



International Conference for
Academia and Industry Co-operation

20/11/2023 – 24/11/2023

São Luís - Maranhão - Brasil



International Meeting in Materials
Science and Engineering of Maranhão

DESENVOLVIMENTO DE CONCRETOS REFRAATÓRIOS FOSFATADOS USANDO ADITIVOS ANTIMOLHANTES

DEVELOPMENT OF PHOSPHATE BONDED CASTABLE WITH THE ADDITION OF ANTI-WETTING AGENTS

Nayara L. R. Muniz^{1*}, Antônio E. M. Paiva¹ e Ana C. N. Oliveira¹

1 - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais - PPGEM, Instituto Federal de
Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA), São Luís, MA, Brasil.

nayara.muniz@acad.ifma.edu.br

RESUMO

Os refratários desempenham um papel crítico na indústria de alumínio, contribuindo para a eficiência do processo de fusão e espera, bem como para a qualidade do produto final. Uma vez que os materiais para esse uso estão em contato direto com o alumínio líquido, o seu tempo de vida útil está ligado à facilidade com que o metal fundido penetra pelos poros e reage com o concreto. Neste contexto, este trabalho tem o objetivo de desenvolver concretos quimicamente ligados por fosfato com adição de agentes antimolhantes para aplicação em fornos de fusão e espera da indústria de alumínio. O sistema ligante utilizado consistiu em uma solução comercial de monofosfato de alumínio [MAP or $\text{Al}(\text{H}_3\text{PO}_4)_3$], e os parâmetros avaliados foram a quantidade de solução líquida, o tipo e quantidade de agentes antimolhantes. O concreto foi modificado usando 2% em peso de agentes antimolhantes, variando a proporção entre BaSO_4 and CaF_2 . Visando desenvolver uma microestrutura com bom desempenho em contato com o alumínio líquido, foram feitos de porosidade, módulo elástico e resistência mecânica das formulações desenvolvidas. As formulações com adições apresentaram resistência mecânica à flexão igual ou superior a formulação de referência. Notou-se, ainda, que a adição do CaF_2 resultou em valores menores de porosidade.

Palavras-chave: antimolhantes, concretos refratários ligados por fosfato, fornos de fusão e espera.

ABSTRACT

Refractories are essential for the aluminum industry, as they ensure the efficient operation of the melting and holding processes, as well as the quality of the end product. The useful life of refractories is directly linked to their ability to resist the infiltration of molten metal through their pores and prevent chemical reactions with the concrete, given that these materials are in direct contact with liquid aluminum. This research aimed to develop a phosphate bonded castable with the addition of anti-wetting agents for the melting and holding furnaces application. The binding system used consisted of a commercial solution of aluminum monophosphate [MAP or $\text{Al}(\text{H}_3\text{PO}_4)_3$] and non-wetting additives (barium sulfate and calcium fluoride). The concrete was modified using 2% by weight of anti-wetting agents, varying the proportion between BaSO_4 and CaF_2 . Aiming to develop a microstructure with good performance in contact with liquid aluminum, physical and mechanical tests of the developed formulations were carried out. The modified compositions presented mechanical flexural

strength equal to or greater than the reference formulation. It was also noted that the CaF_2 addition resulted in lower porosity values.

Keywords: *non-wetting, phosphate-bonded refractory castables, melting and holding furnaces.*

INTRODUÇÃO

Os refratários são materiais capazes de resistir a altas temperaturas e manter a sua composição sem a perda das propriedades de condutividade elétrica, condutividade térmica e resistência mecânica [1]. Além de seu uso em fornos para processamento cerâmico, os refratários também são amplamente utilizados em processos de fabricação de alta temperatura, dentre eles: fabricação de ferro e aço (representando quase dois terços de todos os refratários usados), fundição de cobre e alumínio, processamento de cimento, refino de petróleo e fabricação petroquímica [2].

