no projeto de um cadinho, quanto a sua escolha e instalação.

O projeto em si de um cadinho interfere em seu desempenho ao se considerar que, por exemplo, dependendo da sua carga total, o preço do frete pode ficar significativamente mais elevado. Não somente isso, as próprias dimensões do cadinho devem estar compatíveis com o meio de transporte a ser utilizado, com o projeto da planta produtora do metal e com a planta do cliente. É importante destacar também como um projeto do cadinho afeta diretamente nas suas propriedades térmicas. Por exemplo, quanto maior a camada de isolante, melhor será o desempenho térmico de um cadinho. Entretanto, dificilmente um revestimento isolante poderia ser utilizado para o

contato direto com o alumínio líquido, pois a sua porosidade, além de facilitar a infiltração, o tornaria fraco demais para um processo industrial de limpeza. Assim, é necessário que um revestimento mais denso seja usado para o contato com o metal para suportar as solicitações de limpeza, o que aumentaria em contrapartida o fluxo térmico. Percebe-se assim que o critério de seleção de materiais considerando o projeto do cadinho não é trivial e, uma abordagem sistêmica faz-se necessária para que as propriedades do revestimento estejam em equilíbrio com as necessidades operacionais.

3.3.1.2.1 Refratários quimicamente ligados

Uma prática comum em unidades fabris do alumínio é a utilização de revestimentos refratários quimicamente ligados por fosfato [15], devido a sua boa resistência a corrosão pelo alumínio líquido [16]. Outra vantagem é a sua elevada resistência a erosão [17], tornando seu uso viável em cadinhos de transporte, pois torna o revestimento capaz de suportar os abusos mecânicos de limpeza.

De acordo com a literatura [18], seu poder ligante em refratários aluminosos vem da formação de um filme de fosfato de alumínio ao redor de cada partícula, sendo tal fenômeno uma consequência da dissolução da alumina pelo ácido fosfórico durante a fabricação desse refratário. No caso de materiais com maior teor de SiO_2 , pode ocorrer também a dissolução da sílica pelo ácido, cujo produto é um gel ligante. O endurecimento do material ocorre após a secagem em temperaturas adequadas.

É destacado no trabalho de Gitzen [17] que, dentre alguns concretos refratários comerciais testados, o material fosfatado apresentou-se como o menos favorável à resistência por choque térmico, o que traz um ponto fraco na sua utilização em cadinhos de transporte, já que sua ciclagem térmica ocorre com frequência.

3.3.1.2.2 Refratários semi-isolantes

Outro tipo de material também utilizado na indústria do alumínio e aplicado no revestimento de cadinhos de transporte são os semi-isolantes (ou semi-densos). Marthinusen [19], em seu trabalho, ressalta a importância da seleção de refratários para o setor de lingotamento do alumínio quanto ao desempenho térmico dos mesmos, principalmente em algumas calhas de lingotagem onde um material mais isolante ou de baixa densidade torna-se necessário.

No caso de um cadinho de transporte em que a conservação da temperatura do alumínio é muito importante, o uso de refratários semi-isolantes tem sido uma interessante alternativa e tem sido empregado por algumas indústrias. Entretanto, por se tratar de um material de alta porosidade, sua resistência mecânica é relativamente baixa, sendo um ponto fraco no momento da limpeza do revestimento durante paradas de manutenção.

Assim, o presente trabalho procurou avaliar experimentalmente um refratário comercial pré-formado quimicamente ligado e dois concretos refratários comerciais semi-isolantes, um deles contendo aditivos anti-molhantes, dado o potencial de aplicação oferecido por esses materiais. Alguns conceitos relacionados a molhabilidade dos refratários encontram-se nas seções 3.4.1.1 e 3.4.1.2. Finalmente, correlacionando-se os resultados obtidos, foram estudadas as vantagens e desvantagens oferecidas pelos mesmos comparando-os com as informações obtidas na literatura

3.4 Análise sistêmica

Beelen e Bol [20] relatam em seu trabalho que os principais mecanismos de desgaste dos refratários em contato com alumínio estão correlacionados com o ataque químico, o impacto mecânico resultante da limpeza e, o choque térmico pelo ciclo de carregamento e descarregamento do metal. Nos parágrafos a seguir, verificar-se-ão os aspectos mencionados da análise

sistêmica, enfatizadas por Braulio et al [21], com o objetivo de esclarecer cada conceito envolvido e suas inter-relações.

3.4.1 Propriedades Termodinâmicas

A termodinâmica dos sólidos é muito útil na engenharia de materiais para se prever a estabilidade e o estado de um material em determinadas condições. No transporte do alumínio líquido, a termodinâmica permite prever possíveis reações durante o contato entre o refratário e o metal.

Um estado de equilíbrio termodinâmico só é alcançado quando o sistema atinge seu menor estado de energia livre. A equação de estado que relaciona a energia livre em um sistema fechado e isolado pode ser expresso por:

$$\Delta G = \Delta E - T.\Delta S + P.\Delta V \quad (1)$$

sendo

ΔG = diferença entre a energia livre de Gibbs do estado inicial e final (J)

ΔE = diferença entre a energia interna inicial e final do sistema (J)

ΔV = diferença entre o volume inicial e final do sistema (m^3)

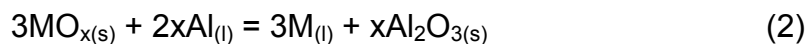
ΔS = diferença entre a entropia interna inicial e final do sistema (J/K)

T= temperatura do sistema (K)

P= pressão do sistema (N/m^2)

Pensando-se em termos da Equação 1, durante o contato com o alumínio líquido com os óxidos refratários, existe um estado termodinâmico nessa interação que leva o sistema a um estado de energia mais baixo, sendo que isso pode ocorrer a partir de uma reação entre os componentes em contato gerando um produto ou a partir da transformação de uma ou mais fases. Caso alguma transformação de fase ou reação entre componentes aconteça espontaneamente, o valor de ΔG é negativo.

Siljan e colaboradores [22] expressam a reação entre o alumínio fundido e o óxido componente do refratário da seguinte forma:



sendo M o metal. É possível, a partir dessa equação e dados termodinâmicos, fazer uma diagramação da estabilidade dos refratários frente ao ataque pelo alumínio. A Tabela 3.1 e a Figura 3.2 mostram a chamada “Série eletroquímica/eletromotiva dos metais”, em que cada metal reduz qualquer óxido abaixo. Observa-se que os óxidos frequentemente encontrados em refratários como o SiO_2 , TiO_2 , Na_2O e o Fe_2O_3 são reduzidos ao entrarem em contato com o alumínio líquido. Analisando os valores de energia livre, percebe-se que o óxido de ítrio é o material que tem maior estabilidade nas condições descritas, pois, ele tem o menor valor de energia livre de formação. Aparentemente, a ítria seria um material que ofereceria a solução termodinâmica para o revestimento do cadinho. Obviamente, esta é uma alternativa economicamente inviável, uma vez que a ocorrência da ítria é muito rara na natureza.

Tabela 3.1: Série Eletromotiva ou Eletroquímica de alguns metais à 1300K [22].

Metal	Óxido	Energia livre de formação por mol de oxigênio
Y	Y_2O_3	-510 kJ/mol
Ca	CaO	-499 kJ/mol
Mg	MgO	-458 kJ/mol
Zr	ZrO_2	-428 kJ/mol
Ba	BaO	-424 kJ/mol
Al	Al_2O_3	-420 kJ/mol
Ti	TiO_2	-354 kJ/mol
Si	SiO_2	-335 kJ/mol
Mn	MnO	-298 kJ/mol
Cr	Cr_2O_3	-264 kJ/mol
Na	Na_2O	-236 kJ/mol (estimado)
Zn	ZnO	-205 kJ/mol
P	P_2O_5	-178 kJ/mol (estimado)
Fe	Fe_2O_3	-162 kJ/mol

A magnésia seria um óxido interessante como revestimento, uma vez que a sua refratariedade é alta e, a magnesita da qual origina é relativamente barata. Porém, trabalhos como os de Brandão [23] e Salomão et al [24] relatam que a tecnologia envolvida na produção de concretos refratários magnesianos ainda não é suficiente para tal aplicação, pois, ainda não se tem pleno domínio dos fenômenos de hidratação da magnésia que, em alguns casos, ocorre simplesmente pela exposição do refratário ao ar. O produto hidratado resultante é expansivo, causando danos estruturais no material, acarretando na sua não confiabilidade de uso em certas situações.

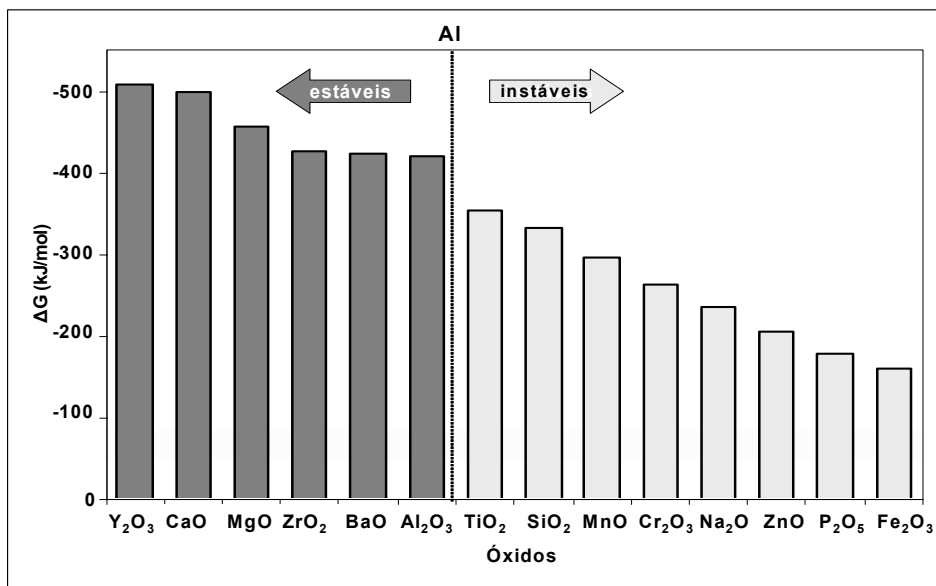
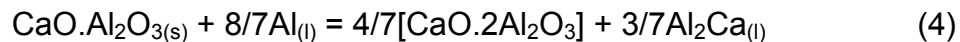
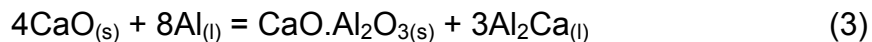


Figura 3.2: Ilustração da série Eletromotiva ou Eletroquímica de estabilidade dos óxidos frente ao Al à 1300K [21] (adaptado da referência [22]).

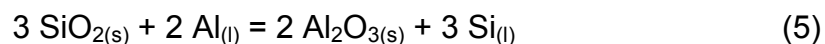
Outro óxido que aparentemente seria viável é a cálcia. No entanto, Siljan et al [22] apresenta em seu trabalho os problemas do uso da cálcia que, além da hidratação, pode promover a formação de um composto intermetálico quando em contato com o Al líquido, conforme as reações a 800°C mostradas nas Equações 3 e 4:



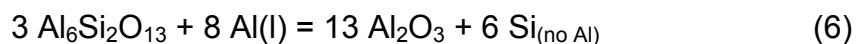
(Dados gerados no software MTDData e não acompanhados dos respectivos valores de energia livre de Gibbs).

Não se encontraram relatos na literatura sobre o uso de óxido de bário para aplicação em refratários para contato com Al. Entretanto, existem alguns aditivos que contém bário em sua composição química destinados para revestimentos em contato com Al líquido. Serão discutidas algumas características desses aditivos em tópicos posteriores.

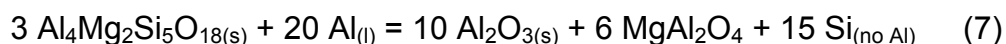
Até o momento, percebe-se que existem alternativas inviáveis baseadas somente nos aspectos termodinâmicos as quais habilitariam a construção de um revestimento para cadinhos. No entanto, observa-se um extenso uso de materiais sílico-aluminosos em cadinhos pelas indústrias. Paradoxalmente a esse fato, a literatura [22,25] mostra a sílica como um dos materiais mais susceptíveis a corrosão pelo alumínio líquido e, não somente isso, compostos mineralógicos estequiométricos como a mulita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) e corderita ($\text{Al}_4\text{Mg}_2\text{Si}_5\text{O}_{18}$) também demonstram similar tendência de reação. As reações desses materiais são apresentadas a seguir:



$$\Delta G_{1200\text{K}} = -503,1 \text{ KJ/mol}$$



$$\Delta G_{1200\text{K}} = -965,3 \text{ KJ/mol}$$



$$\Delta G_{1200\text{K}} = -490,6 \text{ KJ/mol}$$

Percebe-se, desta forma, a necessidade de uma melhor compreensão da cinética de reação entre o alumínio líquido e os refratários. Para tal, serão

abordados alguns fundamentos sobre a reatividade entre sólidos e líquidos para que, em seguida, sejam mostrados os aspectos microestruturais envolvidos.

3.4.1.1 Molhabilidade dos materiais cerâmicos

Duas condições são fundamentais para que uma reação química entre um refratário e um metal líquido aconteça. A primeira é a redutibilidade dos óxidos do refratário diante ao metal. A segunda é que os reagentes entrem efetivamente em contato [22], ou seja, o metal fundido deve molhar o refratário.

De acordo com Kingery [26], as energias de face e interface nos sistemas formados entre a combinação entre sólido, líquido e vapor determinam o equilíbrio de configuração, o molhamento e as propriedades de fluxo.

Ao considerarmos uma configuração estável de uma gota de um líquido sobre uma superfície sólida, o formato da gota tenderá minimizar a energia total de interface das três superfícies presentes – sólido-líquido (γ_{SL}), sólido-vapor (γ_{SV}) e líquido-vapor (γ_{LV}). Se a energia interface sólido-líquido é alta, a gota assumirá a um formato semelhante a uma bola, conforme é mostrado na Figura 3.3a. Se a energia de interface sólido-vapor for relativamente alta, o líquido tenderá a se espalhar indefinidamente para eliminar esta interface (Fig. 3.3c). A Figura 3.3b representa um caso intermediário.

Traçando-se uma reta tangente imaginária à gota até o ponto de contato da superfície do sólido com a superfície do líquido, forma-se um ângulo com o plano horizontal do substrato denominado ângulo de molhamento. Este especifica a condição de mínima energia de acordo com a relação apresentada pela Equação 8.

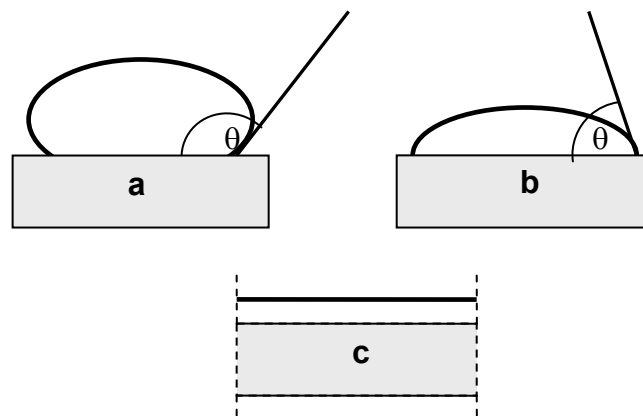


Figura 3.3: Exemplos de configuração de uma “gota sésil” a) Não molhante, $\theta > 90^\circ$, b) Molhante $\theta < 90^\circ$, c) $\theta = 0^\circ$ [26].

$$\gamma_{LV} \cdot \cos\theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (8)$$

sendo γ_{LV} , γ_{SV} e γ_{SL} , as energias interfaciais entre as fases presentes no sistema no momento da medida. Usualmente, define-se que um substrato é molhável pelo líquido quando forma-se um ângulo $\theta < 90^\circ$. Sendo assim, para um ângulo $\theta > 90^\circ$ o substrato não é molhável.

Há uma grande dependência da molhabilidade pela energia interfacial sólido-líquido. Para a melhor compreensão das relações do ângulo de molhamento com as energias interfaciais envolvidas, podem-se distinguir duas situações iniciais da configuração de uma gota em um substrato. São elas: inicialmente molhante ($\theta < 90^\circ$) e inicialmente não molhante ($\theta > 90^\circ$).

No caso em que um líquido inicialmente não molhante aumentar sua energia interfacial líquido-gás (γ_{LV}), seu ângulo de molhamento tenderá a diminuir. Já, no caso do líquido ser inicialmente molhante, a situação é oposta, ou seja, o ângulo tende a aumentar (Fig 3.4a). Se somente a energia da interface sólido-gás (γ_{SV}) diminuir, ocorre o aumento do ângulo de molhamento para ambas as situações (Fig 3.4b). Se houver apenas a diminuição da energia de interface sólido-líquido (γ_{SL}), ambos os ângulos de molhamento diminuem (Fig 3.4c).

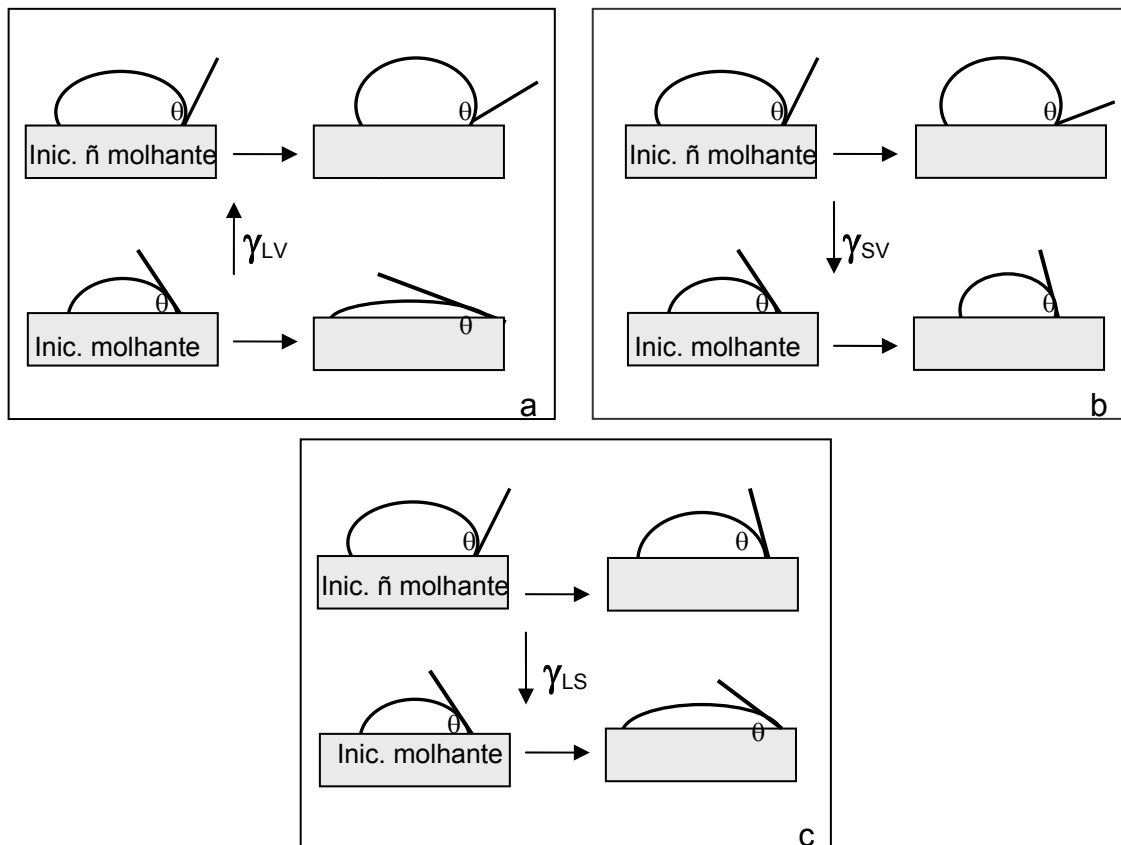


Figura 3.4: Configurações da gota sésil de acordo com as energias superficiais nas situações de líquido inicialmente molhante e inicialmente não molhante a) Efeito do aumento de γ_{LV} ; b) Efeito do decréscimo de γ_{SV} ; c) Efeito do decréscimo de γ_{LS} .

A complexidade da medida do ângulo de molhamento advém a partir das mudanças nas energias interfaciais provenientes de possíveis reações químicas e da saturação do líquido. No próximo tópico, serão discutidas as principais questões envolvidas na medida de ângulo de molhamento de refratários pelo alumínio fundido.

3.4.1.2 Molhabilidade de refratários pelo alumínio-líquido

O estudo da molhabilidade de cerâmicas pelo alumínio líquido não somente auxilia no entendimento dos fenômenos envolvidos no contato do metal com o refratário, mas também é assunto de pesquisa por alguns autores [27,28,29] em busca da produção de materiais compósitos Cerâmica-Al.

A medida do ângulo de molhamento do alumínio líquido é particularmente desafiadora. Existem muitas variáveis que podem levar a interpretações errôneas caso não se tenha conhecimento sobre a natureza reativa entre o metal e o substrato.

Uma técnica muito comum utilizada para medidas de ângulo de molhamento dos sistemas em questão é a da gota sésil. Basicamente, trata-se de depositar uma gota do metal em determinada temperatura num substrato polido (amostra) em atmosfera controlada. Uma dificuldade encontrada na medição do ângulo de molhamento de cerâmicas pelo alumínio líquido por essa técnica é a camada inicialmente oxidada do alumínio, que leva a formação de um filme na superfície da gota sésil, inibindo o desenvolvimento de uma verdadeira interface Al-cerâmica durante o ensaio [30]. A temperatura, por exemplo, quando próxima da faixa de 1000°C, promove a ruptura do filme de óxido, levando a uma diminuição do ângulo de molhamento o qual tende a ser invariável em temperaturas mais baixas, conforme o relato de Shen [31] no sistema Al-Al₂O₃. Nesse mesmo trabalho destaca-se a relevância da atmosfera de ensaio para essas medidas em que, quando em alto vácuo, volatiliza-se Al₂O como produto da reação entre o Al e Al₂O₃.

Carnahan e Johnston [32] observaram que o ângulo de molhamento do alumínio em safiras (em alto vácuo) aumentava e diminuía ciclicamente (Figura 3.5), estabilizando-se após certo tempo. Isto ocorreu devido a uma seqüência de dissoluções do substrato na periferia da gota sésil, formando-se uma espécie de valeta circular (Figura 3.6) que modifica a energia interfacial de sólido-líquido (diminuição de γ_{LV} ou γ_{SL}) além de se tornar em uma barreira geométrica. A experiência foi então repetida em substrato de alumina recristalizada. Além da gota apresentar uma rápida estabilização do ângulo de molhamento, o substrato não foi significativamente dissolvido pelo alumínio. Isto ocorreu provavelmente devido a uma dissolução altamente heterogênea da alumina recristalizada que possuía diferentes orientações cristalográficas entre os grãos, não promovendo a formação de um relevo que causasse um efeito tão espetacular como o caso da safira que é um monocristal.

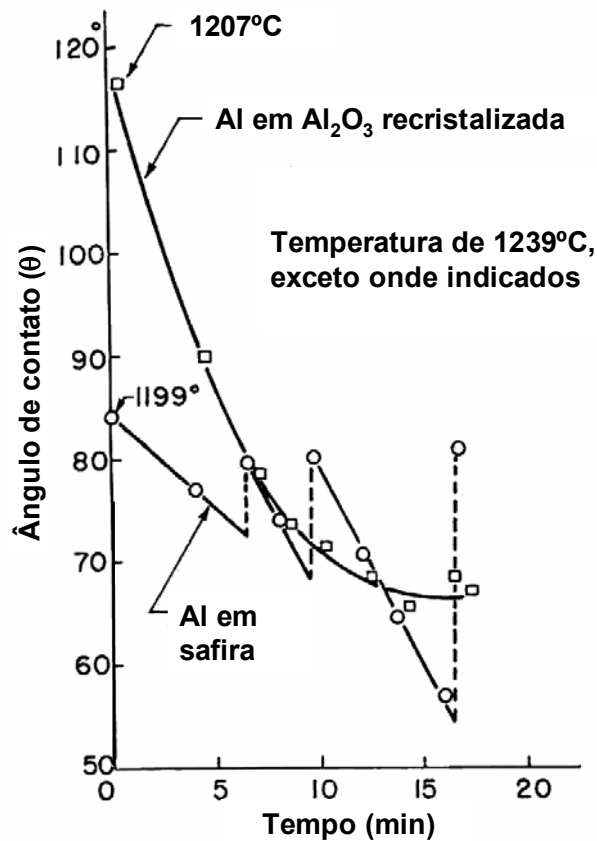


Figura 3.5: Mudança do ângulo de molhamento do Al com o tempo em substrato de safira e Al_2O_3 recristalizada [32].

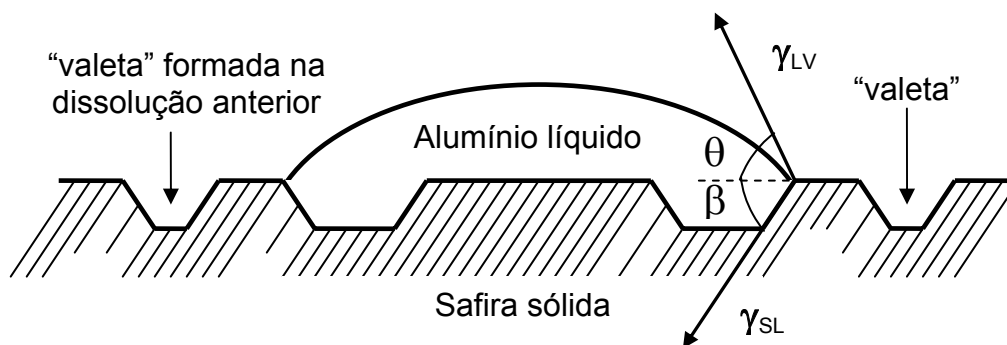


Figura 3.6: Diagrama das forças interfaciais atuando na periferia da gota após a dissolução da safira pelo alumínio líquido [32].

Percebe-se dessa maneira que a medida do ângulo de molhamento de certos materiais merece uma atenciosa análise, principalmente em casos em que o sistema é reativo.

3.4.1.3 Uso de aditivos anti-molhantes ao alumínio líquido

Mesmo que uma reação líquido-sólido seja favorável termodinamicamente, ou seja, ocorra espontaneamente, alguns trabalhos [22,25,33] têm demonstrado que o uso de agentes anti-molhantes apresenta grande viabilidade na sua aplicação em refratários sílico-aluminosos. Entre eles, destacam-se o BaSO_4 , AlF_3 , e CaF_2 .

Pouco se sabe sobre o mecanismo de atuação dos aditivos chamados anti-molhantes, provavelmente, devido à concessão de sua patente aos seus fabricantes. É reportado também por Siljan [25] e Allaire [33] que tais aditivos perdem seu efeito em altas temperaturas devido a sua excessiva incorporação à matriz quando utilizados em refratários sílico-aluminosos, resultando na formação de fases vítreas ou novas fases mineralógicas mais susceptíveis ao ataque por alumínio líquido.

O uso de tais aditivos ainda é um assunto questionável [25]. Entretanto, seu efeito parece benéfico em muitos casos o que torna seu estudo motivador para o presente trabalho.

3.4.2 Propriedades Microestruturais

Uma das formas de degradação de um revestimento de cadinhos pelo alumínio líquido envolve a penetração do metal pelos poros do refratário. É preciso, portanto, uma maior compreensão da influência das características da porosidade neste caso.

Matsushita et al [34] realizaram experimentos de intrusão de aço fundido em refratários porosos de alta alumina e os fenômenos de penetração do metal foram observados a partir de análise por raios-X em alta temperatura. Abaixo de uma certa pressão de intrusão, o metal não penetra na porosidade interconectada do refratário. Acima de uma pressão crítica, a intrusão ocorre e a distância de penetração aumenta linearmente em função da pressão.

O modelamento matemático utilizado para o estudo em questão foi à equação de Washburn, em que se assume a penetração do líquido em um capilar cilíndrico vertical:

$$\frac{dh_c}{dt} = \frac{r^2}{\eta h_c} \left(\Delta P_0 + \frac{2\sigma \cos \theta}{r} - \rho g h_c \right) \quad (8)$$

onde, h_c (m) é a altura alcançada pelo metal fundido, t (s) é o tempo de penetração, r (m) o raio de capilaridade, η (Pa.s) a viscosidade do metal líquido a penetrar no meio poroso, ΔP_0 (N.m²) a pressão aplicada ao metal líquido, σ (N.m⁻¹) a tensão superficial do líquido, θ (deg) o ângulo de molhamento, ρ (kg.m³) a densidade entre o metal líquido e o meio poroso e g (=9,8m.s⁻¹) a aceleração gravitacional.

Entretanto, seus dados experimentais não condiziam precisamente com o modelo, devido à irregularidade do meio poroso cerâmico (variação do raio médio de poro). Sendo assim, considerando-se um fator labirinto ξ , a Equação 8 é alterada:

$$\frac{dh_c}{dt} = \frac{r^2}{\eta h_c} \left(\left(\Delta P_0 + \frac{2\sigma \cos \theta}{r} \right) \xi - \rho g h_c \right) \quad (9)$$

A máxima penetração $h_{m,c}$ poderia ser então calculada igualando dh_c/dt a zero. Uma vez que os outros termos não podem ser iguais a zero, obtém-se:

$$h_{m,c} = \left(\frac{\Delta P_0}{\rho g} + \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho g r} \right) \quad (10)$$

Nota-se, na Equação 10, que a altura máxima é proporcional à diferença de pressão exercida no fluido, ao ângulo de molhamento, ou seja, a contenção do avanço do metal pela porosidade do refratário pode ser obtida diminuindo-se ΔP_0 e θ .

Como dito anteriormente, somente acima de uma certa pressão crítica, inicia-se a efetiva penetração do metal através dos poros. Assim, assumindo $dh_c/dt=0$ para ΔP_0 e, chamando-o de ΔP_c , tem-se:

$$\Delta P_{0,c} = -\frac{2\sigma \cos\theta}{r_1} + \rho g h_c \quad (11)$$

A Equação 11 demonstra que, com a diminuição do raio capilar, será necessária uma maior pressão crítica para o início da penetração. Experimentalmente, Matsushita [34,35] observa que a penetração do metal nos poros obedece dois estágios (Fig 3.7). No primeiro estágio, para cada valor de pressão externa aplicada, o metal flui pelo meio poroso até que um certo raio r_i é capaz de interromper o fluxo. Para que a penetração do metal continue, o valor da pressão crítica deve corresponder a esse menor raio de poro.

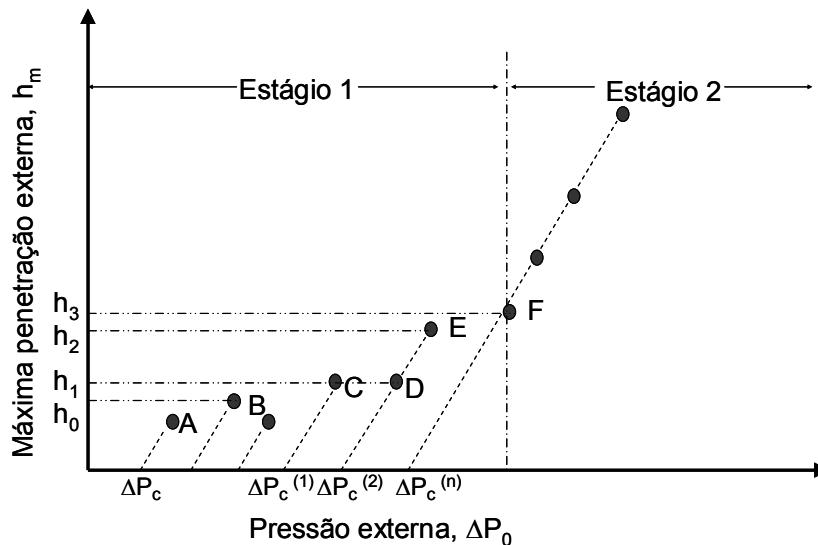


Figura 3.7: Pontos experimentais de Matsushita et al [35] ilustrando as etapas de penetração do metal líquido no meio poroso.

Na Figura 3.8, o metal pressionado contra um meio poroso alcança um raio de poro menor $2r_1$ e cessa a intrusão (estágio i). Aumentando-se a pressão, o metal é capaz de penetrar esse raio $2r_1$ (estágio ii). A progressão não cessará para raios de poro maiores que $2r_1$ (estágio iii') até que um poro menor seja encontrado (estágio iii').

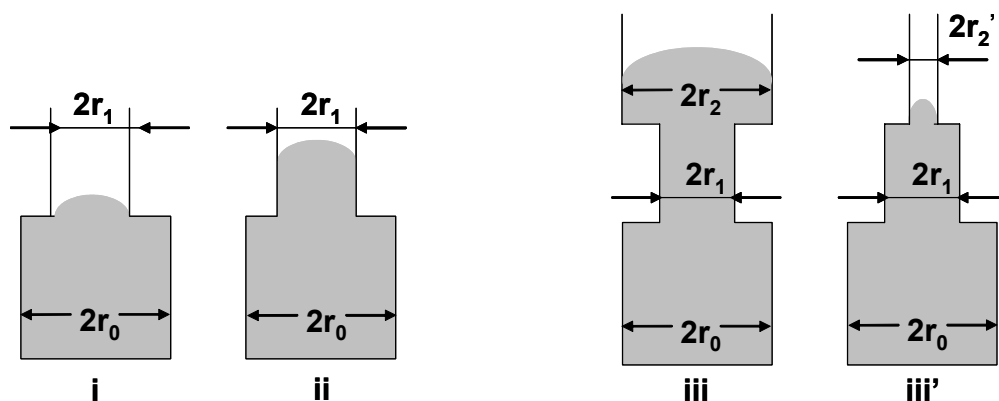


Figura 3.8: Evolução da penetração de metal no meio poroso dependendo do raio do poro [35]. “i” é o estágio em que $2r_0$ interrompe a penetração do metal. “ii” é o estágio em que a pressão do metal líquido vence a resistência oferecida por $2r_1$. No estágio iii a intrusão não é interrompida por $2r_2$. No estágio iii’ a intrusão é interrompida por $2r_2'$ que é menor que $2r_0$, $2r_1$ e $2r_2$.

Quando a pressão crítica ΔP_n é tal em que todos os raios dos poros são menores que r_n , não há mais interrupções na penetração do metal e, o comportamento de fluxo torna-se similar ao da Equação 8 em que $\xi=1$, ou seja, um meio poroso cilíndrico de raio constante.

3.4.2.1 Dependência de penetração de metal com o tempo

Sabe-se que, em sistemas reativos, o ângulo de molhamento de um líquido num sólido pode variar com o tempo [30]. Imaginemos um sistema poroso no qual uma certa diferença de pressão ΔP_c seja aplicada a um metal líquido reativo que percorre um poro contínuo de raio r_i , até que subitamente o raio do poro diminui em um certo valor. Mantendo o sistema sob pressão constante, ao longo do tempo, a reatividade do metal com o meio poroso promove seu molhamento, levando a uma diminuição do ângulo de contato. Assim, de acordo com a Equação 10, o valor de $\cos \theta$ aumentará e, conseqüentemente, poderá haver um acréscimo na altura de penetração. Essa constatação foi feita por Matsushita [35] ao se estudar a penetração de mercúrio em refratários porosos de alto teor de alumina.

3.4.2.2 Microestrutura do refratário para contato com Al

Pode-se inferir, baseado no que foi exposto anteriormente, que uma solução tecnológica para a contenção do alumínio líquido pelo revestimento refratário é a minimização de seu tamanho médio de poros. Siljan [22] faz uma análise cuidadosa desses aspectos apresentados por Matsushita [34,35] e Kaptay [36] (este último que explora novas propostas do termo ξ em função do tipo de configuração de poro), conforme pode ser visualizado em seus resultados na Figura 3.9. Por meio de cálculos especulativos, diferentes materiais refratários (E, F, F+S, G e H) foram analisados quanto as suas suscetibilidades a penetração pelo alumínio líquido de acordo com seu raio médio de poro. Observa-se que existe um raio médio de poro (aprox. $4\mu\text{m}$) acima do qual a intrusão passa a ocorrer a uma elevada taxa, verificando-se portanto que a minimização do tamanho médio de poros deve atingir um valor específico.

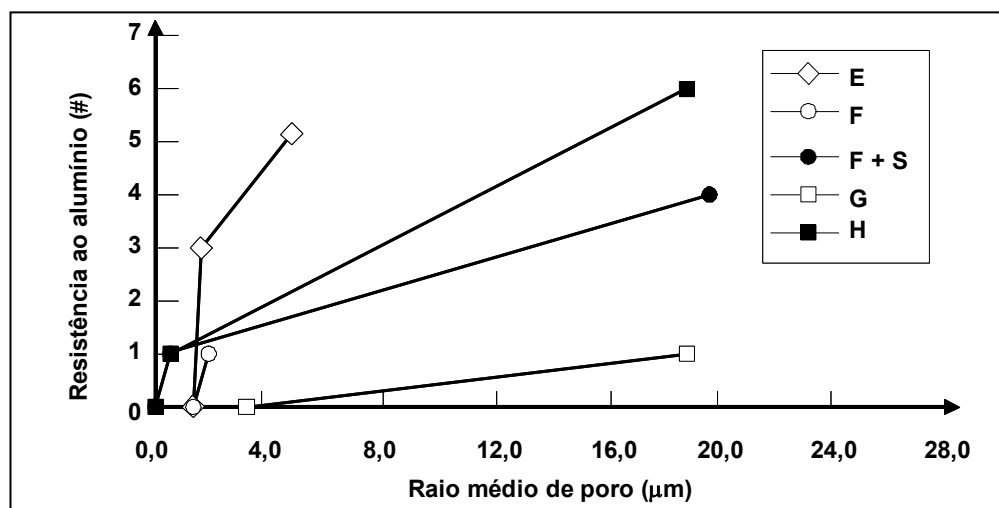


Figura 3.9: Investigação da resistência ao alumínio de alguns materiais refratários (E, F, F+S, G, H) quanto à dependência do tamanho médio de poros. A composição química dos refratários pode ser obtida na literatura [35].

É destacado também que o aumento da temperatura e o uso de elementos de liga acabam por diminuir a viscosidade do alumínio quando fundido, agravando ainda mais a degradação do refratário. Pelas Equações 8 e

9, percebe-se que a diminuição da viscosidade aumenta dh_c/dt . Adicionalmente, aumentando-se a tensão superficial, eleva-se a altura de metal penetrado e diminui-se a pressão crítica necessária, como é mostrado respectivamente nas Equações 10 e 11.

Portanto, para esses efeitos, a minimização do tamanho de poro pode retardar a penetração de alumínio líquido no revestimento refratário e, conseqüentemente, reduzir sua degradação.

3.4.2.2.1 Influência da porosidade

Não foi encontrada na literatura [22,25,34,35] uma clara correlação entre a porosidade e a facilidade de penetração e ataque pelo alumínio líquido. Entretanto, o ensaio de imersão de Arquimedes para a medição da porosidade, apesar de execução e princípios simples, é sempre uma medida fundamental no entendimento da microestrutura dos materiais refratários.

A porosidade de um corpo cerâmico surge devido ao seu processo de fabricação em que, diferentemente de um processo siderúrgico que envolve fusão e solidificação, as partículas (cristalinas em sua maior parte) são empacotadas a fim de se alcançar um formato desejado para, em seguida, serem sinterizados. Cada tipo de processamento de material cerâmico se caracteriza pela forma ou maneira de aglomerar e empacotar tais partículas para alcançar um determinado formato.

Considerando-se as partículas que constituem um corpo cerâmico como esferas, percebe-se que ao se tentar empacotá-las, é possível que se formem espaços vazios entre elas (como os vãos entre bolas de tênis que preenchem uma caixa d'água). Estes são os poros iniciais do chamado "corpo a verde" cerâmico (Figura 3.10).

Além da formação das ligações cerâmicas durante a sinterização, o corpo cerâmico também se densifica, ou seja, pode eliminar uma fração desses poros. A fração de poros que restar após a sinterização pode adquirir algumas configurações e estas são classificadas da seguinte maneira (Figura 3.10) Caso b): (1) poros abertos e não conectados, que permitem a penetração

limitada de um fluido, mas sem permear totalmente a amostra; (2) poros fechados e, portanto, inacessíveis (podem já estar previamente no interior de uma partícula ou se desenvolver na própria sinterização); e (3) poros abertos e conectados.

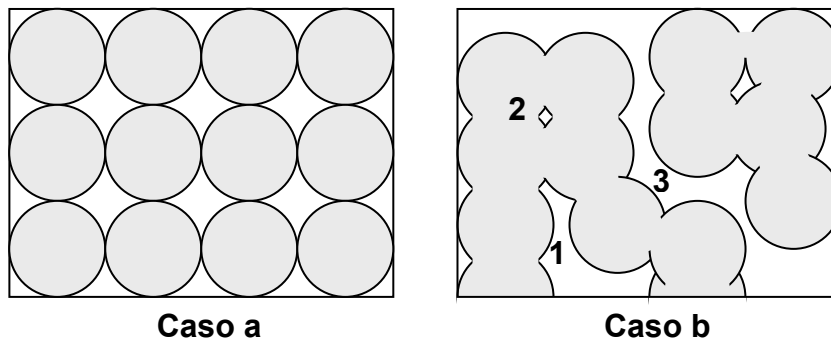


Figura 3.10: a) Empacotamento de partículas monomodais e os espaços vazios b) Partículas após a sinterização.

Com tal variabilidade de tipos de poro, considera-se razoável o fato de não haver uma correlação direta da porosidade com o ataque do Al líquido nos refratários investigados pela literatura.

3.4.2.2 Permeabilidade de refratários para contato com Al

A existência de poros abertos e conectados de um material cerâmico está relacionada a uma importante propriedade microestrutural que é a permeabilidade. Não se encontraram relatos dessa propriedade na literatura da área de refratários para contato com alumínio. Braulio et al [21] relatam que a questão microestrutural é fundamental na análise sistêmica para a seleção de refratários de revestimento em cadinhos no transporte do alumínio líquido. Considera-se então a permeabilidade como uma propriedade interessante a ser estudada para o melhor entendimento microestrutural dos refratários deste trabalho.

A permeabilidade de um material é caracterizada quando um fluido é forçado a atravessar um meio poroso. A complexa interação existente entre o

fluido e o canal poroso ocasiona uma mudança na energia do sistema, normalmente gerando uma queda da pressão exercida pelo fluido [37].

A equação de Forchheimer (Equação 12), utilizada para fluidos compressíveis (gases e vapores), é a mais adequada para uso em um meio rígido e homogêneo:

$$\frac{P_i^2 - P_o^2}{2 \cdot P_o \cdot L} = \frac{\mu}{k_1} v_s + \frac{\rho}{k_2} v_s^2 \quad (12)$$

onde, P_i = pressão absoluta do fluido na entrada da amostra (Pa), P_o = pressão absoluta na saída (Pa), v_s = velocidade superficial do fluido (saída volumétrica de ar/área total de fluxo em m/s), L = espessura da amostra (m), μ = viscosidade do fluido (mPa/s ou poise), ρ = densidade do fluido calculada para P_o (kg/m^3), k_1 = constante de permeabilidade Darciana (m^2) e k_2 = constante de permeabilidade não Darciana (m) [37].

O parâmetro k_1 está associado aos efeitos viscosos durante o escoamento em baixas velocidades, ou seja, ao atrito entre as moléculas do fluido e deste com as paredes do meio poroso. Já k_2 , se relaciona à perda de energia em velocidades de fluxo elevadas, sendo intensificado em decorrência de fatores como a turbulência do escoamento e a tortuosidade do meio poroso [38].

De acordo com Innocentini et al [39], a equação de Forchheimer permite o cálculo de constantes de permeabilidade mais realistas ou confiáveis para a caracterização de cerâmicas refratárias, pois considera os efeitos turbulentos de fluxo em altas velocidades e também os efeitos da compressibilidade do fluido.

Estudos apresentados por Bonadia e colaboradores [12], mostraram a existência de uma correlação entre permeabilidade (medida na temperatura ambiente) e a área de degradação do banho criolítico no ensaio de “cup test”.

