



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE MARABÁ
FACULDADE DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

Elizeth Oliveira Alves

**ESTUDO DOS PARÂMETROS DE DESGASTE DE
REFRATÁRIOS: COMPARATIVO DE TIJOLOS
DOLOMÍTICOS PARA LINHA DE ESCÓRIA EM PANEAS
DE AÇO DE SIDERURGIA**

MARABÁ
2011

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Biblioteca II da UFPA. CAMAR, Marabá, PA

Alves, Elizeth Oliveira

Estudo dos parâmetros de desgaste de refratários: comparativo de tijolos dolomíticos para linha de escória em painéis de aço de siderurgia / Elizeth Oliveira Alves ; orientador, Adriano Alves Rabelo. — 2011.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal do Pará, Campus Universitário de Marabá, Faculdade de Engenharia de Materiais, Marabá, 2011.

1. Materiais refratários. 2. Siderurgia - Materiais. 3. Aço - Metalurgia. 4. Escória (Metalurgia). I. Rabelo, Adriano Alves, orient. II. Título.

CDD: 20. ed.: 669.028

Elizeth Oliveira Alves

**ESTUDO DOS PARÂMETROS DE DESGASTE DE
REFRATÁRIOS: COMPARATIVO DE TIJOLOS
DOLOMÍTICOS PARA LINHA DE ESCÓRIA EM PANEAS
DE AÇO DE SIDERURGIA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Pará como requisito para Obtenção do grau de Engenheiro de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Adriano Alves Rabelo

MARABÁ
2011

Elizeth Oliveira Alves

**ESTUDO DOS PARÂMETROS DE DESGASTE DE
REFRATÁRIOS: COMPARATIVO DE TIJOLOS
DOLOMÍTICOS PARA LINHA DE ESCÓRIA EM PANEAS
DE AÇO DE SIDERURGIA**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao curso de Engenharia de
Materiais da Universidade Federal do Pará
como requisito para Obtenção do grau de
Engenheiro de Materiais.

Aprovado em: 10 de junho de 2011.

Banca Examinadora:

Adriano Alves Rabelo, Dr. Ciência e Engenharia dos Materiais (UFPA)
(Orientador)

Elias Fagury Neto, Dr. em Ciência e Engenharia dos Materiais (UFPA)
(Examinador Interno)

Alacid do Socorro Siqueira Neves, MSc. em Engenharia Química (UFPA)
(Examinador Interno)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que participaram na elaboração deste trabalho, em especial, a empresa Magnesita Refratários, na figura do gerente comercial Raimundo Adalberto, a coordenadora Daniele de Lima Fonseca e em especial ao engenheiro e orientador de estágio, Neivson José de Carvalho que muito contribuiu para o meu crescimento. Agradeço pela oportunidade de estágio e pela atenção de todos.

Ao Professor Dr. Adriano Alves Rabelo pela disponibilidade.

Aos amigos que tive a felicidade de encontrar durante essa caminhada, Mychellangelo Soares, Mirly Patricy e Clélia Ribeiro.

A Deus pela conclusão e vitória da boa obra, à minha família, minha mãe Lourdes, irmãs, em especial aos meus sobrinhos Sílvio Roger e Sílvia Caroline Alves da Silva.

SUMÁRIO

RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	vii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	x
LISTA DE SIGLAS	xi
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	4
2.1 OBJETIVO GERAL	4
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
3 REVISÃO DE LITERATURA	4
3.1 REFRAATÁRIO DOLOMÍTICO	4
3.1.1 Produção	4
3.1.2 Propriedades	5
3.1.3 Ligantes	9
3.2 METALURGIA DE PANELA DE AÇO.....	11
3.2.1 Regiões da panela de aço	12
3.3 TIPOS DE DESGASTE.....	14
3.3.1 Impacto.....	15
3.3.2 Abrasão	15
3.3.3 Erosão	15
3.3.4 Corrosão	15
3.3.5 Termoclase.....	17
3.4 ORIGEM DAS SOLICITAÇÕES.....	18
3.4.1 Fatores operacionais	18
3.4.2 Fatores de projeto e montagem.....	25
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
4.1 MATERIAIS.....	26
4.2 MÉTODOS.....	26
4.2.1 Porosidade aparente e densidade aparente	26
4.2.2 Resistência à compressão a temperatura ambiente.....	27
4.2.3 Resistência à erosão	28
4.2.4 Resistência à flexão a quente.....	29