Devido à grande variedade de materiais refratários disponíveis, é possível classifica-los com base em diferentes critérios. Quanto a forma física final e ao processo de fabricação, os refratários são classificados em conformados ou monolíticos. O grupo dos materiais conformados corresponde aos materiais moldados antes de sua aplicação final e o grupo dos materiais monolíticos são caracterizados por serem moldados no momento da sua utilização. Os concretos refratários estão inclusos na categoria dos monolíticos, que têm por vantagem maior versatilidade de aplicação, além da falta de processos prévios de queima que resulta na redução do seu custo de produção [3].

Dentre os concretos refratários, existem os concretos quimicamente ligados por fosfato que apresentam elevada resistência a verde e são indicados para aplicações como materiais de reparo rápido, porque a fabricação pode ser alcançada à temperatura ambiente ou temperaturas pouco elevadas [4]. A reação nos concretos quimicamente ligados por fosfato é produto de dois componentes: o material seco composto pelo agregado aluminoso com o agente ativador, e a solução de ácido fosfórico como aglutinante líquido. O endurecimento à temperatura ambiente ocorre devido a reações que ocorrem entre o agente ativador e o aglutinante líquido. As fases formadas entre o ácido fosfórico e os óxidos funcionarão como cimento dando a coesão necessária para manter as partículas aglomeradas, proporcionando a resistência mecânica à temperatura ambiente[5].

Pesquisadores mostraram que o fosfato de monoalumínio [MAP ou $\text{Al}(\text{H}_3\text{PO}_4)_3$] é uma fase ligante eficaz para revestimentos e concretos refratários, e o estudo utilizando solução de MAP disponível no mercado apresentou resultados que indicam seu uso como agente aglutinante em concretos refratários de alta alumina [6].

Em relação ao desgaste nos fornos de fusão e espera da indústria de alumínio, um dos principais problemas é a interação entre o revestimento refratário e o metal fundido. Existem muitos parâmetros físicos e químicos que afetam fortemente a resistência à corrosão de refratários e estes incluem o tamanho do grão, a composição do refratário e do metal fundido, a densidade refratária e sua porosidade[7].

Assim, a escolha adequada de materiais possibilita a maior duração dos refratários destinados para essa aplicação, e, uma opção é o uso dos aditivos antimolhantes que promovem a diminuição do umedecimento do refratário pelos agentes corrosivos [8]. Aditivos comumente mencionados na literatura são sulfato de bário (BaSO_4) e diferentes tipos de fluoretos (AlF_3 , CaF_2)[9].

Dessa forma, o foco desse artigo foi desenvolver um concreto refratário quimicamente ligado por fosfato a base de alumina e MgO com adição de agentes antimolhantes. Para isso, aplicou-se o modelo do empacotamento de partículas de Alfred aos agregados e aluminas reativas

constituintes das formulações. Por fim, os concretos foram caracterizados quanto a porosidade, módulo elástico dinâmico e resistência mecânica à flexão.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram avaliadas composições de concreto refratário vibrado composto de alumina tabular grossa e fina (Almatis, Brasil) e alumina reativa (CL370C e 3000SG, Almatis, Brasil). A definição da formulação realizada foi com o auxílio do software PSDesigner, baseando-se no modelo de empacotamento de partículas de Alfred, com coeficiente de empacotamento (q) igual a 0,26 (Tabela 1).

Tabela 1: – Informações das formulações dos concretos refratários

Materiais secos (%- p)	T1	T2	T3	T4
Tabular alumina ($d \leq 6\mu\text{m}$)	81	81	81	83
Alumina tabular fina ($d \leq 45\mu\text{m}$)	9	7	7	6
Alumina reativa (CL370C e 3000SG)	10	10	10	9
Sulfato de Bário	-	2	-	1
Fluoreto de cálcio	-	-	2	1

O sistema ligante preparado foi formado por 1,5% -p de sínter de magnésia (M30 < 212 μm , RHI Magnesita, Brasil) e 16% -p de ligante fosfático MAP (35% -p de P_2O_5 , Fosbind 151, Prayom, Bélgica). Os aditivos utilizados para melhorar a capacidade antimolhante dos refratários incluíram o sulfato de bário (BaSO_4 , Minasolo, Brasil) e o fluoreto de cálcio (CaF_2 , Minasolo, Brasil). O dispersante Budit 4H (Budenheim, Alemanha) também foi avaliado. Considerando todas as variáveis testadas, foram obtidas 4 composições. Uma composição de referências e outras três variando o tipo e a quantidade de aditivos antimolhantes.