Considerando que a penetração do alumínio líquido tem maior liberdade para ocorrer nos canais contínuos formados pelos poros, pretende-se

investigar nesse trabalho qual é a influência da permeabilidade dos refratários quanto ao dano causado pela ação corrosiva do alumínio.

3.4.3 Propriedades Mecânicas e Termomecânicas

A corrosão sofrida pelo revestimento ao longo dos dias de operação afeta significativamente sua resistência mecânica, uma vez que isto torna o revestimento mais susceptível à nucleação e propagação de trincas [40].

Além da corrosão resultante do contato com o alumínio, o próprio processo de limpeza de um cadinho se transforma em uma variável crítica na conservação do revestimento, podendo qualquer abuso mecânico intensificar os danos.

Adicionalmente, outro fator responsável pela degradação de revestimentos refratários de cadinho de transporte é o de nucleação e propagação de trincas por choque térmico, que podem ocorrer durante seu pré-aquecimento e resfriamento.

O choque térmico ocorre quando a superfície de corpo cerâmico é subitamente exposta a uma elevada mudança de temperatura. Os fenômenos de contração/expansão de cada elemento finito de um corpo cerâmico associadas às temperaturas de um gradiente térmico podem promover tensões mecânicas. Se esta tensão for maior que a de ruptura do material, ocorre então a fratura. Entretanto, o fenômeno do choque térmico não necessariamente ocasiona a ruptura total do corpo. Uma trinca pode se propagar lentamente dependendo das propriedades do material.

O aumento do número e do tamanho de trincas por choque térmico torna-se um considerável agravante na vida útil do revestimento, uma vez que aumentam os sítios mais propícios à corrosão [21]. Justifica-se assim uma revisão dos conceitos de mecânica da fratura para melhor elucidação da presente discussão, conceitos estes que também são importantes para a solução termomecânica utilizada na análise sistêmica.

3.4.3.1 Fratura frágil nos materiais cerâmicos

A avaliação da resistência mecânica dos materiais cerâmicos é comumente feita a partir do ensaio mecânico de flexão em três pontos [41]. Neste ensaio, um corpo de prova na forma de um paralelepípedo é apoiado sobre dois pontos ao longo de seu eixo transversal (Figura 3.11). Oposta a face de apoio, um terceiro ponto aplica uma taxa de carga controlada.

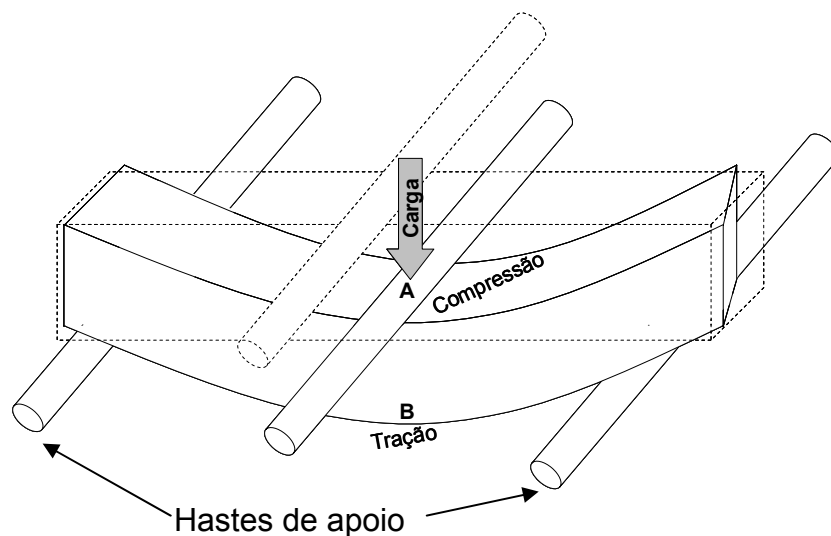


Figura 3.11: Esquema de uma barra em flexão em três pontos (exagerado) evidenciando as zonas de tração e compressão.

Percebe-se que, ao se imprimir uma carga controlada no ponto “A”, o corpo de prova é simultaneamente comprimido em A e tracionado no ponto B. Inglis [42] demonstra em seus estudos que, considerando-se uma trinca como uma elipse, quanto maior a curvatura da ponta de uma trinca maior é a concentração de tensão.

Na Figura 3.12 [43] encontra-se ilustrada a representação de um corpo rígido contendo um defeito na forma de uma elipse, sendo c a metade do eixo maior e b a metade do eixo menor. Para o caso em que a distância c é igual a $3b$ sob uma dada tensão σ_A , a tensão σ_Y no eixo Y (igual σ_C) da ponta da trinca é igual a $7\sigma_A$.

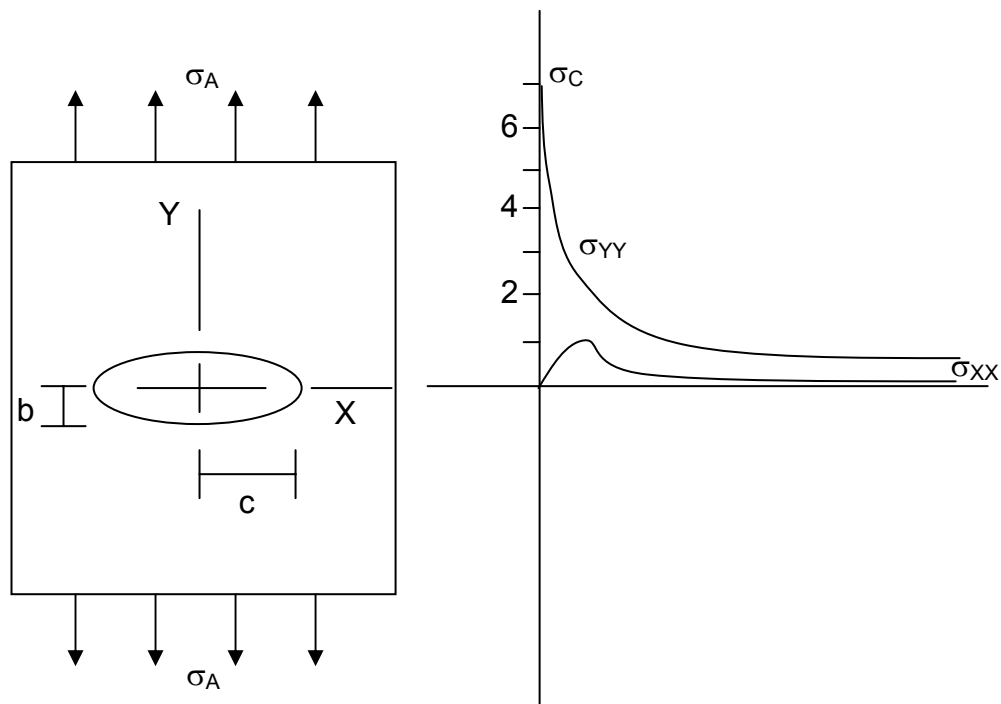


Figura 3.12: Ensaio de tração em uma barra rígida com defeito em forma de elipse. σ_A é a tensão de tração na barra. σ_{YY} e σ_{XX} são respectivamente as tensões na ponta da trinca nos eixos Y e X . σ_C é igual a $7\sigma_A$.

Finalmente, considerando-se a fratura em cerâmicas, caso uma tensão aplicada em um corpo leve à tensão de ruptura das moléculas na ponta da trinca, a energia elástica armazenada no corpo é liberada. Devido à grande quantidade de energia absorvida, a liberação dessa energia tende a uma propagação descontrolada da trinca que, conseqüentemente, gera uma fratura catastrófica.

3.4.3.2 Resistência ao dano por choque térmico

Quando um corpo sólido teórico com uma temperatura inicial t_0 é submetido a uma nova temperatura t' , este não sofre tensões caso seja totalmente homogêneo, isotrópico e irrestrito (livre para expandir). Sob tais condições, a expansão de cada elemento de volume é igual a $\alpha(t' - t_0)$ e o formato do corpo não se altera [44].

Entretanto, a realidade microscópica dos corpos cerâmicos se enquadra no caso de corpos heterogêneos e anisotrópicos, como materiais policristalinos e multi-fásicos. Desse modo, tensões surgirão devido à diferença da expansão entre os cristais e as fases pelo efeito da temperatura. Se na temperatura t_0 não existirem tensões iniciais, a magnitude das tensões que surgirem numa temperatura t' serão dependentes dos coeficientes de expansão e das propriedades elásticas dos cristais e fases presentes [44].

Assim, a relação da tensão térmica σ_t (N/m² ou Pa) com a mudança de temperatura a que o corpo é submetido é definida pela seguinte equação, quando atuante em uma única direção e estado biaxial:

$$\sigma_t = \frac{E \cdot \alpha \cdot \Delta T}{1 - \mu} \quad (13)$$

onde:

E = módulo de elasticidade (N/m²);

α = coeficiente de expansão térmica linear (K⁻¹)

ΔT = variação de temperatura entre a superfície e o interior do corpo (K)

μ = módulo de Poisson

A partir disso, Kingery [44] apresenta em seu trabalho o parâmetro de tensão térmica R (Eq. 14) para um sistema estacionário de transferência de calor com o coeficiente de transferência de calor infinitamente elevado. Este permite comparar materiais quanto a máxima tensão σ_f capaz de causar uma fratura catastrófica. Neste caso, a fratura ocorre logo após nucleação da trinca, ou seja, a mudança brusca da temperatura é responsável não somente pela ruptura do material, mas também pela geração do defeito crítico que o leva a isto.

$$R = \frac{\sigma_f \cdot (1 - \mu)}{E \alpha} \quad (14)$$

onde, σ_f = Tensão de fratura (N/m^2).

Desenvolveu-se então o parâmetro R''' (Equação 15) o qual pode ser utilizado para se comparar a resistência ao dano por choque térmico [45,46].

$$R''' = \frac{E \cdot \gamma_{wof}}{\sigma_f^2 \cdot (1 - \mu)} \quad (15)$$

onde, γ_{wof} = Energia de fratura de superfície

Nota-se na Equação 15 que a resistência à propagação de uma trinca pode ser elevada com aumento do módulo elástico, diminuição do módulo de Poisson e diminuição da tensão térmica. Pode-se também aumentar R''' elevando-se γ_{wof} , ou seja, fazer com que o corpo consuma mais energia para a formação de uma superfície.

Um parâmetro importante que também foi definido por Hasselman [47] é o R_{st} (Eq. 16) de maximização da estabilidade de trinca. A dedução foi feita a partir da diferenciação de dois tipos de distribuição de defeito em um certo volume: trincas pequenas ou trincas longas.

$$R_{st} = \left(\frac{\gamma_{wof}}{\alpha^2 E} \right)^{1/2} \quad (16)$$

É sugerido por Hasselman [47] que, a partir da maximização desse parâmetro, tem-se uma maior resistência à propagação posterior de trincas sob a ação de bruscas mudanças de temperatura.

3.4.3.3 Parâmetro termomecânico para refratários

Considerando-se o choque térmico e o impacto (durante o carregamento por alumínio ou a limpeza do revestimento) como dois expressivos causadores de danos mecânicos aos refratários para cadinhos, a otimização das propriedades que levem ao melhor desempenho nesse sentido é desejável.

Ratle et al [48], no estudo das propriedades termomecânicas para refratários destinados ao contato com alumínio líquido, constata que a resistência ao impacto desses materiais é controlada pela resistência inicial ao trincamento (nucleação de uma trinca), sendo esta tensão mensurável em ensaio de módulo de ruptura (MOR). No caso do choque térmico, essa tensão é controlada não somente pela resistência à nucleação de trincas, mas também pela resistência a sua propagação.

Ao se observar a Equação 14, percebe-se que quanto maior for σ_f , maior é a tensão térmica necessária para a nucleação de uma trinca. Portanto, maximizando-se R, melhora-se a resistência ao impacto. Ao mesmo tempo, a Equação 15 mostra que a maximização de σ_f significa a diminuição drástica do fator R''' , ou seja, minimizar a resistência a propagação. Todavia, avaliar um material quanto a sua resistência ao impacto e ao choque térmico pelo uso do parâmetro R''' é inadequado, uma vez que o valor tensão é elevado à segunda potência, não permitindo que seja feito um balanceamento adequado entre as duas propriedades. Foi proposto então por Ratler et al [48] um novo parâmetro (Eq. 17) para avaliar os refratários dessa aplicação:

$$\sigma_f \cdot R_{st} = \frac{\sigma_f \cdot (\gamma_{wof})^{1/2}}{\alpha \cdot (E)^{1/2}} \quad (17)$$

Maximizando-se o produto $\sigma_f \cdot R_{st}$, tem-se o melhor balanço entre o impacto mecânico e a resistência ao choque térmico. Na prática, tal produto pode ser maximizado nos materiais refratários da seguinte forma:

- uso de matérias-primas com baixo coeficiente de expansão (baixo α).
- aumentar γ_{wof} promovendo a deflexão de uma trinca pelo uso de agregados grosseiros.
- aumentar γ_{wof} utilizando-se matérias-primas com diferentes coeficientes de expansão de modo que as trincas se ramifiquem [48].

3.4.4 Propriedades Térmicas

As propriedades térmicas dos materiais de revestimentos para cadinhos implicam em uma importante variável de qualidade do alumínio líquido exigida pelas empresas refusoras que é a temperatura de recebimento do metal. Tal qualidade só pode ser alcançada caso o revestimento refratário seja isolante o suficiente para armazenar o calor do sistema durante o transporte.

Além disso, as propriedades térmicas do cadinho devem ser adequadas para os próprios procedimentos operacionais como o pré-aquecimento e até mesmo as questões de segurança dos operadores que ficam expostos ao calor transmitido para o exterior pela carcaça do cadinho.

A seguir, serão revisados alguns tópicos sobre propriedades térmicas de materiais refratários com o intuito de adequá-las a presente análise sistêmica do transporte do alumínio líquido.

3.4.4.1 Transporte de Calor

Pela termodinâmica, define-se como calor a energia transferida entre dois corpos com diferentes temperaturas quando colocados em contato. A termodinâmica é a ciência que estuda tais transferências de energia, tendo como objetivo não somente explicar a maneira, mas também avaliar as taxas de transmissão de calor em determinadas condições. Tal ciência torna-se necessária uma vez que a termodinâmica trata seus sistemas em equilíbrio, ou seja, não aborda as questões cinéticas com a qual as mudanças ocorrem [49].

Nos materiais sólidos, são três os mecanismos pelos quais o calor é transmitido:

-Condução por elétrons: Forma de condutividade térmica predominante para materiais sólidos que possuem elétrons livres. Exemplos típicos são os metais, os quais se caracterizam por altas taxas de transmissão de calor, pois as ligações metálicas se caracterizam por cátions imersos em uma nuvem eletrônica [50].

-Condução por fônons: O processo de condução de calor em sólidos dielétricos ocorre pela propagação de ondas elásticas não-harmônicas através de uma rede cristalina. Esta onda em propagação na rede cristalina é denominada fônon [26]. A energia recebida por um átomo é transmitida para outro através da sua ligação química. Quanto mais complexa a rede cristalina, mais difícil torna-se a condução térmica por fônons [51], sendo que as imperfeições de rede, as impurezas e as descontinuidades macroscópicas como a porosidade são centros espalhadores dos fônons, os quais diminuem o livre caminho médio e, conseqüentemente, contribuem para a diminuição da condutividade térmica.

O aumento da temperatura faz com que haja um aumento da freqüência oscilatória dos átomos em torno de sua posição de equilíbrio, diminuindo, com isso o livre caminho médio de condução térmica. Na chamada temperatura de Debye, a amplitude das oscilações atingem magnitudes da ordem do parâmetro de rede e, a condutividade térmica por fônons torna-se independente da temperatura.

-Condução por fótons: A condução de calor por fótons é, muitas vezes, negligenciada em discussões de capacidade térmica e condutividade, já que a mesma contribui com uma pequena fração da condutividade total em baixas temperaturas. Ela ocorre quando parte do calor é transformado em energia eletromagnética radiante, tornando-se significativo em altas temperaturas, pois esta grandeza passa a ser proporcional a temperatura a quarta potência. O efeito da condutividade térmica por fótons depende criticamente do livre caminho médio. Se o livre caminho médio alcança dimensões macroscópicas que são pequenos se comparados ao tamanho da amostra, o processo de condutividade por fóton é favorecido [26].

Em suma, a condutividade térmica é uma propriedade que não depende unicamente da natureza do material, mas também da sua microestrutura e, até mesmo da própria temperatura.

3.4.4.2 Fluxo térmico e o estado estacionário

No estado estacionário, o gradiente de temperatura de um revestimento é constante, devido a cada elemento diferencial do corpo ter sua capacidade térmica satisfeita de acordo com a temperatura em que se encontra. O fluxo de calor por unidade de tempo Q através de uma área A é uma função do gradiente de temperatura dT/ds é então deduzido inserindo-se a constante de proporcionalidade k (condutividade térmica). Finalmente tem-se a equação de Fourier [49]:

$$Q = -k.A \frac{dT}{ds} \quad (18)$$

É importante mencionar que um fluxo térmico no regime estacionário é constante ao longo de um revestimento, ou seja, todo fluxo através de uma área inicial A_1 é igual ao fluxo de saída por uma área final A_2 .

Fazendo-se a integração da Equação 18, supondo uma parede plana bidimensional, obtém-se:

$$Q = -\frac{k.A}{\Delta x} (T_2 - T_1) \quad (19)$$

onde:

Δx = espessura da parede (m)

T_1 e T_2 são as temperaturas responsáveis pelo gradiente térmico (K)

O perfil térmico da parede poderia ser então visualizado pela Figura 2.13.

A fração igual a $\Delta x/kA$ é freqüentemente denominado como “resistência térmica” (R_T). No caso de uma parede plana, a resistência térmica de todo o perfil térmico é calculada pela Equação 20:

Entretanto, as paredes internas de um cadinho de transporte se assemelham mais a um cilindro. Dessa forma, a resistência térmica deve ser

calculada para esse tipo de geometria conforme mostra a Equação 21, para um cilindro com n camadas:

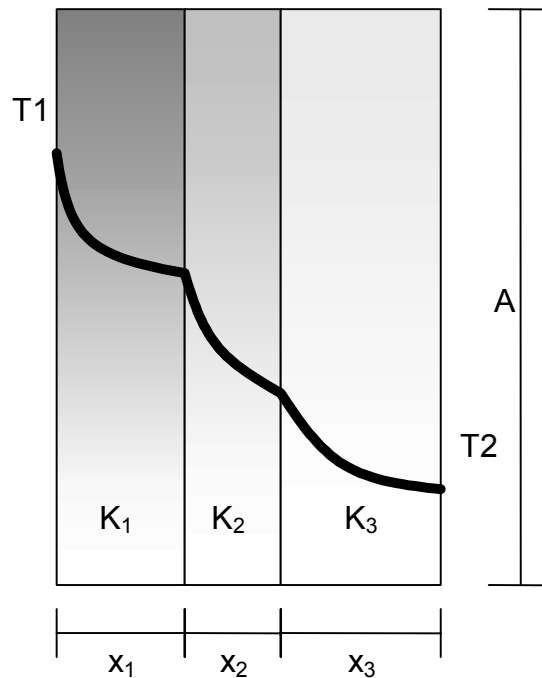


Figura 3.13: Perfil térmico em estado estacionário de um revestimento com três camadas.

$$R_T = \frac{1}{h} + \left[\frac{\Delta x_1}{K_1} + \frac{\Delta x_2}{K_2} + \frac{\Delta x_3}{K_3} \right] \quad (20)$$

$$R_T = \frac{1}{h} + r_e \cdot \left[\frac{1}{k_1} \cdot \left(\ln \frac{r_1}{r_i} \right) + \frac{1}{k_2} \cdot \left(\ln \frac{r_2}{r_1} \right) + \dots + \frac{1}{k_n} \cdot \left(\ln \frac{r_e}{r_{e-1}} \right) \right] \quad (21)$$

Tratando-se do presente estudo do transporte do alumínio líquido, estes são os principais conceitos envolvidos para o cálculo do perfil térmico do cadinho quando em repouso e em movimento.

Supondo-se diversos projetos de revestimento de cadinho, quanto menor for sua fria, mantendo-se uma mesma temperatura de face quente (por exemplo, 800°C), menor é a perda térmica do revestimento.

Diferentes projetos de perfis térmicos através de um revestimento também podem afetar importantes variáveis de desempenho de um cadinho, como é o caso do ponto de congelamento. O ponto de congelamento é a região interna do revestimento cuja temperatura é igual à de solidificação de alumínio (Figura 3.14). Sua localização é calculada no sentido da face externa a interna dos revestimentos. Portanto, quanto maior o valor da distância do ponto de congelamento, mais seguro é o revestimento.

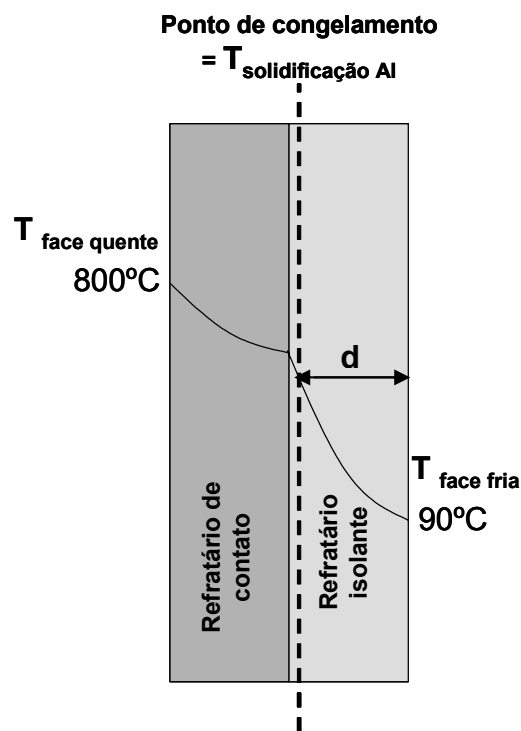


Figura 3.14: Esquema do perfil térmico de um revestimento com duas camadas (refratário de contato + refratário isolante) e a localização do ponto de congelamento dada pela distância d (mm).

Em um processo de transporte de alumínio líquido, não se pode descartar a possibilidade de um vazamento de metal pelas fissuras do revestimento. Assim, o ponto de congelamento se torna em um fator de segurança e um suposto vazamento não ocorrerá além desse ponto. Portanto, neste aspecto, quanto mais afastado da carcaça ou estiver o ponto de congelamento (ou quanto mais próxima da face quente), mais seguro é um projeto de revestimento.

Na realidade, é desejável que o mesmo também esteja localizado próximo a interface entre o isolante e o outro refratário, pois, o revestimento isolante possui uma baixa resistência mecânica, sendo facilmente destruído pelas solicitações mecânicas causadas pela ação da mudança volumétrica do alumínio durante sua solidificação.

Maiores detalhes sobre os cálculos envolvidos no projeto térmico de cadinhos encontram-se descritos no tópico de Materiais e Métodos.

3.4.4.3 Sistema térmico de um cadinho

Braulio et al [21], em seu estudo de análise sistêmica no transporte do Al líquido, fez uma interessante analogia entre o ciclo térmico de um cadinho e um sistema de circuito elétrico baseando-se na literatura [49] (Figura 3.15).

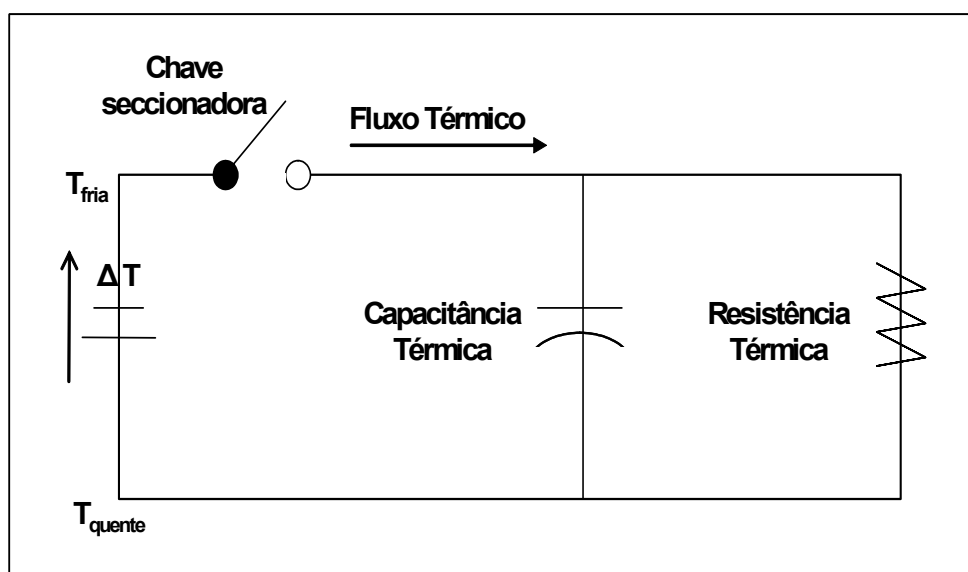


Figura 3.15: Comparação do ciclo térmico de um cadinho com um circuito elétrico [21].

Com o intuito de se reduzir o choque térmico e a magnitude do resfriamento do metal, os cadinhos são submetidos a uma operação de pré-aquecimento. Assim, inicialmente, o refratário passa a armazenar parte do calor que lhe é transmitido (capacitância térmica), aumentando sua temperatura e, outra parte do calor é perdida para o ambiente pela

condutividade do revestimento (resistência térmica) em um fluxo térmico não estacionário. No término do pré-aquecimento, o cadinho atinge a saturação de sua capacidade calorífica, ou seja, sua temperatura de face quente (em torno de 800°C) torna-se constante (operacionalmente, trata-se do chamado “ponto de encharque”) e o fluxo térmico torna-se estacionário. Analogamente, ao se fechar um circuito elétrico com um capacitor e uma resistência ligados em paralelo, uma fração da energia elétrica é destinada a alimentar o capacitor e, outra fração é gasta pela resistência elétrica.

Ao longo do transporte com o cadinho cheio, o próprio alumínio é a fonte do calor para o revestimento. Portanto, a situação é similar à anterior quando a chave seccionadora continua fechada com o capacitor térmico saturado e o fluxo térmico constante. Nesta etapa, o cálculo da taxa de perda de temperatura do alumínio é muito importante uma vez que a velocidade do vento durante o transporte do cadinho intensifica seu gradiente térmico que, por sua vez, aumenta o fluxo térmico e a troca de calor. A Equação 22 permite tal cálculo e é dada a seguir [21]:

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{(Q \cdot A)}{m_A \cdot c_A} \quad (22)$$

onde

$\Delta T/\Delta t$ = taxa de perda de temperatura (K/s)

Q = fluxo térmico (W/m²)

A = área de troca de calor (m²)

m_A = massa de alumínio (kg)

c_A = calor específico do alumínio líquido (W/s.kg.K)

Após o vertimento do alumínio em seu destino, o revestimento perde sua fonte de calor. Assim, a chave seccionadora é aberta e o revestimento passa a perder o calor armazenado (capacitância térmica) por meio da resistência térmica. No caso do circuito elétrico, a corrente elétrica agora é fornecida pela diferença de potencial do capacitor elétrico, o qual se descarrega após certo tempo (equivalendo ao resfriamento do cadinho).

Neste ciclo de operações, Allen [52] destaca a importância da difusividade térmica, variável que se relaciona à facilidade ou dificuldade que um material difundir o calor recebido. Tal grandeza é dada pela Equação 23:

$$a = \frac{K}{\rho \cdot c} \quad (23)$$

onde:

a = difusividade térmica (m^2/s)

K = condutividade térmica do revestimento ($W/m.K$)

ρ = densidade do revestimento (kg/m^3)

c = calor específico do revestimento ($W/s.kg.K$)

Quanto maior o valor de “ a ”, mais rápido é o aquecimento de um cadinho e isto pode ser obtido elevando-se o valor da condutividade térmica ou reduzindo-se sua densidade e/ou seu calor específico. Da mesma maneira que a taxa de aquecimento é elevada, o alto valor de “ a ” proporciona uma alta taxa de resfriamento. No caso de um cadinho, mesmo que haja um resfriamento mais rápido durante o trajeto de retorno, é preferível que o revestimento tenha uma alta difusividade térmica, pois se poupa o tempo de seu pré-aquecimento trazendo uma grande vantagem operacional.

Considerando os aspectos térmicos abordados até o momento, o melhor conjunto de materiais refratários é aquele que resulta preferencialmente na menor temperatura de face fria, mostrando um melhor isolamento; no menor fluxo de calor, implicando em menos troca térmica; na maior distância de congelamento em relação à carcaça (maior valor de ponto de congelamento), indicando condições mais seguras e, na menor taxa de perda de temperatura garantindo a entrega de metal em temperaturas mais elevadas.

3.4.5 Aspectos de projeto de um cadinho

Para a adequação de um revestimento refratário frente às solicitações, sejam elas de natureza corrosiva, termomecânicas ou térmicas, os padrões de projeto devem ser seguidos para que haja compatibilidade operacional com a planta produtora de alumínio, a transportadora e, a planta receptora do metal. De acordo com Peterson e Blagg [6], os fatores mais importantes que devem ser considerados no projeto de um cadinho para transporte de Al são:

- Capacidade

Apesar de ser desejável a maximização da carga por corrida para os clientes, o projeto deve se adequar aos limites de carga impostos pelas leis de transporte e, adequar-se também aos limites de carga do próprio veículo automotor. Com isso, a quantidade de refratário a ser utilizado no revestimento, juntamente com o alumínio líquido, deve ser calculado para cumprir tais exigências. Outra limitação da maximização de carga é a capacidade dos fornos de espera por parte dos próprios fornecedores. Os fornos de espera neste caso são os fornos onde o metal líquido fica armazenado logo após a sua obtenção no processo primário de fabricação.

- Perda Térmica

Minimizar a perda térmica significa aumentar o isolamento do cadinho. Neste caso, um maior isolamento pode ser conseguido com o aumento da espessura de isolante. Porém, é importante que haja um balanço correto entre as camadas de revestimento uma vez que o ponto congelamento pode se deslocar inadequadamente. Caso se aumente a espessura do revestimento de contato, aumenta-se a carga total (cadinho + metal) podendo-se ultrapassar o limite de carregamento permitido por legislação.

- Peso Morto

Como já mencionado, o peso morto deve estar de acordo às condições físicas dos meios de transporte automotores a serem utilizados. Além dessas preocupações, existem outras adicionais relacionadas às instalações da própria planta produtora de alumínio como, por exemplo, a capacidade máxima permitida por esteiras e pontes rolantes.

- Métodos de Esvaziamento

A maneira pela qual um cadinho é esvaziado também é um fator influente no projeto de um cadinho. São três os métodos de esvaziamento e cada um possui vantagens e desvantagens:

A-) Vertimento pelo topo: O cadinho é erguido do veículo automotor e transportado por uma ponte rolante e é vertido em um forno através de um bico. Todo o conteúdo pode ser removido, porém, como desvantagem, esse método requer investimentos caros além de se gastar muito tempo no processo como um todo. Apesar disso, é uma forma de esvaziamento muito comum adotada pelas refusoras.

B-) Válvula inferior: Ainda no veículo automotor, o cadinho é drenado a partir da instalação de uma válvula e, geralmente, todo o conteúdo é transferido para um forno de refusão sem que haja transferência para outros fornos. Apesar do baixo investimento necessário para essa operação, uma pequena porção de metal acaba sobrando no interior do cadinho, requerendo com isso limpezas mais freqüentes.

C-) Drenagem por sifão: Introduzindo-se um sistema de sifão pré-aquecido no cadinho, ainda no veículo de transporte, é possível drená-lo por vácuo. Para isso, a elevação do cadinho deve ser correta. O tempo de drenagem pode ser bem rápido, sendo este processo também seguro, pois não expõe operadores ao metal em alta temperatura. Todavia, uma pequena fração de metal acaba remanescendo no interior do cadinho.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais comerciais escolhidos para a caracterização neste estudo foram um tijolo denso quimicamente ligado (T1), um concreto semi-isolante (CS1) e o concreto semi-isolante (CS2) o qual também é o revestimento de um cadinho em operação, cujos resultados industriais são apresentados nas seções posteriores. Na Tabela 4.1 encontram-se as composições químicas dos refratários a serem caracterizados.

Nos estudos de simulação, foram requeridos dados de um isolante térmico para cadinhos. A composição química desse material que foi chamado de “Iso” também se encontra na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Características dos materiais comerciais utilizados.

	T1	CS1	CS2	Iso
Água para mistura (%)	-	12	14,5	125
Al₂O₃ (%)	38~46	57,0	43,6	26,5
SiO₂ (%)	48~56	34,0	44,9	36,0
Fe₂O₃ (%)	>2,5	0,8	1,3	7,1
CaO (%)	-	6,0	5	16,5
MgO (%)	-	-	0,2	8,6
ZrO₂ (%)	-	-	-	-
TiO₂ (%)	-	-	1	-
álcalis (%)	-	1,5	1,1	-
Outros (%)	-	-	2,5	-
Perda ao fogo (%)	-	-	0,4	5,3

Para os materiais CS1 e CS2, as condições de cura foram: 24h à 50°C em atmosfera saturada em água, sendo posteriormente secos à 110°C por 24h. Duas temperaturas de tratamento térmico, 800°C por 5 horas (a recomendada pelo fabricante) e a 1050°C por 3 horas foram empregadas. A temperatura de 1050°C também foi uma sugestão do fabricante e, mesmo não sendo

adequada para uso industrial, à mesma foi escolhida para certas investigações. A taxa de aquecimento foi de 1°C/min e resfriamento de 10°C/min.

O tijolo T1 é quimicamente ligado, sendo tratado termicamente em temperaturas próximas à 500°C. Portanto, torna-se necessária a sua queima em temperaturas próximas à de pré-aquecimento do cadinho. Assim, o tijolo T1 foi tratado termicamente a 3°C/min até atingir 1000°C, mantendo-se esta temperatura por 5 horas.

4.1 Preparo dos concretos

Uma rigorosa metodologia foi seguida no preparo dos concretos. Ao invés da utilização de um misturador comum para o processamento, foi utilizado o reômetro desenvolvido por Pillegi et al [53]. Basicamente, tal aparato é equipado com um motor que transmite sua energia para uma raquete que é responsável pela homogeneização do concreto. As engrenagens pela transmissão da energia podem ser alternadas pela combinação de câmbios, adequando a mistura desde concretos com alta fluidez até massas de socar.

De acordo com o nível de torque transmitido ao motor durante a mistura, é feita a leitura da corrente elétrica necessária para alimentar a sua potência. Um computador acoplado ao equipamento gera um gráfico de torque em função do tempo, permitindo-se visualizar comportamento reológico de todos os concretos deste estudo, proporcionando um maior controle de processamento.

Seguindo-se as recomendações dos fabricantes quanto ao teor de água requerido para a mistura de cada concreto, foi feita uma varredura da quantidade de água necessária em cada material até que se atinja o “ponto de virada”, ou seja, a máxima coesão possível entre as partículas por força capilar. Após o ponto de virada, a adição de água promove o espaçamento entre as partículas ao invés de mantê-las coesas, diminuindo a resistência ao cisalhamento pela raquete do misturador. A etapa de mistura é aquela onde o cisalhamento é máximo e pode se efetuar a total desaglomeração das partículas. Caso a adição de água seja feita de maneira descontrolada, o ponto

de cisalhamento máximo pode não ser atingido, não havendo a desaglomeração adequada das partículas resultando em uma moldagem de concreto com propriedades heterogêneas durante a cura.

A cuba na qual o concreto é vertido possui uma cavidade de 20cm de diâmetro e 18cm de altura e, a raquete misturadora mantém a distância de 10mm de suas paredes. Assim, para os concretos semi-isolantes, escolheu-se a rotação de 40 rpm da raquete, utilizando-se a massa de 3kg para se efetuar a mistura. Algumas misturas foram efetuadas com 2,5 kg de concreto e, neste caso, a rotação utilizada foi de 45 rpm.

Acompanhando-se a evolução do torque em função do tempo de mistura pelo computador acoplado ao reômetro, os concretos foram processados com a adição controlada de água. Para isso, foi utilizado um balão de vidro de 250 ml. A mistura foi considerada completa após a estabilização do torque com todo o volume de água utilizado.

4.2 Ensaio de módulo de ruptura (MOR)

O ensaio de módulo de ruptura [41] determina a resistência mecânica dos materiais cerâmicos permitindo avaliar quantitativamente qual o efeito de macro defeitos, poros, microtrincas e contornos de grão. A Equação 24 permite o cálculo do módulo de ruptura (tensão de fratura):

$$\sigma_f = \frac{3}{2} \left[\frac{P_{\max} \cdot l}{bh^2} \right] \quad (24)$$

onde

P_{\max} = carregamento máximo sofrido pelo corpo (N)

b = largura do corpo em relação aos apoios (mm)

h = altura do corpo (ou espessura) em relação aos apoios (mm)

l = comprimento entre os dois apoios (mm)

σ_f = tensão de fratura ou módulo de ruptura (MPa)

A Figura 4.1 ilustra o ensaio de forma simplificada. Um paralelepípedo regular (corpo de prova) é apoiado sobre dois pontos fixos, ao longo de seu comprimento, para que uma carga seja aplicada a uma taxa constante por um terceiro ponto na face oposta ao apoio.

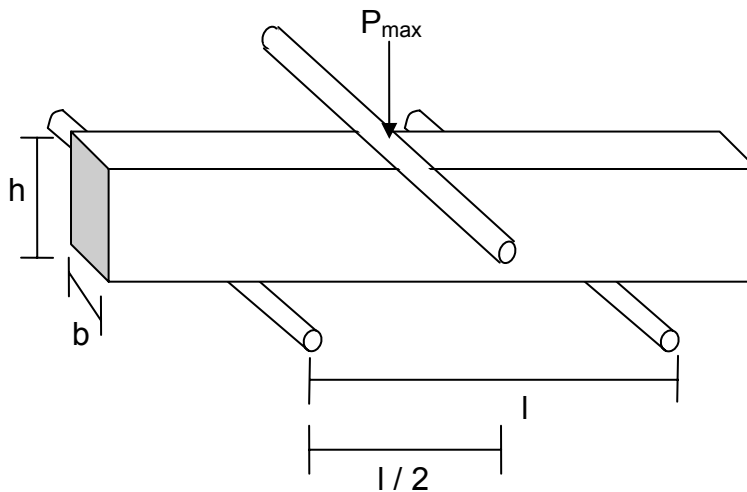


Figura 4.1: Esquema simplificado do ensaio de módulo de ruptura por flexão em três pontos.

Para a preparação dos corpos de prova de concretos (CS1, CS2), foram utilizados moldes metálicos para a obtenção de 10 paralelepípedos nas dimensões de 152x25x25mm, sendo que 5 foram destinados ao tratamento térmico e os 5 demais foram mantidos a verde (secos a 110°C por 24 horas).

Do tijolo T1, foram obtidos 10 corpos de prova com o auxílio de uma serra adiamantada Tyrolit 14 pol. Cada barra foi retificada utilizando-se uma retífica Ferdimat (modelo T42) até atingir as dimensões próximas às exigidas pela norma, buscando também eliminar os defeitos superficiais originadas pelo corte. Assim, 5 corpos de prova a verde foram ensaiados sendo os 5 restantes avaliados após o tratamento térmico.

Para o módulo de ruptura, foi utilizada uma máquina de ensaio universal MTS (modelo 810), com uma célula de carga de 50.000N. A distância entre os apoios “l” (Fig 4.1) foi de 125mm e a taxa de carga aplicada no corpo de prova foi 24,9 N/s. O diâmetro dos cilindros de apoio metálicos foi igual a 5mm,

próprias para os ensaios de flexão de barras nas dimensões descritas, como consta na norma [41].

4.3 Teste de imersão de Arquimedes

Para a obtenção da porosidade aparente e a densidade aparente dos corpos de prova, adotou-se o teste de imersão de Arquimedes em querosene, baseando-se na norma ASTM C830-88 [54].

Neste ensaio, cinco fragmentos dos corpos de prova para MOR foram amostrados para cada tipo de material (tanto a verde como queimados). A Equação 25 e 26 permitem o cálculo da porosidade aparente e da densidade aparente:

$$P_{ap} = \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \quad (25)$$

$$D_{ap} = \frac{P_s}{P_u - P_i} \quad (26)$$

onde

P_{ap} = porosidade aparente (%)

P_u = peso úmido (g)

P_i = peso imerso (g)

P_s = peso seco (g)

D_{ap} = densidade aparente (g/cm³)

É importante mencionar que todos os corpos de prova são secos em estufa a 110°C por 24 horas antes de serem ensaiados.

4.4 Ensaio de Permeabilidade ao ar em baixa temperatura

Para a medição da permeabilidade dos refratários, foi utilizado o aparato desenvolvido por Innocentini et al [37], conforme é ilustrado no esquema da Figura 4.2.

Uma amostra cilíndrica de 72mm de diâmetro e 23mm de espessura foi submetida a um fluxo de ar em um porta amostra rigorosamente selado. O corpo de prova foi previamente isolado nas laterais com borracha de silicone vulcanizável na condição ambiente. A secção de fluxo do ar na amostra foi definida pelo anel de vedação (O-ring) cujo diâmetro interno mede 40mm.

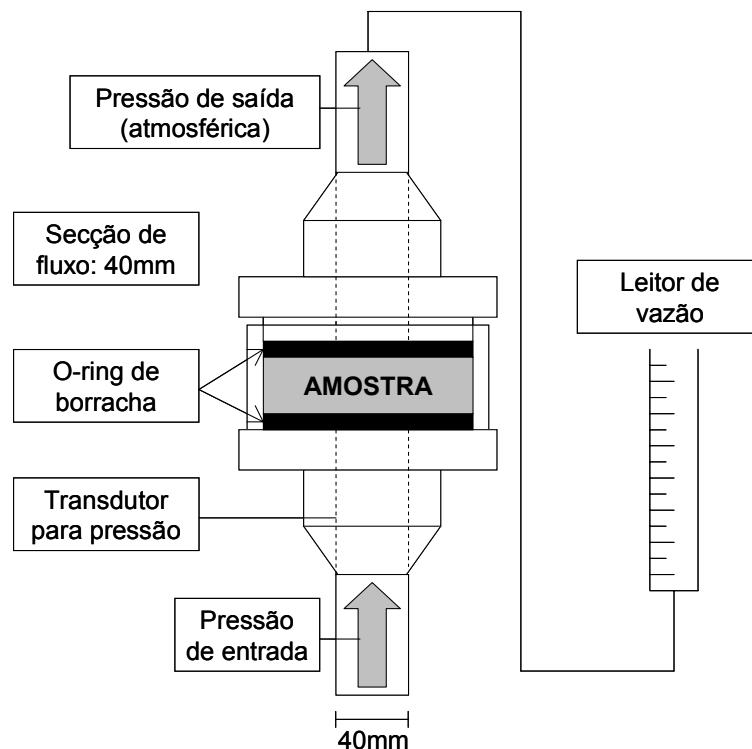


Figura 4.2: Esquema gráfico do permeâmetro

Utilizando-se a equação de Forchheimer (Equação 12), calcula-se k_1 e k_2 , pois, a pressão de entrada P_1 pode ser obtida por um transdutor e a pressão de saída P_0 , nestes casos, pode ser considerada igual à atmosférica. Com a variação da própria temperatura ambiente podem ocorrer algumas alterações nas propriedades do fluido, sendo necessário realizar correções apropriadas nos valores de densidade e viscosidade do ar por meio das Equações 27 e 28 [38]:

$$\rho_{ar}(T) = \rho_r \frac{T_r}{T} \frac{P}{P_r} \quad (27)$$

$$\mu_{ar}(T) = 1.73 \times 10^{-5} \left(\frac{T}{273} \right)^{1.5} \left(\frac{398}{T + 125} \right) \quad (28)$$

onde ρ_r = densidade do gás na temperatura de referência (T_r) e P_r = pressão de referência. Neste trabalho, utilizou-se $\rho_r = 1,29 \text{ kg/m}^3$ à $T_r = 273 \text{ K}$ e $P_r = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$. A Equação 3.5 é conhecida como Equação de Sutherland. A velocidade do ar v_s na saída da amostra pode ser calculada do volume de fluido com o tempo (vazão) dividido pela área de fluxo.

Com os valores de $P_1, P_0, L, \rho, \mu, v_s$, finalmente, calcula-se k_1 e k_2 por regressão polinomial de 20 pontos da queda de pressão [$P_1^2 - P_0^2 / 2P_0L$] em função da velocidade v_s . Cada ponto foi coletado em estado estacionário, ou seja, pressão, temperatura e vazão constantes.