4.2.5 Resistência ao ataque por escória em forno de indução	31
4.2.6 Resistência à oxidação	33
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	34
5.1 POROSIDADE APARENTE E DENSIDADE APARENTE	34
5.2 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO A TEMPERATURA AMBIENTE	34
5.3 RESISTÊNCIA À EROSÃO	34
5.4 RESISTÊNCIA À FLEXÃO A QUENTE	35
5.5 RESISTÊNCIA AO ATAQUE POR ESCÓRIA EM FORNO DE INDUÇÃO.....	36
5.6 RESISTÊNCIA A OXIDAÇÃO	38
6 CONCLUSÕES.....	41
REFERÊNCIAS.....	42

RESUMO

O desgaste dos tijolos refratários é um processo gradual e um problema inerente a fabricação do aço, por tanto, a busca por medidas que visem diminuir esse desgaste são imprescindíveis, sejam elas relacionadas ao estudo das variáveis das práticas operacionais e/ou as propriedades do revestimento. Em panelas de aço encontram-se diferentes tipos de mecanismos de desgastes nas diferentes regiões nas quais uma panela se divide. Em geral, não há um único mecanismo atuando de forma isolada em cada região, o que se encontra é uma combinação deles, porém, em cada região predomina um mecanismo. A linha de escória é a região de menor vida da panela de aço, e a região que se encontra sob o maior número de solicitações. O conhecimento das variáveis operacionais e as suas influências no desgaste do material podem, então, possibilitar a utilização de um material com propriedades adequadas para esta região, com a finalidade de proporcionar o aumento da vida do equipamento. Este trabalho mostra um comparativo de tijolos dolomíticos, ambos fornecidos pela empresa Magnesita Refratários, no qual foram avaliadas as propriedades mecânicas e termomecânicas referentes à resistência à oxidação, erosão, flexão a quente e ataque por escória. Dentre os refratários estudados, os refratários dolomíticos resinados apresentaram melhores resultados em função das variáveis relacionadas ao desgaste do material. A aplicabilidade de um produto com melhores propriedades aliada as boas práticas operacionais podem contribuir para a redução do desgaste do revestimento refratário.

Palavras-chave: Desgaste, refratário dolomítico, panelas de aço.

ABSTRACT

Wear of refractories bricks is a gradual process and an inherent problem in steel production, so the search for measures to reduce this wear are essentials, whether related to the study of variables operations practices and/or the lining properties. In steel ladles detect different types of wear mechanisms in different regions in which a ladle is divided. In general, there is no single mechanism acting isolated form in each region what is found is a combination of them, however, in each region predominates one mechanism. The slag line is the region with the lowest time in a steel ladle, and the region which is under the greatest number of requests. The knowledge of the operating variables and their influences in the material wear can then allow the use of a material with properties suitable for this region, in order to provide increased equipment life. This work shows a comparison of dolomitics bricks, both supplied by Magnesita Refratários Company, evaluating the mechanical and thermal mechanical properties related to oxidation resistance, erosion, hot bending and slags attack. Among the refractories studied, resin dolomitics refractories showed better results according to the variables related to the material wear. The applicability of a product with improved properties combined with good operating practices can contribute to reduction of wear refractory lining.