A partir das distribuições granulométricas das aluminas tabulares, aluminas reativas e aditivos antimolhantes, definiu-se a proporção dos materiais secos da formulação do concreto de referência, onde não há presença dos aditivos antimolhantes. A definição dessa composição ocorreu com o auxílio do software PSDesigner, baseando-se no modelo de empacotamento de partículas de Alfred, com coeficiente de empacotamento (q) igual a 0,26 para concretos vibrados. Em seguida, com base na formulação de referência foram feitos os ajustes adicionando os aditivos antimolhantes para mais 3 composições.

Distribuição granulométrica

O ensaio de granulometria a laser da alumina tabular, alumina calcinada, alumina reativa, barita e fluorita foram determinadas utilizando o equipamento de granulometria a laser Malvern Mastersizer 2000. O equipamento usa a técnica de difração a laser para medir o tamanho da partícula e a distribuição do tamanho das partículas dos materiais. Para isso, ele mede a intensidade da luz espalhada à medida que um feixe de laser interage com as partículas dispersas da amostra. Esses dados são analisados para que se calcule o tamanho das partículas que criaram o padrão de dispersão [10]. O agente dispersante utilizado nessa pesquisa para os ensaios foi a água.

Porosidade

A porosidade aparente está relacionada a uma medida da proporção de poros abertos e/ou interconectados presentes no refratário. A partir da porosidade aparente é possível prever importantes propriedades do refratário, como resistência à penetração de metais e resistência às solicitações mecânicas, pois geralmente quanto mais poroso, menos resistente é o material.

O ensaio de porosidade aparente dos concretos foi realizado conforme as recomendações da ASTM C830-00. Os valores de porosidade aparente (PA) são calculados a partir dos dados de peso seco (P_s), imerso (P_i) e encharcado (P_e) das amostras, como indicado na Equação 1. Foram utilizados três corpos de prova cilíndricos (25 mm x 50 mm) por formulação.

$$PA (\%) = 100 \times \left(\frac{P_e - P_s}{P_e - P_i} \right) \quad (1)$$

Módulo elástico

A técnica de ressonância de barras consiste na excitação mecânica do corpo de prova, em forma de barra, por um transdutor piezoelétrico. A frequência de excitações ocorre em uma faixa que permita registrar as frequências naturais de ressonância da barra. Um sensor piezoelétrico registra as frequências de ressonância do material e, após identificar os modos normais de vibração, o módulo de Young é calculado a partir da Equação 2, que relacionam os módulos elásticos, as frequências naturais de vibração e as dimensões da amostra. Na equação m é a massa da barra, L o comprimento, b a largura e t a altura da barra, f é a frequência de ressonância fundamental flexional e T_1 é um fator de correção para o modo fundamental flexional.

$$E = 0,9465 \frac{m f f^2}{b} \times \frac{L^3}{t^3} \times T_1 \quad (2)$$

Resistência à flexão em 3 pontos

O ensaio de flexão em 3 pontos foi realizado a fim de avaliar a resistência mecânica a frio dos concretos após secagem a 110°C e queima a 815°C. A realização do ensaio seguiu as diretrizes da norma ASTM C133, utilizando corpos de prova em formatos de barras com dimensões de 25 x 25 x 150 mm³. As medidas foram realizadas em um equipamento de ensaios mecânicos universal (EMIC-INSTRON, Modelo DL 30000, Brasil), com taxa de carregamento de 12,9 N.s⁻¹. Foram utilizados 5 corpos de prova para cada composição avaliada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A determinação da granulometria dos materiais em pó serviu como base para prosseguir com o estudo de empacotamento das partículas do concreto, etapa essa fundamental para a obtenção de um material refratário com propriedades mais elevadas.