4.4.1 Preparo dos corpos de prova e amostragem para permeabilidade

Para cada tipo de concreto, foram utilizados quatro moldes cilíndricos, cujas cavidades internas proporcionam a moldagem dos corpos de prova com 72mm de diâmetro e 23mm de espessura. No caso do tijolo, o corpo de prova foi obtido utilizando-se uma serra copo Diamantec de 72mm de diâmetro interno, com o auxílio de uma furadeira de bancada GB30. De cada tijolo, foi extraído um tarugo que, posteriormente, foi cortado em sua seção transversal em duas metades (Figura 4.3) com uma serra adiamantada Tyrolit 14 pol. As duas frações foram polidas na retífica Ferdimat modelo T42, até atingirem a espessura de 23mm.

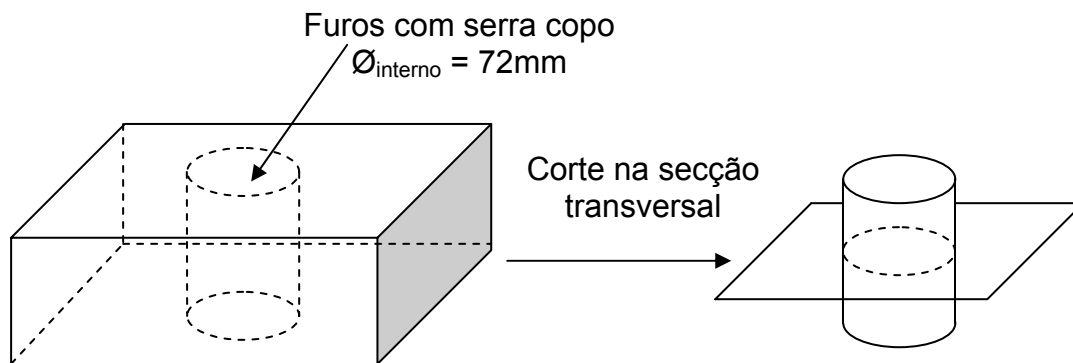


Figura 4.3: Extração de tarugos a partir de tijolos para a confecção de corpos de permeabilidade em alta temperatura

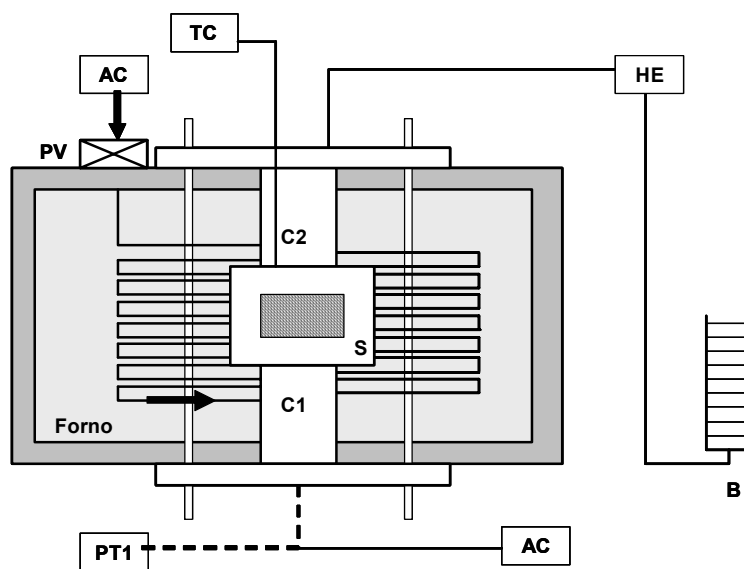
Cada corpo de prova foi medido duas vezes, obtendo-se k_1 e k_2 por uma média. Uma nova média dos valores de k_1 e k_2 foi obtido entre os dois corpos de prova, calculando-se também um desvio padrão.

4.5 Ensaio de Permeabilidade a quente

No presente trabalho, estudou-se a técnica de medida da permeabilidade em alta temperatura como uma ferramenta na caracterização dos refratários para contato com alumínio líquido, investigando qual é a variação de tal propriedade em temperaturas próximas a de trabalho do cadinho. Baseando-se na técnica da medida de permeabilidade a quente desenvolvida por Innocentini et al [38], calculou-se o valor das constantes k_1 e k_2 por meio da equação de Forchheimer em temperaturas de até 700°C.

Uma das vantagens da permeametria a quente é o acompanhamento da evolução microestrutural do material ao longo do tratamento térmico. Em uma investigação do efeito da temperatura em aditivos de secagem em concretos refratários, estudo este realizado por Ribeiro [55] e Innocentini et al [56], aplicou-se a técnica do monitoramento da vazão de ar em função da temperatura. Para isto, foi utilizado o aparato desenvolvido por Innocentini et al [38] no grupo de trabalho do presente autor (Figura 4.4).

Tal técnica baseia-se na aplicação de ar sob uma determinada pressão em uma amostra refratária de dimensões regulares. Todo o sistema é selado para que se evitem vazamentos e, o ar que permeia toda a amostra é quantificado por um transdutor acoplado em computador. É possível, portanto, por meio dessa técnica, detectar as temperaturas em que ocorrem as decomposições dos diversos tipos de hidratos formados durante a cura do cimento do concreto. O fato que evidencia uma transformação microestrutural ao longo do tratamento térmico é o aumento da vazão de ar, causados pelos vapores d'água decorrentes da desidratação.



AC: Compressor de ar 2HP

B: Bolômetro para medição de vazão ($Q=0$ a 10l/min)

C1-C2: Câmaras, $V=140\text{cm}^3$

HE: trocador de calor

PV: válvula de pressão e filtro de óleo

PT1: Transdutor para a leitura de pressão de entrada ($P_i < 10\text{bar}$)

S: Amostra ($D=7,5$ cm, $L= 2-3$ cm)

TC: Termopares

Figura 4.4: Desenho esquemático do permeâmetro de alta temperatura adaptado para materiais cerâmicos refratários sílico-aluminosos [38].

A Figura 4.5 ilustra um exemplo de gráfico de vazão de ar em função da temperatura que mostra o aumento da permeabilidade de um concreto

contendo cimento aluminoso (CAC) e outro de alumina hidratável (HA) do trabalho de Ribeiro [55], demonstrando a eficácia do equipamento.

Para este trabalho, optou-se por calcular as constantes de permeabilidade k_1 e k_2 dos materiais em função de temperaturas definidas, ao invés da técnica descrita anteriormente. Escolheram-se cinco temperaturas para a avaliação da permeabilidade: a ambiente, 250, 500, 600 e 700°C.

Para se calcular a permeabilidade a quente dos materiais, similarmente a permeabilidade em baixa temperatura, foram coletados 20 pontos de vazão em função da pressão de entrada, garantindo uma varredura de pontos de alta e baixa velocidade. Ressalta-se novamente a importância de que todo o sistema deve estar em estado estacionário de pressão, temperatura e vazão constante.

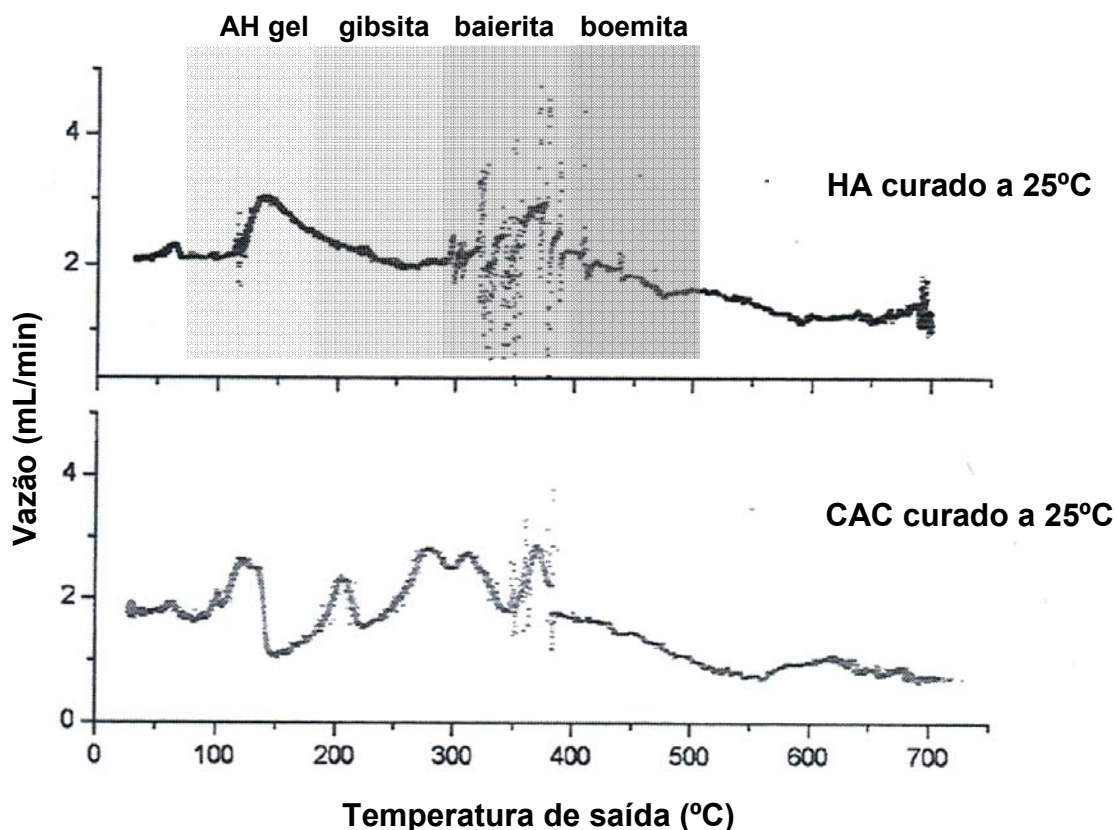


Figura 4.5: Comportamento de vazão com aquecimento a 5°C/min para amostras de cimento aluminoso (CAC) e de alumina hidratável (HA), curadas a 25°C [55]. A decomposição de cada fase de hidróxido de alumínio é mostrada pelas faixas em cinza.

Finalmente, calculando-se a densidade e a viscosidade do ar corrigidas com a temperatura a partir das Equações 4.4 e 4.5, encontram-se os valores de k_1 e k_2 com a equação de Forchheimer.

O porta amostras construído a base de aço inox austenítico do permeâmetro pode ser acoplado uma amostra cilíndrica de 72mm de diâmetro e 23mm de espessura sendo que, a seção de fluxo circular possui 40mm de diâmetro. Assim como no permeâmetro de baixa temperatura, são necessários O-rings para se garantir uma boa vedação. Assim, foram utilizados O-rings de manta de alumina para suportarem a temperatura.

Outro cuidado é o uso de um anel de cobre achatado de 50mm de diâmetro e 1mm de diâmetro de secção, anel este que é colocado entre duas mantas de alumina para vedar uma face circular da amostra. Ao todo, portanto, são necessárias 4 mantas e dois anéis de cobre, conforme a Figura 4.6:

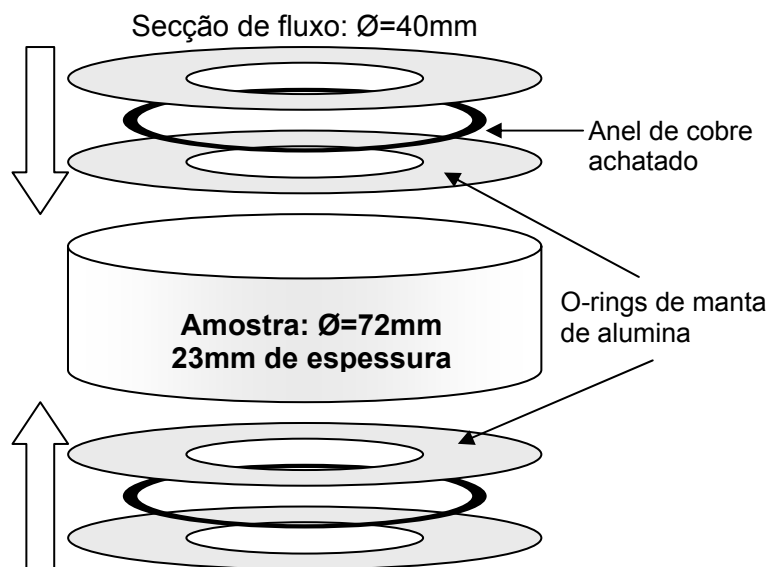


Figura 4.6: Sistema de vedação de amostra para permeabilidade em alta temperatura.

É importante destacar que a amostragem para o cálculo da permeabilidade será de dois corpos de prova, sendo o valor de k_1 e k_2 obtidos

por uma média de uma medida efetuada em cada corpo de prova nas temperaturas correspondentes.

4.5.1 Validação da técnica de permeamtria a quente

Previamente, foi realizada uma avaliação do comportamento de materiais sílico-aluminosos pré-formados e pré-queimados para se verificar qual é o efeito da temperatura na permeabilidade desses refratários.

Justifica-se o uso de materiais pré-queimados (~1350°C) devido aos mesmos já estarem estabilizados quanto as possíveis mudanças microestruturais por volatilização de hidratos e/ou ligantes e, até mesmo pela sinterização. Adicionalmente, foi avaliado o material T1 (citado anteriormente) para uma investigação comparativa.

Para maior credibilidade dos resultados, foram verificadas a calibração do equipamento e a reprodutibilidade dos resultados uma vez que não existe uma norma clara para o estudo de refratários sílico-aluminosos por esta técnica.

A composição química dos refratários sílico-aluminosos comerciais encontra-se na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Composição química de tijolos comerciais refratários sílico-aluminosos.

	A	B	C	D	E
Al ₂ O ₃	24,3	22,4	24,7	25,0	52,6
SiO ₂	69,3	68,4	70,5	68,9	40,6
Fe ₂ O ₃	1,13	1,57	0,61	1,16	2,10
TiO ₂	0,95	0,54	0,81	1,36	2,32
CaO	0,95	0,62	traços	traços	traços
MgO	0,31	0,35	0,03	0,11	0,21
Na ₂ O	0,21	0,74	0,29	0,21	0,25
K ₂ O	2,39	3,40	2,06	2,65	1,33
P ₂ O ₅	traços	1,45	0,07	0,13	0,23
Outros	0,46	-	0,93	0,48	0,36
Perda ao fogo	1,86	0,45	0,25	0,77	traços

Todos os materiais da Tabela 4.2 foram inicialmente recebidos em suas formas originais medindo as dimensões de um tijolo padrão, exceto o material D que é oriundo de lajotas com medidas 235x116x32mm.

De cada tijolo ou lajota, foram extraídos dois corpos de prova utilizando-se uma serra copo Diamantec ($\varnothing_{\text{interno}}=72\text{mm}$) e uma furadeira de bancada GB30. De cada tijolo, foi extraído um tarugo de altura igual a 63 mm para posteriormente seccioná-lo na transversal, obtendo dois cilindros. Da lajota, foram extraídos dois tarugos de altura 32mm utilizando-se uma serra Tyrolit 14 pol, conforme é mostrado na figura 3.7:

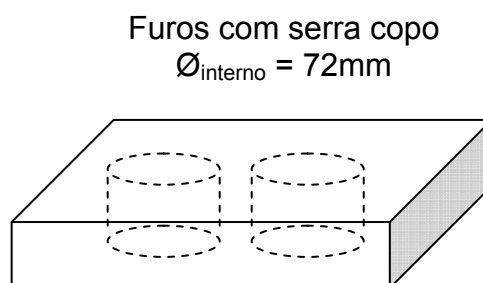


Figura 4.7: Tarugos extraídos das lajotas para permeamtria a quente.

Utilizando-se uma retífica (Ferdimat T42), foram efetuados os acabamentos das superfícies de cortes, inclusive nas faces de moldagem uma vez que podem existir imperfeições geradas pelos próprios moldes dos fabricantes.

Os procedimentos de ensaio a serem seguidos para o cálculo de k_1 e k_2 em uma dada temperatura são os mesmos descritos na sessão 3.4. Após a obtenção das constantes, o forno foi aquecido até um novo patamar para uma nova medida. Após a medida a 700°C , o forno do equipamento foi desligado seguindo-se uma taxa de resfriamento natural, ou seja, não programada.

4.6 Ensaio de “Cup-Test”

O ensaio de “cup-test” é um ensaio prático de ataque químico do material refratário. Apesar de não haver uma norma clara sobre o teste, este

tem sido aceito pela literatura como uma forma de avaliação da resistência corrosiva dos refratários [12,33, 57]. Uma desvantagem do cup-test é a incapacidade ou dificuldade de manter o reagente nas mesmas concentrações de aditivos que as iniciais. A vantagem é a possibilidade de quantificação do ataque pela medida da área penetrada/dissolvida visível na secção transversal do corpo de prova. Nos parágrafos a seguir, foram descritos alguns detalhes sobre o teste.

Para o ensaio, geralmente se utiliza metade de um tijolo padrão (114x114x63mm) com uma cavidade de 50mm de diâmetro de modo a não atravessar a amostra, restando uma espessura de 15mm da base. Os concretos CS1, CS2 foram moldados em moldes de PVC e a cavidade foi produzida utilizando-se um tubo de PVC com 50mm de diâmetro externo e fechado em uma de suas extremidades. Para o tijolo, simplesmente foi feita uma cavidade no centro de 1/2 tijolo com o auxílio de uma serra copo Diamantec de 50mm de diâmetro. A Figura 4.8 mostra esquematicamente um corpo de prova para cup-test.

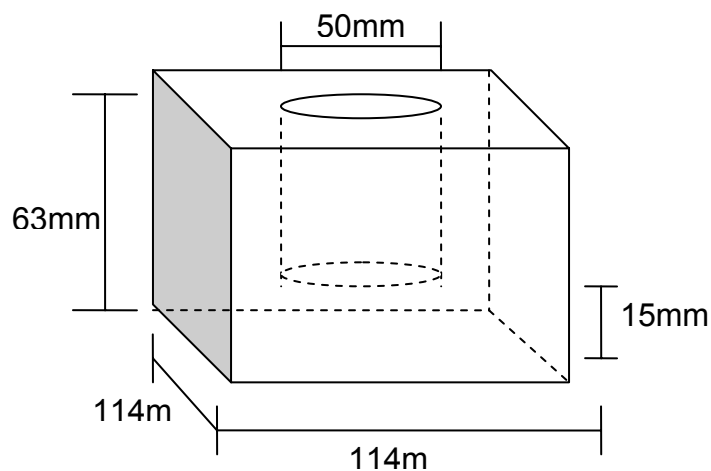


Figura 4.8: Croqui do corpo de prova para *cup-test*

A quantidade de reagente adotada foi de 50g de alumínio da liga 7075, com a adição de mais 2g de magnésio metálico. Selou-se o sistema com uma lajota do mesmo material com uma argamassa sílico-aluminosa comercial.

Após a secagem da argamassa por 24h ao ar, submete-se o sistema a um aquecimento de 10°C/min a um patamar de 1000°C por 72 horas, seguido de um resfriamento a 10°C/min.

A avaliação da área atacada foi feita gerando-se uma imagem com a digitalização da seção transversal do corpo de prova após um corte na diagonal da base do tijolo.

4.7 Ensaio de condutividade térmica

Para a medida de condutividade térmica dos refratários comerciais, escolheram-se quatro temperaturas de referência que são 200, 400, 600 e 800°C, de modo que se pudesse observar uma tendência e se obter dados precisos para alimentar as simulações térmicas.

De acordo com Akiyoshi [58], a técnica do fio quente para a medição da condutividade térmica de materiais refratários é ideal devido à representatividade das dimensões dos corpos de prova. Adicionalmente, a técnica permite valores de condutividade tanto em baixas quanto em altas temperaturas, uma vez que a medida é feita em um regime transiente e com baixo gradiente térmico.

Para a medição, são necessários dois tijolos (padrão), cada um com uma das faces (face maior) entalhadas, de modo que dois fios de platina possam ser acomodados paralelamente nas cavidades cujas profundidades sejam iguais à metade do diâmetro do fio condutor. Os fios devem ser alocados entre dois tijolos como um “sanduíche”. Na Figura 4.9 é mostrado um esquema simplificado da técnica.

Todo o sistema de medida encontra-se no interior de um forno, cuja temperatura é controlada por computador. Assim que o sistema entra em equilíbrio térmico, o fio quente (FQ da Figura 4.9) emite o calor gerado pela corrente elétrica para que T_a registre o aumento da temperatura e o computador possa calcular a condutividade térmica do refratário. Entretanto, este processo ocorre somente quando todos os critérios de estabilidade térmica forem seguidos [58]:

- 1º critério: A temperatura do termopar da amostra T_a é comparada ao termopar de referência T_r a cada 30 segundos. Os limites de variação permissíveis estão entre 0 e 30 K.
- 2º critério: T_a é comparado a T_r até que $dT = |T_a - T_r|$ esteja entre os limites de 0 e 10K.
- 3º critério: A taxa de variação de T_a com o tempo (dT_a/dt) deve ser menor que um valor estipulado em um intervalo de 20 minutos. Os limites são 0 e 50K.
- 4º critério: A taxa de variação de dT_a/dt com tempo deve estar entre 0 e 5K num intervalo de 20 minutos.

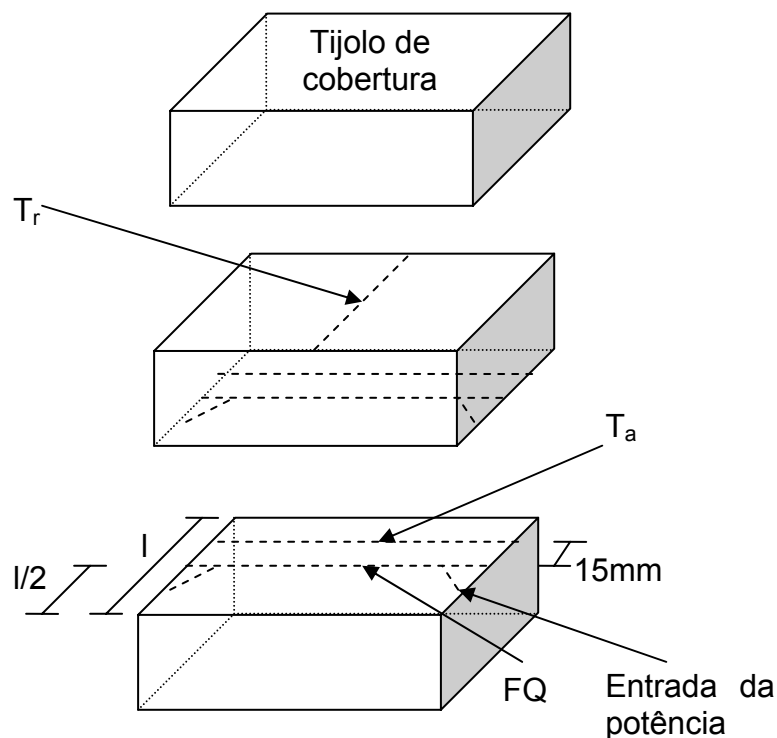


Figura 4.9: Entalhes para acomodação do fio quente para a medida de condutividade térmica. FQ é fio quente, T_a é o termopar da amostra, T_r é o termopar de referência.

O primeiro critério é uma garantia de que as regiões em torno do fio quente estejam na temperatura programada para o ensaio antes do início de ensaio ou se houve algum problema com o forno. Os critérios segundo e

terceiro, respectivamente, garantem que os fios quentes estejam efetuando as medidas em uma região de temperatura homogênea e estável. O quarto critério tem a função somente de permitir o início das medidas, caso a flutuação de temperatura não seja significativa.

Portanto, a medição da condutividade térmica é feita pelo equipamento em duas etapas: a primeira é a etapa de medida em que o equipamento assegura o equilíbrio térmico ou a estabilidade da temperatura do sistema. A segunda é a etapa de cálculo, executada por computador.

Os desenhos dos entalhes mostrados na Figura 4.9 são iguais aos requeridos pelo equipamento utilizado neste trabalho, que é o TCT426 (Netzsch – Gerätebau GmbH). Esta observação é importante, pois existem outras configurações de fios de outros equipamentos que medem a condutividade térmica por fio quente, como é o caso da técnica de medição da condutividade por fios cruzados.

A Equação 29 é utilizada pelo programa computacional do equipamento para a medição da variação da temperatura do termopar T_a a uma distância d do fio quente durante a medida:

$$\Delta T(r, t) = -\frac{q_L}{4 \cdot k \cdot \pi} \text{Ei}(-x) = \frac{V \cdot I}{4 \cdot k \cdot \pi \cdot d} \text{Ei}(-x) \quad (29)$$

na qual:

ΔT : aumento da temperatura em relação a temperatura de referência ($^{\circ}\text{C}$)

q_L : fluxo de calor (W/m)

V : tensão aplicada ao fio quente (V)

I : corrente dissipada através do fio quente (A)

d : distância radial à fonte de calor (m)

L : comprimento do fio quente (m)

t : tempo decorrido desde o início da liberação de calor (s)

k : condutividade térmica (W/m.k)

$\text{Ei}(-x)$: é uma função exponencial integral da forma $\int_x^{\infty} \frac{e^{-u} \cdot du}{u}$

Isolando-se a condutividade térmica k , tem-se:

$$k = \frac{V.I}{4.\pi.L} \left[-\frac{Ei(-x)}{\Delta T(d,t)} \right] \quad (30)$$

O argumento da função exponencial-integral pode ser expresso por:

$$x = \left(\frac{\rho_g.c.r^2}{4.k.t} \right) \quad (31)$$

sendo c o calor específico (J/kg.K) e ρ_g a massa específica (kg/m³).

Percebe-se que, para o cálculo da condutividade térmica, é necessário que se calcule $Ei(-x)$. Para isto, conhecendo-se os valores de temperatura nos tempos t e $2t$, estima-se $Ei(-x)$ pela razão:

$$\frac{T(2t)}{T(t)} = \frac{Ei(-x/2)}{Ei(-x)} \quad (32)$$

Como os valores de $Ei(-x)$ podem ser encontrados em tabelas [59], o cálculo da razão $Ei(-x/2)/Ei(-x)$ é efetuado até convergir com a razão $T(2t)/T(t)$, esta última razão calculada experimentalmente. Finalmente, substitui-se o valor de $Ei(-x)$ na Equação 30 para se calcular k .

4.7.1 Preparação dos corpos de prova para o Teste de Condutividade térmica.

Para o caso de materiais pré-moldados, estes devem estar preferencialmente nas dimensões de um tijolo padrão (229x114x63mm). No caso de concretos, torna-se necessário uma etapa prévia de moldagem nas mesmas dimensões acima.

É essencial o polimento dos corpos de prova para que, posteriormente, possam ser efetuados os entalhes. No caso do presente trabalho, foi utilizada a retífica Ferdimat T42 na qual pode ser acoplada um rebolo adiamantado submetido a uma rotação de 4800rpm. Os entalhes foram obtidos com uma serra adiamantada Tyrolit 41257.

A retífica foi realizada em três tijolos ao longo das duas faces paralelas de maior área. Com a superfície retificada, são efetuados dois entalhes que acomodam os fios paralelos em dois tijolos. O primeiro entalhe deve se localizar exatamente no ponto médio da largura do tijolo, com 0,5mm de profundidade (Fig 4.9). O segundo entalhe deve ser efetuado a uma distância de 15mm do primeiro.

A seguir, deve ser feito um entalhe com 0,6mm de profundidade em apenas um dos tijolos já entalhados. Esta cavidade deve comportar o termopar de referência T_r e deverá ser efetuado no ponto médio do comprimento do tijolo, na face oposta aos entalhes anteriores do tijolo. Um terceiro tijolo de cobertura é apenas colocado sobre o termopar de referência para apoio.

4.8 Software de simulação

Os resultados experimentais obtidos são uma importante fonte de dados para alimentar o software desenvolvido por Braulio et al [21]. Esse software foi concebido em parceria com a Alcoa Fábrica de Alumínio S/A e a UFSCar, com o objetivo de se pesquisar novos revestimentos refratários para cadinhos de transporte. Até então, o critério de seleção de materiais era feito de forma não sistêmica tendo como consequência prática um elevado tempo de pré-aquecimento, alta perda térmica ao longo do transporte, paradas quinzenais de limpeza e elevada “carga morta”, ou seja, um elevado peso de revestimento.

A conveniência da utilização de tal software permite também a exploração de outros projetos de revestimento e de equipamentos. Considerando-se os dados de condutividade térmica de fichas técnicas, pode-se prever o comportamento térmico de um cadinho e fazer um pré-julgamento do sucesso ou fracasso do projeto. Entretanto, geralmente desconhece-se o

método de medida (técnica) utilizado para se obter tais valores de condutividade o que, neste trabalho, garante-se que os resultados sejam comparativos pela utilização de uma medida normalizada.

Além da condutividade térmica, valores da composição química dos materiais, a velocidade do vento (o qual o cadinho fica submetido durante o transporte) e a densidade do revestimento (valor este também necessariamente experimental) foram utilizados para alimentar o software.

Foi considerado que os dados de composição química fornecidos pelas fichas técnicas são suficientes para a comparação entre os materiais e, portanto, foram utilizadas as informações da Tabela 4.2 para a alimentação do software. Escolheu-se também a velocidade do vento de 0m/s, o que promove maior temperatura de face quente do cadinho representando uma condição mais severa de uso.

Deve-se ressaltar que os dados referentes ao material isolante foram todos também provenientes de ficha técnica, pois, neste caso, todo o estudo abordou apenas um único isolante o que torna todos os resultados plenamente comparativos.

Os parágrafos que se seguem descrevem os cálculos utilizados pelo referido programa. Basicamente, este software de simulação obedece a iteração gerada no fluxograma mostrado na Figura 4.10:

Inicialmente, define-se uma temperatura de face fria para que os valores do coeficiente de transferência de calor sejam calculados. Com o valor de h , é possível calcular a resistência térmica total do revestimento, valor este que depende da quantidade de camadas e suas propriedades. Pode-se então calcular o fluxo térmico Q do revestimento que, por sua vez, serve para se obter a temperatura externa. Caso essa temperatura externa não seja igual à temperatura de face fria utilizada para os cálculos, utiliza-se este novo valor para uma iteração. Quando o valor de $T_{\text{face fria}}$ for semelhante ao de T_e , a menos de algumas casas decimais, a iteração é interrompida para finalmente definir-se o valor da temperatura de face fria e o fluxo térmico.

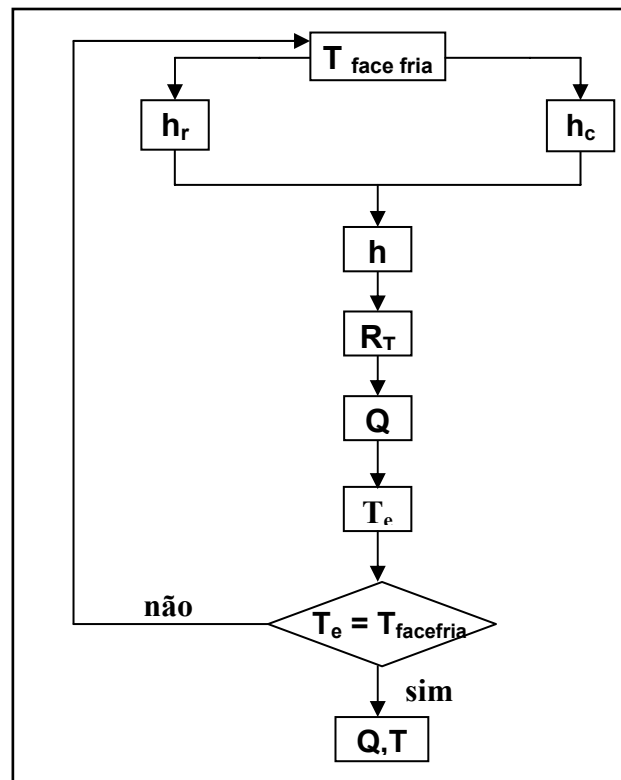


Figura 4.10: Fluxograma da programação iterativa do software para cálculo térmico de cadinhos para transporte de Al líquido.

$$h = h_r + h_c \quad (33)$$

em que

$$h_r = \frac{4,88 \cdot \varepsilon \cdot \left\{ \left(\frac{T_i}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_a}{100} \right)^4 \right\}}{t_i - t_a} \quad (34)$$

$$h_c = 2,2 \cdot \sqrt[4]{t_i - t_a} \cdot k_v \quad (35)$$

$$k_v = \sqrt{\frac{v + 0,348}{0,348}} \quad (36)$$

onde,

hr = coeficiente devido à radiação (kcal / m².h.°C)

hc = coeficiente devido à condução e convecção para cilindro vertical (kcal / m².h.°C)

ε = emissividade da superfície do meio quente (adimensional)

T_i = temperatura absoluta da parede, que também é igual a t_i + 273 (K)

T_a = temperatura absoluta ambiente, que também é igual a t_a + 273 (K)

t_i = temperatura da parede (°C)

t_a = temperatura ambiente (°C)

k_v = coeficiente de velocidade do vento (adimensional)

v = velocidade do vento (m/s)

Pela obtenção do valor de h, pode-se obter a resistência total e, conseqüentemente, a perda de calor obtida na superfície:

$$R_T = \frac{1}{h \cdot r_e} + \sum \frac{1}{K_i} \left(\ln \frac{r_{i+1}}{r_i} \right) \quad (37)$$

$$Q_S = \frac{2 \cdot \pi \cdot (t_i - t_e)}{R_T} \quad (38)$$

onde,

R_T = resistência térmica total (kcal/m.h)

Q_S = perda de calor na superfície (kcal/m.h)

r_i = raio da camada i (m)

r_e = raio externo (m)

K_i = condutividade térmica da camada i (kcal/m.h.°C)

t_i = temperatura interna (°C)

t_e = temperatura externa (°C).

Uma vez que o fluxo de calor é conhecido, a temperatura da interface entre duas camadas de revestimento e, conseqüentemente, o perfil térmico, podem ser calculados por meio de:

$$T_i = T_0 - Q_s \cdot \sum_{i=1}^n R_i \quad (39)$$

onde,

T_0 = temperatura interna (K)

T_i = temperatura da face fria do revestimento i (K)

$\sum_{i=1}^n R_i$ = resistência térmica cumulativa ao longo das camadas do revestimento ($m^2.K/W$)

Q_s = fluxo de calor no revestimento (W/m^2)

Cabe ainda destacar que as equações expostas acima são válidas somente para a parede do cadinho, devido à consideração de áreas cilíndricas. Para o fundo e para a tampa, pode-se obter um valor aproximado do perfil térmico e do fluxo de calor, utilizando-se equações paredes planas [60]. Uma alteração em relação ao caso de paredes cilíndricas se encontra na resistência térmica, que neste caso é calculada por:

$$R_T = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{k_i} \quad (40)$$

onde,

r_n = raio externo do cadinho (m)

r_i = raio da camada i (m)

r_{i-1} = raio da camada i-1 (m)

k_i = condutividade térmica do material da camada i ($W/m.K$)

x_i = espessura da camada i (m)

Além disso, ocorre uma pequena variação no cálculo de h_c , onde o valor “2,2” da Equação 35 é substituído por “1,1” para o fundo e por “2,1” para a tampa.

4.8.1 Cálculo da taxa de transferência de calor

Uma dada massa pode efetuar troca de calor se estiver a uma temperatura diferente da do meio. Essa quantidade de calor (q) é função da diferença de temperatura (ΔT) entre os estados final e inicial, bem como da massa e do calor específico do material (Eq. 41).

$$q = m \cdot c \cdot \Delta T \quad (41)$$

Se o sistema estiver em equilíbrio, essa quantidade de calor é trocada com um dado fluxo Q_S , o qual pode ser calculado por meio da Equação 38. Esse fluxo, por sua vez, ocorre através de uma determinada área A , correspondente à superfície de troca de calor com o meio externo.

Ao se multiplicar o fluxo de calor no revestimento (Q_S) através da parede, fundo e tampa pelas respectivas áreas de troca de calor, obtém-se a quantidade de calor transferida em função do tempo, Q_T :

$$\begin{aligned} Q_T &= (Q_S \cdot A)_{\text{parede}} + (Q_S \cdot A)_{\text{fundo}} + (Q_S \cdot A)_{\text{tampa}} = \\ &= \left(\frac{(T_0 - T_n)}{R_T} \cdot A \right)_{\text{parede}} + \left(\frac{(T_0 - T_n)}{R_T} \cdot A \right)_{\text{fundo}} + \left(\frac{(T_0 - T_n)}{R_T} \cdot A \right)_{\text{tampa}} \end{aligned} \quad (42)$$

onde,

A = área

O tempo necessário para que o sistema perca a quantidade de calor Q pode ser obtido pela divisão por Q_T :

$$t = \frac{Q}{Q_T} = \left(\frac{R_T}{(T_0 - T_n)} \cdot \frac{1}{A} \right)_{p+f+t} \cdot (m \cdot c \cdot \Delta T) \quad (43)$$

Uma vez conhecido o tempo necessário para que a quantidade de calor Q seja perdida, pode-se calcular a taxa de perda de temperatura em °C/h dividindo-se ΔT por t:

$$\frac{\Delta T}{t} = \left[\left(\frac{(T_0 - T_n)}{R_T} \cdot A \right) \right]_{p+f+t} \cdot \left(\frac{1}{m \cdot c \cdot \Delta T} \right) \cdot \Delta T = \frac{(Q_S \cdot A)_{p+f+t}}{m \cdot c} \quad (44)$$

onde,

$$\frac{\Delta T}{t} = \text{taxa de perda de temperatura (}^\circ\text{C/h)}$$

$$Q_S = \text{fluxo de calor no revestimento (kcal/h.m}^2\text{)}$$

$$A = \text{área de troca de calor (m}^2\text{)}$$

$$m = \text{massa de alumínio líquido (kg)}$$

$$c = \text{calor específico do alumínio líquido (kcal / kg.}^\circ\text{C)}$$

A Equação 41 mostra que a taxa de perda de temperatura aumenta com a elevação fluxo de calor no revestimento (Q_L), aumento da área de troca térmica (A), diminuição da massa de alumínio contida no cadinho (m) e redução do calor específico do metal líquido (c). De todos esses parâmetros, apenas o calor específico não pode ser mudado, pois é uma propriedade do alumínio.

As Equações 45 e 46 mostram como as áreas da parede e do fundo são calculadas. Como a tampa apresenta uma geometria complexa, aproximou-se o seu formato para um cone (Equação 42).

$$A_{\text{parede}} = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot h \quad (45)$$

onde ,

A_{parede} = área de troca térmica correspondente à parede do cadinho (m^2)

r = raio interno do cadinho + meia espessura do revestimento (m)

h = altura do cadinho (m)

$$A_{\text{fundo}} = \pi \cdot r^2 \quad (46)$$

onde ,

A_{fundo} = área de troca térmica correspondente ao fundo do cadinho (m^2)

$$A_{\text{tampa}} = (\pi \cdot r \cdot \sqrt{r^2 + h'^2}) \quad (47)$$

onde,

A = área de troca térmica correspondente à tampa do cadinho (m^2)

h' = altura do cone formado pela tampa (m)

4.8.2 Exemplos de simulação de projeto

A busca de novos projetos e simulações pode gerar sistemas de melhor desempenho e mais baratos, além de elucidar questões técnico-científicas ao se correlacionar dados como a densidade, resistência mecânica, composição mineralógica entre outros que constam na maioria das fichas de produto.

Assim, inicialmente, foram explorados diversos projetos de revestimento com o objetivo de se compreender o impacto direto das propriedades térmicas dos materiais no projeto do cadinho, assim como outras propriedades como o módulo de ruptura, porosidade e composição química. Após a compreensão dos limites para o balanço ideal entre as propriedades dos materiais, será buscado um revestimento otimizado, baseando-se em um projeto real como referência. A simulação pode, portanto auxiliar na elaboração de novos projetos de instalação de revestimentos tornando-os mais confiáveis, agilizando com isso a sua análise quanto a viabilidade econômica.

No intuito de enfatizar a importância da simulação no alcance de resultados industriais, utilizando-se o software de cálculo térmico para cadinhos de transporte, foram realizados dois exemplos de simulações com o objetivo de se avaliar qual é o impacto da mudança das dimensões do revestimento nas propriedades térmicas do cadinho. A Tabela 4.3 mostra os projetos em questão:

Tabela 4.3 – Projetos de revestimentos A e B

	Parede (mm)	Fundo (mm)	Tampa (mm)
A semi-isolante	90	120	90
A isolante	90	87	60
B semi-isolante	70	100	70
B isolante	100	97	80

Percebe-se que o projeto B possui 20mm a menos de refratário semi-isolante e, 10mm a mais de material isolante quando comparado ao projeto A. A Figura 4.11 ilustra as simulações térmicas dos revestimentos para condições distintas, sendo uma para o cadinho parado e a outra para o cadinho em movimento à 20m/s, o que equivale a um veículo à 72km/h.

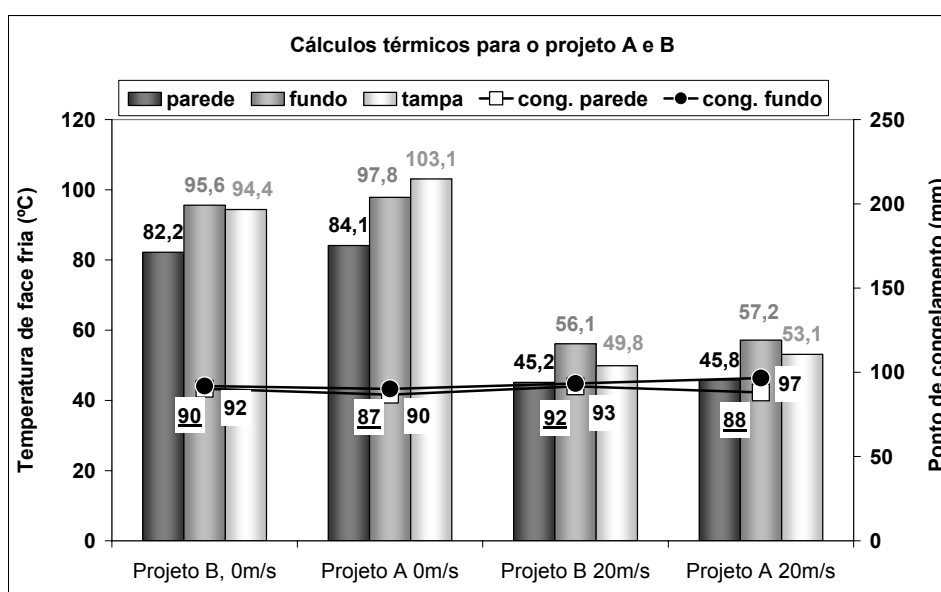


Figura 4.11: Simulação térmica dos projetos de revestimento A e B

Fica evidente pela simulação que a mudança nas dimensões do revestimento não alterou significativamente a temperatura da face fria e o ponto de congelamento do Al. Outros ganhos com a suposta mudança de projeto podem ser visualizados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Comparação entre o desempenho entre os projetos A e B

	A	B
Taxa de perda de temperatura do Alumínio (°C/h)	8,8	7,9
Volume útil (L)	4267	4361
Carga útil (kg)	9813	10030
Peso do revestimento (kg)	2690	2323
Peso da carcaça (kg)	3685	3685
Carga Total (kg)	16188	16038
Participação de Carga Viva	61%	63%

O maior benefício mostrado pela simulação seja talvez o ganho de alumínio em aproximadamente 200 kg por corrida, sendo que houve também uma pequena diminuição da perda da temperatura do metal. Entretanto, como desvantagem do projeto B, seja talvez o tempo de vida útil do revestimento. Com uma menor espessura, o caminho de propagação de uma trinca da superfície interna até a interface com o isolante é menor, levando a uma maior probabilidade do alumínio atingir o revestimento isolante. Neste caso, uma melhor avaliação deve ser feita por parte dos fornecedores para calcular o quanto o ganho de alumínio do projeto B compensaria os gastos de manutenção do cadinho.

Percebe-se assim a praticidade proporcionada pela simulação em que a inserção de alguns dados permite mensurar perdas e ganhos, facilitando o trabalho de técnicos e administradores. Com os dados da caracterização, pretende-se, portanto, obter alguns resultados provenientes da combinação dos diversos tipos de revestimento. Ao se entender qual é o impacto das propriedades térmicas do material no projeto térmico do cadinho e as

correlações com as demais propriedades físicas e termomecânicas, será buscado o projeto de um revestimento otimizado.