Key words: Wear, refractories dolomitics, steel ladle.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Evolução da produção do aço no Brasil	2
Figura 2: Dolomitas - carbonatos de MgO e CaO.	5
Figura 3: Diagrama de fase do sistema CaO-MgO	6
Figura 4: Aspecto do recobrimento refratário pelo coating.....	7
Figura 5: Diagrama de fase CaO - Al ₂ O ₃	8
Figura 6: Diagrama de fase CaO - Fe ₂ O ₃	9
Figura 7: Fluxograma resumo da divisão do tempo de residência do aço na panela no processo produtivo.	12
Figura 8: Representação da divisão das regiões e dos componentes da panela de aço de siderurgia.....	13
Figura 9: Influência da presença de carbono no bloqueio a penetração por escórias.	16
Figura 10: Influência do carbono no ângulo de molhabilidade do revestimento por escórias.....	16
Figura 11: Curva de aquecimento para tijolos dolomíticos.....	19
Figura 12: Representação esquemática das condições das zonas descarburizadas.	20
Figura 13: Aspectos visuais da diferença de temperatura do revestimento refratário.	21
Figura 14: Representação da eficiência do uso de tampa no controle da temperatura em função da espessura da escória.....	22
Figura 15: Diagrama de Ishikawa.....	25
Figura 16: Tipos de porosidades encontradas nos materiais.	27
Figura 17: Placa refratária no equipamento de ensaio de erosão.....	29
Figura 18: Corpos-de-prova revestidos por folha de níquel para o teste de erosão..	30
Figura 19: Montagem do cadinho para o ensaio de resistência ao ataque por escória.	31
Figura 20: Formatos dos tijolos usados no ensaio de resistência à oxidação.....	33
Figura 21: Placa refratária mostrando o aspecto da região erodida após ensaio.....	35
Figura 22: Evolução do desgaste dos refratários dolomíticos em milímetros por hora e desgaste final em porcentagem.	37

Figura 23: Aspectos do desgaste nos corpos-de-prova após ensaio de 3 horas de ataque por escória.....	38
Figura 24: Região Descarboxetada do Refratário Dolomítico Pichado.	39
Figura 25: Aspecto comparativo da região descarboxetada dos refratários dolomíticos estudados.....	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Situação das usinas integradas produtoras de aço no Brasil	2
Tabela 2: Resultados de porosidade e densidade aparente para os tijolos dolomíticos estudados.....	34
Tabela 3: Composição da escória utilizada no ensaio de resistência ao ataque por escória.....	36

LISTA DE SIGLAS

FEA	Forno elétrico a arco
C ₂ S	Silicato-dicálcico
C ₁₂ A ₇	Aluminato de cálcio
Cao.FeO	Cálcio-ferrita
PA	Porosidade Aparente
DA	Densidade Aparente
RCTA	Resistência a compressão a temperatura ambiente
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
JIS	Japanese Industrial Standards
VE	Volume erodido
RFQ	Resistência à Flexão a Quente
DLE	Desgaste na Linha de Escória

LISTA DE SÍMBOLOS

m _u	massa úmida
m _i	massa imersa
m _s	massa seca
R	resistência a compressão
P	carga de ruptura
A	área do corpo de prova
P ₁	peso do corpo de prova antes do teste de erosão
P ₂	peso do corpo de prova após o teste de erosão
d.m.a.	geom. densidade geométrica do corpo de prova
P _{erosão}	Carga máxima no momento da ruptura
L	Distância entre os apoios
a	Espessura do corpo de prova
b	Largura do corpo de prova
MI1	Medida Inicial na ponta da peça correspondente a sua parte superior
MI2	Medida inicial na posição central da peça
MEF1 e MEF2	Medidas finais da peça correspondentes a linha de escória
TP	Tempo de Patamar

1 INTRODUÇÃO

Os materiais refratários são sólidos não-metálicos, inorgânicos, difíceis de fundirem a altas temperaturas, apresentando temperatura de fusão superior a 1580 °C ⁽¹⁾. Os materiais refratários não devem ser resistentes somente ao calor, devem também apresentar propriedades adequadas às solicitações de serviço, como suportar carga, erosão e corrosão sem se deformar ou fundir.