A granulometria a laser da alumina tabular, alumina calcinada, alumina reativa, barita e fluorita pode ser visualizada na Figura 1. A distribuição granulométrica confirma que a alumina tabular de 6 a 3 mm apresenta dentre os materiais as maiores partículas das composições refratárias estudadas. A fluorita é a adição mais fina dentre os materiais utilizados no estudo. A alumina tabular menor que 45 µm, a alumina reativa CL370C e a barita apresentaram distribuições

granulométricas similares. Além disso, percebe-se que os materiais abrangem diferentes diâmetros de partículas, o que promove um empacotamento mais eficiente.

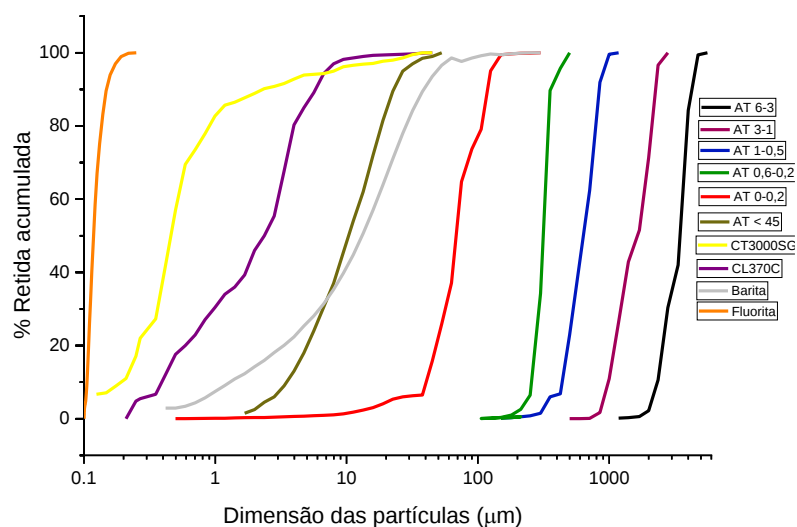


Fig. 1 - Sobreposição das curvas granulométricas

O estudo detalhado do melhor empacotamento de partículas possibilitou a obtenção das proporções dos materiais secos que foram utilizados nos concretos refratários formulados. Após a realização do ensaio de consistência, chegou-se à quantidade de 16% de solução fosfática, que foi mantida constante para todos os quatro traços de concretos desenvolvidos, a fim de permitir a análise comparativa entre os mesmos.

O ensaio de porosidade aparente realizado nos concretos refratários avalia a quantidade de poros abertos nas composições avaliadas. Embora a porosidade por si só não determine se um material refratário é adequado para uma aplicação específica, desempenha um papel importante na classificação dos refratários e no controle de qualidade.

A figura 2 traz uma comparação da porosidade aparente entre as formulações na temperatura de queima de 110°C e 815°C.

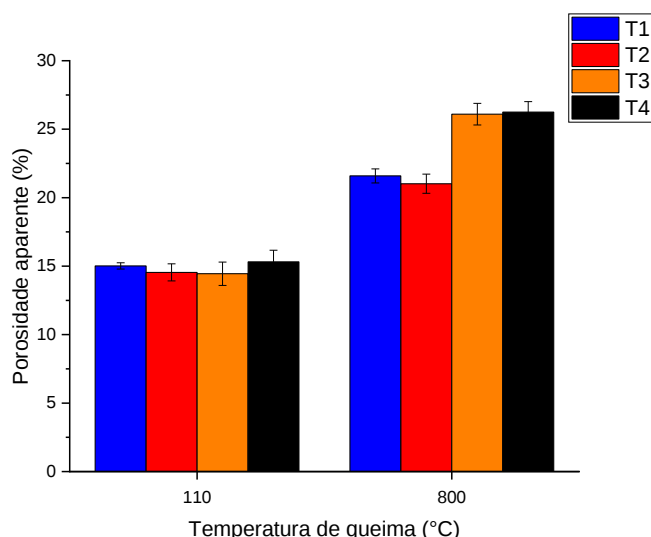


Fig. 2 - Porosidade aparente das amostras após secagem a 110°C/24h e 815°C/5h

Analisando figura 2 percebe-se que houve um pequeno aumento da porosidade aparente para todas as composições quando houve acréscimo na temperatura de secagem. Assim como observado por Lopes et al. [11] esse aumento na porosidade após queima a 800°C está associado