4.9 Coleta das informações industriais

Um trabalho em parceria ou em grupo exige que todos os seus integrantes atuem em sintonia e sejam beneficiados. A intenção do presente trabalho é ser uma contribuição tecnológica e, com apoio das empresas parceiras, também ganhar o enfoque necessário para os passos desta pesquisa. Portanto, a solução de um problema a partir do método científico traz contribuições não somente às empresas, mas também ao meio acadêmico.

Considera-se que este trabalho possui três importantes fontes de informação. A primeira é a teoria somada a prática experimental, as quais são obtidas em literatura e laboratório. A segunda é a simulação, que permite prever o fracasso ou o sucesso com boa precisão dos resultados mais importantes da pesquisa. A terceira são os resultados práticos no parceiro industrial que fornecerão resultados para as previsões teóricas e simuladas.

A coleta de informações industriais, quando feita sistematicamente, pode trazer muitos benefícios, entre eles a otimização de tempo, energia e prevenção de falhas. No contexto deste trabalho, as operações mais comuns feitas sistematicamente são as paradas para limpeza e reparo de revestimento.

Baseando-se no trabalho realizado por Braulio et al [14], a empresa parceira, recentemente, implementou uma melhoria de revestimento refratário em um dos seus cadinhos. Durante esta fase de teste, tem-se acompanhado o seu desempenho, tendo o acesso exclusivo de relatórios detalhados das paradas de limpeza e manutenção. São descritas abaixo as principais informações que se tem acesso:

- Pré-aquecimento do cadinho: No primeiro pré-aquecimento de um cadinho, deve-se tomar muito cuidado com a taxa de perda de água dos hidratos de cimento do concreto, pois existe a probabilidade de explosão da estrutura pela excessiva pressurização do vapor. Assim, o relato das

dificuldades encontradas durante esta etapa podem guiar a pesquisa para a otimização desse processo. O pré-aquecimento do cadinho é executado a cada nova corrida e, variações ocorridas durante essa etapa como o tempo de encharcamento (tempo em que ocorre a estabilização da leitura de termopar) e perdas térmicas podem indicar como o revestimento está se desgastando.

- Teste de estanqueidade: É o primeiro teste estático realizado para verificar se o revestimento suporta a carga de alumínio sem que haja vazamentos. Relatos dessa etapa podem ser correlacionados aos resultados de teste de ataque químico estáticos realizados em laboratório.
- Limpeza: Durante a limpeza, além da remoção do alumínio solidificado nas paredes do cadinho, também é feito o reparo do revestimento quando existem grandes sulcos e trincas. Com essas informações, pretende-se correlacionar a propriedade dos materiais aplicados com os materiais caracterizados no laboratório.
- Custo e benefício: As empresas também ajudam na elaboração de projetos economicamente viáveis, demonstrando interesse ou recusando propostas de revestimento. Com o auxílio da simulação, pode-se selecionar materiais adequados para revestir um cadinho e, caso o produto escolhido na simulação seja um material nacional, provavelmente seu custo será menor que um importado. Entretanto, se seu desempenho for inferior, talvez a proposta não compense. Assim, a comunicação com a empresa guiará os esforços tecnológicos deste trabalho para propostas sempre economicamente viáveis.

As fotos a seguir ilustram alguns detalhes do processo de limpeza e reforma do revestimento durante a sua segunda parada. Nota-se na Figura 4.12 uma trinca na parede interna do cadinho, considerada como uma ocorrência normal. Na Figura 4.13 o revestimento já se encontra reparado pelo operador.



Figura 4.12: Medição da largura da trinca encontrada no revestimento monolítico

Como parte da metodologia de obtenção de dados, incorporou-se no presente trabalho as informações obtidas pelos relatórios emitidos periodicamente pela empresa parceira.



Figura 4.13: Utilização de escada para operador e apoios de madeira para fixação do revestimento.

Considera-se a metodologia de coleta de informações um importante elo entre a prática e a teoria uma vez que, em muitos casos, são necessárias adaptações nas metodologias industriais que nem sempre são triviais.

4.10 Ensaio complementares para desenvolvimento de refratários

Conforme o que foi apresentado na sessão 2, um dos objetivos do presente trabalho é o desenvolvimento de materiais de revestimento para cadinhos. Isto foi feito por meio do aprimoramento do material CS2. É importante ressaltar que, para o estudo proposto, foi utilizado um novo lote de material chamado CS2-L. Mesmo se tratando de um mesmo material comercial, devido a algumas diferenças nas propriedades encontradas nesses dois lotes, fez-se necessária tal discriminação.

O aprimoramento consistiu na adição de 3 e 6% em peso de um cimento de aluminato de cálcio, cuja composição majoritária é de 70% de Al_2O_3 sendo os 30% restantes de CaO.

Os ensaios complementares utilizados para o estudo são apresentados nos tópicos seguintes.

4.10.1 Ensaio de termogravimetria de concretos

Para as investigações de secagem e desidratação dos concretos, foram realizados testes de termogravimetria dos concretos no equipamento concebido no grupo de pesquisa do presente autor.

O equipamento consiste de uma câmara fechada aquecida por resistências contendo um porta amostras. A amostra por sua vez tem sua massa medida por uma balança de alta precisão (4 casas decimais) a qual está conectada a um computador para a coleta dos dados (perda de massa, temperatura da amostra e tempo de ensaio). Trabalhos relacionados podem ser encontrados na literatura [61]. Uma figura esquemática do equipamento é ilustrada pela Figura 4.14.

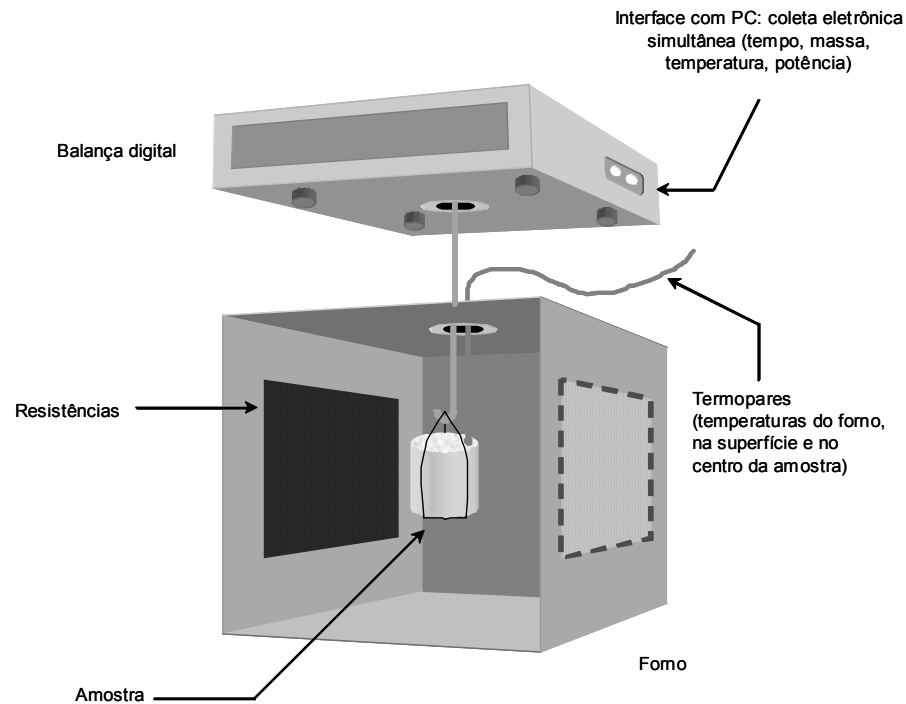


Figura 4.14: Esquema do equipamento de termogravimetria concebido no Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais (GEMM) da UFSCar.

Os corpos de prova utilizados tem o formato de cilindros de 40mm de diâmetro e 40mm de altura. A massa de água perdida pelo concreto é obtida pela Equação 48. Todavia, a análise dos dados advém da sua derivada em função do tempo conforme a Equação 49:

$$W(\%) = 100 \times \left(\frac{M_o - M}{M_o - M_f} \right) \quad (48)$$

$$\frac{dW}{dt} (\% / \text{min}) = \frac{d}{dt} \left(\frac{M_o - M}{M_o - M_f} \right) \quad (49)$$

onde:

W = perda de água que ocorre durante o aquecimento em relação a massa final de concreto seco (%)

M = massa instantânea (g)

M_o = massa inicial (g)

M_f = massa final (g)

dW/dt = derivada de W por tempo (%/min)

A taxa de aquecimento para todos os ensaios foi de 1°C/min visando ensaios nos quais os corpos de prova tivessem melhores condições de alcance do equilíbrio térmico.

A temperatura máxima de ensaio foi de 800°C com patamar de 60 minutos.

4.10.2 Ensaio de sinterabilidade sob carga

O ensaio de sinterabilidade sobre carga foi realizado utilizando-se equipamento NETZCH modelo 421, conforme a norma ASTM 832-89 [62]. Um corpo de prova é submetido ao aquecimento e sua deformação é medida em função do tempo e da temperatura ao longo do ensaio. Dependendo da forma como o corpo de prova se deforma (expandindo ou contraindo) é possível se fazer correlações quanto a formação ou transformações de fase do material.

O corpo de prova para o teste deve ser cilíndrico possuindo diâmetro externo igual a 50mm, diâmetro interno igual a 10mm e altura igual a 50mm. Previamente, o corpo de prova foi calcinado a 600°C para se eliminar o risco de explosão do concreto no interior do equipamento.

Todo o corpo de prova é aquecido, sendo a temperatura e a deformação do mesmo monitorada por um sistema eletrônico de alta precisão. Nas faces paralelas do concreto, são utilizados espaçadores de alumina densa, sendo o espaçador inferior com uma cavidade interna igual a do concreto. O espaçador superior serve para que o extensômetro seja apoiado para a mediação da expansão do corpo de prova. Um esquema dessa montagem é ilustrado pela Figura 4.15.

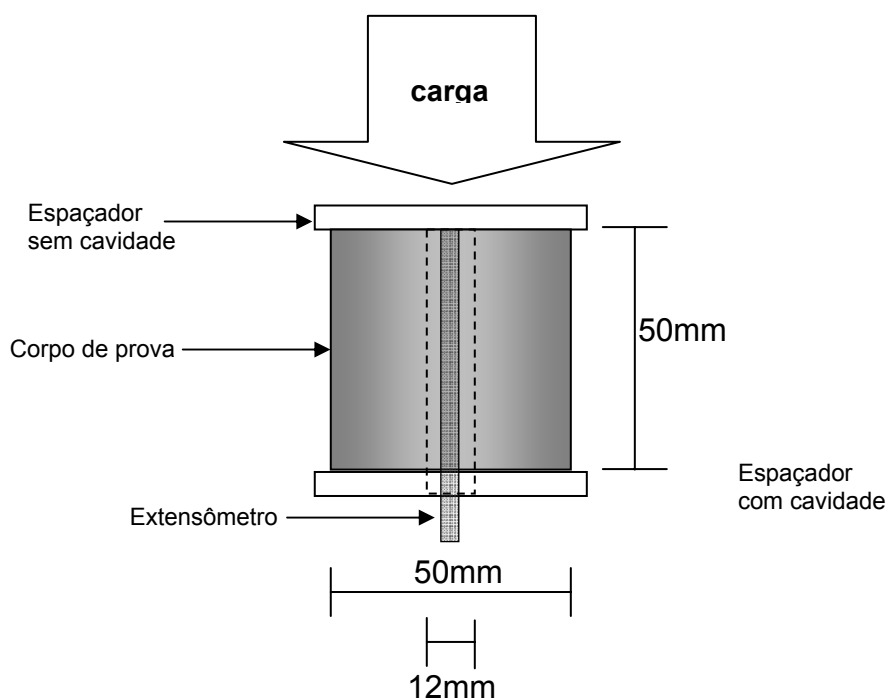


Figura 4.15: Esquema de montagem do corpo de prova para o ensaio de sinterabilidade sob carga.

Um computador conectado ao equipamento coleta então os dados de deformação linear (%), temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e tempo de ensaio (s) os quais podem ser exibidos em gráfico. A taxa de aquecimento utilizada foi de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 1150°C .

4.10.3 Ensaio de erosão

Sabendo-se que a resistência à erosão é uma das principais variáveis envolvidas quanto a capacidade do revestimento refratário suportar a limpeza durante seu reparo, foi adotado neste trabalho o ensaio de erosão cujos procedimentos experimentais são baseados na norma ABNT (NBR 13186:1994) [63].

O ensaio consiste em atacar o material refratário com um jato de partículas de carbeto de silício. O corpo de prova é colocado dentro de uma câmara e, a 20cm acima do corpo de prova, encontra-se um bico ejetor do carbeto. Nesse bico, o carbeto de silício é transportado em vácuo a 400 mm Hg

de pressão. No interior da câmara, é feita uma pressurização de 3cm de coluna d'água de pressão. Uma foto do equipamento é mostrada Na Figura 4.16.

Os corpos de prova a serem ensaiados devem ter forma de placas com dimensões iguais a 114x114x25mm. Medindo-se a massa antes do ensaio e depois do ensaio, é calculado então o volume erodido dos refratários utilizando-se uma correlação com a massa específica aparente.

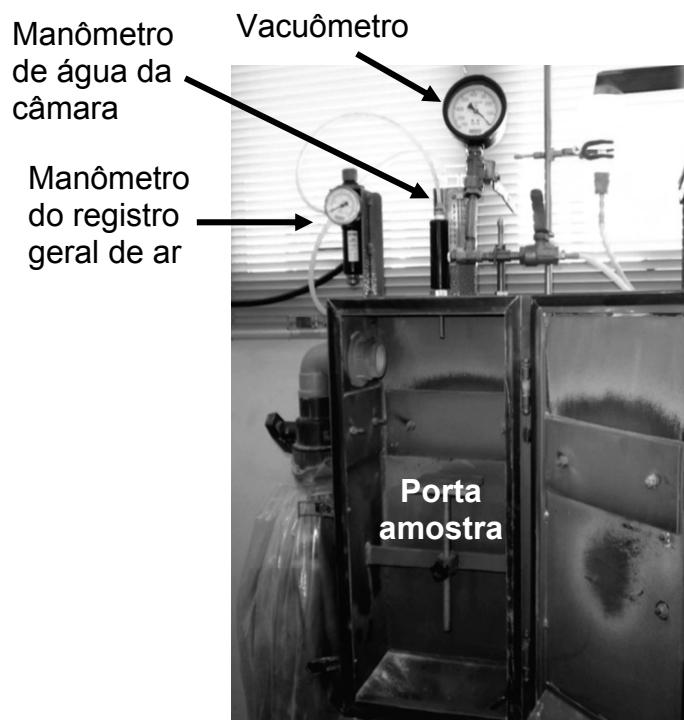


Figura 4.16: Erosímetro de concretos refratários [64].

4.10.4 Ensaio de compressão diametral

Na segunda etapa do trabalho, o módulo de ruptura dos materiais passou a ser avaliado por meio do módulo de ruptura por compressão diametral.

Utilizou-se este ensaio devido a sua melhor avaliação da microestrutura do concreto. O teste consiste em comprimir um corpo cilíndrico cujo diâmetro é alinhado com o eixo axial da máquina de ensaio. Um material macio para melhor distribuição de carga é usado entre os corpos e o sistema de aplicação de força. Um esquema do ensaio é apresentado na Figura 4.16.

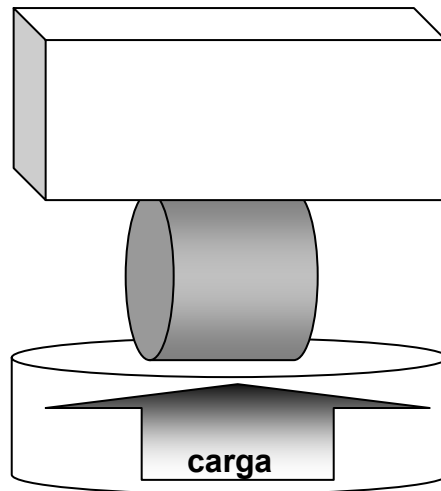


Figura 4.17: Ensaio de módulo de ruptura por compressão diametral.

A montagem desse aparato foi realizada na máquina de ensaio universal MTS (modelo 810), com uma célula de carga de 50.000N com a taxa de carga aplicada no corpo de prova de 24,9 N/s.

O cálculo para o módulo de ruptura dos materiais é dado pela Equação 50.

$$\sigma_f = \frac{2.P}{\pi.l.d}$$

Onde

σ_f = Tensão de fratura (MPa)

P = carregamento máximo sofrido pelo corpo (N)

l = comprimento do cilindro (mm)

d = diâmetro do cilindro (mm)

As dimensões da amostra cilíndrica são de 40mm de altura por 40mm de diâmetro. Deve-se destacar que todo o ensaio é baseada na norma ASTM C 496-90 [65].

4.10.5 Ensaio de choque térmico

O ensaio de choque térmico tem como principal objetivo não somente comparar os materiais comerciais estudados entre si, mas verificar se os novos materiais desenvolvidos suportam pelo menos as mesmas condições de uso ou solicitações sofridas pelo refratário conformado. Para este ensaio, foi utilizado o forno Lindberg Blue modelo HTF55322A (resistências de platina) o qual é projetado especialmente para este tipo de teste.

Foram preparados 4 corpos de prova na forma de cilindros com 40mm de diâmetro e 40mm de altura para cada material, estando todos queimados conforme as condições já descritas anteriormente.

Com o forno previamente em patamar de 800°C, os quatro corpos são inseridos e mantidos por 15 minutos. Retirados os corpos, os mesmos são resfriados em temperatura ambiente por mais 15 minutos.

Os ciclos utilizados foram 0, 1, 3, 5 e 7 e, após o resfriamento completo, cada conjunto de amostras foi ensaiado para a obtenção do módulo de ruptura por compressão diametral. A inserção ou a retirada do concreto do forno foi feita manualmente utilizando-se uma tenaz de aço inox.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Precisão do Permeâmetro

Visando-se verificar a confiabilidade dos resultados obtidos no permeâmetro, os refratários A e D foram ensaiados por três vezes para a análise da reprodutibilidade e variabilidade das medidas, encontrando-se, assim, um erro associado ao equipamento. De acordo com a Figura 5.1, observa-se que estes materiais distintos não possuem a mesma amplitude de erro. Deste modo, foi estimado um erro padrão considerando-se a média e o desvio, de acordo com a faixa de vazão adequada de cada tipo de material.

Tais resultados indicaram que os valores de permeabilidade variaram no máximo 3 unidades dentro de uma mesma ordem de grandeza, considerando os efeitos de acoplamento da amostra para diferentes ensaios e os desvios na medida para uma mesma temperatura.

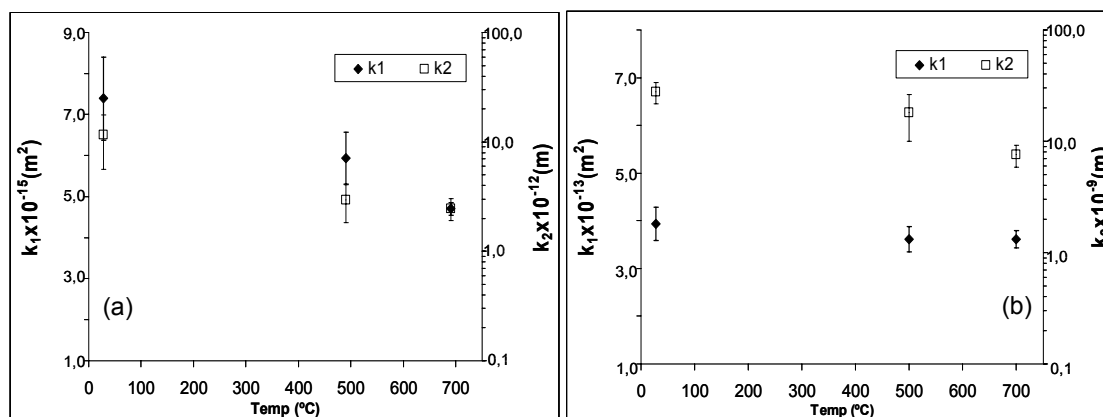


Figura 5.1: Erro estimado para a medida da permeabilidade dos refratários A(a) e D(b)

5.1.2 Permeabilidade dos refratários em questão

As Figuras 5.2 a 5.4 apresentam os resultados obtidos de permeametria a quente dos refratários selecionados por meio de gráficos das constantes de permeabilidade k_1 e k_2 versus temperatura, conjuntamente com os respectivos

gráficos de queda de pressão ($P_i^2 - P_o^2 / 2P_oL$) em função da velocidade do fluido (v_s).

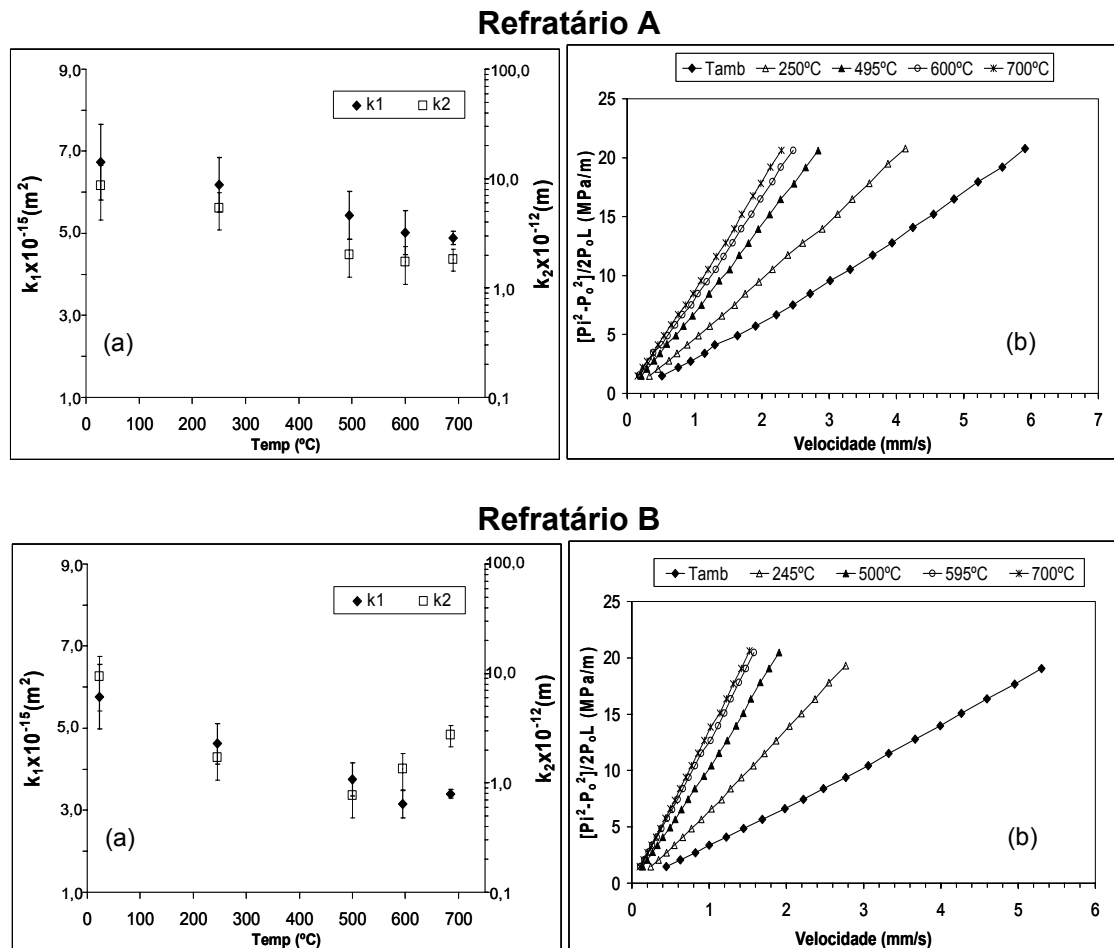


Figura 5.2: Permeabilidade em função da temperatura para os refratários A e B (a) e seus respectivos gráficos de queda de pressão em função da velocidade (b).

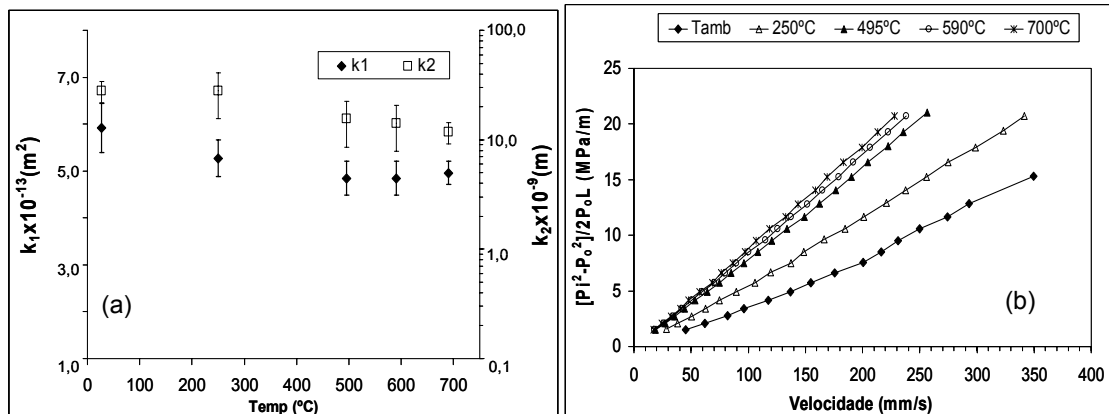
Como pode ser observado nos gráficos 5.2 e 5.3 itens “a” (esquerda), existe uma tendência geral de redução da permeabilidade, detectada pela diminuição do valor de k_2 quando se comparam os valores obtidos a temperatura ambiente e a 700°C, enquanto que o valor de k_1 é praticamente inalterado, considerando-se o erro associado às diferentes medidas. Deve-se ressaltar que a escala dos eixos de k_1 e k_2 são diferentes, sendo k_2 em escala logarítmica. De acordo com as afirmações de Innocentini et al [9], atribui-se

que a queda de k_2 é ocasionada pela diminuição do diâmetro médio dos poros com o aumento da temperatura, tornando o caminho do fluxo mais tortuoso. Estes resultados apresentados indicam que medidas de permeabilidade na temperatura ambiente parecem ser suficientes para o processo de seleção de refratários, pois mostram, de forma comparativa, quais são os materiais adequados, ou seja, menos permeáveis.

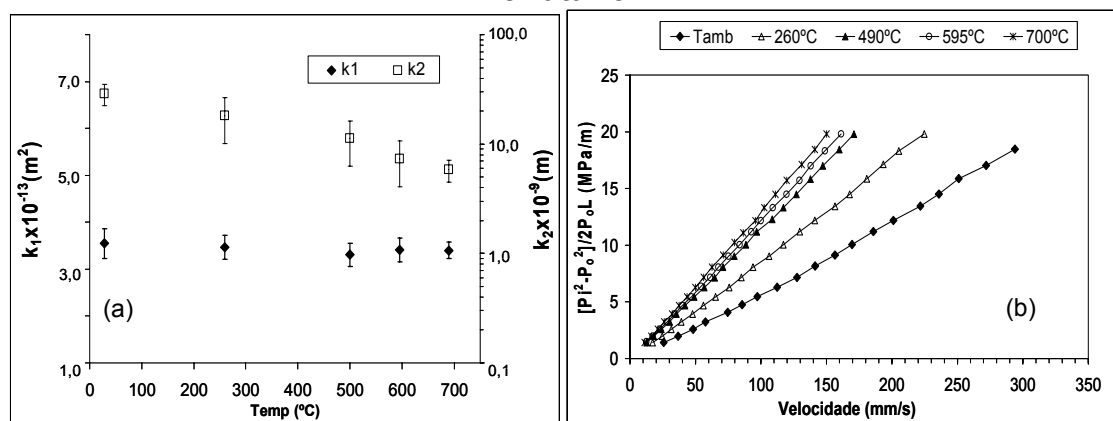
Conforme os dados da Tabela VI, materiais com razão Al_2O_3/SiO_2 semelhantes ($\sim 0,35$) apresentam permeabilidades distintas. Percebe-se que não é possível estabelecer, neste estudo, uma comparação direta entre a permeabilidade e a composição química dos refratários: enquanto os materiais C e D apresentam maior permeabilidade do que o refratário com maior teor de alumina (E), os materiais A e B se mostram menos permeáveis, mesmo possuindo composições químicas semelhante às de C e D.

A afirmação de que o refratário E possui menor permeabilidade em relação aos materiais C e D é efetuada principalmente com base no valor de k_2 a temperatura ambiente, que apresenta diferenças nos resultados de mais de meia ordem de grandeza. Os gráficos de queda de pressão em função da velocidade de permeação são fundamentais para a compreensão do significado dessa diferença. Comparando-se os valores para uma mesma queda de pressão, o fluxo de ar dos refratários C e D (Figura 5.3 índices "b") atingem de duas a quatro vezes a velocidade do fluido que permeia o refratário E (Figura 5.3).

Refratário C



Refratário D



Refratário E

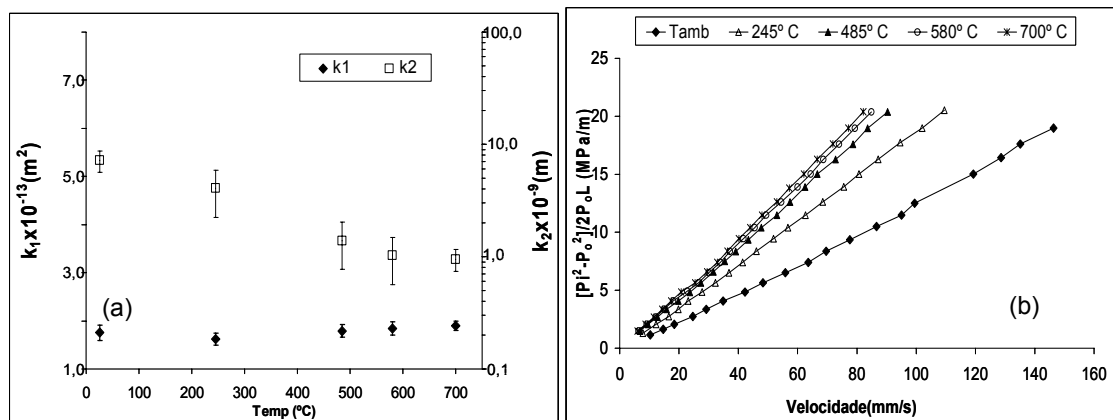


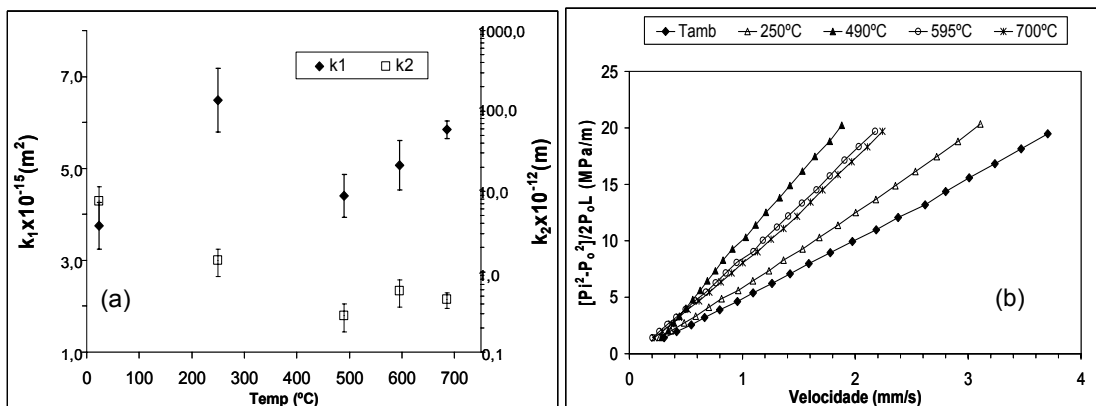
Figura 5.3: Gráfico de permeabilidade em função da temperatura para os refratários C - E (a) e seus respectivos gráficos de queda de pressão em função da velocidade (b).

Tabela 5.1: Comparação geral dos refratários de revestimento para cubas eletrolíticas.

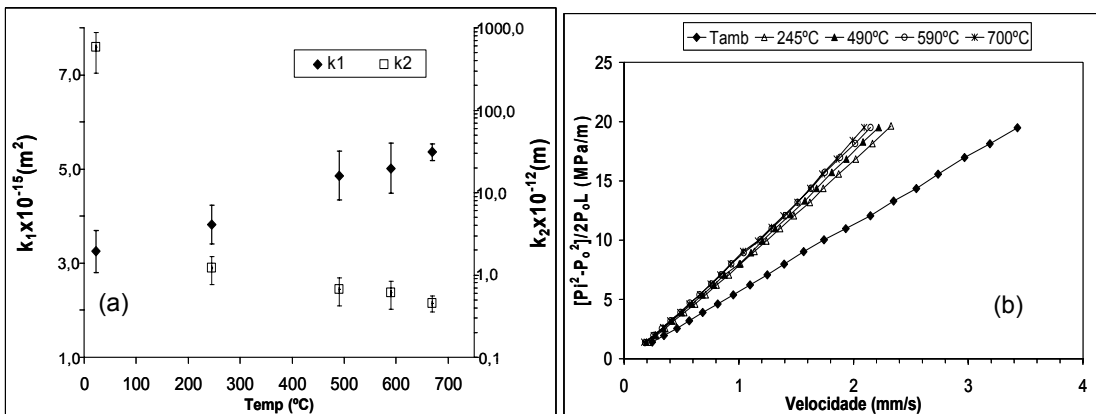
	Razão $\frac{Al_2O_3}{SiO_2}$	k₁ (m²) Tamb	k₁ (m²) 690° C	k₂ (m) Tamb	k₂ (m) 690° C
A	0,35	6,7x10 ⁻¹⁵	4,8x10 ⁻¹⁵	8,6x10 ⁻¹²	1,8x10 ⁻¹²
B	0,33	6,7x10 ⁻¹⁵	3,4x10 ⁻¹⁵	9,4x10 ⁻¹²	2,8x10 ⁻¹²
C	0,35	5,9x10 ⁻¹³	4,9x10 ⁻¹³	2,8x10 ⁻⁸	1,1x10 ⁻⁸
D	0,35	3,5x10 ⁻¹³	3,4x10 ⁻¹³	2,9x10 ⁻⁸	5,8 x10 ⁻⁹
E	1,30	1,7x10 ⁻¹³	1,9x10 ⁻¹³	7,2 x10 ⁻⁹	9,5x10 ⁻¹⁰

Quando comparado aos refratários A, B, C, D e E, o material T1 apresentou resultados bastante particulares. Para o refratário T1 (índice “a”) da Figura 5.4, é observada uma redução da permeabilidade de aproximadamente uma ordem e meia de grandeza entre a temperatura ambiente e 500°C quando se considera k₂. Neste caso, é possível que tenham ocorrido transformações microestruturais durante o aquecimento originando uma estrutura de poros conectados distinta daquela à temperatura ambiente. Para comprovar este comportamento, dois ensaios complementares foram realizados. Os ensaios foram repetidos nas mesmas condições experimentais para o corpo de prova já ensaiado em função da temperatura T1-R e para um novo corpo de prova (T1-2), extraído do mesmo tijolo.

Refratário T1



Refratário T1-R



Refratário T1-2

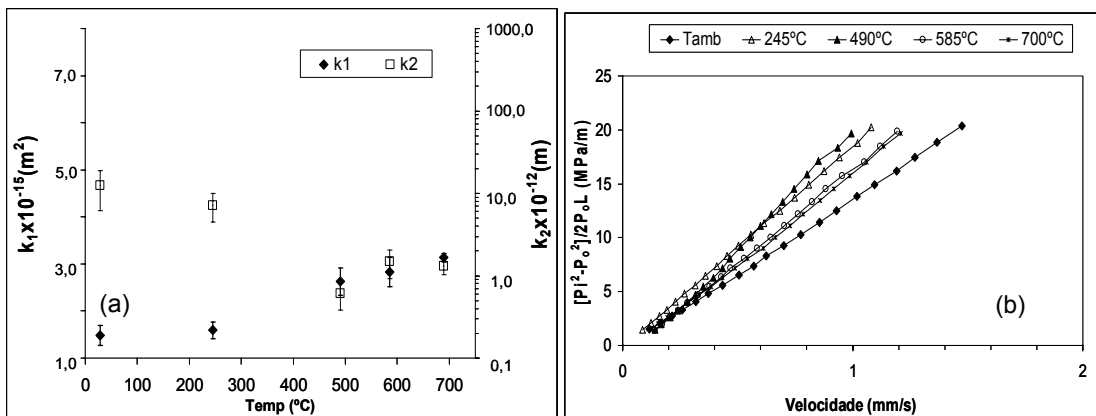


Figura 5.4: Gráfico de permeabilidade em função da temperatura para o refratário F(a) e seu respectivo gráfico de queda de pressão em função da velocidade (b). T1 e T1-2 são refratários ensaiados assim como recebidos. T1-R expressa os resultados e um novo ensaio no refratário T1.

Nota-se, no ensaio de T1-R, uma tendência distinta do perfil de permeabilidade em relação à temperatura, com um contínuo decréscimo de k_2 à medida que a temperatura é elevada. Entretanto, T1-2 mostra novamente a existência de um ponto mínimo na temperatura de 500°C, indicando uma modificação significativa na permeabilidade do refratário T1 durante um primeiro ensaio, ou seja, durante o primeiro aquecimento. Analisando-se a curva de queda de pressão à 490°C (Figura 5 índices “b”), alguns pontos de menor velocidade de fluxo são notados em relação às outras temperaturas. Porém, na repetição do ensaio do mesmo corpo de prova (Figura 5.4 refratário T1-R), esse comportamento não é observado, implicando na possibilidade da existência de algum fenômeno de caráter irreversível estar ocasionando esta redução na permeabilidade. A causa deste comportamento pode estar relacionada ao fato deste material F ser quimicamente ligado e ser pré-tratado em temperaturas na faixa de 200°C a 500°C.

O ensaio de dilatométrica do refratário T1 assim como recebido (Figura 5.5), evidencia uma expansão térmica significativamente menor entre 410°C a 525°C durante o aquecimento, havendo inclusive uma contração subsequente. É provável que uma transformação mineralógica possa estar contribuindo para mudanças microestruturais, alterando a conectividade entre os poros. No resfriamento da amostra, pode-se perceber uma atenuação dessa transformação na mesma faixa de temperatura, o que sugere irreversibilidade do fenômeno.

O refratário T1 apresentou uma maior variação na porosidade e uma elevada perda de massa (da ordem de 1,5%) após o ensaio a 680°C em relação ao conjunto de materiais A, B, C, D e E. Assim, além de transformações microestruturais, o material apresenta uma variação de massa, provavelmente devido a alterações no sistema ligante. Sabe-se que os refratários quimicamente ligados pré-queimados a baixas temperaturas são suscetíveis a absorção de água do meio, sendo que este pode ter sido o motivo de tal resultado.

Comparando-se os valores de porosidade e permeabilidade nas Tabelas 5.1 e 5.2, percebe-se que os refratários menos porosos (A e B) são também

menos permeáveis. Apesar da disparidade de valores da porosidade entre os materiais A e B, acredita-se que ambos possuam uma conectividade de poros abertos similares, promovendo permeabilidades semelhantes. Esta mesma consideração pode ser feita para o refratário E que, apesar de ser menos permeável que os materiais C e D, possui maior porosidade, porém, menos conectada.

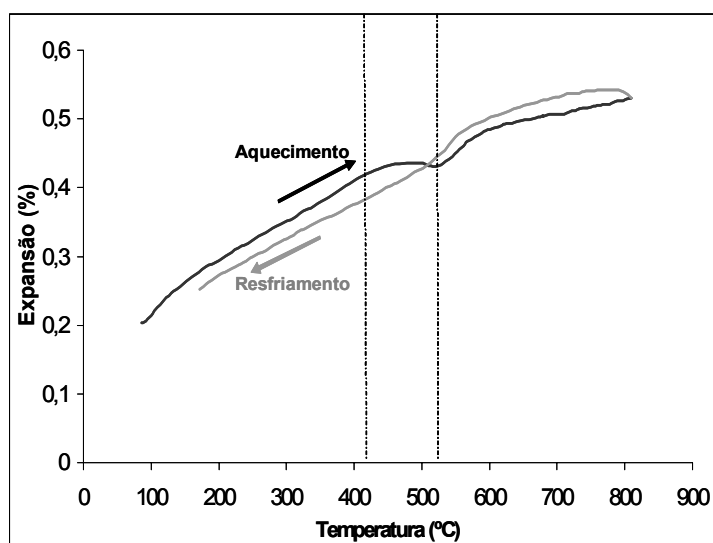


Figura 5.5: Ensaio de dilatométrica do refratário T1.

Tabela 5.2: Resultados do ensaio de porosidade em cada corpo de prova refratário submetido ao ensaio de permeabilidade.

Refratário	Porosidade aparente inicial (%)	Porosidade aparente final (%) após o ensaio de permeabilidade.
A	5,2 ± 0,1	5,5 ± 0,2
B	10,8	10,9
C	15,0	15,1
D	14,4 ± 0,4	15,0 ± 0,1
E	18,3	18,7
T 1/T1-R	15,0 ± 0,1	15,4 - 15,7
T1-2	14,8	15,7

Como a porosidade não expressa a morfologia dos poros, que é de grande relevância para prever a penetração, a medida de permeabilidade é um aspecto essencial de caracterização destes materiais usados em cubas eletrolíticas.

5.1.3 Conclusões parciais da permeamtria a quente

Na verificação da variação na permeabilidade a quente de refratários sílico-aluminosos, os resultados obtidos mostraram que, para os materiais pré-queimados em temperaturas acima das usadas nos ensaios, a permeabilidade não-Darciana k_2 decresce durante o aquecimento em relação à temperatura ambiente. Sendo assim, um ensaio a temperatura ambiente já pode ser considerado como uma referência tecnológica suficiente para a seleção desses materiais pré-queimados, no que diz respeito à permeabilidade.

A permeamtria a quente de T1 mostrou a importância de se considerar as possíveis reações envolvidas quando o material não foi pré-queimado a alta temperatura. Notou-se também que, dependendo das alterações em que o sistema ligante do refratário fica sujeito, a permeabilidade pode se modificar com a temperatura. Além do refratário utilizado neste estudo (T1), um comportamento similar seria encontrado para concretos refratários contendo cimento, cuja permeabilidade aumenta em função da temperatura na faixa de 110° C a 350° C, quando as fases de aluminato de cálcio hidratadas se decompõem.

Nestes casos, a permeamtria a quente se apresenta como uma importante técnica de caracterização, podendo fornecer resultados mais próximos da situação de operação, além de um melhor entendimento microestrutural durante a etapa de aquecimento.

5.2 Resultados dos experimentos de acordo com a análise sistêmica proposta

O ensaio mecânico dos refratários (Figura 5.6) indicou que o concreto semi-isolante CS1 apresentou uma boa resistência mecânica a verde, sendo maior que o material pré-formado T1 de maior densidade e menor porosidade. A alta resistência de CS1 provavelmente se deve ao poder ligante do cimento em sua composição, pois nota-se uma acentuada queda após o tratamento a 800°C, certamente devido à desidratação. Como consequência desse fenômeno, observa-se também o aumento da porosidade (Figura 5.7) dos concretos após o tratamento térmico à 800°C.