Apesar de pertencer uma indústria que não faz parte do conhecimento do grande público, os materiais refratários estão presentes em diversos processos industriais que servem de índices socioeconômicos para determinar o desenvolvimento de um país, como as indústrias de produção de cimento, vidro, alumínio e os demais metais não-ferrosos, e principalmente a indústria do aço. A indústria de refratário é uma espécie de “indústria oculta” ou segundo um axioma americano: “a indústria por trás de todas as indústrias” ⁽²⁾.

A indústria siderúrgica absorve cerca de 70% da produção de refratários em termos de volume. Outras indústrias que apresentam consumo de refratário são a indústria de cimento com consumo de 7% de refratário e os setores de fabricação de metais não ferrosos e vidros com 5 e 4% de consumo, respectivamente.

O processo de evolução de cada um desses setores industriais ao longo dos séculos aumentou a exigência em torno da performance do material refratário, para que o mesmo acompanhe a evolução tecnológica das áreas nas quais os refratários são empregados. A evolução tecnológica dos materiais refratários foi possibilitada através da seleção de matérias-primas adequadas a cada equipamento e região sob solicitação, objetivando o menor desgaste possível do material, migrando muitas vezes das escolhas de matérias-primas naturais por sintéticas, juntamente com o avanço das técnicas de processos de fabricação do material, possibilitando assim, o aumento da vida do refratário e a redução o seu consumo específico dentro do ciclo produtivo.

O setor siderúrgico é a área que mais absorve a produção de refratários no mundo. O parque produtor de aço no Brasil compreendia, em meados de 2008, 26 usinas, das quais 12 integradas, produzindo a partir do minério de ferro, e 14 semi-integradas, processando gusa e sucata ferrosa adquirida no mercado. Estas 26 usinas são administradas por 13 empresas, pertencentes a 8 grupos empresariais, conforme a tabela 1 ⁽³⁾.

Tabela 1: Situação das usinas integradas produtoras de aço no Brasil. (Fonte: D'ÁVILA, 2009.)

ARCELORMITTAL	4 usinas (ex-Belgo), ex-CST (ES), ex-Acesita (MG) e ex-VEJA
USIMINAS	Usinas em Ipatinga e Cubatão – SP
CSN	Usina Volta Redonda
GERDAU	12 usinas, inclusive as 2 ex-Aços Villares e a nova em SP
VOTORANTIM	Usina Barra Mansa – RJ
V&M	Usina Belo Horizonte – MG
VILLARES METALS	Usina Sumaré – SP
SINOBRAS	Usina Marabá – PA

O aumento dos níveis de produção do aço (Figura 1) e a evolução do processo siderúrgico na busca por melhores desempenhos produtivos e competitivos dentro do mercado global do processo de fabricação do aço impulsionaram o desenvolvimento do material refratário, adequando-o as novas práticas de processo produtivo aplicadas.