a decomposição de hidratos que acontece em torno de 150°C [12]. Além disso, é possível perceber que a amostra T2, contendo o aditivo antimolhante sulfato de bário foi a que apresentou a menor porosidade em ambas as temperaturas de secagem aplicadas.

A resistência a flexão dos concretos foi avaliada nas temperaturas de 110°C e 815°C. Os resultados obtidos estão dispostos na Figura 3. Entre os materiais avaliados, os concretos contendo BaSO₄ apresentaram maior módulo de ruptura após queima a 815°C, enquanto os demais mantiveram valores próximos de resistência a flexão.

Apesar da liberação de água livre ter provocado o aumento da porosidade nas amostras, as transformações microestruturais promoveram maiores valores de resistência à flexão a frio nos refratários. Devido ao menor valor de porosidade entre as demais formulações, o concreto T2 foi o que obteve melhor comportamento mecânico em ambas as temperaturas de queima, atingindo 13,05 MPa de resistência à flexão a 815°C.

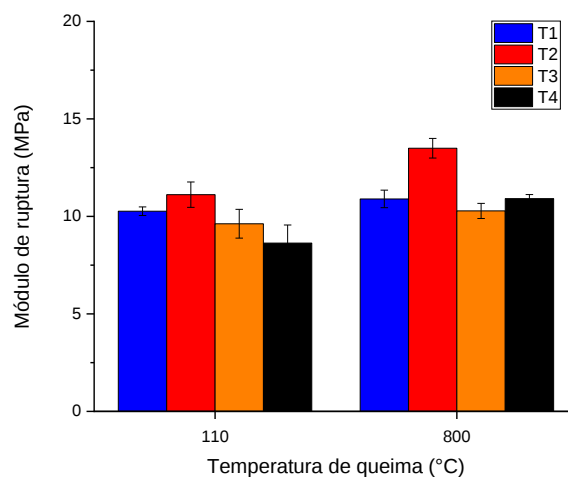


Fig. 3 - Resistência à flexão das amostras após secagem a 110°C/24h e 815°C/5h

Os valores de módulo elástico são importantes para compreender como o material se comportará sob tensões mecânicas e térmicas. A Figura 4 mostra o comportamento dos concretos estudados quanto ao módulo elástico após secagem a 110°C por 24 horas e após queima a 1000°C por 5 horas, encontrados pelo teste de ressonância de barras, realizado em uma amostra de cada formulação de refratário desenvolvida. Os resultados da rigidez das amostras também mostram que a temperatura de queima a 1000°C por 5 horas promoveu uma diminuição do módulo elástico das amostras em relação à temperatura de secagem a 110°C/24h.

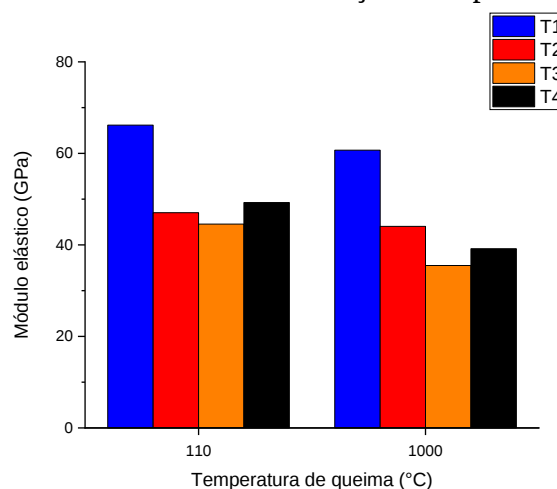


Fig. 4 – Módulo elástico dos refratários

CONCLUSÕES

Neste trabalho foram desenvolvidos concretos refratários fosfatos com uso de aditivos antimolhantes voltados para uso no revestimento de fornos de fusão e espera. Após teste de fluidez, foi adotada a quantidade de 16% - p de solução de monofosfato de alumínio.