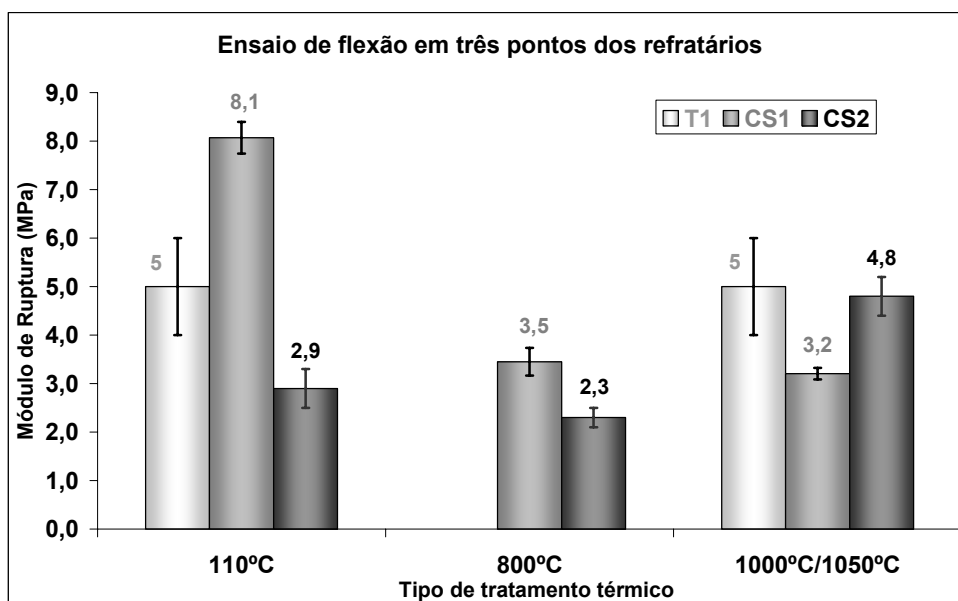


Figura 5.6: Módulo de ruptura de T1, CS1 e CS2 após tratamento térmico nas temperaturas indicadas. A temperatura de 1000°C refere-se a T1 enquanto a de 1050°C refere-se a CS1 e CS2.

Observa-se que, no tratamento térmico em altas temperaturas, o refratário T1 possui a melhor das resistências mecânicas seguida do CS2. Conforme foi visto na revisão bibliográfica deste trabalho, a grande desvantagem de um material semi-isolante seria sua baixa resistência ao abuso mecânico. Entretanto, o que se observa na Figura 5.6 é uma resistência

mecânica similar ao T1 após o tratamento térmico em alta temperatura. A princípio, poderia se pensar que o CS2 (tratado a 1050°C) seria competitivo com o T1. Foi feito então um ensaio complementar de erosimetria a frio, baseado na norma NBR 13186:1994 [63], para se verificar a relação entre a resistência mecânica e resistência a erosão. A fotografia entre T1 e CS2 é mostrada na Figura 5.8. Na Tabela 5.3 constam os resultados numéricos do ensaio de erosão obtidos para todos os materiais.

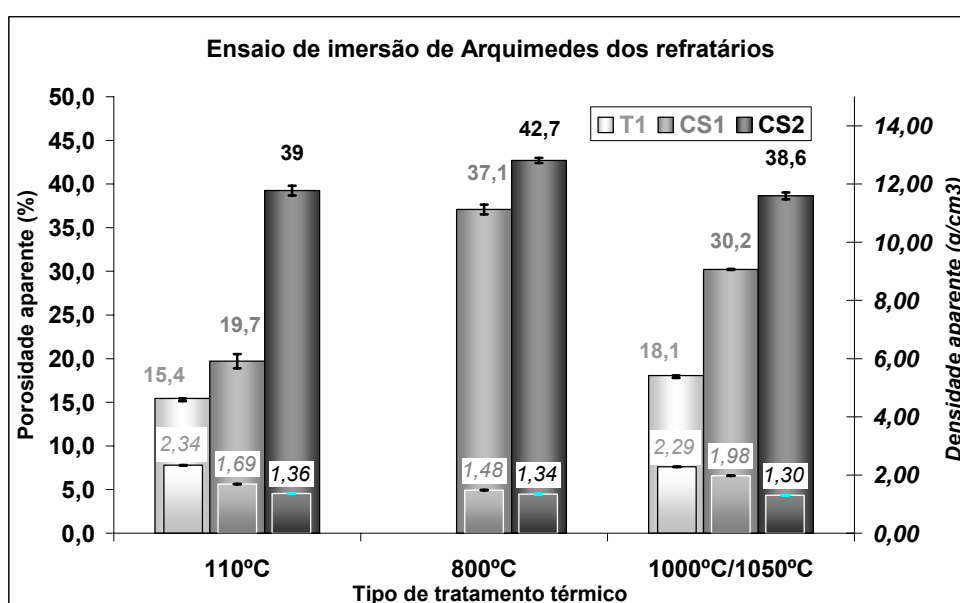


Figura 5.7: Porosidade aparente (normal) e densidade aparente (em itálico) de T1, CS1 e CS2 após tratamento térmico nas temperaturas indicadas. A temperatura de 1000°C refere-se a T1 enquanto a de 1050°C está relacionada a CS1 e CS2.

Verifica-se dessa forma que o tijolo quimicamente ligado T1, conforme visto na literatura [17], é muito mais adequado no quesito relacionado à limpeza do cadinho, pois a erosão de CS1 foi bem mais elevada e o corpo CS2 furou.

Prosseguindo com a análise microestrutural do material, percebeu-se o progressivo aumento da permeabilidade para todos os materiais em função da temperatura de tratamento térmico (Figura 5.9). Provavelmente, este fato está associado à perda dos agentes ligantes, sendo T1 a decomposição de fosfato e, os concretos CS1 e CS2 a decomposição de hidratos do cimento. A queima

em alta temperatura parece não diminuir a permeabilidade em nenhum dos materiais.

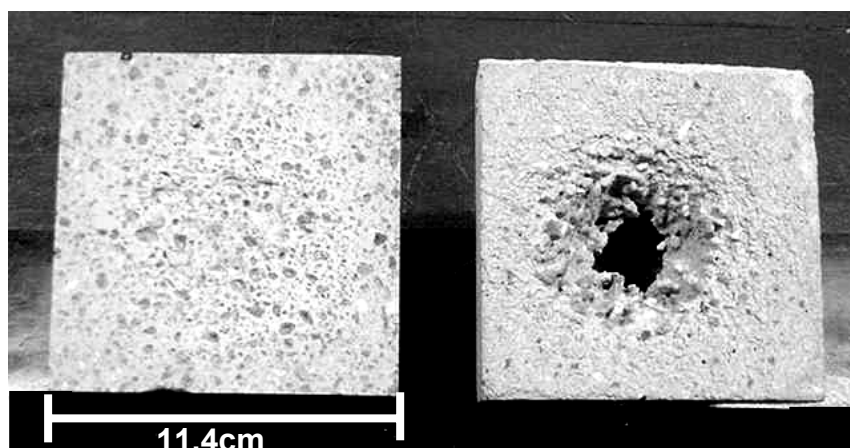


Figura 5.8: Corpos de prova T1 (esquerda) e CS2 (direita) após o ensaio de erosimetria.

Tabela 5.3 – Erosão à frio dos três refratários analisados

	Erosão (cm³)
T1	6 ± 1
CS1	23 ± 4
CS2	Furou

Na Figura 5.9, observa-se que os níveis de k_1 entre T1 e CS1 são muito semelhantes, estando CS2 cerca de uma ordem de grandeza mais elevada em cada temperatura de tratamento térmico. Esta já é uma evidência de que o material CS2 seria muito mais suscetível ao ataque intrusivo do alumínio, pois um elevado valor de k_1 é um indicativo de um maior tamanho de poro. O elevado valor de k_2 de CS2 frente aos outros materiais também demonstra alta permeabilidade, significando uma baixa tortuosidade do meio poroso interconectado do material. Desse modo, se todos os refratários possuísem a mesma composição química, poder-se-ia afirmar que CS2 está muito mais sujeito ao ataque químico.

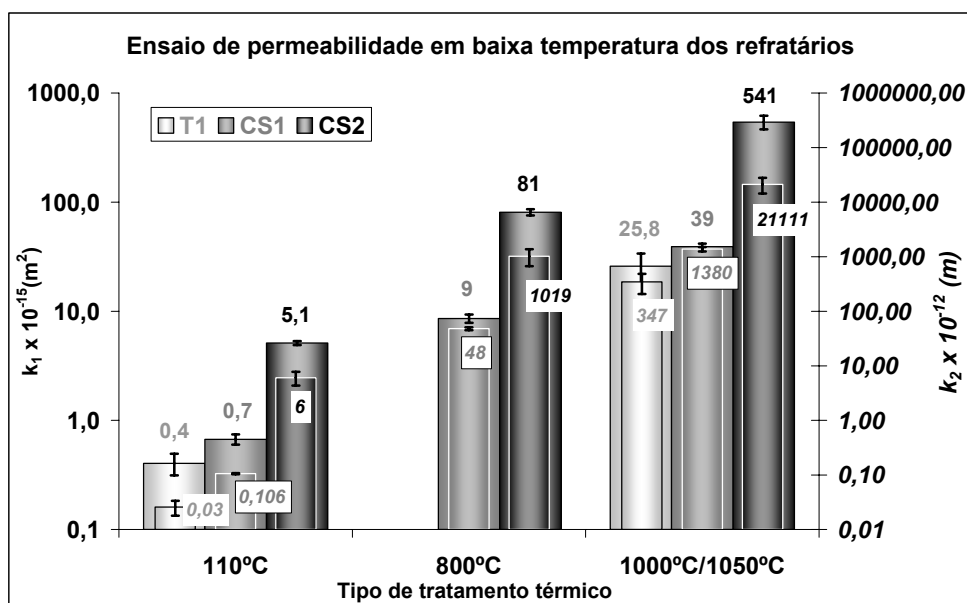


Figura 5.9: Constante de permeabilidade k_1 (normal) e k_2 (em itálico) de T1, CS1 e CS2 após tratamento térmico nas temperaturas indicadas. A temperatura de 1000°C refere-se a T1 enquanto a de 1050°C está relacionada a CS1 e CS2.

O ensaio de *cup-test* na Figura 5.10 demonstra realmente que CS2 tratado tanto a 800°C quanto a 1000°C sofreu um ataque muito maior que os demais materiais, mesmo CS2 dispondo de aditivos anti-molhantes. Neste caso, atribui-se a facilidade ao ataque muito mais aos aspectos microestruturais do que aos aspectos químicos, pois a composição química de T1 é mais rica em sílica. Isto tornaria T1 termodinamicamente mais sujeito a corrosão [22,25], mas, devido a sua microestrutura menos permeável, seu desempenho foi mais satisfatório que CS2. Adicionalmente, os resultados de *cup-test* demonstram que existe uma correlação maior do ataque químico e a permeabilidade do que com a porosidade, uma vez que tanto CS1 quanto T1 apresentaram grande diferença na porosidade entre eles, mas não da permeabilidade.

Siljan [25] relata um resultado similar sobre a penetração de alumínio líquido em refratários. Por meio de cálculos, são apresentadas estimativas em que, a partir de um raio crítico médio de poros, a penetração por alumínio aumenta significativamente. No presente trabalho, a diferença de uma ordem

de grandeza na permeabilidade (CS2 comparado aos demais) foi suficiente para uma forte intrusão de metal.

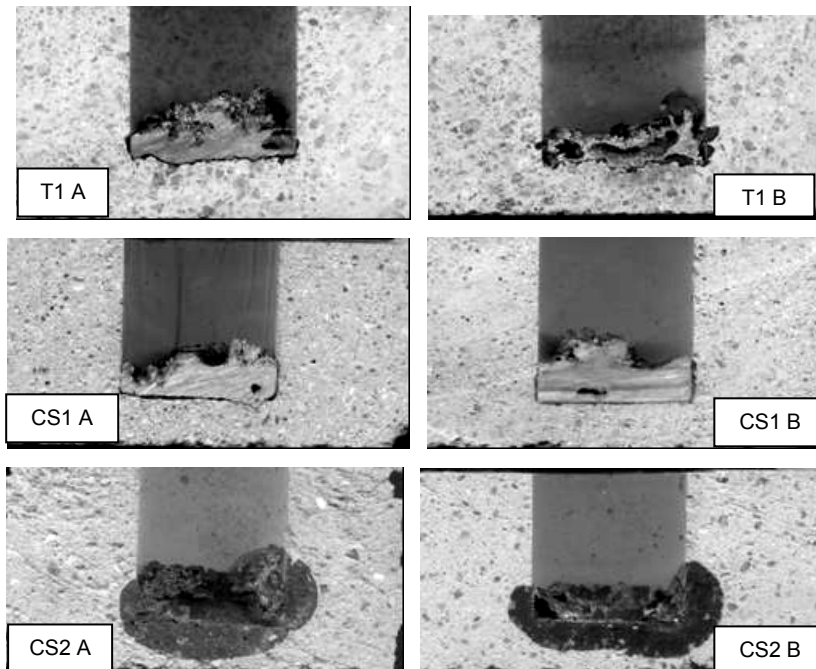


Figura 5.10: Ensaio de *cup-test* dos refratários com liga de Al 7075 + 4%Mg. A letra “A” indica ensaio a 800°C por 72 horas e “B” indica ensaio a 1000°C por 72 horas.

A Figura 5.11 é o resultado gráfico da medida da condutividade térmica dos refratários em função da temperatura de ensaio. Conforme previsto, as vantagens mecânicas e microestruturais oferecidas por T1 em contrapartida levam ao detrimento de outra, que é a condutividade térmica. De acordo com o gráfico, percebe-se que, à medida que a temperatura do sistema se eleva, a condutividade de T1 aumenta. Neste caso, os concretos se mostram mais vantajosos, pois suas condutividades não aumentam em função da temperatura sendo também mais isolantes.

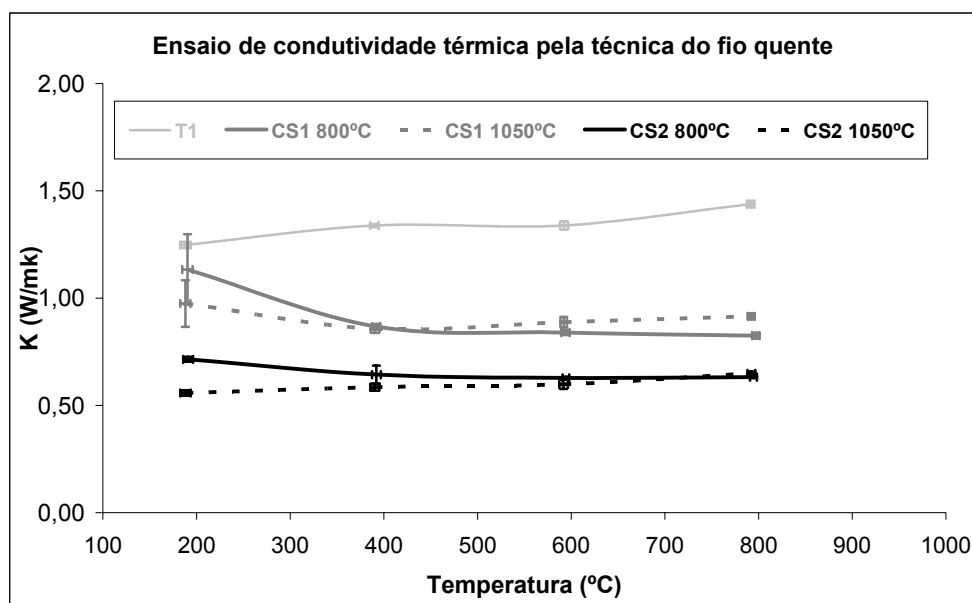


Figura 5.11: Ensaio de condutividade térmica dos materiais refratários. T1 foi previamente tratado a 1000°C por 5 horas. Os demais foram tratados a 800°C por 5 horas e posteriormente a 1050°C por 3 horas.

Os resultados experimentais obtidos até o momento permitiram a confirmação dos fundamentos teóricos envolvidos no transporte de alumínio líquido e, a microestrutura dos refratários foi o fator a apresentar maior influência nas propriedades. Considerando-se que a conservação da temperatura do cadinho seja uma prioridade, podem-se selecionar CS1 ou CS2 como materiais para revestimento. Porém, caso a resistência mecânica seja mais importante, T1 torna-se o material mais apropriado. Percebe-se dessa maneira que existe certa dificuldade na seleção de refratários sob o ponto de vista quantitativo. Portanto, a simulação computacional surge como uma ferramenta de correlação de propriedades e previsão do comportamento em operação, trazendo maior precisão para essa análise e escolha.

5.2.1 Resultados das Simulações Térmicas

Tendo em mãos os dados de entrada resultantes dos experimentos, foram feitas duas simulações térmicas envolvendo os três refratários T1, CS1 e CS2, com o objetivo de se avaliar quais são as implicações envolvidas na

substituição de um material refratário. As variáveis estudadas foram a temperatura da face fria ou da parede externa do cadinho, ponto de congelamento (região no interior do revestimento cuja temperatura é igual à de fusão do metal), difusividade térmica e peso de revestimento. Os dados de condutividade térmica dos concretos CS1 e CS2 utilizados na simulação foram os mesmos obtidos do teste dos materiais queimados a 800°C por 5 horas.

A temperatura de face fria é um indicativo da perda térmica dinâmica do cadinho. Quanto maior a temperatura de face fria, maior é esta perda térmica. A localização do ponto de congelamento é uma importante informação de segurança do revestimento e do processo de transporte. Caso o ponto se situe muito próximo à carcaça, as chances de um vazamento de metal ao ambiente externo aumentam no caso de ocorrer um dano ao material isolante. O peso do revestimento é um dado relevante ao se considerar o limite de carga máxima que um veículo pode transportar pelas estradas de rodagem. Finalmente, a difusividade térmica permite prever a rapidez de pré-aquecimento, variável esta que também está relacionada a massa do revestimento.

Na Figura 5.12, observam-se as simulações do comportamento térmico para as paredes e para o revestimento isolante compostos do mesmo material. Percebe-se claramente que quanto maior é a condutividade térmica do revestimento, maior se torna a temperatura da face fria. Nota-se também que quanto mais isolante o material, mais distante se situa o ponto de congelamento em relação à carcaça metálica.

A simulação foi feita em um sistema mais próximo do real para a verificação da influência de um material isolante comercial (Figura 5.13) no comportamento térmico do cadinho. Os dados de entrada do isolante foram obtidos de sua ficha técnica.

Percebe-se que, ao mesmo tempo em que a aplicação do isolante comercial promove a redução da temperatura de face fria, ocorre uma diminuição da diferença entre as mesmas. Nota-se também que os pontos de congelamento se situam mais próximos a carcaça, sendo o refratário T1 o mais desvantajoso entre os três materiais.

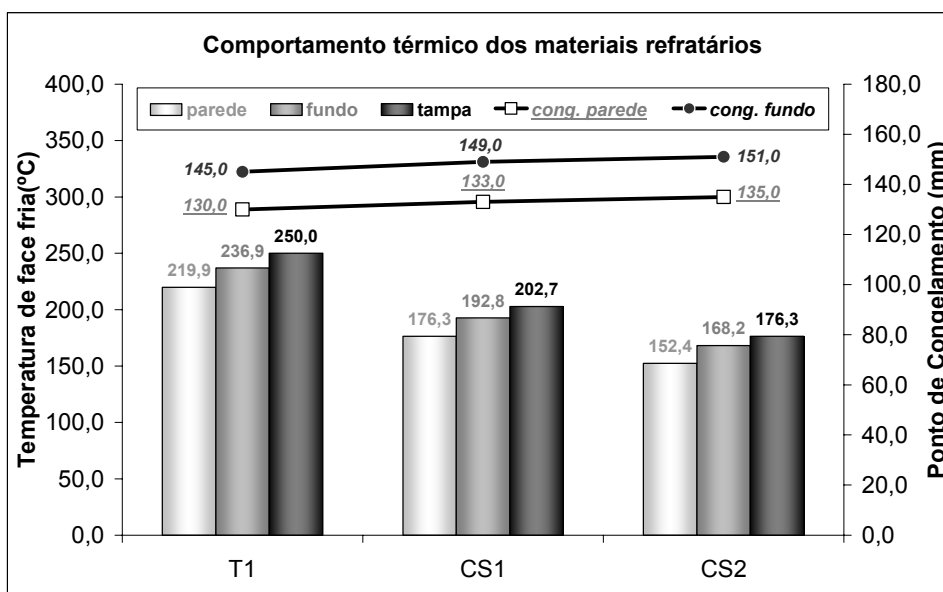


Figura 5.12: Temperatura de face fria (faces externas do cadinho) e pontos de congelamento de projetos de revestimento constituídos de um único refratário.

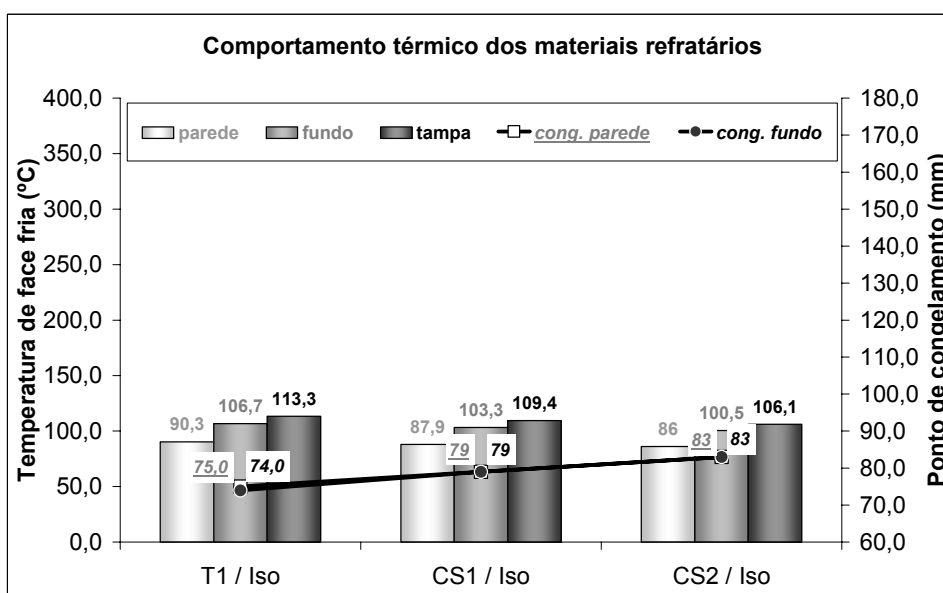


Figura 5.13: Temperatura de face fria (faces externas do cadinho) e pontos de congelamento de projetos constituídos de refratário de contato + isolante. Os dados do isolante foram apresentados na sessão Materiais e Métodos. Os concretos CS1 e CS2 foram tratados a 800°C por 5 horas.

Na Tabela 5.4, encontram-se os resultados de difusividade térmica das simulações realizadas e o peso do conjunto de revestimentos contato (interno)

mais isolante. CS1 e CS2 apresentam os maiores valores de difusividade térmica. Portanto, o tempo para seus pré-aquecimentos certamente são menores que T1. Observando-se a Equação 23 (difusividade térmica na sessão 3.4.4.3 da Revisão Bibliográfica) pode-se compreender a razão desse fenômeno.

Tabela 5.4: Resultados da simulação dos revestimentos quanto ao aspecto térmico e de projeto.

	Difusividade térmica da parede (m²/s)	Peso do revestimento total (kg)
T1	1,50E-07	4005,3
CS1	1,90E-07	2811,3
CS2	2,00E-07	2599,7

Na relação apresentada pela Equação 23, mesmo que as condutividades térmicas de CS1 e CS2 sejam menores que T1, seus calores específicos multiplicado pelas suas densidades resultam em denominadores de menor valor, fazendo com que a razão favoreça o aumento da difusividade.

Para todos os efeitos vistos, o material CS2 demonstrou-se mais vantajoso sob o ponto de vista produtivo, pois os resultados indicam a possibilidade de maximização de isolamento térmico, minimização do tempo de pré-aquecimento, segurança de operação (maior ponto de congelamento) e possibilidade do aumento do volume útil (CS2 apresenta o menor peso na Tabela 5.4). Sabendo-se que a prioridade da empresa parceira deste trabalho esteve voltada para os mesmos aspectos, nota-se que a decisão tomada na escolha de CS2 como revestimento foi correta.

Finalmente, pode-se afirmar que a simulação computacional, aliada às propriedades dos materiais refratários de revestimento, gera as informações complementares mais adequadas para a previsão de sucesso da operação dos cadinhos. A seção a seguir apresenta o terceiro pilar do presente trabalho que é a prática industrial de um cadinho revestido com o material CS2 para a comparação da teoria com a prática.

5.3 Resultados Industriais

Utilizando-se dos dados experimentais e das simulações computacionais, serão vistos, a seguir, o desempenho industrial do cadinho revestido com CS2 no período aproximado de 1 ano.

No teste de estanqueidade, o cadinho é pré-aquecido pela primeira vez seguido de seu preenchimento com alumínio fundido. Ao longo dos meses, foram feitas seis paradas para limpeza e manutenção. Os tópicos a seguir se sucedem com os aspectos mais relevantes dessas operações.

5.3.1 Teste de estanqueidade

O acompanhamento da curva de programação (Tabela 5.5) de aquecimento foi feito a partir da instalação de um termopar de medição dos gases de exaustão, termopar este localizado próximo a superfície do refratário.

Tabela 5.5: Curva de pré-aquecimento para o teste de estanqueidade

De (°C)	Até (°C)	t (h)	Rampa (°C/h)	Rampa (°C/min)
25	200	1	175	2,9
200	800	4	150	2,5
800	800	0,25	0	0
Total		5,25h		

Nas duas primeiras horas, foi registrada uma taxa de aquecimento de 500°C/h (8,3°C/min) pelos termopares próximos a face quente, evidenciando uma alta difusividade térmica do refratário CS2. A Figura 5.14 compara o aquecimento programado e a curva real, demonstrando uma grande defasagem entre eles. Em relação aos outros projetos de cadinhos, o revestimento demonstra uma boa difusividade térmica. É importante lembrar que os demais cadinhos possuem o material T1 como o revestimento de

contato para o alumínio, mas a espessura do revestimento é maior e o tipo de isolante usado é outro.

Após aproximadamente 5 horas, interrompeu-se o aquecimento pois, de acordo com a Figura 5.15, a temperatura de face fria inicia sua estabilização, caracterizando equilíbrio térmico (os pontos A, B, C, e D da Figura 5.15 são sítios laterais marcados intencionalmente no cadinho para este tipo de controle). Nota-se que não é clara a estabilização uma vez que não se observa um patamar na temperatura de face fria. Porém, é visível uma diminuição na taxa de aquecimento já que a inflexão da curva se modifica.

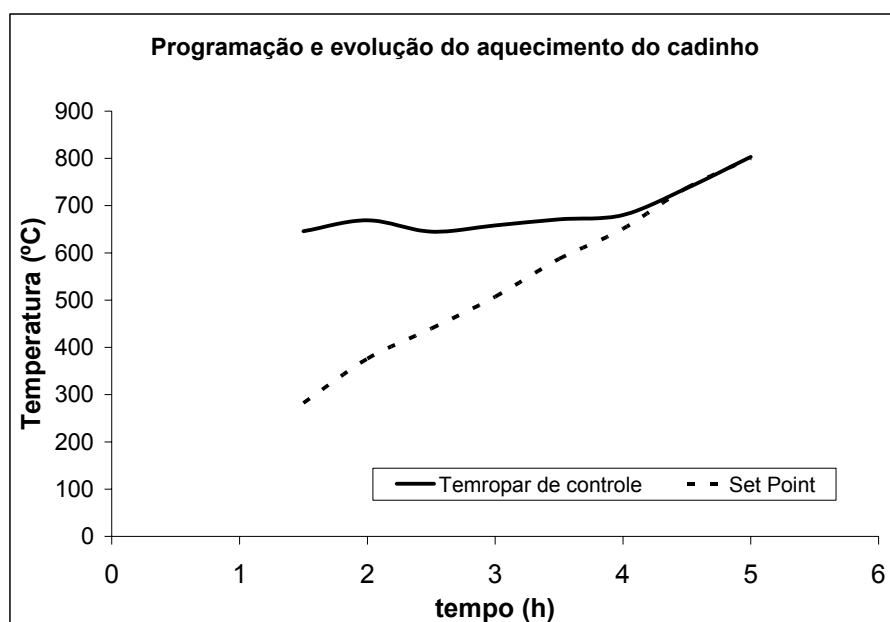


Figura 5.14: Comparação entre a programação do queimador e a temperatura do termopar de gases de exaustão do cadinho CS2.

Foi feito então o vertimento do metal. As temperaturas de face fria laterais (A, B, C e D), fundo e tampa foram acompanhados e são mostrados nas Figuras 5.16 e 5.17.

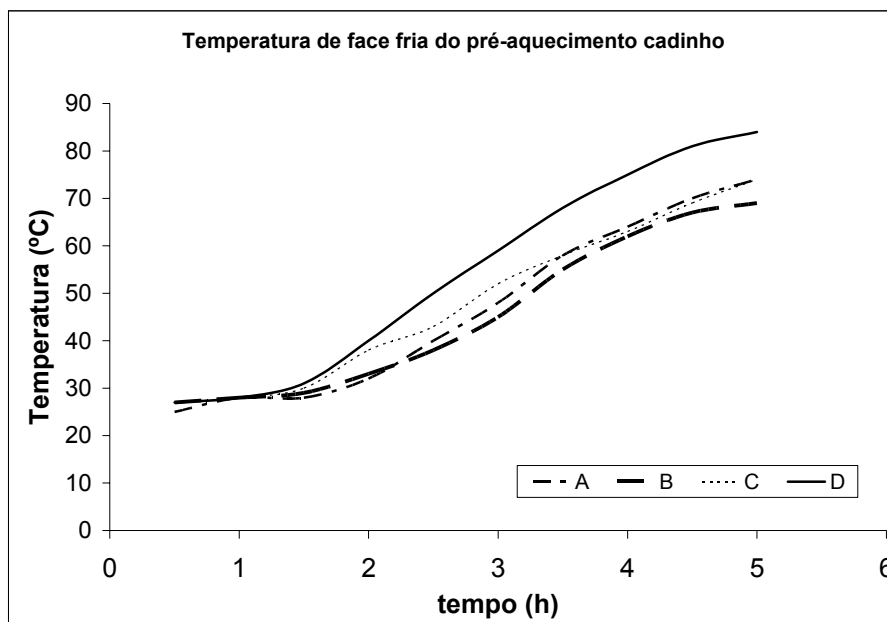


Figura 5.15: Evolução da temperatura de face fria do cadinho CS2 ao longo do pré-aquecimento.

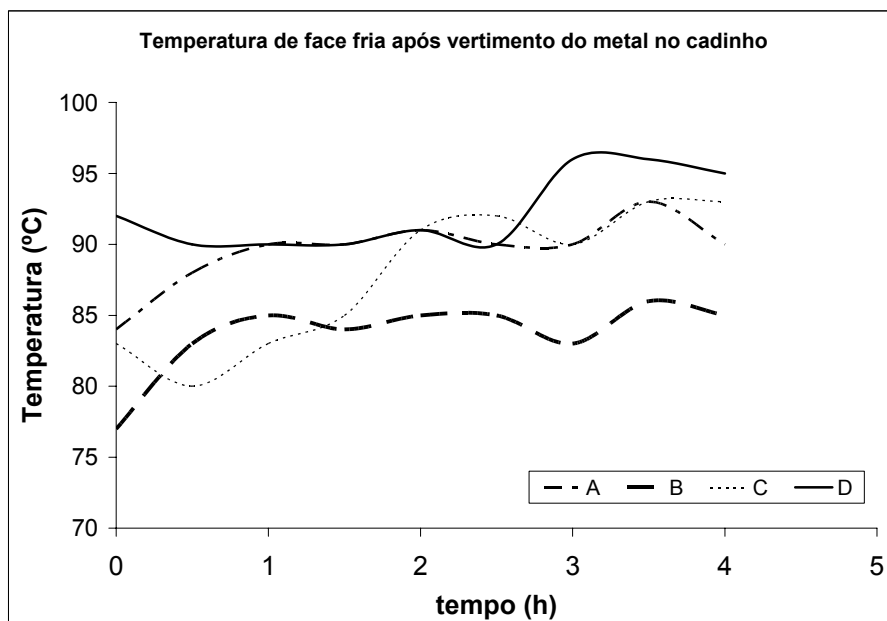


Figura 5.16: Temperaturas de face fria do cadinho CS2 após o seu preenchimento com metal.

Na Figura 5.16, percebe-se uma oscilação da temperatura de face fria, sendo a temperatura final ligeiramente mais elevada que a inicial. Isto mostra que o pré-aquecimento proporcionou uma boa temperatura ao revestimento

que permitisse o contato direto com alumínio. Pode-se notar também que a temperatura na tampa tende a diminuir após o vertimento do metal e, a temperatura do fundo tende a aumentar, conforme a Figura 5.17. Percebe-se, portanto que somente os revestimentos efetivamente em contato com o alumínio aumentam sua temperatura.

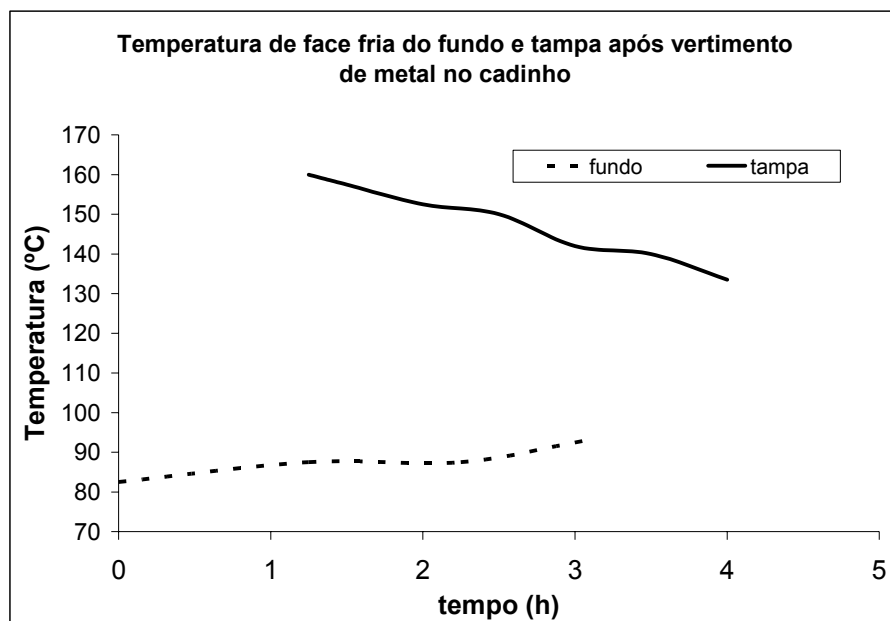


Figura 5.17: Temperaturas da face fria do fundo e tampa do cadinho CS2 após o seu preenchimento com metal.

Outra forma de avaliação utilizada foi a termografia da carcaça externa ao cadinho. Pela Figura 5.18, percebe-se que não há regiões demasiadamente quentes nas paredes. Entretanto, na junção da tampa e da válvula gaveta são detectados pontos de maior temperatura. Como a junção da tampa é um local onde pode ocorrer uma menor vedação, poder-se-ia esperar uma região mais quente. Uma prática comum é o uso de uma manta isolante nessa junção para diminuir a ocorrência desses pontos quentes. Neste caso, não se seguiu esse tipo de procedimento. Acredita-se que a interface da válvula gaveta se mostre mais quente neste caso devido ao seu revestimento refratário ser composto de um material bem mais denso, elevando a condutividade térmica local.

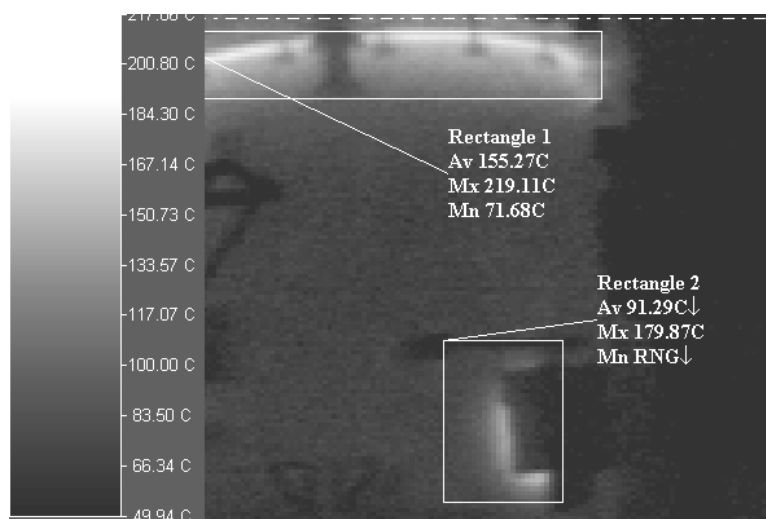


Figura 5.18: Termografia do cadinho CS2 após 2 horas de vertimento do alumínio

A Figura 5.19 mostra a região lateral “D” do cadinho apresentando-se como um ponto de maior temperatura que o restante do cadinho. Neste caso, podem existir duas justificativas para esse ocorrido. É possível que o revestimento esteja mais denso nessa região, aumentando a condutividade térmica. Experimentalmente, verificou-se neste trabalho que, apenas um leve aumento na densidade do material já pode elevar a sua condutividade. A outra provável explicação está associada homogeneidade da espessura do revestimento, que pode estar ligeiramente mais fina nessa região.

No período de três horas de observação, foi detectada a liberação de vapor d’água no fundo do cadinho, chegando até a se condensar no chão (Figura 5.20). Mesmo após 4 horas, o cadinho continuou a liberar vapor, mas em menor quantidade, o que levou a decisão de retornar o cadinho ao pré-aquecedor para um aquecimento de 5 horas para a eliminação total dos vapores. É provável que este fenômeno esteja associado à secagem do revestimento isolante do cadinho o qual necessita de uma grande quantidade de água para o preparo.

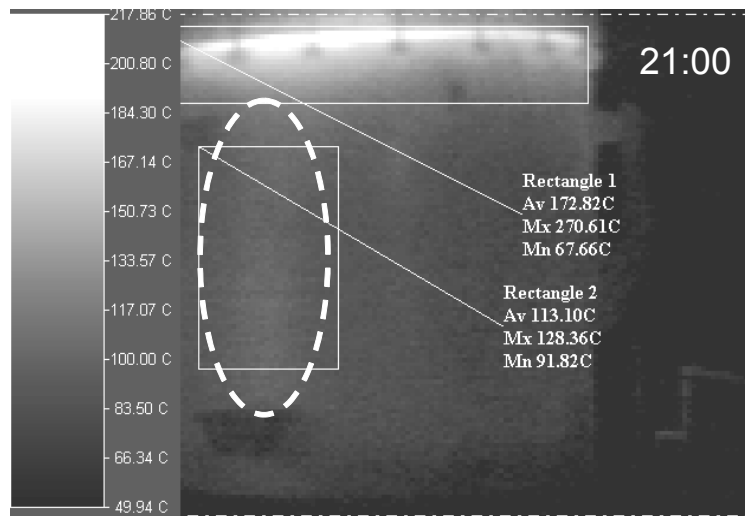


Figura 5.19: Termografia do cadinho no lado “D” após 2 horas de vertimento do alumínio. Destaque na região levemente mais clara (mais quente).



Figura 5.20: Água condensada no chão abaixo do cadinho

Pelos resultados vistos nesta seção, o teste de estanqueidade foi considerado normal, uma vez que não se detectaram riscos de vazamento e excessiva perda térmica, sendo que a perda de temperatura do alumínio (Figura 5.21) foi aproximadamente de 12°C/hora (Este valor é considerado menor que a média de outros cadinhos revestidos com o material T1, estando dentro das margens esperadas e garantidas pelo fabricante de CS2).

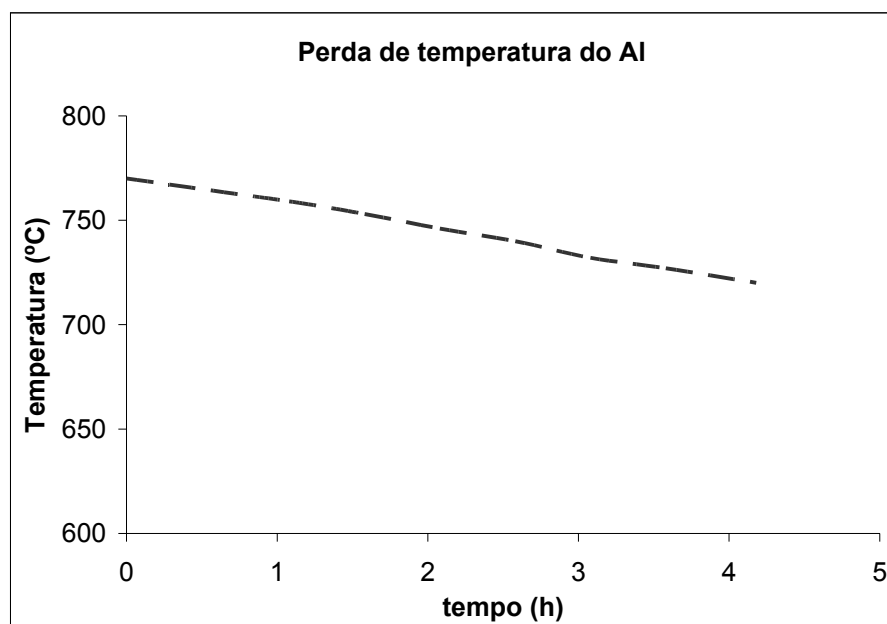


Figura 5.21: Temperatura do alumínio em função do tempo após seu vertimento no cadinho

As próximas seções se sucederão com os principais destaques das paradas de manutenção do cadinho.

5.3.2 Primeira manutenção: anti-molhamento e trincas

Após 3 semanas de operação, utilizado aproximadamente 15 vezes sob pré-aquecimento de aproximadamente 5 horas a temperaturas de até 850°C, o cadinho foi destinado à investigação de danos e possíveis reparos.

A limpeza superficial nessa primeira manutenção, aparentemente, não ofereceu grandes dificuldades, pois o alumínio aderido no revestimento se destacava facilmente, não necessitando a utilização de máquinas tratoras (*bobcat*). A facilidade com que o alumínio se destacou do revestimento pode ser visto na Figura 5.22. Isto evidenciou um bom desempenho dos aditivos anti-molhantes do refratário.

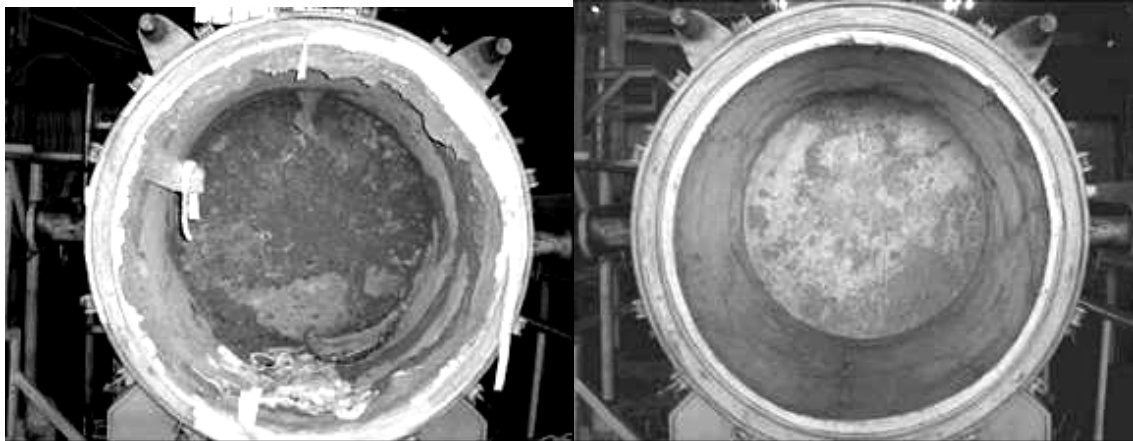


Figura 5.22: Vista do fundo do cadinho de transporte de alumínio líquido. À esquerda, antes da limpeza. À direita, após a limpeza.

Percebe-se uma diferença entre a situação industrial e a situação experimental, conforme os resultados de *cup-test* mostrados na Figura 5.10. Acredita-se que as diferenças se devam por duas principais razões. Sendo o *cup-test* um ensaio que submete todo o corpo de prova homogeneamente à temperatura, o ensaio acaba por ser mais severo que a condição industrial onde o revestimento possui um perfil térmico. Outra observação a ser feita é a liga metálica utilizada em cada caso (Real: Al-Si 11%. Experimental: liga Al-Zn 7075 + 4% Mg). A liga metálica utilizada no *cup-test* possui alta reatividade e baixa viscosidade, quando fundido na mesma temperatura que a liga transportada no cadinho.

Após a limpeza superficial, notaram-se longas trincas que se estendem ao longo do cadinho, algumas entre 3 a 5mm de profundidade acompanhadas de uma região erosiva de 3 a 50mm de largura (Figura 5.23).

Atribui-se o principal motivo dos trincamentos à tensão térmica gerada entre o material que reveste a válvula e o material de contato com o alumínio. Os arredores do duto de saída está revestido com um refratário denso composto 90% de Al_2O_3 com adições de cromo. Este material provavelmente possui uma maior resistência ao início de trinca por choque térmico. Entretanto, é possível que a sua expansão com a temperatura não seja igual ao material de contato, ocasionando um trincamento pela tensão gerada na interface entre os dois materiais quando elevados a alta temperatura. É possível até mesmo

que algum defeito já tenha se formado durante a moldagem e que, após algumas corridas, o mesmo se torne mais evidente.



Figura 5.23: À esquerda: Trinca superior próximo ao apoio da tampa. À direita: Outro exemplo de trinca na parte superior.

Nos arredores do duto que leva a válvula gaveta também foram detectadas algumas trincas (Figura 5.24).



Figura 5.24: Concentração de trincas na saída da válvula gaveta

Foi feita uma limpeza mais delicada ao redor das trincas e, em seguida, o reparo das mesmas com uma argamassa comercial anti-molhante (Figura 5.25). Adicionalmente, o revestimento foi pintado com uma tinta refratária anti-aderente ao alumínio (Figura 5.26)

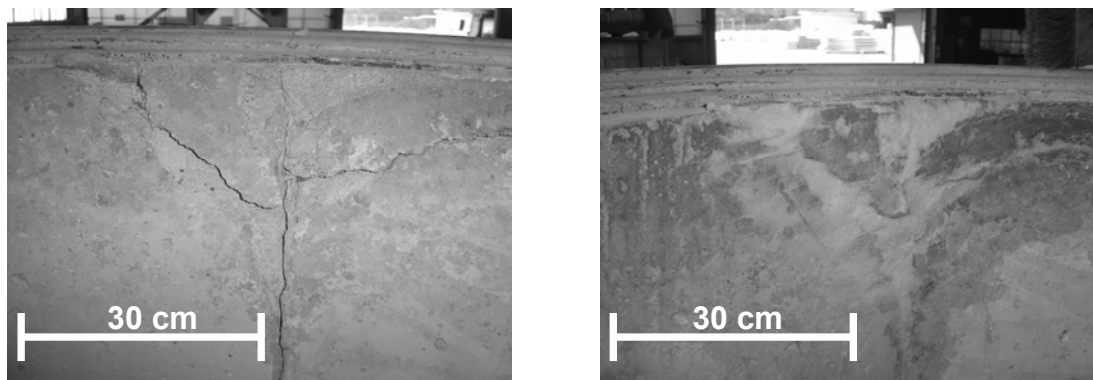


Figura 5.25: À esquerda: Trinca antes do reparo. À esquerda: Trinca depois do reparo.

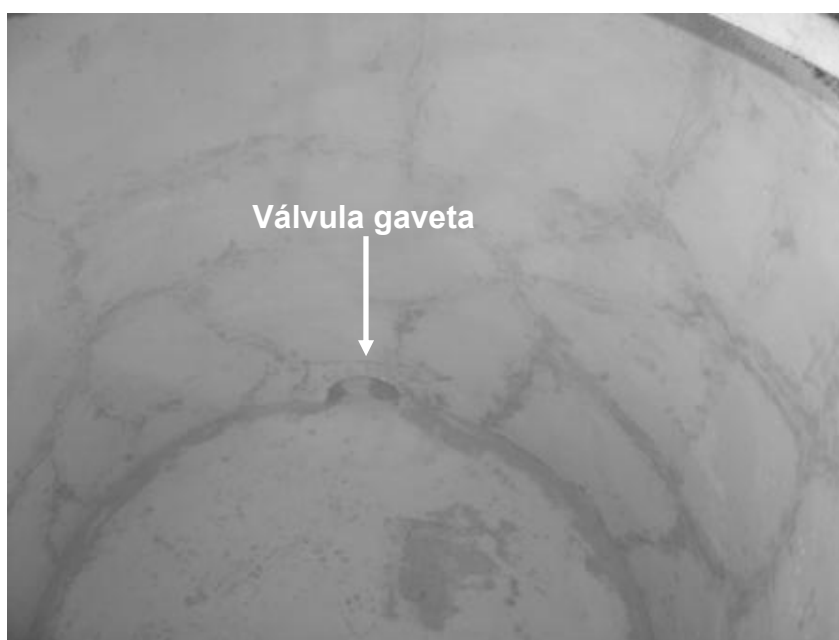


Figura 5.26: Visão superior frontal do cadinho com manutenção encerrada.

O desempenho registrado pelo cadinho revestido com refratário CS2 até então se encontra na Tabela 5.6. Encontram-se também os cadinhos com o material de revestimento T1.

Tabela 5.6: Medidas mensais de desempenho do cadinho CS2 após dois meses comparado aos demais revestidos com refratário T1 (cadinhos de A a C).

	Perda Dinâmica(°C/h)	Tempo de Pré- Aquecimento (h)	Quantidade de Metal Transportado (t)
Cad-T1A			
Mês 1	14,92	5,24	6,97
Mês 2	16,38	4,75	6,79
Cad-T1B			
Mês 1	15,27	5,03	7,08
Mês 2	16,15	4,85	7,09
Cad-T1C			
Mês 1	15,03	6,06	7,06
Mês 2	16,65	4,91	6,82
Cad-CS2			
Mês 1	13,67	4,35	7,70
Mês 2	15,51	3,28	7,80

Apesar da perda dinâmica não ter sido significativamente menor em relação aos outros cadinhos, o cadinho revestido com CS2 apresentou um bom desempenho econômico ao longo de dois meses.

5.3.3 Segunda manutenção: primeira infiltração pelo topo

Inicialmente, notou-se que o alumínio incrustado não ofereceu grandes dificuldades de remoção, demonstrando a durabilidade de suas propriedades anti-molhantes de CS2.

Após limpo, notou-se visualmente que as trincas estavam maiores ou mais evidentes em relação à manutenção anterior. Não apenas por isso, detectou-se outros fatores que fizeram a restauração do revestimento uma tarefa que empregou maior esforço.

Desta vez, ocorreu a penetração de alumínio que percorreu o topo do cadinho e se infiltrou por detrás do revestimento (Figuras 5.27 e 5.28).



Figura 5.27: Infiltração de alumínio localizada no topo do cadinho. Visão lateral.



Figura 5.28: Infiltração do alumínio no topo entre o refratário e a carcaça.

Conforme os defeitos no revestimento detectados na manutenção anterior, o topo foi continuamente danificado por erosão devido ao fluxo

constante de metal causando um desnível entre a porção superior da carcaça e o refratário (Figura 5.29).

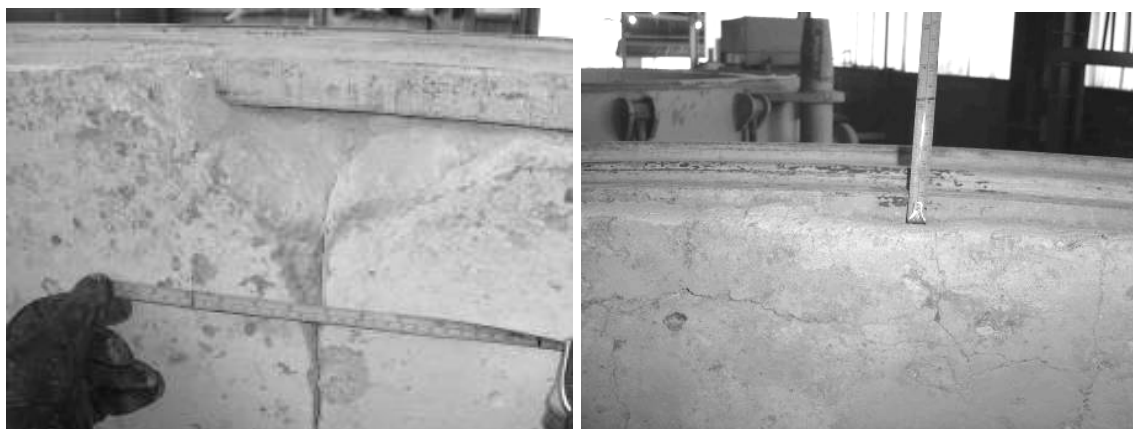


Figura 5.29 – À esquerda: porção do topo erodida pelo fluxo de alumínio. À direita: porção do topo com desnível devido ao desgaste.

O volume de metal infiltrado foi tal (Figura 5.30) que toda uma porção do revestimento necessitou ser reformado. Para isso, o mesmo material de revestimento (CS2) foi utilizado no reparo. Sob um rigoroso controle de água de mistura, a reforma foi realizada com sucesso (Figura 5.30).

Os dados da Tabela 5.7 apresentam a continuação do desempenho de mais um mês consecutivo em dos mesmos cadinhos apresentados na Tabela 5.6 (exceto do cadinho T1C).

Tabela 5.7: Desempenho no mês 3 do cadinho CS2 comparado aos cadinhos T1.

	Perda Dinâmica (°C/h)	Tempo de Pré- Aquecimento (h)	Quantidade de Metal Transportado (t)
Cad-T1A	17,01	-*	6,88
Cad-T1B	17,44	5,44	6,85
Cad-CS2	18,86	2,00	7,88

* dados indisponíveis



Figura 5.30: À esquerda: Porção de alumínio retirada. À direita: Topo do cadinho sofrendo reparo.

Observa-se que as perdas dinâmicas aumentaram mês a mês, não somente ao cadinho CS2, mas também nos demais. Suspeitando-se que o tempo de pré-aquecimento utilizado não estivesse fornecendo calor suficiente ao revestimento, uma nova curva de aquecimento foi ativada. Isto fez com que a perda dinâmica do cadinho CS2 se reduzisse para $16^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Percebendo-se a não trivialidade para uma solução de pré-aquecimento, um estudo mais minucioso foi realizado. Este se encontra no tópico a seguir.

5.3.4 Estudo da curva de pré-aquecimento

Algumas modificações no processo de pré-aquecimento trouxeram importantes elucidações quanto as propriedades térmicas do revestimento. De fato, o tempo de pré-aquecimento do cadinho foi reduzido em relação aos demais. Entretanto, a perda dinâmica de temperatura do metal estava excessivamente alta nas viagens.

Elabourou-se então uma nova programação de aquecimento. Esta deve ter um tempo de patamar mais longo para que o cadinho ficasse submetido mais tempo a máxima temperatura. Além de proporcionar uma menor perda

térmica ao cadinho, o intuito dessa operação é verificar a correlação entre o tempo de patamar com a perda térmica do cadinho.

O cadinho retorna de viagem com a temperatura de seu revestimento aproximadamente a 400°C. Por isso, a antiga curva de aquecimento seguia a programação ilustrada na Figura 5.31.

O brusco aquecimento que se observa na Figura 5.31 se deve a inadequação entre a energia liberada pelo queimador para atingir a temperatura alvo. Assim, a reprogramação foi feita com ajustando-se a temperatura inicial a partir de 600°C (Figura 5.32 e 5.33).

Ao ativar a nova programação, o termopar de controle verificou que existia uma diferença entre seu alvo (600°C) e a temperatura interna (400 a 500°C). Desse modo, foi acionada a chama de alta potência para se chegar na temperatura de 600°C o mais rápido possível. Na Figura 5.33, percebe-se que esse novo procedimento fez com que a taxa de aquecimento fosse mais fiel a curva programada e houvesse um significativo ganho no tempo de patamar.

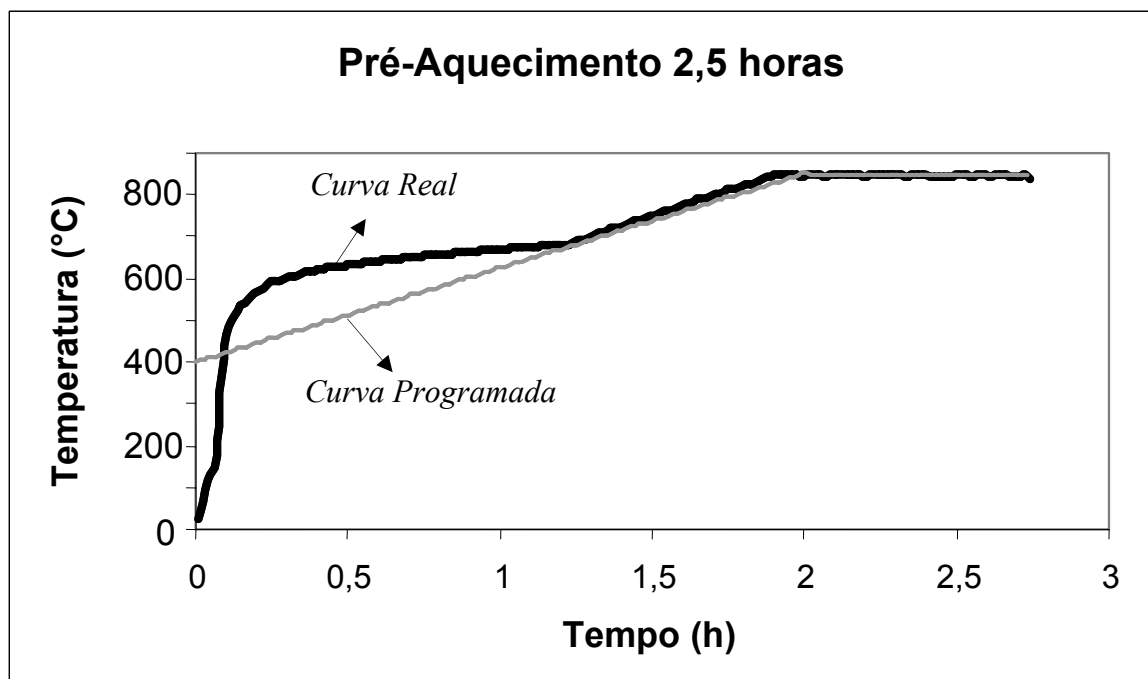


Figura 5.31: Curva original de pré-aquecimento do cadinho.

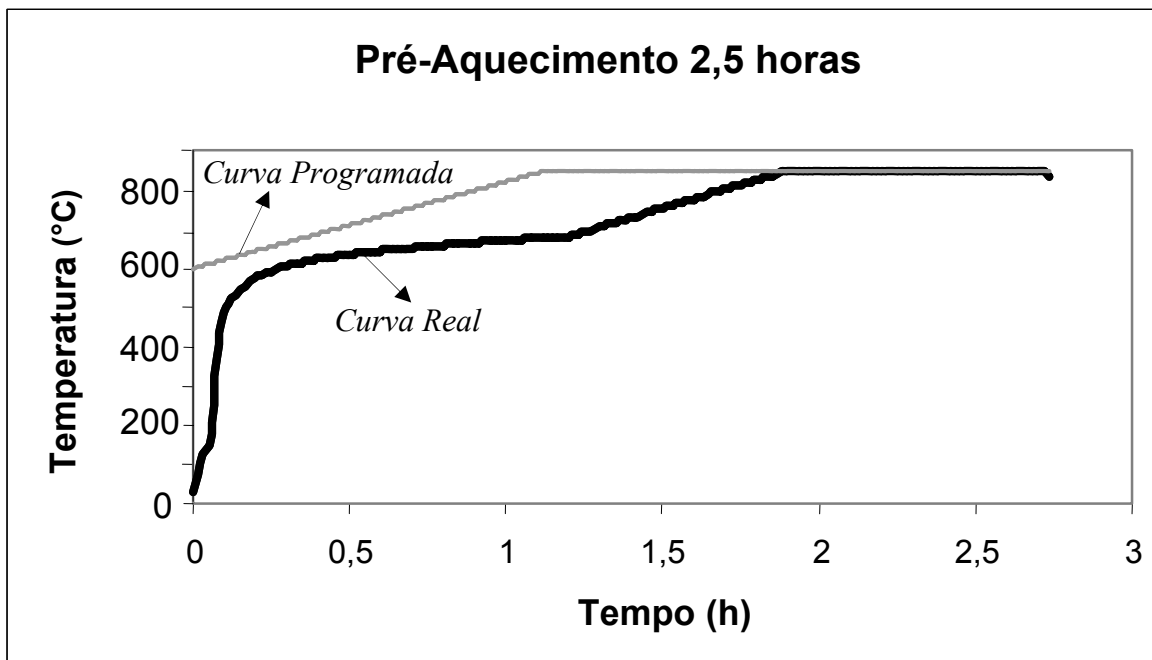


Figura 5.32: Relação entre o novo alvo e a curva real.

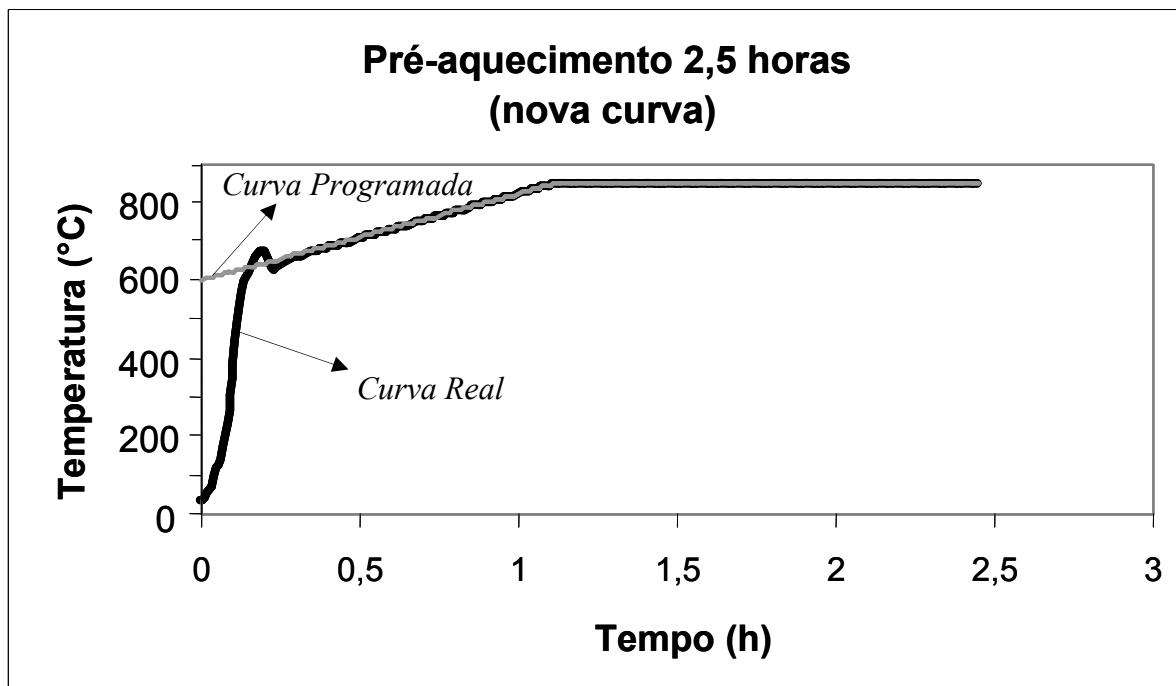


Figura 5.33: Comparação entre a curva real de aquecimento e a curva alvo após a nova programação.

Tendo concluído o novo procedimento que possibilite um maior ganho de tempo de patamar, foram passadas as próximas etapas para a verificação da efetividade do processo.

5.3.4.1 Variação na temperatura de face fria

Após o estabelecimento da nova curva de pré-aquecimento, foram verificados os valores de temperatura de face fria após o pré-aquecimento e carregamento de metal (Figura 5.34).

Observa-se que a temperatura lida logo no início do pré-aquecimento é da ordem de 80 a 90°C e ela pouco varia nas quatro faces A, B, C e D significativamente até o final do processo. Em média, a temperatura se eleva, apesar das oscilações observadas. Isto evidencia as boas propriedades isolantes dos revestimentos, mesmo sob exposição a um maior tempo de patamar em relação às situações anteriores.

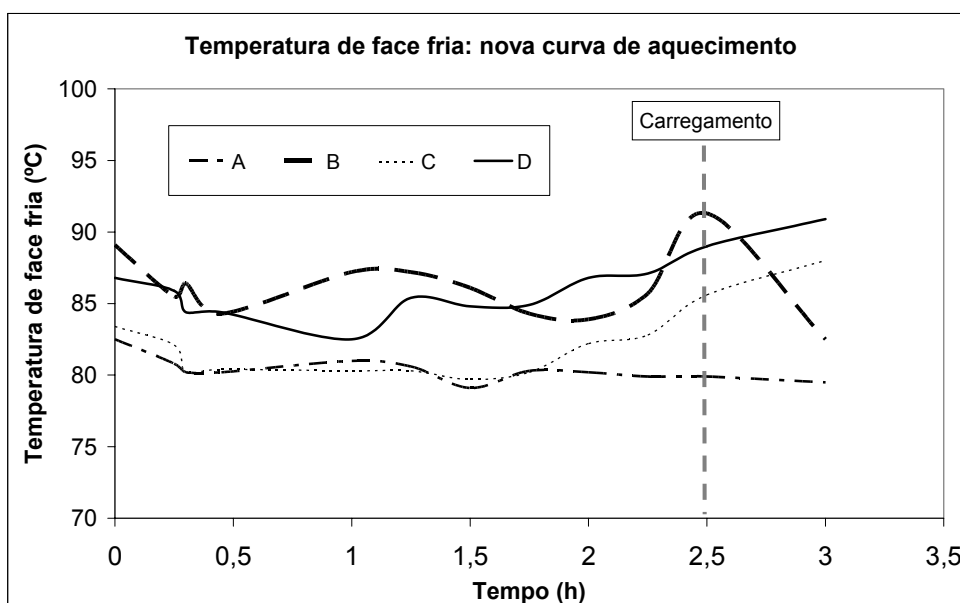


Figura 5.34: Acompanhamento da temperatura de face fria durante o pré-aquecimento e carregamento do metal. A, B, C e D se referem a pontos específicos marcados na lateral do cadinho.

Na Figura 5.35 a termografia confirma a inexistência de pontos demasiadamente quentes na parede externa do cadinho, ao longo do pré-aquecimento, evidenciando que este foi homogêneo. À direita de cada foto é mostrada uma escala que correlaciona as regiões claras com a temperatura (as termografias que neste trabalho encontram-se em escala de cinza são originalmente coloridas).

Nas Figuras 5.36 a 5.39, as termografias se referem a situação após o vertimento do metal. Nota-se que nos quatro lados denominados como A, B, C e D não se detectam pontos quentes que indicassem a falha do revestimento que levaria a um derramamento desastroso do metal.

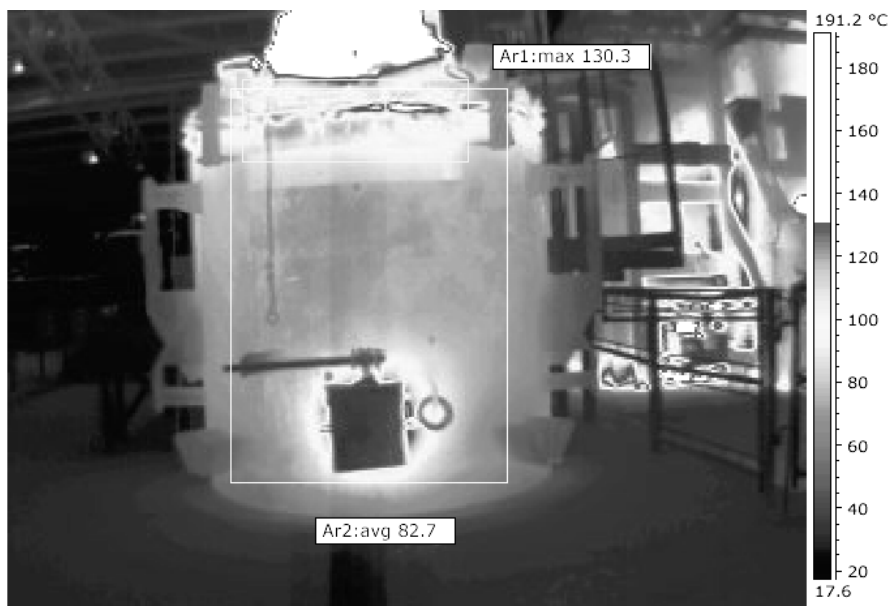


Figura 5.35: Termografia cadinho na face B durante pré-aquecimento (foto originalmente colorida).

Similarmente às termografias do teste de estanqueidade, os pontos que apresentam maior temperatura de face fria e, portanto maior perda térmica são as regiões da tampa e da válvula gaveta. No caso da válvula, como já discutido, o refratário mais denso utilizado em seu revestimento eleva a temperatura da região de tal maneira que, nas Figuras 5.36 e 5.37 (face B) evidenciam-se claramente os contornos mais claros.



Figura 5.36: Termografia da face B do cadinho carregado com metal a 779°C (foto originalmente colorida).



Figura 5.37: Termografia da face A do cadinho carregado com metal.

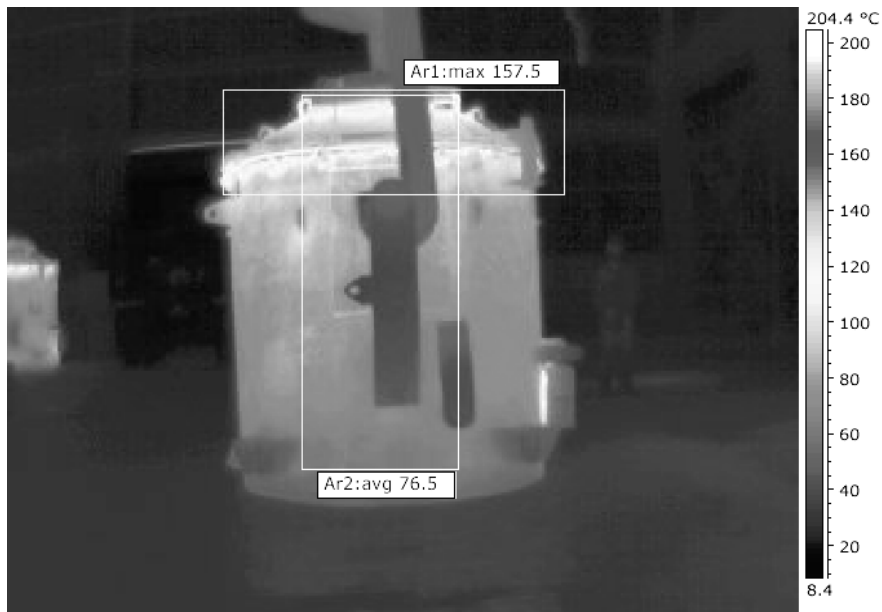


Figura 5.38: Termografia da face C do cadinho carregado com metal.

No caso da tampa, devido ao queimador se localizar muito próxima a ela, acredita-se que os gases quentes acabem sendo muito mais intensos nessa região. Isto pode estar promovendo o gradiente de temperaturas no sentido longitudinal, conforme as Figuras 5.35 a 5.39. Já os pontos quentes da a válvula gaveta, da mesma maneira que a situação vista no teste de estanqueidade, provavelmente o refratário mais denso que a reveste esteja aumentando a condutividade térmica dessa região. O ensaio termográfico então detecta essa maior dissipação de calor.

Assim, verificou-se que o revestimento de contato suportou a nova curva de pré-aquecimento, provavelmente graças as suas propriedades térmicas de alta difusividade. Foi registrada diminuição da perda dinâmica de temperatura do metal, que foi uma média de 12°C/min, comprovando que as situações de aquecimento anteriores não permitiam que o revestimento estabelecesse um perfil térmico estável.



Figura 5.39: Termografia da face D do cadinho carregado com metal.

Aparentemente, existe uma dependência do tempo de permanência do revestimento em temperatura com a perda térmica. Provavelmente, a curva de programação anterior não proporcionava pleno equilíbrio térmico, levando o revestimento a usar parte do calor do alumínio para o estabelecimento do correto perfil térmico.

5.3.5 Terceira manutenção: breve reparo na tampa

A realização da terceira manutenção ocorreu após um intervalo maior de tempo de uso do cadinho em relação à parada anterior, chegando a mais de dois meses.

Pela primeira vez, foi necessário o uso de máquinas tratoras (*bobcat*) para a extração do alumínio incrustado no revestimento. Provavelmente, isto ocorreu devido à evolução das trincas do revestimento que atuaram como sítios de ancoramento e ao mesmo tempo facilitaram a reação entre o refratário e o alumínio.

Outra particularidade dessa manutenção, que ainda não havia ocorrido nas anteriores, foi a necessidade de reparo na tampa do cadinho (Figura 5.40). Exclusivamente a região superior, onde entra o sistema de pré-aquecimento,

apresentava um defeito que necessitou de reparo. As demais regiões se apresentavam em bom estado. Aumentaram-se os níveis de lascamento estrutural e as trincas estão mais visíveis em comparação às reformas anteriores (Figuras 5.41).



Figura 5.40: Tampa do cadinho. Reparo necessário na porção superior.

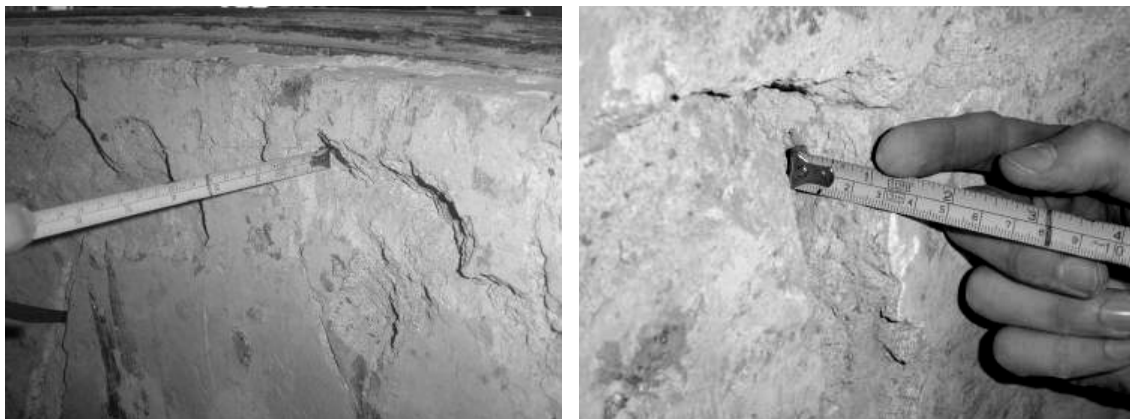


Figura 5.41: À esquerda: Lascamento estrutural do refratário no topo do cadinho. À direita: Lascamento estrutural com aproximadamente 3cm de profundidade.

Igualmente à segunda manutenção, houve a infiltração de alumínio pelo topo do cadinho (Figura 5.42). Porém, a região restaurada da manutenção anterior encontrava-se em boas condições (Figura 5.43), não se tornando em nenhum ponto fraco para esses incidentes.



Figura 5.42: Revestimento em bom estado resultante da restauração na manutenção anterior.

As partes do revestimento que foram infiltradas pelo alumínio foram então destruídas e reformadas. Tal procedimento padrão é recomendado pelo fabricante do refratário e se mostrou eficiente. Novamente, houve um rigoroso controle na quantidade de água utilizada para a mistura do concreto.

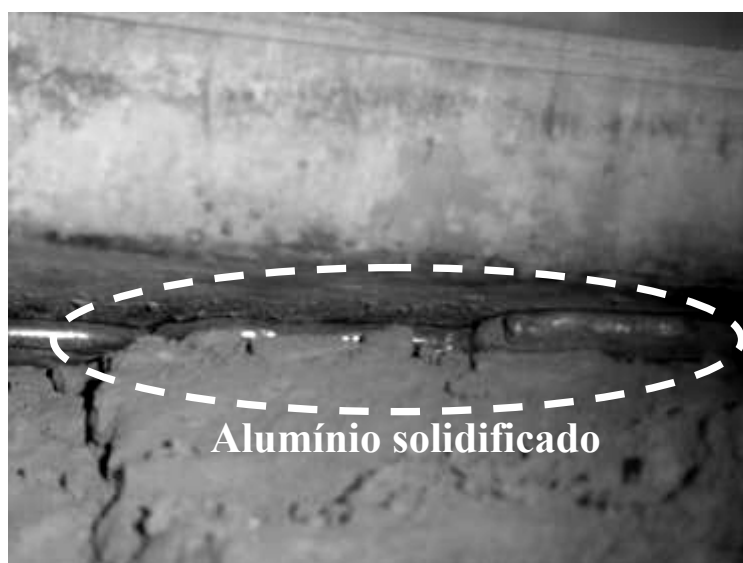


Figura 5.43: Forte infiltração de alumínio pelo topo do cadinho, entre a carcaça metálica (em cima) e o refratário (em baixo).

Ficou evidente nesta manutenção que uma melhoria seria necessária no topo, de modo que a cada manutenção não seja sempre necessária a destruição de uma parte. Neste caso, o material CS2 não se mostrou adequado e uma melhoria da resistência mecânica da porção do topo é desejável.

5.3.6 Quarta manutenção: Novo material para o topo do cadinho

A quarta manutenção ocorreu praticamente após dois meses a partir da parada anterior. Não estranhamente, novas infiltrações pelo topo ocorreram, sendo necessária a reforma de uma significativa da região anelar superior.

Considerando todas as ocorrências anteriores dessa natureza, percebe-se que o mecanismo de degradação do refratário que leva a esse dano não é de natureza predominantemente corrosiva, pois não se observou uma clara formação de coríndon. Portanto, é mais provável que as infiltrações pelo topo ocorram devido a um efeito associado entre erosão e choque-térmico do revestimento que conseqüentemente promove a abertura de trincas levando a penetração do alumínio líquido.

Assim, foi decidido que o material de reparo seria um material denso com propriedades anti-erosivas e anti-molhantes. O projeto de reparo é ilustrado na Figura 5.44. Nota-se que é feito um chanfro no concreto CS2 de forma que o concreto denso fique ancorado e simultaneamente em contato o material isolante.

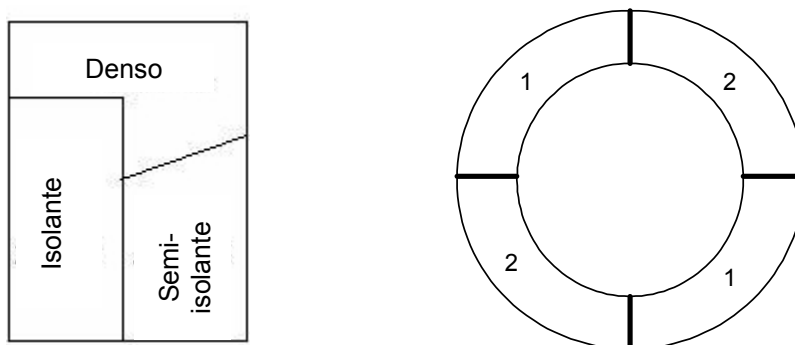


Figura 5.44: À esquerda: Projeto de reparo do topo do cadinho utilizando-se um concreto denso. À direita: Projeto de juntas de expansão do concreto.

Porém, na tentativa de se fazer a cavidade no concreto CS2 (conforme a Figura 5.44), houve o destacamento excessivo do refratário com um grande volume de material retirado. O concreto denso foi assim instalado sobre a região fraturada do semi-isolante (sem chanfro) e o processo de moldagem é ilustrado pela Figura 5.45.



Figura 5.45: Instalação de concreto denso na região de anelar do topo.

Outros problemas adicionais ocorreram na própria instalação do concreto denso. Não foi dado um tempo suficiente de cura e, após a desmoldagem, parte do concreto fluiu, necessitando o preparo de mais material para a reposição. Notou-se também que havia desnivelamento entre dois blocos rejuntados (Figura 5.46).

A continuação da reforma do cadinho foi feita normalmente, com o reparo de trincas tanto da parede como no fundo utilizando-se o concreto CS2.

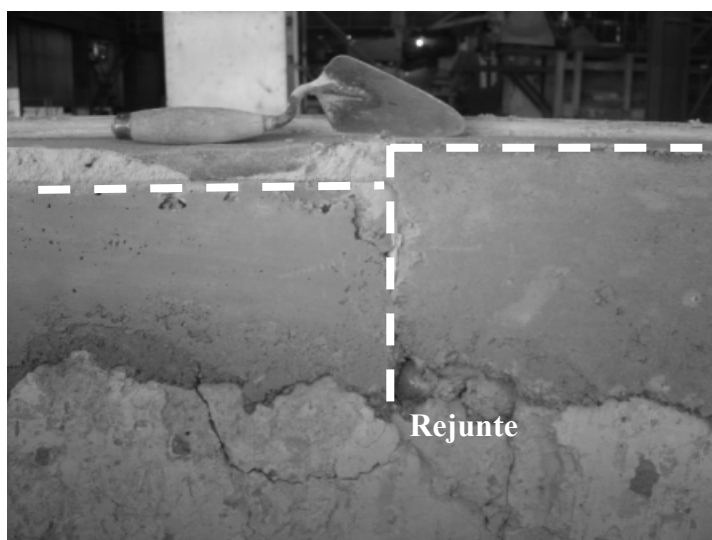


Figura 5.46: Desnivelamento visualizado após a concretagem do topo com refratário denso.

Apesar das dificuldades encontradas, acredita-se que houve um grande avanço no projeto do cadinho com a inclusão de um novo material. Com essa melhoria de projeto, visa-se a diminuição do tempo e despesas de manutenção em detrimento do aumento da carga total e a formação de um possível ponto quente no topo.

5.3.7 Quinta manutenção: quebra da válvula gaveta

A quinta parada ocorreu de maneira não programada, apesar de terem se passado três meses desde a última manutenção. O problema foi a quebra da válvula gaveta, que necessitou a troca do revestimento. Aproveitou-se a ocasião para que fosse feita uma reforma geral.

O topo do cadinho reformado na quarta manutenção encontrava-se em bom estado, não apresentando infiltrações de alumino nem mesmo nos rejunte (Figura 5.47). Percebe-se que a aplicação do material denso demonstra um resultado superior a CS2 contra o desgaste na região anelar superior do cadinho.

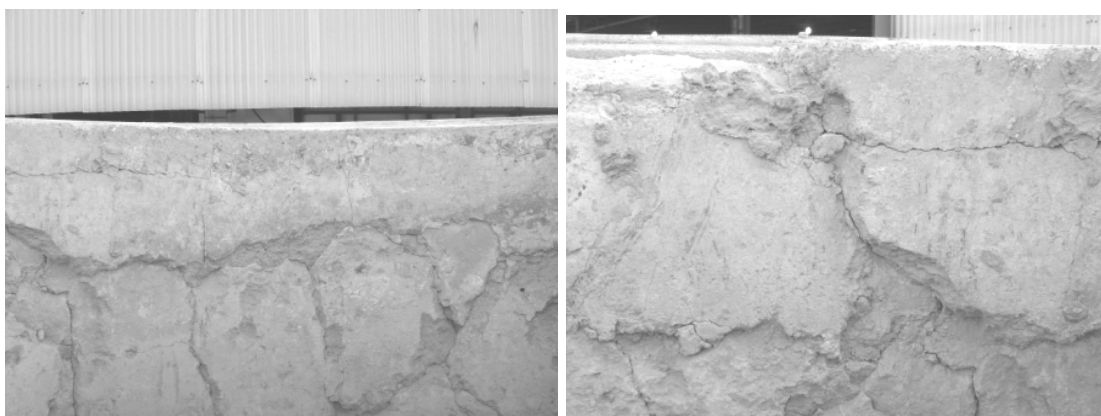


Figura 5.47: Concreto denso aplicado no topo na última manutenção.

Após 10 meses de uso, as trincas no revestimento de contato evoluíram muito em comprimento e tamanho (Figura 5.48). Entretanto, não se teve registros de uma infiltração direta do alumínio através de uma trinca na parede ou no fundo que comprometesse o revestimento isolante.

A reforma da válvula gaveta foi realizada com um refratário comercial de 90% alumina com adições de cromo. É importante destacar que desde a primeira manutenção já se observavam trincas ao redor da válvula gaveta (Figura 5.25) e seu tempo de vida útil pode ter alcançado o limite.

O reparo foi prosseguido moldando-se a cavidade da válvula utilizando-se um molde metálico. A cavidade aberta para essa moldagem (Figura 5.48) foi preenchida com o concreto aluminoso conforme pode ser visto na Figura 5.49.



Figura 5.48: À direita, trincas na parede do cadinho após 10 meses de uso. À esquerda, cavidade aberta para o conserto da válvula.



Figura 5.49: Válvula gaveta após o preenchimento completo e já pintado com tinta refratária anti-molhante.

Na quinta manutenção, constatou-se o provável término da vida útil da válvula gaveta. É importante considerar que o procedimento de manutenção não resulta na mesma durabilidade oferecida pela válvula anterior, a qual vem pré-queimada de fábrica. As principais vantagens de uma peça pré-queimada são maior resistência mecânica e estabilidade dimensional, pois o revestimento já foi submetido às etapas de secagem e sinterização.

5.3.8 Sexta manutenção: danificação da carcaça

Nesta sexta manutenção, foi detectado um problema de infiltração no topo do cadinho que foi notado inicialmente por um avermelhamento de carcaça durante a operação.

Entretanto, desta vez, o ataque causado pelo alumínio chegou a danificar a carcaça metálica de modo que foi necessária a sua restauração no ponto de vazamento. Pelas Figuras 5.50 e 5.51, ficam visíveis os danos ocorridos.



Figura 5.50: Alumínio infiltrado entre a carcaça metálica e o revestimento do topo do cadinho.

Apesar de não se ter um registro pleno do ponto exato onde houve a falha, é possível que os defeitos de construção decorrentes da quarta manutenção tenham sido a causa do incidente. As constantes ciclagens térmicas podem ter amplificado os defeitos e facilitado a penetração do alumínio.



Figura 5.51: Carcaça metálica atacada pelo alumínio líquido.

A reforma do topo se sucedeu com a prévia instalação de uma manta isolante (Figura 5.52) e, novamente, o refratário denso, utilizado anteriormente no topo, foi aplicado para a o contato com o alumínio líquido (Figura 5.53).



Figura 5.52: Carcaça metálica atacada pelo alumínio líquido.



Figura 5.53: Visão superior após o vertimento do concreto ainda no molde de madeira.

Aparentemente, não foi feito um mesmo projeto de rejuntas como na quarta manutenção e, desta vez, procurou-se dar mais tempo de cura para o material (96 horas).

Além do reparo usual das paredes e do fundo, foi feita uma restauração da válvula gaveta, devido a sua cavidade estar maior que ao projeto original. Em acordo com o fabricante do revestimento, foi utilizado o refratário denso como o novo componente refratário da válvula, mas, diferentemente da manutenção anterior, a válvula foi uma peça pré-moldada (Figura 5.54). Assim, acredita-se que a vida útil da mesma será muito maior que a anterior, pois sua resistência mecânica e anti-corrosiva foi elevada pela sinterização.



Figura 5.54: Válvula gaveta de refratário denso pré-moldado antes da concretagem.

Nesta manutenção, foram seguidos procedimentos mais rigorosos para o reparo do revestimento. Ações como essas são consideradas importantíssimas uma vez que, provavelmente, os incidentes vistos estão relacionados às medidas paliativas executadas nas manutenções anteriores.

5.3.9 Novo teste de estanqueidade: Cadinho CS2- II

A substituição do revestimento do cadinho CS2-II consagra o sucesso considerado pelos testes feitos no cadinho CS2. O projeto do novo cadinho possui duas juntas de expansão em toda a lateral do revestimento de contato. Entre essas juntas, colocou-se uma folha de alumínio para gerar um brusco

gradiente de temperatura no revestimento. Este artifício desloca o ponto de congelamento dessa região para mais próxima da face quente, diminuindo o risco de um vazamento de alumínio pela junta.

Um revestimento denso foi colocado no topo da parede e na tampa o qual é esperado possuir capacidades anti-erosivas mais elevadas que o CS2, resistindo aos abusos mecânicos que ocorrem no selamento do cadinho. Promoveu-se também o aumento da espessura de isolante do semi-cone da tampa de 10mm, estimando-se uma menor perda térmica.