Verificou-se em todas as composições o aumento da porosidade com elevação da temperatura, evidenciando a decomposição de fases hidratadas. Com relação a resistência mecânica, percebeu-se que a formulação de referência apresentou pouca alteração em módulo. Já aqueles concretos contendo o sulfato de bário apresentaram aumento no valor da resistência à flexão, o que pode ser um reflexo dos menores valores de porosidade evidenciados pela composição em questão.

Em geral, observou-se que todas as composições apresentaram redução da rigidez com aumento da temperatura de queima. Assim, os resultados demonstraram que a utilização de aditivos antimolhantes não afetaram as propriedades físicas e mecânicas dos concretos refratários fosfatados.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao M. Mendes (Prayon, Brasil) pelo fornecimento da solução Fosbind 151, ao R. Salomão (Almatis, Brasil) pelo fornecimento das aluminas tabulares e reativas, a RHI Magnesita pelo fornecimento do sínter de MgO, ao R. Schwegler (Budenheim, EUA) pelo fornecimento das amostras de Budit 4H. Ao IFMA pelo fomento e à CAPES e ao PPGEM pelo apoio e coordenação do curso de mestrado em Engenharia dos Materiais.

REFERÊNCIAS

- [1] BANERJEE, S. Properties of refractories. In: SCHACHT C.A. Refractories Handbook. New York, Marcel Dekker, Inc.; 2004. p. 1-10.
- [2] CARTER, C.B.; NORTON, M.G. Ceramic Materials: Science and engineering. Springer; 2007.
- [3] BOCH P, NIÈPCE JC. Ceramic Materials. London: ISTE Ltd, 2007.
- [4] SOUDÉE, E; PÉRA, J. Mechanism of setting reaction in magnesia-phosphate cements. Cement and Concrete Research.v.33, p.1067-1075, 2000.
- [5] CORREA, A.M.; BRITO, M.A.M.; SILVA, S.L.C.; LINS, V.F.C., DOMINGUES, R.Z. Mechanical properties of chemically bonded phosphate refractory castables. Revista Materia. v.27, n.1, 2022.
- [6] LUZ, A.P.; OLIVEIRA, G.R.; GOMES, D.T.; PANDOLFELLI, V.C. Monoaluminum phosphate-bonded refractory castables for petrochemical application. Ceram Int. v.42, n. 7, p. 8331-8337, 2016.
- [7] BARANDEHFARD, F.; ALUHA, J.; HEKMAT-ARDAKAN, A.; GITZHOFFER, F. Improving corrosion resistance of aluminosilicate refractories towards molten Al-Mg alloy using non-wetting additives: A short review. Materials, v.13, n.1, p. 1-29, 2020.
- [8] DECKER J. Advantages of Liquid Phosphate Bonded Refractories. Refractories Worldforum, n.1, p. 89-92, 2010.
- [9] ADABIFIROOZJAEI, E., KOSHY, P., SORRELL, C.C. Effects of $AlPO_4$ addition on the corrosion resistance of andalusite-based low-cement castables with molten Al-alloy. J Eur Ceram Soc.v.33, n.6, p. 1067 -1075, 2013.
- [10] Malvern Instruments Ltd. Mastersizer 2000 user manual. Worcestershire; 2007.
- [11] LOPES, S.J.S.; LUZ, A.P.; GOMES, D.T.; PANDOLFELLI, V.C. Self-flowing high-alumina phosphate-bonded refractory castables. Ceram Int. v.43, n.8, p. 9041-9050, 2017.
- [12] LUZ, A.P.; GOMES, D.T.; PANDOLFELLI, V.C. High-alumina phosphate-bonded refractory castables: $Al(OH)_3$ sources and their effects. Ceram Int., v.41, n.7, p. 9041-9050, 2015.