A Figura 5.55 ilustra as temperaturas de face fria e do metal durante o teste de estanqueidade. Nota-se que a escala de tempo no gráfico inicia-se a partir do momento em que o metal é vertido, mas a temperatura de face fria só é monitorada após uma hora, devido ao tempo operacional de instalação dos sensores. A perda dinâmica nesse primeiro instante (vertimento do alumínio mais a movimentação do cadinho) foi de $21^{\circ}\text{C}/\text{h}$. Entretanto, mais correto seria o cálculo considerado somente após a instalação dos sensores sendo a nova perda dinâmica calculada de 14°C .

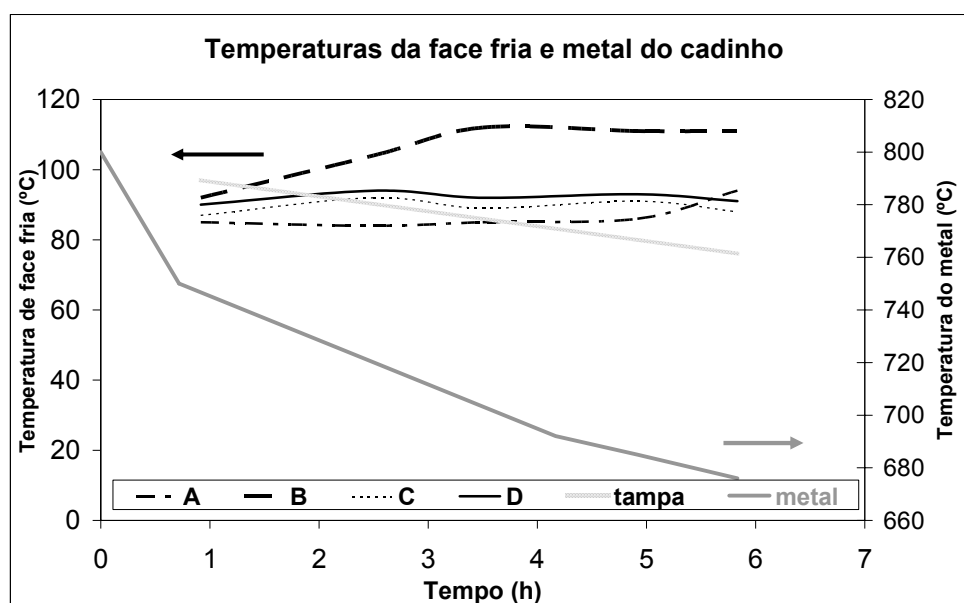


Figura 5.55: Temperaturas de face fria do cadinho CS2-II após o vertimento do metal.

Na Figura 5.56, a termografia feita externamente à carcaça na face B indica, além da junção entre a tampa e o cadinho e a válvula gaveta, que existe uma região mais quente. Acredita-se que houve certa infiltração de alumínio pela junta de expansão do revestimento, o que requer um acompanhamento rigoroso ao longo de sua operação. Comparada à face D da termografia na Figura 5.57, esta não se encontra tão quente (em torno de 110°C), diferentemente do face B que é da ordem de 140°C.

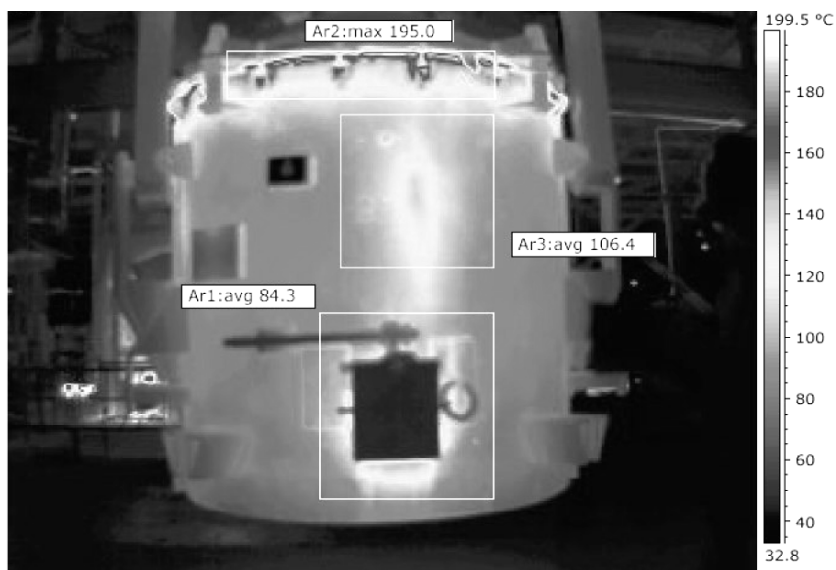


Figura 5.56: Termografia do cadinho CS2-II (vista da face B).

Nas faces A e C não se observaram pontos mais quentes que os vistos anteriormente. Devido ao reforço maior de isolante na tampa, a porção superior possui temperaturas menores (entre 75 e 100°C) que as observadas no teste de estanqueidade do cadinho CS2 (entre 128 e 170°C). De fato, um projeto de tampa pode possuir um revestimento de alto poder isolante mais um material denso e resistente para contato, pois não existe a preocupação de se manter um ponto de congelamento para longe da carcaça neste caso.

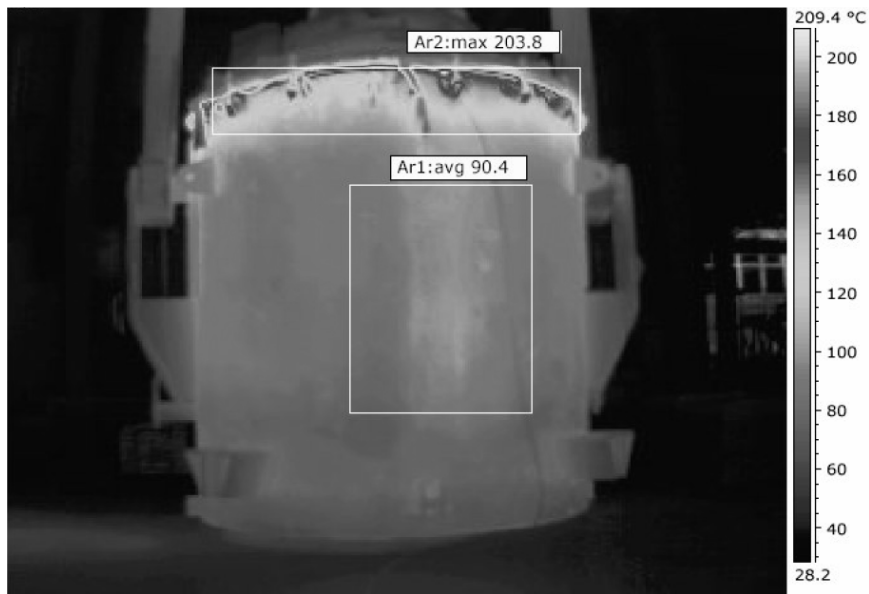


Figura 5.57: Termografia do cadinho CS2-II (vista do ponto D).

Adicionalmente, percebe-se que a região anelar das paredes apresenta uma temperatura maior, pois agora sua constituição é de um material denso e anti-erosivo (temperaturas da ordem de (130 a 200 °C), conforme as Figuras 5.58 e 5.59).

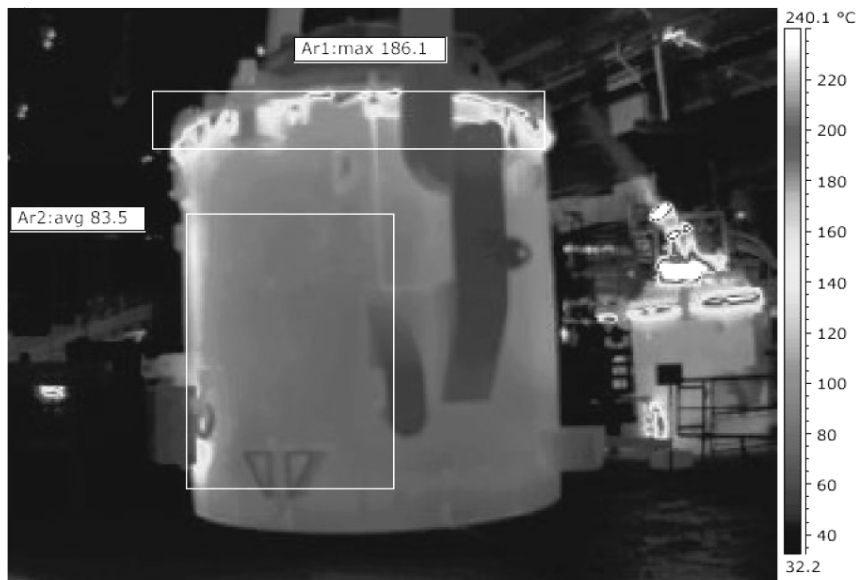


Figura 5.58: Termografia do cadinho CS2-II (vista do ponto A).

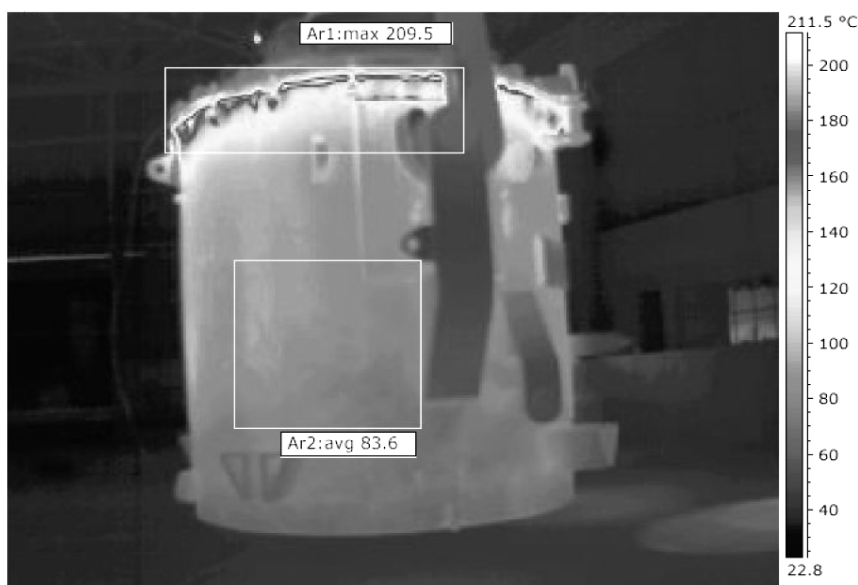


Figura 5.59: Termografia do cadinho CS2-II (vista do ponto C).

No teste de estanqueidade do cadinho CS2-II, verificaram-se muitos aperfeiçoamentos em relação ao projeto do cadinho CS2. Com isso, espera-se uma menor perda dinâmica média (tampa mais isolada), menores transtornos de manutenção (melhor resistência da região anelar), menos trincamentos nas paredes (duas juntas de expansão) e diminuição na manutenção da tampa.

Os resultados industriais puderam comprovar a consistência tanto dos dados experimentais quanto os obtidos na simulação computacional. Os dados experimentais permitiram o entendimento dos mesmos conforme as informações da literatura. Utilizando-se as propriedades obtidas em laboratório, pôde-se fazer a simulação computacional do comportamento térmico do revestimento, comparando as vantagens do uso de um revestimento semi-isolante. Finalmente, o acompanhamento industrial demonstra na prática as vantagens do uso de um material semi-isolante, uma vez que o mesmo proporcionara um projeto de cadinho com maior volume útil, com uma perda térmica menor ou igual. Pelas próprias práticas industriais, detectaram-se muitas oportunidades de melhoria as quais não puderam ser previstas pela literatura e pela simulação. Como exemplo, pode-se citar a necessidade de um refratário específico no topo e o projeto de juntas de expansão.

5.3.10 Ganhos econômicos

Verifica-se que, os resultados industriais correlacionados às caracterizações laboratoriais e as simulações térmicas são determinantes para se ter uma visão sistêmica. Deve-se ressaltar que todos esses esforços necessariamente devem proporcionar lucro para a empresa parceira deste trabalho, pois esta seria uma evidência do progresso proporcionado.

Na Figura 5.60, observa-se uma previsão da curva de gastos financeiros gerados por um cadinho revestido com CS2 comparado a um cadinho revestido com T1. Esta curva foi calculada pela empresa parceira deste estudo.

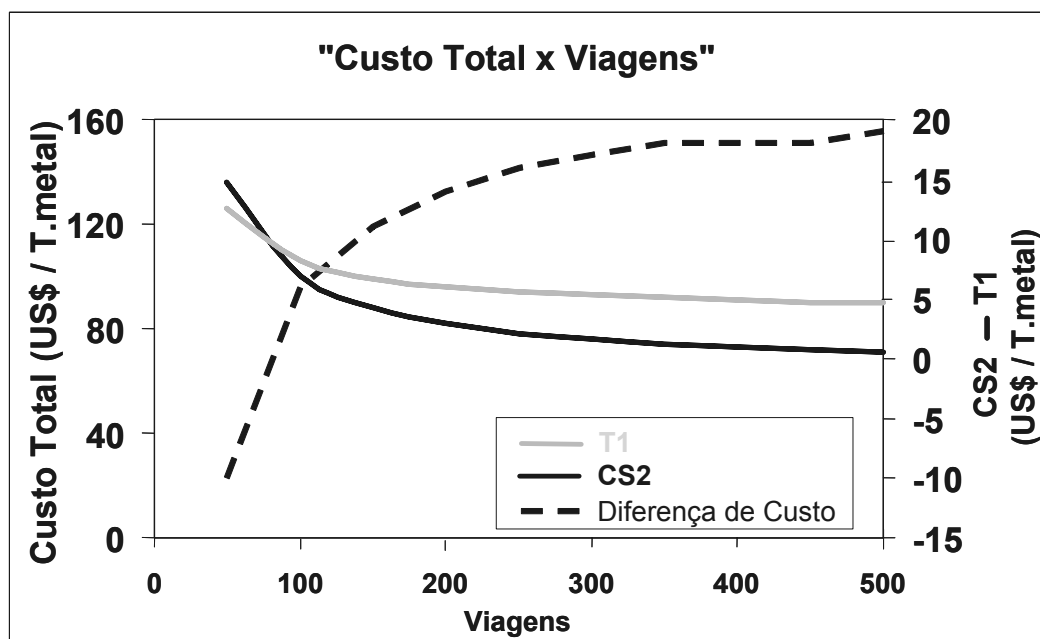


Figura 5.60: Previsão dos gastos entre o cadinho revestido com CS2 e outro com T1.

Nota-se que, a partir de aproximadamente 100 corridas, o cadinho revestido com o material CS2 passa a economizar mais dólares por tonelada de metal. Caso o cadinho consiga atingir essa marca, significa que uma quantidade da ordem de 750 toneladas de metal foi entregue.

No período de 1 ano, conforme as manutenções observadas nos tópicos anteriores, o cadinho pôde transportar cerca de 1872 toneladas de metal,

indicando que a marca de 100 corridas foi ultrapassada e o novo revestimento passa a dar lucro. No período aproximado de 18 meses, estimou-se uma economia de aproximada de 30 mil dólares (líquido).

Deve-se ressaltar uma importante variável que é a maior responsável pelos ganhos observados. Devido ao cadinho revestido com CS2 possuir de fato uma maior difusibilidade térmica, o mesmo pôde ser pré-aquecido mais rápido. Assim, houve uma maior economia de combustível (GLP) utilizado no pré-aquecimento do cadinho gerando as economias observadas. O fato de um cadinho também pré-aquecer em menor tempo proporciona um número maior de corridas por dia, o que também leva a uma comercialização de maior quantidade de metal entregue.

Finalmente, pode-se concluir que a análise sistêmica, aplicada conjuntamente com as diversas ferramentas e resultados obtidos, pode proporcionar um significativo avanço nos processos industriais relacionados ao transporte de alumínio líquido.

5.4.1 Otimizações de CS2: estudo da cura CS2

Nos tópicos anteriores, percebe-se que a cura de CS2 durante as manutenções é feita de maneira não controlada. Com o intuito de se verificar quais são as conseqüências dessas operações, foi investigado o efeito nas propriedades mecânicas desse procedimento e as possíveis conseqüências. Como mais um material de auxílio neste estudo, foi recebido um segundo lote do concreto CS2. Posteriormente, será justificado o motivo da discriminação desse lote.

Observa-se pelos resultados na Figura 5.61 e 5.62 que a cura em ambiente aberto reduz praticamente pela metade a resistência mecânica do material curado em ambiente fechado a 20°C.

Na cura a 50°C em função do tempo, percebe-se que a resistência mecânica não difere muito do concreto curado a 20°C (Figura 2). Talvez, a partir de certo grau de hidratação, a resistência mecânica passe a variar pouco e esse limite já é alcançado na cura a 20°C em ambiente fechado. É importante

ressaltar que o material ensaiado não foi seco, representando uma condição mais severa de ensaio.

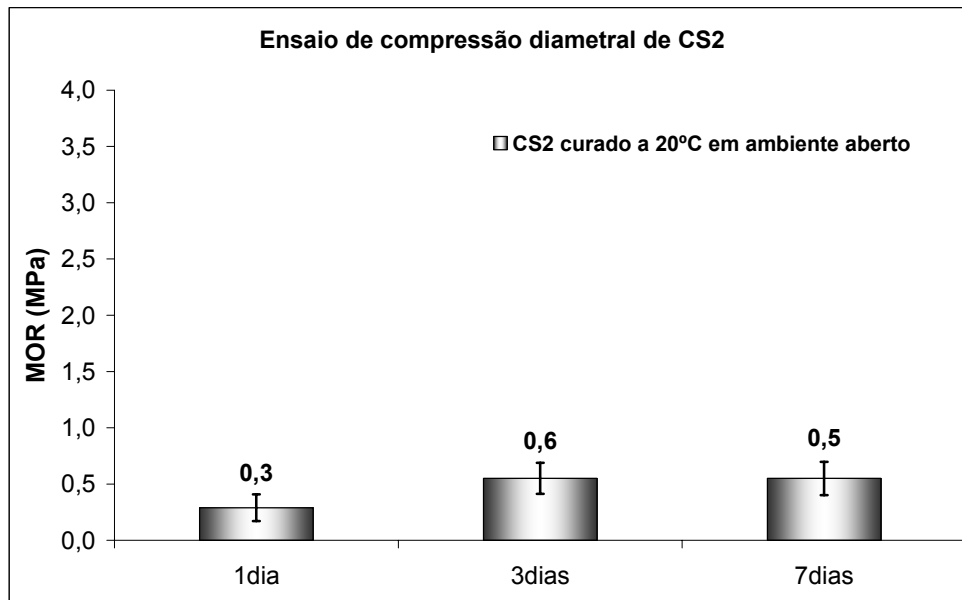


Figura 5.61: Resistência mecânica de CS2 (não seco) curado a 20°C em ambiente aberto.

Aparentemente, de acordo com a Figura 5.61, o concreto CS2 curado a 50°C apresenta uma resistência mecânica pouco influenciada pela temperatura de cura, sendo mais dependente do tempo.

Entretanto, ao se analisar a termogravimetria do material nos gráficos da Figura 5.63, nota-se nas temperaturas entre 200 a 350°C (provável desidratação do cimento) que a perda de massa não difere significativamente, o que indica que a resistência mecânica dos materiais, em teoria, deveria ser semelhante. A explicação da diferença no módulo de ruptura observado se dá ao analisar a taxa de secagem dos materiais (entre a temperatura ambiente e 180°C aproximadamente). A água livre na estrutura do material, provavelmente, é a responsável pela diminuição da resistência mecânica do concreto curado a 50°C, sendo a concentração dessa água nos poros muito maior no primeiro dia de cura. Nota-se que o próprio processo de cura em função do tempo promove certo nível de secagem no concreto mesmo que curado em ambiente saturado em umidade.

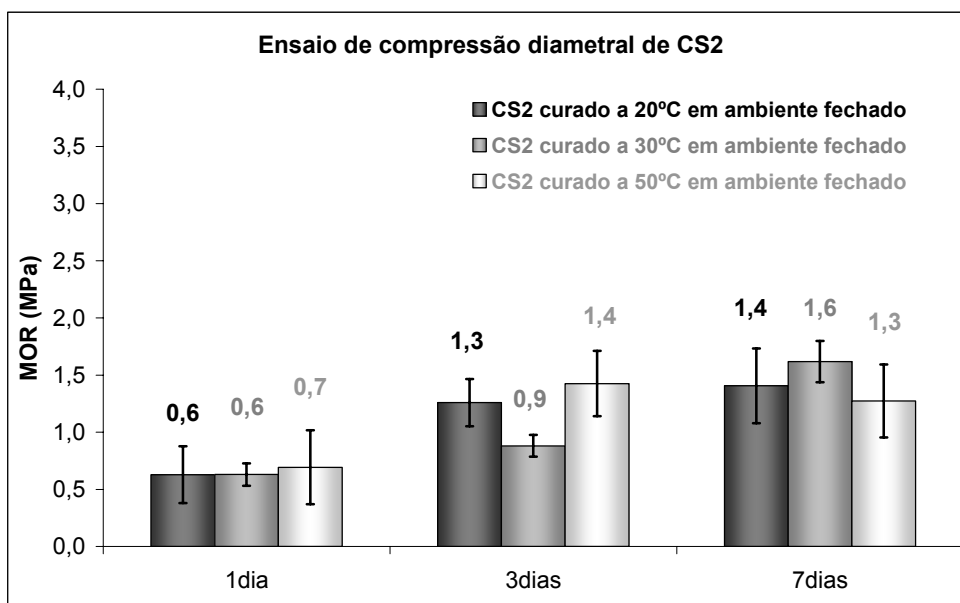


Figura 5.62: Resistência mecânica de CS2 (não seco a 110°C) curado em ambiente fechado a 20°C e 50°C em função do tempo de cura.

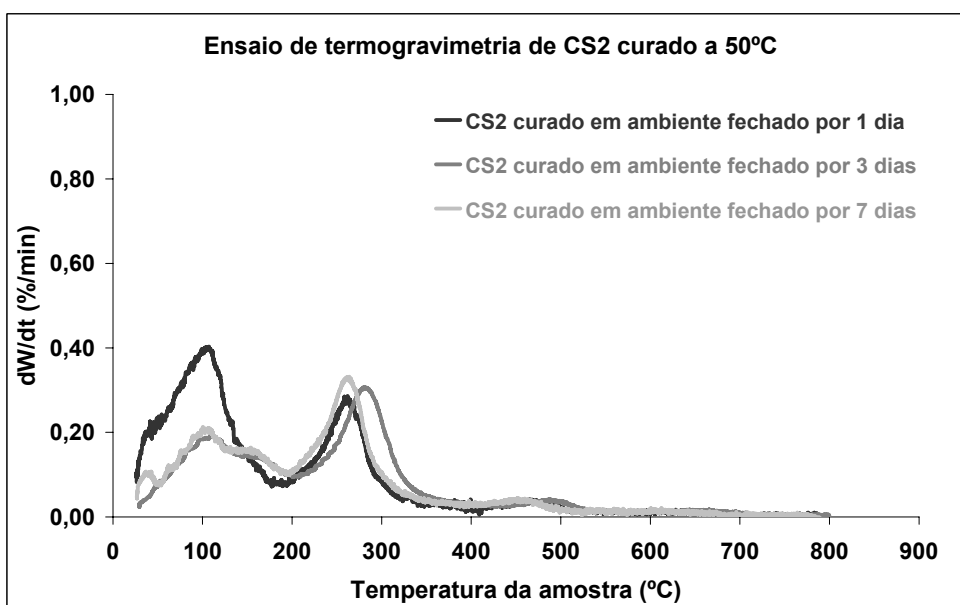


Figura 5.63: Termogravimetria dos concretos curados por diferentes intervalos de tempo.

Já na temperatura de cura a 20°C, a secagem do material no primeiro dia torna-se prejudicial. De acordo com a Figura 5.64, apesar de uma alta taxa de secagem entre as temperaturas ambiente a 180°C, o concreto curado em

ambiente fechado possui uma resistência mecânica superior. Ou seja, mesmo com a água livre no interior dos poros, o nível de hidratação ganho promove uma resistência superior que um concreto mais seco e menos hidratado.

A evidência dessa maior hidratação do cimento para o concreto curado em ambiente fechado a 20°C pode também ser visualizada na Figura 5.64 entre as temperaturas entre 200 a 400°C.

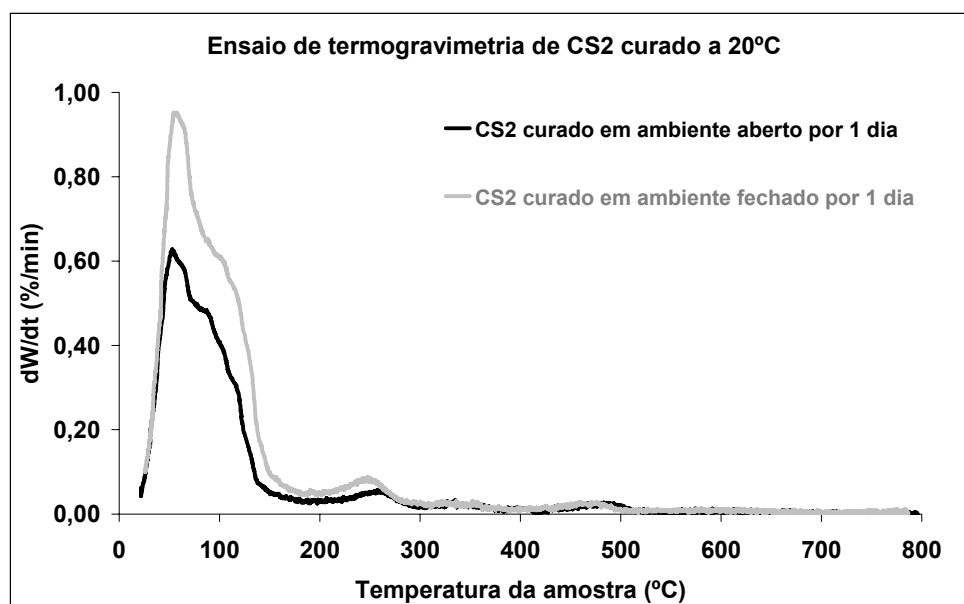


Figura 5.64: Termogravimetria entre CS2 curado em ambiente aberto e fechado a 20°C.

Nesta etapa, verificou-se que o efeito da temperatura de cura traz benefícios para o desempenho do material. Mesmo para um processo industrial onde a cura desses revestimentos apenas seja feita a temperatura ambiente, a conservação de um ambiente úmido ao concreto para a cura já proporciona melhorias em sua resistência mecânica, diminuindo os riscos de geração de defeitos que possam se propagar no material após a queima.

5.4.2 Otimizações de CS2: Erosão

Nos tópicos relacionados à sessão 5.2, verifica-se experimentalmente um dos maiores pontos fracos do material semi-isolante CS2 que é a sua baixa resistência a erosão. Dessa forma, o presente tópico visa o estudo das

possíveis formas de minimização do ataque erosivo desses materiais, verificando-se quais os efeitos da adição de CAC e quais as correlações com as propriedades termodinâmicas, microestruturais, térmicas e termomecânicas.

Em auxílio a este estudo, foi utilizado um novo lote de concreto CS2 o qual será chamado de CS2-L. Devido aos ensaios iniciais de caracterização desse novo lote demonstrarem propriedades diferentes em relação ao antigo, fez-se necessária a discriminação entre eles com as siglas citadas.

Notou-se que as modificações no concreto inicial CS2 foram realizadas no sentido de melhorar a resistência mecânica “a verde” do mesmo, pois, de acordo com as análises termogravimétricas e ensaios de resistência mecânica, observou-se que houve um aumento na taxa de desidratação de cimento (Figura 5.65) e aumento do módulo de ruptura (Figura 5.66), respectivamente. Certamente, houve uma adição de CAC na composição anterior (CS2) pelo próprio fabricante.

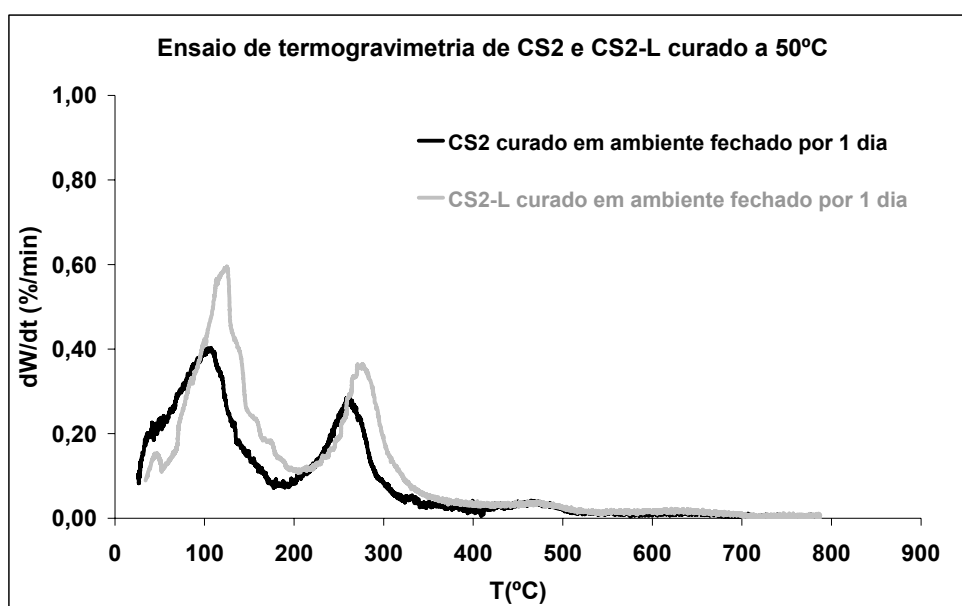


Figura 5.65: Termogravimetria de CS2e do novo lote de concreto denominado como CS2-L.

Analogamente, visando-se o entendimento do efeito da adição extra de CAC nesse concreto comercial, foi feita a adição de 3 e 6% em peso de um cimento de aluminato de cálcio comercial em CS2-L. Essas novas composições

serão chamadas de CS2-L3 e CS2-L6. A partir deste ponto, o estudo foi sucedido adotando-se CS2-L como o novo padrão de referência, devido aos superlativos resultados (vistos nas Figuras 5.65 e 5.66) em relação a CS2.

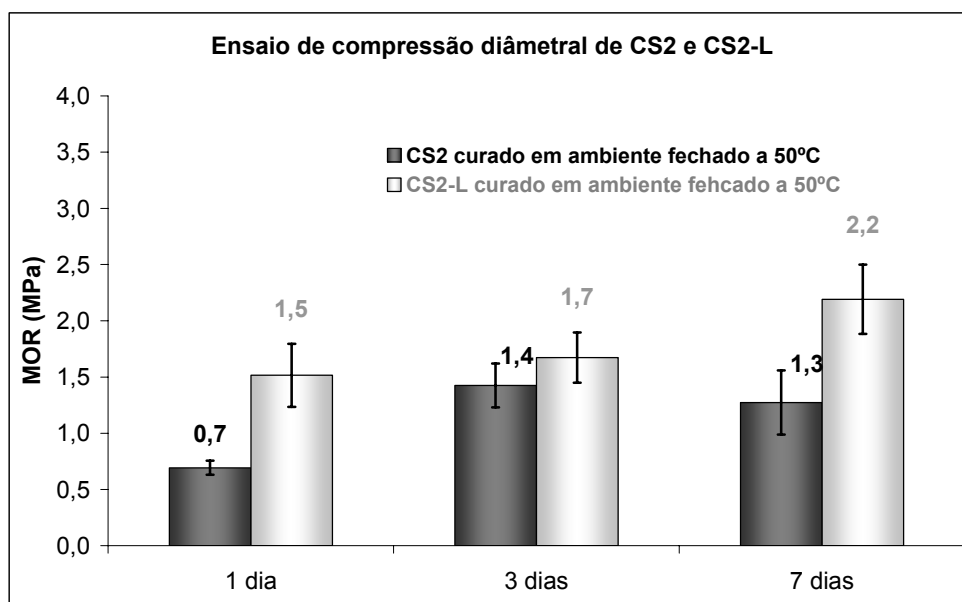


Figura 5.66: Módulo de ruptura dos concretos CS2 e CS2-L curados a 50°C.

Verificando-se qual é o efeito do tratamento térmico nas propriedades mecânicas das novas composições, observa-se na Figura 5.67 que o material CS2-L6, em relação aos demais, apresenta superioridade na temperatura de 800°C que é justamente a temperatura de queima do refratário.

Contudo, os resultados obtidos até o presente devem ser estudados com cautela. Apesar do aparente benefício da adição extra de cimento, a Figura 5.68 demonstra que a densidade de CS2-L6 também aumentou e isto também pode estar contribuindo para a maior de resistência mecânica. Visando-se a aplicação em cadinhos de transporte, o aumento da densidade do revestimento pode trazer algumas desvantagens, dentre elas o aumento do peso do revestimento e o aumento da condutividade térmica.

Aparentemente, para materiais de mesma densidade, a adição de 3% em peso de CAC não apresenta benefícios mecânicos após o tratamento térmico a 800°C. Dessa maneira, CS2-L3 foi descartado do estudo e os esforços foram concentrados no entendimento de CS2-L6.

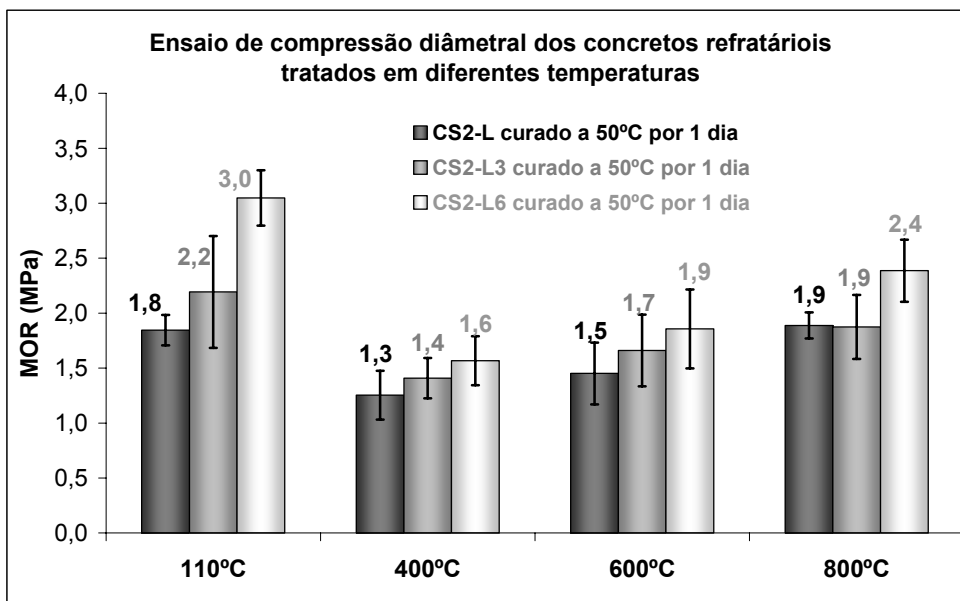


Figura 5.67: Módulo de ruptura de CS2-L e das composições contendo 3 e 6% de CAC.

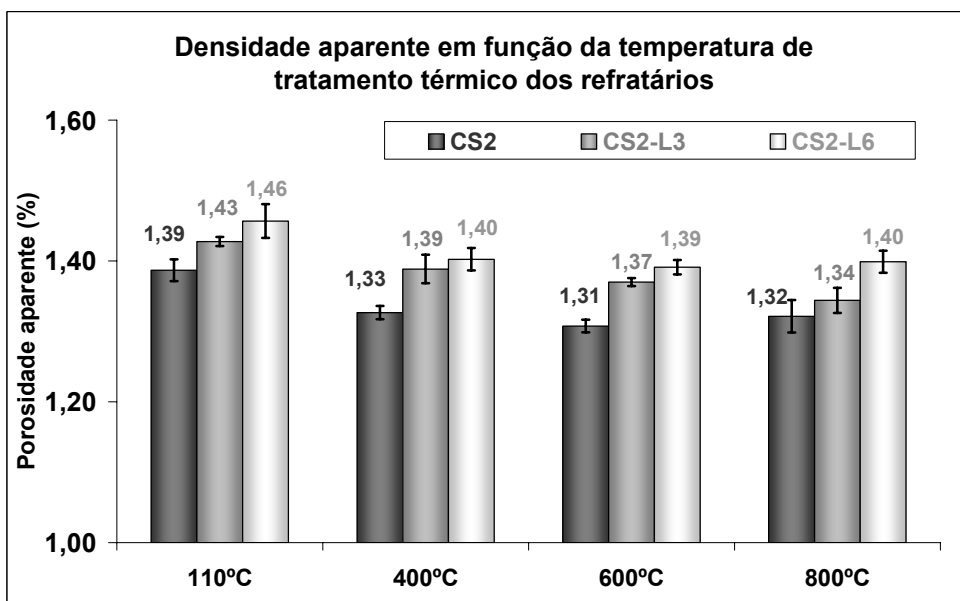


Figura 5.68: Densidade aparente dos materiais obtido pelo ensaio de imersão de Arquimedes nos refratários CS2-L, CS2-L3 e CS2-L6.

No prosseguimento do presente trabalho, foi buscado o ajuste da densidade de CS2-L6 por meio da adição de uma maior quantidade de água

durante seu preparo. A densidade aparente de $1,32 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ foi então atingida e, o teor de água necessário para tal foi de 16% em peso. Desse modo, o novo material foi chamado de CS2-L616. Na Tabela 5.8, constam os valores numéricos referentes a cada ensaio.

Tabela 5.8: Comparação entre o módulo de ruptura e o volume erodido dos materiais.

Material	MOR por compressão diametral (MPa)	Densidade Aparente (g/cm^3)	Massa específica aparente (g/cm^3)	Tratamento Térmico por 5h	Erosão (cm^3)
T1	$2,6 \pm 0,1$	$2,30 \pm 0,01$	$2,26 \pm 0,01$	1000°C	6 ± 1
CS2-L	$1,5 \pm 0,3$	$1,32 \pm 0,01$	$1,28 \pm 0,01$	800°C	Furou
CS2-L6*	$2,4 \pm 0,3$	$1,40 \pm 0,02$	$1,39 \pm 0,01$	800°C	$22 \pm 1^*$
CS2-L616	$1,4 \pm 0,4$	$1,32 \pm 0,01$	$1,27 \pm 0,01$	800°C	Furou

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

Conforme as observações verificadas na sessão 5.2, mesmo que os módulos de ruptura entre os materiais sejam semelhantes, a maior dureza, densidade e quantidade de agregados de T1 superam CS2-L6 em grande diferença. No caso de CS2-L616, que é uma versão de CS2-L6 menos densa, teve como consequência a drástica diminuição da resistência mecânica se assemelhando muito com CS2-L tanto em resistência mecânica quanto a erosão.

Pelo fato de CS2-L e CS2-L616 terem falhado no teste, não se faz possível um cálculo preciso do volume erodido. Desse modo, não é apresentado um valor correspondente na Tabela 5.8.

Até o momento, não foram evidentes os benefícios proporcionados pela adição de CAC em CS2-L. 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 5.70.

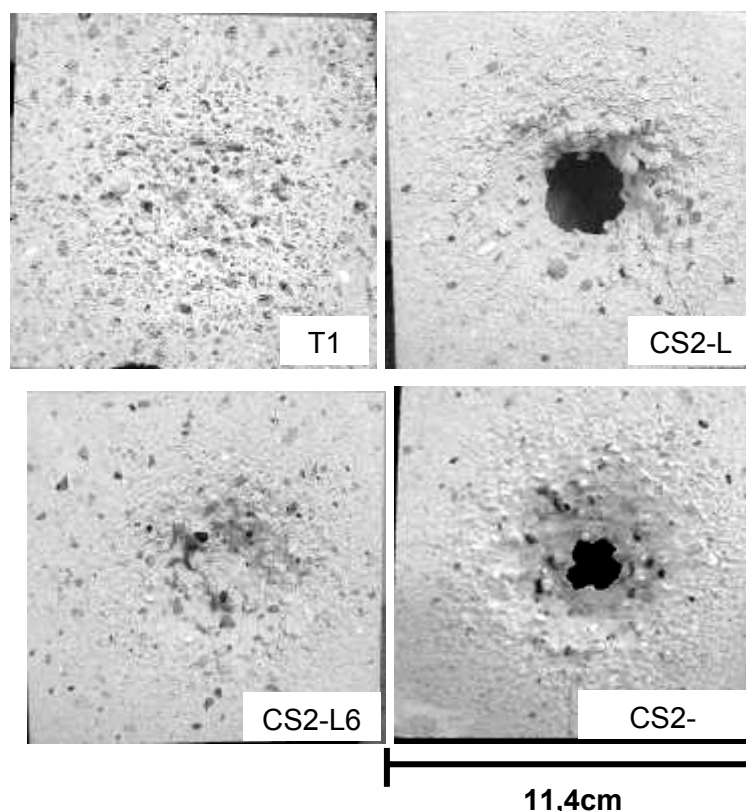


Figura 5.69: Corpos de prova após ensaio de erosão.

Pode-se observar no ensaio de sinterabilidade sob carga que aproximadamente a partir de 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 5.70, 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. A expansão subsequente provavelmente se deve a transformação de $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (CA) em $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA2).

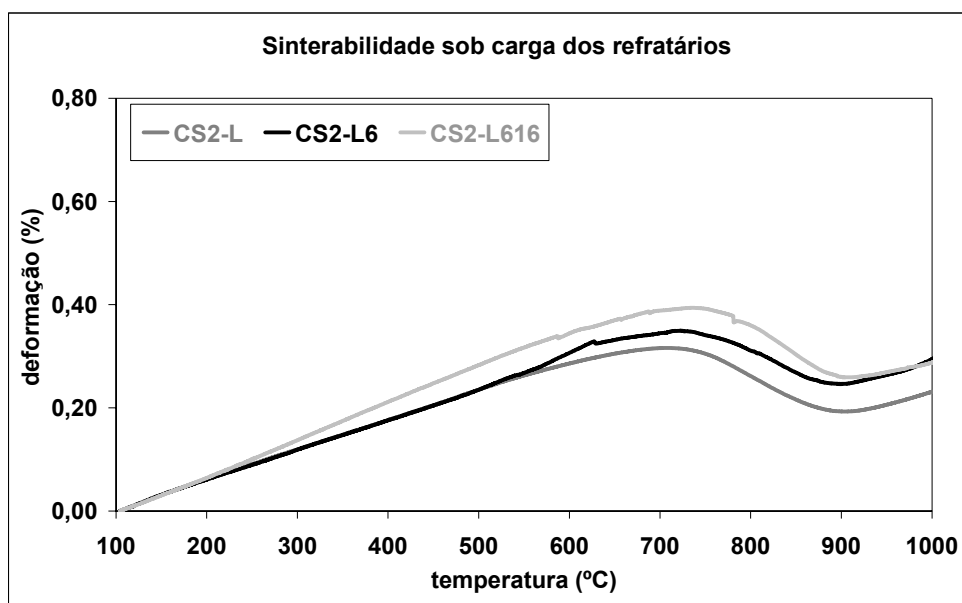


Figura 5.70: Sinterabilidade sob carga de CS2-L, CS2-L6 e CS2-L616 sob a carga de 0,02MPa, taxa de aquecimento 5K/min.

Verificou-se então qual é a resistência mecânica adquirida pelos materiais após a queima a 900°C. Escolheu-se essa temperatura visando-se a aplicação prática industrial, onde o revestimento refratário é submetido a um pré-aquecimento para a sinterização do mesmo *in situ*. Uma suposta nova temperatura de queima não deve ser excessiva, pois o gasto energético pode elevar os custos de operação.

Novamente, foram avaliadas as resistências mecânicas e anti-erosivas de CS2-L616. Os resultados encontram-se respectivamente na Tabela 5.9 e na Figura 5.71, comparado a CS2-L nas mesmas condições.

Tabela 5.9: Comparação entre o módulo de ruptura e o volume erodido de CS2-L616 e CS2-L.

Material	MOR por compressão diametral (MPa)	Densidade Aparente (g/cm ³)	Massa específica aparente (g/cm ³)	Tratamento Térmico por 5h	Erosão (cm ³)
CS2-L	2,1 ± 0,3	1,28 ± 0,02	1,27 ± 0,01	900°C	Furou
CS2-L616	2,0 ± 0,3	1,33 ± 0,02	1,33 ± 0,01	900°C	28 ± 3

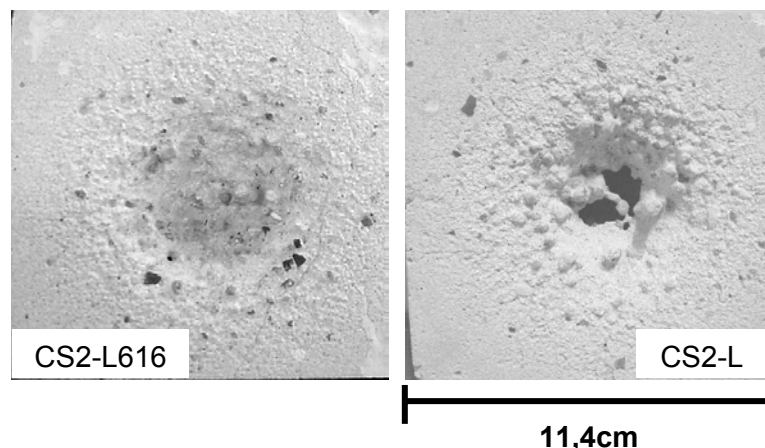


Figura 5.71: CS2-L616 e CS2-L (tratados termicamente a 900°C por 5 horas) após o ensaio de erosão.

Após o tratamento térmico sugerido, verifica-se que CS2-L616, elevou sua resistência mecânica e obteve sucesso no teste de erosão tendo em vista que, com uma mesma densidade e tratado termicamente a 800°C isto não era possível. Aparentemente, o grau de ligações entre as partículas da matriz se tornou maior, diminuindo o desgaste erosivo. CS2-L também teve sua resistência aumentada e, no entanto, seu teste de erosão fracassou.

É provável que, na temperatura de 900°C, o cimento esteja reagindo com os componentes da matriz, acelerando a sinterização via fase líquida. Uma forte evidência da ocorrência desse fenômeno se dá a partir da análise por difração de raios-X do material.

De acordo com as Figuras 5.72 e 5.73, observa-se que o cimento favorece a formação de fases como a anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$; 76-0948), silimanita (Al_2SiO_5 ; 83-1566) e guelenita ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$; 77-1113) que aparecem com uma maior intensidade no gráfico de CS2-L616 (Figura 5.59). Neste caso, o cimento poderia estar fornecendo CaO para a formação da anortita e guelenita. Portanto, o material CS2-L616 não apenas está sofrendo um aumento do grau de ligação entre as partículas de sua matriz, mas está incorporando novas fases as quais também podem contribuir para o aumento da resistência. Já nos casos em que a temperatura de queima é mais baixa (800°C), a erosão sofrida tem maior correlação com a densidade.

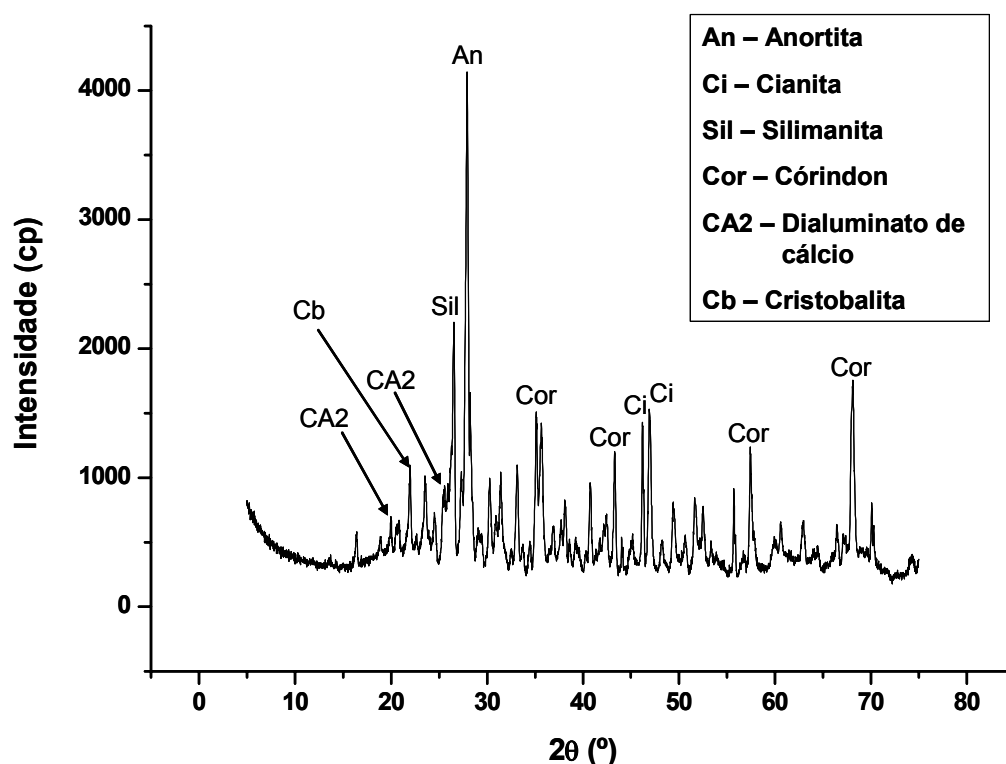


Figura 5.72: Difração de raios-X de CS2-L após o tratamento térmico até 900°C por 5 horas.

Acredita-se que a cristalização de novas fases nessa faixa de temperatura é um fenômeno possível no referido sistema que é majoritariamente formado por CaO , Al_2O_3 e SiO_2 . Uma evidência a favor dessa proposição pode ser encontrada no trabalho de Marques [66], 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 CS2-L616 não é um sólido proveniente de um líquido super resfriado como um vidro. Entretanto, é possível a existência de um percentual de fase vítrea na matéria-prima componente do concreto, denominada chamote. Chamotes são argilas calcinadas em alta temperatura e que são posteriormente trituradas [67]. As fases vítreas podem surgir durante o processo de fabricação dessas matérias primas e, neste trabalho, podem ser as responsáveis pelas reações observadas nas temperaturas referidas. A

existência de fase vítrea em chamotes é uma ocorrência comum, conforme o relato de Capoglu [68] em um trabalho sobre o controle de qualidade de matérias primas para a produção de hotelarias de alta qualidade.

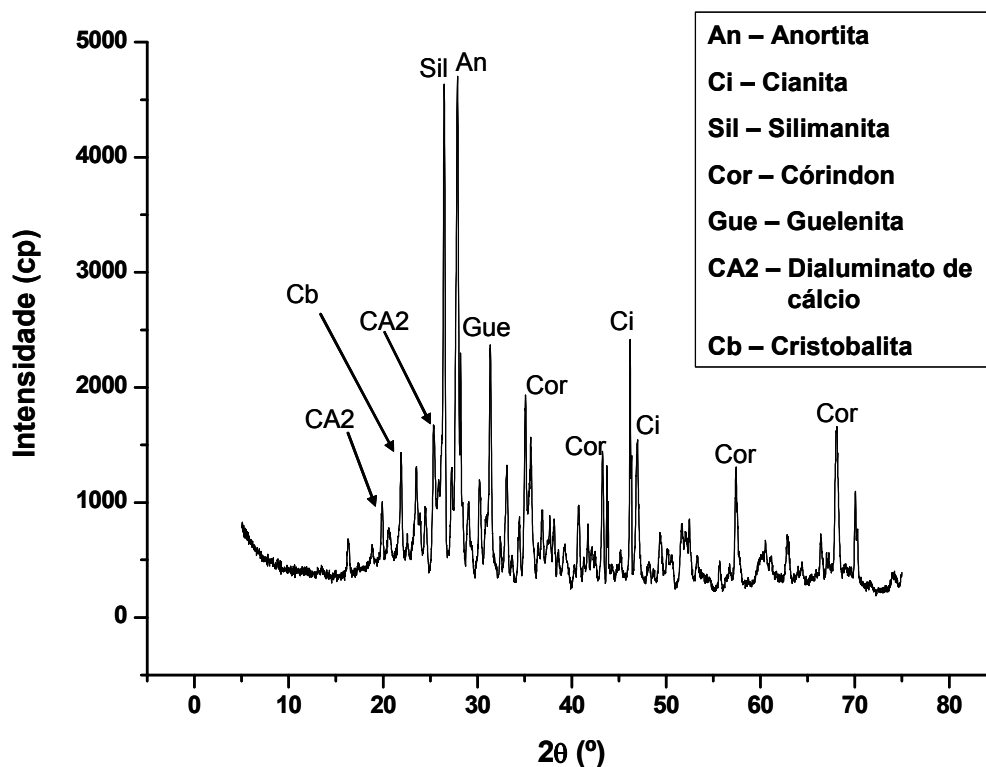


Figura 5.73: Espectros por difração de raios-x de CS2-L616 após o tratamento térmico até 900°C por 5 horas

Nos espectros de raios-X, não foi detectada a fase CA. Entretanto, foram evidentes dois picos referentes à fase CA2 (23-1037). É possível que a 900°C uma grande parte do cimento já tenha reagido, o que justifica o comportamento expansivo após essa temperatura na Figura 5.70 e a formação das novas fases citadas.

Até o momento, foram verificados quais são os fatores que influenciam a resistência mecânica e a erosão. Contudo, a aplicabilidade de um material em cadinhos de transporte de alumínio também envolve outros importantes aspectos como as propriedades térmicas, microestruturais e termodinâmicas.

A microestrutura dos materiais deste estudo foi assim avaliada pela medida de permeabilidade e Figura 5.74 podem ser observados os resultados

obtidos. É notável que mesmo CS2-L6 possuindo maior densidade, sua permeabilidade pouco se alterou em relação a CS2-L, pois tanto k_1 como k_2 possuem grandezas muito próximas entre os dois concretos.

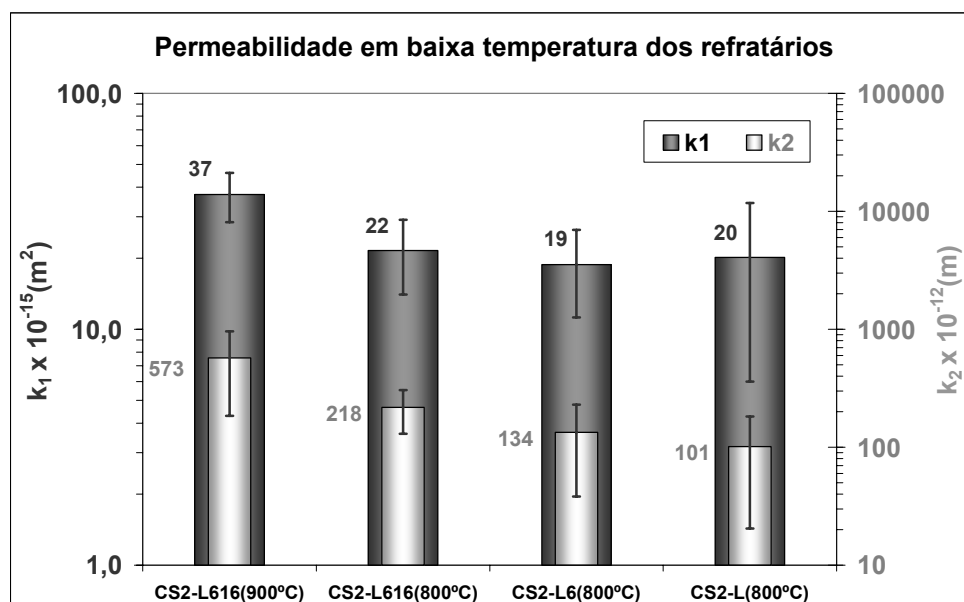


Figura 5.74: Constantes k_1 (efeito viscoso) e k_2 (efeito inercial) de permeabilidade dos concretos CS2-L616, CS2-L6 e CS2-L cujas temperaturas de tratamento térmico encontram-se juntamente ao nome da amostra na base do gráfico.

Uma permeabilidade levemente mais elevada pode ser observada para CS2-L616. Provavelmente, com o aumento de temperatura nessas ordens (800°C para 900°C), mesmo havendo maior sinterização, as expansões térmicas das diferentes partículas que compõem o concreto estejam gerando pequenas trincas que aumentam levemente a permeabilidade.

Conforme a os resultados apresentados na sessão 5.2, permeabilidades da ordem apresentados pelos materiais na Figura 5.74 já se mostraram suficientes na contenção do ataque por alumínio líquido no ensaio de *cup-test* nas mesmas condições. Todavia, o ensaio de *cup-test* foi realizado nas composições aditivadas para se verificar se a adição de CAC foi prejudicial na resistência ao ataque por alumínio líquido.

Pelos resultados obtidos nas Figuras 5.75 e 5.76, o cimento adicionado não teve influências negativas no desempenho dos materiais. Após o ensaio de CS2-L616 (Figura 5.77), o corte do corpo de prova nem foi necessário. É importante destacar que CS2-L possui aditivos anti-molhantes ao alumínio líquido o que pode estar contribuindo para um menor ataque corrosivo. Entretanto, acredita-se que a permeabilidade seja o fator principal do melhor desempenho, conforme as observações feitas na sessão 5.2.

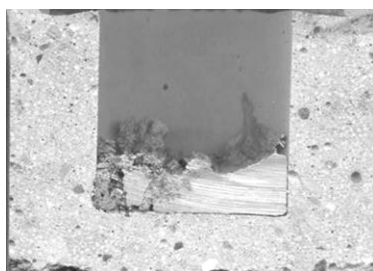


Figura 5.75: Corte longitudinal de CS2-L6 após o ensaio de *cup-test*.

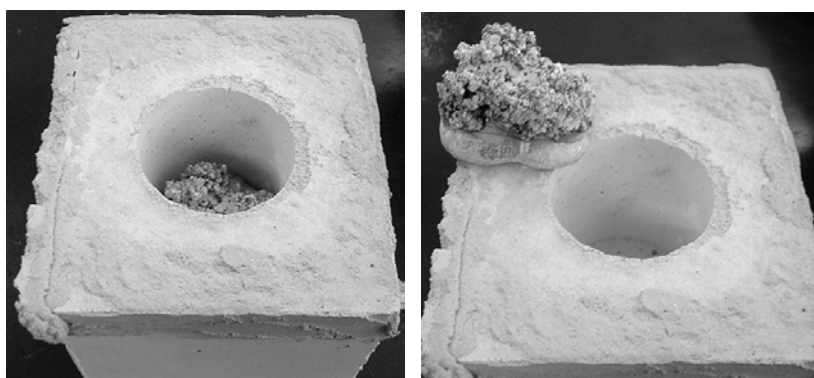


Figura 5.76: Destacamento do alumínio do interior do cadinho de CS2-L616 após o “cup-test”.

Foi citado anteriormente que uma das desvantagens do material CS2-L6 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 5.77.

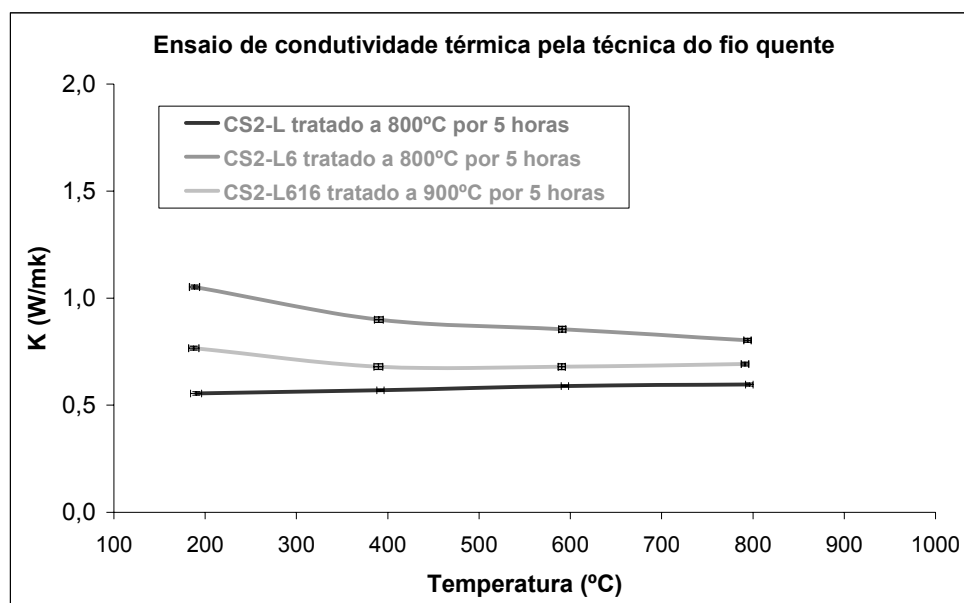


Figura 5.77: Resultado do ensaio de condutividade térmica dos refratários pelo método do fio quente paralelo.

Todavia, apenas com os valores de condutividade térmica não é possível a seleção de um refratário prevendo o seu comportamento térmico quantitativo. Desse modo, por meio da simulação computacional do comportamento térmico do cadinho com os dados experimentais obtidos, pode-se verificar se os novos materiais gerados neste estudo estão aptos para a aplicação industrial. Isto é explorado no tópico a seguir.

5.4.2.1 Simulações térmicas de CS2-L e CS2-L6

Comparando-se as simulações do comportamento térmico (Figura 5.78) de um cadinho revestido com CS2-L e CS2-L6 em conjunto com o isolante “Iso” (material isolante da Tabela 4.1), percebe-se um ligeiro aumento nas temperaturas de face fria e uma diminuição significativa do ponto de congelamento por parte de CS2-L6. Logo, vê-se que aumento da densidade do material na ordem de $0,1 \text{ g/cm}^3$ se mostrou desvantajosa quanto ao comportamento térmico. Já o concreto CS2-L616 se demonstrou mais adequado, pois sua temperatura de face fria e pontos de congelamento pouco diferem de CS2-L. É importante mencionar que, neste caso, CS2-L é o material

padrão de análise, pois o mesmo é um concreto comercial aplicado industrialmente.

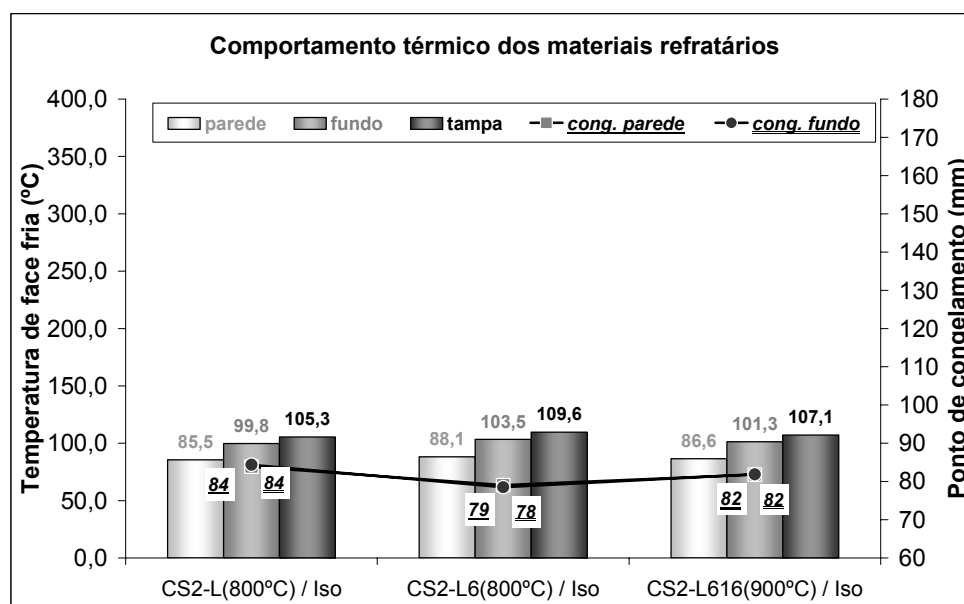


Figura 5.78: Resultados da simulação térmica do conjunto revestimento/isolante para cada concreto estudado

De acordo com a Tabela 5.10, nota-se que as alterações de formulação no concreto não trazem drásticas alterações em sua difusividade térmica e, portanto em seu tempo de pré-aquecimento. Conseqüentemente, o uso de um concreto mais denso pouco afetaria no tempo de pré-aquecimento do cadinho durante sua operação.

Tabela 5.10: Difusividade térmica dos refratários semi-isolantes obtidos na simulação

Refratário	Difusividade na parede (m ² /s)
CS2-L	2,00x10 ⁻⁷
CS2-L6*	2,10x10 ⁻⁷
CS2-L616*	2,10x10 ⁻⁷

* Na simulação térmica, foi feita a normalização da composição química de CS2-L6 e CS2-L616 com a adição de CAC.

Com as simulações térmicas, foi possível determinar que a variação da densidade da ordem de $0,1\text{g/cm}^3$ pode ser danosa para a rotina industrial de um cadinho de transporte quanto ao quesito segurança. Vale ressaltar a importância do processamento desses concretos antes de sua instalação, já que a redução do teor de água para o aumento da resistência mecânica pode proporcionar maior perda térmica do revestimento ou do metal fundido no cadinho.

5.4.2.2 Choque térmico dos materiais

Sendo o choque térmico uma freqüente solicitação do revestimento refratário de um cadinho de transporte, a resistência ao dano por choque térmico foi avaliada no tijolo T1 e CS2-L, inclusive nas novas composições deste último. Escolheram-se esses materiais propositalmente devido aos mesmos serem utilizados na prática.

Observa-se no gráfico 5.79 que o tijolo T1 aparenta não ser significativamente influenciado pelo choque térmico de 800°C até a temperatura ambiente. Provavelmente, a variação térmica nos níveis ensaiados não é uma solicitação drástica a T1.

No entanto, CS2-L apresenta uma aparente diminuição da resistência mecânica no primeiro ciclo (Figura 5.80) estabilizando-se nos demais, fato que não se observa com CS2-L616 que mantém sua resistência ao longo dos ciclos.

Na sessão 5.4.2 foi verificado que o refratário CS2-L616 tratado termicamente a 900°C , por possuir uma quantidade maior de fases mineralógicas que CS2-L, proporcionava uma resistência a erosão superior que os demais materiais. Tais fenômenos podem estar também contribuindo para um melhor desempenho frente ao choque térmico de CS2-L616 (Figura 5.81), mesmo que neste caso o material estudado é o CS2-L616 tratado termicamente a 800°C .

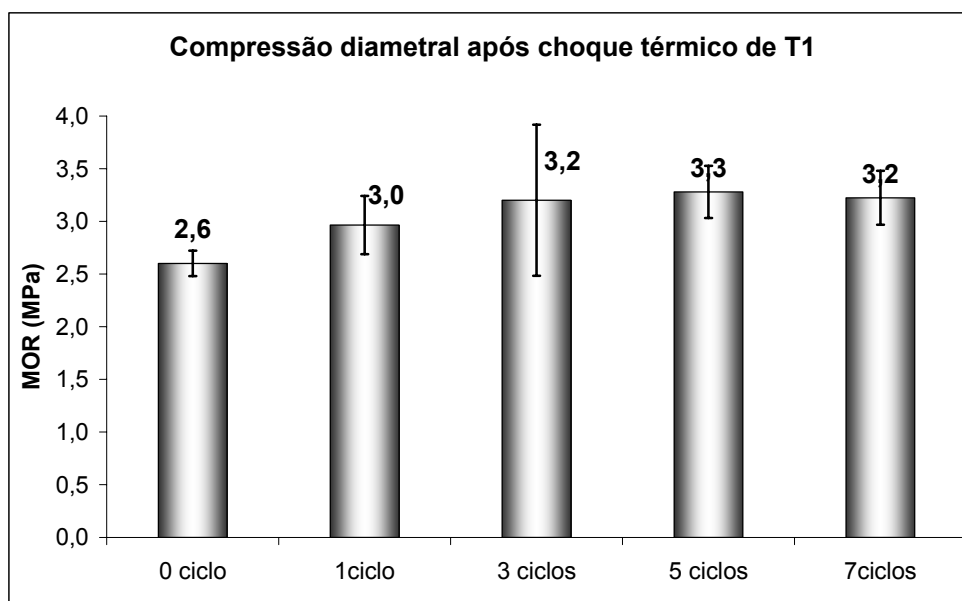


Figura 5.79: Ensaio de choque térmico para o refratário T1.

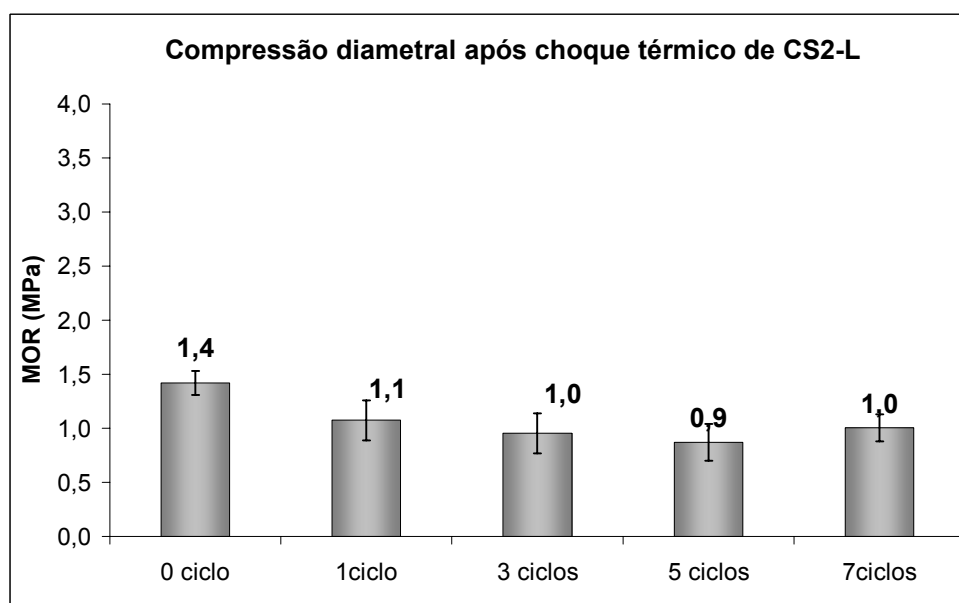


Figura 5.80: Ensaio de choque térmico para o refratário CS2-L tratado termicamente a 800°C por 5 horas.

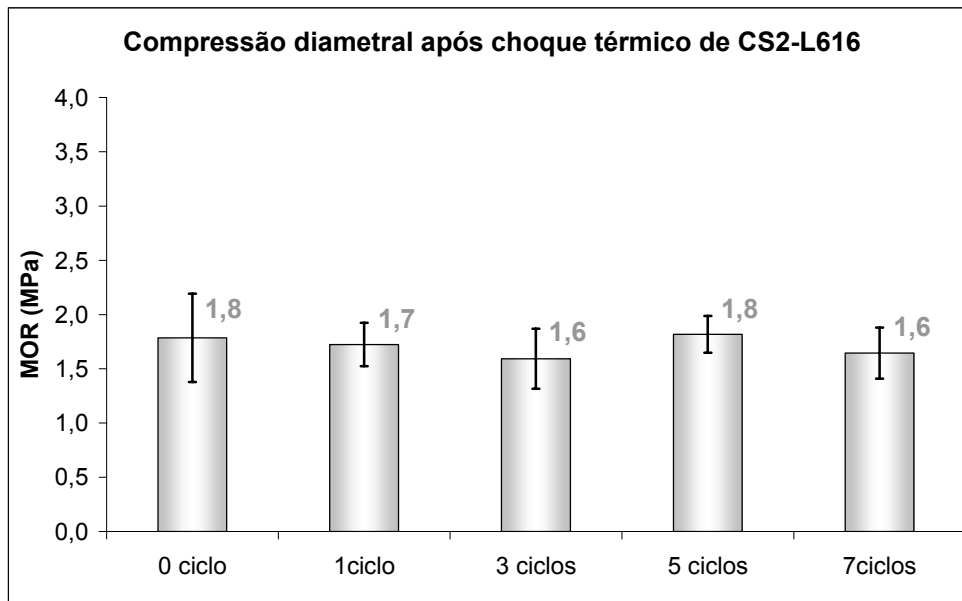


Figura 5.81: Ensaio de choque térmico para o refratário CS2-L616 tratado termicamente a 800°C por 5 horas.

O fato da resistência mecânica de CS2-L diminuir com o choque térmico, mesmo que em baixos níveis, pode afetar as outras propriedades como a resistência a erosão e a permeabilidade. Portanto, para materiais como este, uma maior resistência ao dano por choque térmico é desejável.

6 CONCLUSÕES FINAIS

No contexto da tecnologia que envolve o transporte de alumínio, uma análise sistêmica aliada à experimentação laboratorial, somada à simulação computacional e a resultados industriais permitiu um melhor entendimento do comportamento de um cadinho de transporte de alumínio líquido. Verificou-se que apenas as propriedades dos materiais de revestimento são insuficientes para a previsão de um bom desempenho de um cadinho. A simulação se torna, portanto, em uma ferramenta fundamental para a solução dessa questão. Adicionalmente, o acompanhamento industrial relatado sistematicamente permite a visualização de fatos não detectáveis por teoria ou simulações. Baseando-se nesses argumentos, um estudo sistêmico de cadinhos de transporte do alumínio líquido foi possível, no qual um material comercial semi-isolante foi alvo de investigações laboratoriais e testes industriais. Comparado aos objetivos inicialmente estabelecidos deste trabalho, verificou-se, deste modo, que o uso de um concreto semi-isolante trouxe resultados próximos aos alvos estabelecidos. Destacam-se a perda térmica da ordem de 14°C/hora, a massa média de metal entregue por corrida de 7,8 toneladas e tempos de pré-aquecimento da ordem de 2,5 horas. Ressalta-se que uma grande economia foi gerada pelo menor tempo de pré-aquecimento que, além de proporcionar um maior número de corridas por dia ao cadinho, gerou menores gastos de combustível (GLP). Resultados experimentais complementares possibilitaram a compreensão das limitações do uso do semi-isolante para determinadas solicitações como a resistência à erosão (desgaste gerado no processo de limpeza industrial), penetração e corrosão pelo alumínio líquido. O acompanhamento industrial proporcionou uma importante oportunidade de melhoria que foi o uso de diferentes materiais de contato (com Al) para funcionalidades específicas. Por exemplo, registrou-se a oportunidade de uso de materiais densos no revestimento do topo do cadinho, onde o desgaste é muito mais severo que o fundo. Apesar do aumento da complexidade do projeto, isto permite a exploração de diversas outras combinações e materiais que possibilitam avaliar novas relações de custo/benefício.

No desenvolvimento de um novo material de revestimento, os benefícios gerados pela nova composição aditivada se estenderam às propriedades mecânicas sem prejudicar as demais, porém com a necessidade de se elevar a temperatura de queima do material. A adição de CAC no material denominado como CS2-L provavelmente atuou como um agente acelerador de sinterização e, adicionalmente, como um mineralizador de fases cristalinas na temperatura de tratamento térmico do concreto. Acredita-se que estas são as razões pelas quais se obteve um melhor desempenho anti-erosivo em relação à composição original.

Também foi verificada a relevância de um bom controle de cura desses materiais semi-isolantes durante o processo instalação de revestimentos de cadinhos, pois tal procedimento pode evitar o surgimento de defeitos que possam se propagar ao longo dos dias de operação comprometendo a integridade do revestimento.

7- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como trabalho futuro, sugere-se o estudo sistêmico dos outros materiais refratários componentes de um cadinho de transporte de alumínio líquido. Destacam-se entre eles o refratário denso da região anelar do topo, o refratário da válvula gaveta e o material isolante. Sugere-se adicionalmente o acompanhamento constante do desempenho do primeiro e do segundo cadinho revestidos com o concreto semi-isolante, documentando todas as etapas de manutenção e limpeza.

8- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA E MATERIAIS. Expansão em risco. **Metalurgia e Materiais**, São Paulo, v.60, n.2 p.650-652. nov. 2004.
- [2] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO, **Produção de alumínio primário**. Disponível em <<http://www.abal.org.br/numeros/index.cfm?frame=numeros>>. Acesso em: 10 fev. 2006.
- [3] GRIPS MARKETING E NEGÓCIOS LTDA. A História de um Metal Versátil. **Metais Brasil**. São Paulo. v.1, n.2, p 2004.
- [4] FREEMAN, N. et al. Scheduling optimization for aluminum smelter casthouses. In: LIGHT METALS 2005, San Francisco, **Proceedings...** Warrendale, Pennsylvania: TMS, p. 843-848. 2005.
- [5] ØYE, H. A.; WELCH, B. J. Cathode performance: the influence of design, operations, and operating conditions. JOM, Warrendale, v.50, n.2. p.18-23. 1998.
- [6] PETERSON, R. D.; BLAGG, G. G. Transportation of molten aluminum, recycling of metals and engineered materials. In: LIGHT METALS 1998, Tennessee, **Proceedings...** Warrendale, Pennsylvania: TMS. 2000. p.857-866.
- [7] LEE, W. E. et al. Castable refractory concretes. **International Materials Reviews**, London. v.46, n.3, p.145-167. 2001.

- [8] CARDOSO, F. et al. Effect of curing time on the properties of CAC bonded refractory castables. **Journal of European Ceramic Society**, v.24, p2073-2078. 2004.
- [9] BUHR, A. Refractories for steel secondary metallurgy. **CN-Refractories**, v.6, n.3, p.19-29. 1999.
- [10] RÜTHER, P. Refractory Materials in Blast Furnace Plants. **CN-Refractories**, v.6, n.3, p.6-12. 1999.
- [11] DOS SANTOS, et al. Fundamentos e testes preliminares de resistência à erosão em concretos refratários. **Cerâmica**, v.52, n.353, p.128-125. 2006.
- [12] BONADIA, P. et al, Aluminosilicate refractories for aluminum cell linings. **American Ceramic Society Bulletin**, Westerville, v.84, n.2, p.26-31. 2005
- [13] SILJAN, O, -J.; GRANDE, T.; SCHØNING, C. Refractories for aluminum electrolysis cells part I: deterioration mechanisms based on phase equilibria. **Aluminum**, v.77, n.4, p.294-300, 2001.
- [14] SILJAN, O, -J.; GRANDE, T.; SCHØNING, C. Refractories for aluminum electrolysis cells part II: physical Properties of penetrating melt, reduction by metals and volatile fluorides. **Aluminum**, v.77, n.5, p.385-390. 2001.
- [15] SAVE you furnace - and some money too. **Modern Metals**, v.56, n.4, p.57I-57J. 2000.
- [16] O'BRIEN, M. H.; AKINC, M. Reduction in aluminum alloy attack on aluminosilicate refractories by addition of rare-earth oxides, **Journal of American Ceramic Society**, Westerville, v. 73, n.3, p.491-495. 1990.

- [17] GITZEN, W. H.; HART, L. D.; MACZURA, G. Phosphate-bonded alumina castables: some properties and applications. **American Ceramic Society Bulletin**, v.35, n.6, p.217-223. 1956.
- [18] KINGERY, W. D. Fundamental study of phosphate bonding in refractories: I, Literature review. **Journal of American Ceramic Society**, Westerville, v. 33, n.8, p.239-241. 1950.
- [19] MARTHINUSEN, J. O.; VICENT, M.; RAY, S. F.; Selection and application of modern low density castables. In: INTERNATIONAL MELT QUALITY WORKSHOP, 2001, Madrid, Spain. **Proceedings...** Aachen. 2001. p.25-26.
- [20] BEELEN, C. M.; BOL, L. C. G. M. Observations on the wear of refractory linings in aluminium remelting furnaces. In: INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON REFRACTORIES 1995, Aachen. **Anais...** 1995. p.113-117.
- [21] BRAULIO, M. A. L. et al. Análise sistêmica para seleção de refratários para transporte de alumínio líquido. **Cerâmica**, v.52, n.323, p.115-122. 2006.
- [22] SILJAN, O. –J. et al. Refractories for molten aluminum contact part I: thermodynamics and kinetics. In: UNITECR 2001, Cancun. **Proceedings...** Cancun. 2001. p.531-550.
- [23] BRANDÃO, P.; GONÇALVES, G. E.; DUARTE, A. K.; Mechanisms of hydration/carbonation of basic refractories. **Refractories Applications and News**, Missouri, v.3, n.2, p.6-9. 1998.

- [24] SALOMÃO, R.; BITTENCOURT, L. R. M.; PANDOLFELLI, V. C. Aspectos da hidratação de óxido de magnésio em formulações de concretos refratários. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica nº.49, 2005, São Pedro, São Paulo, Brasil, **Anais...** São Paulo. 2005. CD-ROM.
- [25] SILJAN O. –J.; Schøning, C. Refractories for molten aluminium contact. Part II: influence of pore size on aluminium penetration. In: UNITECR 2001, Cancun, **Proceedings...** Cancun. 2001. p.551-571.
- [26] KYNGERY, W. D. In: **Introduction to ceramics**. New York: Ed. John Wiley & Sons. 1976.
- [27] PARK, S. H.; KIM, D. K. Effect of silica surface dopants on the formation of alumina/aluminum composites by the directed metal oxidation of an aluminum alloy. **Journal of American Ceramic Society**, Westerville, v.84, n.11, p.2526-2530. 2001.
- [28] LU, P. et al. Transmission electron microscopy study of interfacial microstructure formed by reacting Al-Mg alloy with mullite at high temperature. **Acta Materialia**, v.47, n.10, p.3099-3104. 1999.
- [29] FAHRENHOLTZ, W. G. et al. Kinetics of ceramic-metal composite formation by reactive metal penetration. **Journal of American Ceramic Society**, Westerville, v.81, n.10, p.2533-2541. 1998.
- [30] LI, J. Wetting of ceramic materials by liquid silicon, aluminum and metallic melts containing titanium and other reactive elements: a review. **Ceramics International**, v.20, n.6, p.391-412. 1994.
- [31] SHEN, P. et al. Critical factors affecting the wettability of α -alumina by molten aluminum. **Journal of American Ceramic Society**, Westerville, v.87, n.7, p.1265-1273. 2004.

- [32] CARNAHAN, R. D.; JOHNSTON, T. L.; LI, C. H. Some observations on the wetting of Al_2O_3 by aluminum. **Journal of American Ceramic Society**, Westerville, v.41, n.9, p.343-347.1958.
- [33] ALLAHEVRDI, M.; AFSHAR, S.; ALLAIRE, C. Additives and the corrosion resistance of aluminosilicate refractories in molten Al-5Mg. *JOM*, v.50, n.2., p.30-34. 1998.
- [34] MATSUSHITA, T. et al. Direct observation of molten steel penetration into porous refractory. **Journal of the Technical Association of Refractories**, v.23, n.1, p.15-19. 2003.
- [35] MATSUSHITA, T. et al. In situ observation and analysis on metal penetration behavior into porous refractories. **Journal of the Technical Association of Refractories**, v.24, n.2, p.108-113. 2004.
- [36] KAPTAY, G. et al. On different modifications of the capillary model of penetration of inert liquid metals into porous refractories and their connection the porous refractories and their connection to the pore size distribution of the refractories. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v.35B, n.3, p.471-485. 2004.
- [37] INNOCENTINI, M.D.M.; PANDOLFELLI, V.C. Considerações sobre a estimativa da permeabilidade em concretos refratários através das equações de Darcy e de Forchheimer. **Cerâmica**, São Paulo, v.45, n.292-293, p.61-67. 1999.
- [38] INNOCENTINI M.D.M. et al. Permeability of refractory castables at high temperatures. **Journal of American Ceramic Society**, Westerville, v. 84, n.3, p.645-647. 2001.

- [39] INNOCENTINI, M.D.M, Previsão da permeabilidade a partir de propriedades físicas de concretos refratários. **Cerâmica**, São Paulo, v.48, n.305, p.5-10. 2002.
- [40] NTAKABURIVMO, N.; ALLAIRE, C. Experimental investigation on the wear resistance of refractories: effect of the nature of the exposed surface, In: LIGHT METALS 2002, Seattle. **Proceedings...** Warrendale, Pennsylvania: TMS. 2002. p751-757.
- [41] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **C133-94**: Standard test methods for cold crushing strength and modulus of rupture of refractories, Philadelphia, v.15, pt.1.1994.
- [42] INGLIS, C. E. Stresses in a plate due to the presence of cracks and sharp corners. **Transactions of Institute of Naval Architecture**. v.55, p.219. 1913.
- [43] LAWN, B. In: **Fracture of brittle Solids Second Edition**. Cambridge. ed. Cambridge, 1998. p1-15.
- [44] KINGERY, W. D., Factors affecting thermal stress resistance of ceramic materials. **Journal of American Ceramic Society**. Westerville, v.38, n.1, p.3-15. 1955.
- [45] HASSELMAN, D. P. H., Unified theory of thermal shock fracture initiation and crack propagation in brittle ceramics. **Journal of American Ceramic Society**, Westerville, v.52, n.11, p.600-604. 1969.
- [46] HASSELMAN, D. P. H., Thermal stress resistance parameters for brittle refractory ceramics: a compendium. **American Ceramic Society Bulletin**, Westerville, v.49, n.12, p.1033-1037. 1970.

- [47] HASSELMAN, D. P. H. Elastic energy at fracture and surface energy as design criteria for thermal shock. **Journal of American Ceramic Society**, Westerville, v.46, n.11, p.535-540. 1963.
- [48] RATLE, A. et al. Correlation between thermal shock and mechanical impact resistance of refractories. **British Ceramic Transactions**, v.96, n.6, p225-230. 1997.
- [49] HOLMANN J. P. In: **Transferência de calor**, São Paulo, Ed. McGraw-Hill do Brasil, 1983. p1-24.
- [50] CALLISTER JR., W. D. **Materials science and engineering**. 4th ed. New York: John Willey & Sons, 1997.
- [51] GROSSE, H. -P. Effect of structure and Material Properties on the Thermal Conductivity of Insulating Refractory Bricks, **Interceram**, n.1, p.33-36. 1982.
- [52] ALLEN, A. W., Heat Transfer Mechanisms in Refractory Materials, **Refractories and Applications and News**, Missouri, v.10, n.1, p.27-31. 2005.
- [53] PILLEGI, R. G. et al. Novel rheometer for refractory castables, **American Ceramic Society Bulletin**, v.79, n.1, p.54-58. 2000.
- [54] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). **C 830-88**: Standard test method for apparent porosity, liquid absorption, apparent specific gravity, and bulk density of refractory shapes by vacuum pressure, Philadelphia, v.15, pt.1. 1991.

- [55] RIBEIRO, C. **Efeito da Temperatura e de aditivos de secagem na permeabilidade de concretos refratários**. Dissertação. (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2002.
- [56] INNOCENTINI, M.D.M. et al. Assessment of mass loss and permeability changes during the dewatering process of refractory castables containing polypropylene fibers. **Journal Of American Ceramic Society**, Westerville, v. 85, n.8, p.2110-2112. 2002.
- [57] RESENDE, W. S., Magnesia aluminate spinel from natural raw materials – bricks and low cement castables applications. **Ceramic News**, v.6, n.1, p.57-60. 2002.
- [58] AKIYOSHI, **Avaliação das Propriedades Térmicas e Mecânicas Visando a Simulação Computacional de Cerâmicas Refratárias**, Dissertação. (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2001.
- [59] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **8894-2**: Refractory materials: determination of thermal conductivity – part 2: hot-wire method: (Paralell), Switzerland, 1990.
- [60] BENETT, C. O.; MYERS, J. E. **Quantidade de movimento, calor e massa**. São Paulo, Ed. McGraw-Hill do Brasil.1978, p.291-306.
- [61] INNOCENTINI, M. D. M. et al. Drying Stages during the Heating of High Alumina, Ultra-Low-Cement Refractory Castables. **Journal of American Ceramic Society**, Westerville, v. 86, n.7, p.1146-1148. 2003.

- [62] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). **C 832-89**: Standard Test Method of Measuring the Thermal Expansion and Creep of Refractories Under Load v.15 p.t1 (1995), p227-232
- [63] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT): **NBR 13186:1994**: Materiais refratários densos - Determinação da resistência à erosão à temperatura ambiente, Rio de Janeiro, 1994.
- [64] DOS SANTOS, V. A. A. et al. Fundamentos e testes preliminares de resistência a erosão em concretos refratários, **Cerâmica** v.52, n. 323. p128-135. 2006.
- [65] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). **C 496-90**: Standard Test Method for Splitting Tensile Strength of Cylindrical Concrete Specimens, v.1, 1990.
- [66] MARQUES V. M. F. et al. Low temperature synthesis of anorthite based glass-ceramics via sintering and crystallization of glass-powder compacts. **Journal of European Ceramic Society**, v. 26 n.13, p.2503-2510. 2006.
- [67] 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
- [68] 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. p.2067-2072. 2004