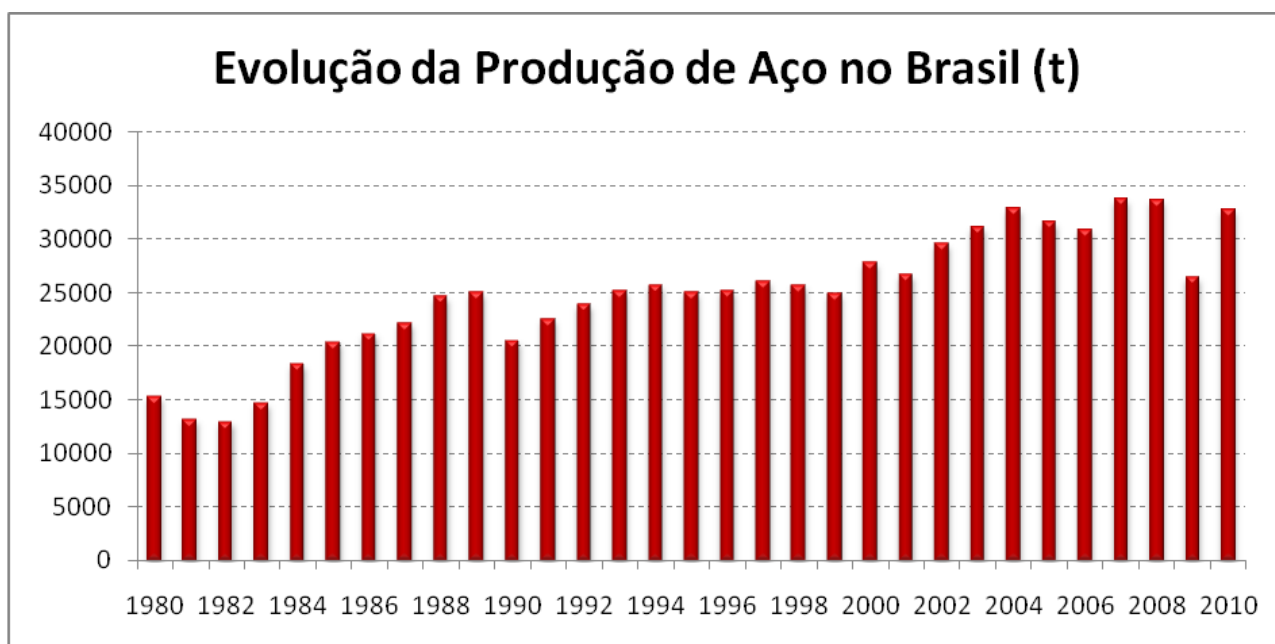


Figura 1: Evolução da produção do aço no Brasil. (Fonte: Worldsteel Association, 2010).

Nesse contexto de busca por melhores desempenhos com custos que possam ser competitivos mundialmente e o menor custo específico do material refratário, é sempre importante ter-se em conta as razões que levam o usuário a escolher um determinado refratário. Muitas vezes, a razão da escolha é a busca do mínimo consumo específico, em outras, a de se ter a máxima disponibilidade do equipamento, e algumas vezes ainda, ter-se um refratário que seja compatível com o seu processo ⁽⁴⁾.

Fatores operacionais como baixas concentrações de Al_2O_3 nas escórias de forno panela e desoxidação do aço por adição de silício, no instante do vazamento das corridas, adição de fundentes a base de CaO e MgO no instante do vazamento para a formação de uma escória básica, levaram as indústrias produtoras de refratário a perceberem que o uso de tijolos a base de dolomita seria uma alternativa para aciarias com alta produtividade, pois os fatores citados acima contribuiriam positivamente para minimizar a taxa de desgaste dos tijolos.

Os refratário dolomíticos são uma mistura mecânica dos óxidos de CaO e MgO, apresentam elevada refratariedade, boa resistência ao choque térmico, devido o CaO acomodar as tensões sem formar fase líquida, e ao ataque por escórias de altíssima basicidade. Oferecem bom equilíbrio entre baixo custo e boa refratariedade, apresentando boas características metalúrgicas, para aplicação em aciarias, principalmente no revestimento de painéis de aço.

Por tratar-se de um material especial e de custo produtivo elevado, o que reflete diretamente no custo operacional de fabricação do aço, se torna de fundamental importância o estudo de ações que objetivem sempre aumento de desempenho do tijolo refratário, contribuindo para a redução de desgaste do material a fim de prolongar a sua vida útil e assim minimizar sua parcela de custo dentro do processo produtivo do aço.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi identificar e estudar a atuação dos mecanismos responsáveis por ocasionar desgaste em tijolos refratários dolomíticos durante as solicitações de serviço na linha de escória de painéis de aço de siderurgia, por meio de um estudo comparativo entre dois tijolos dolomíticos diferentes, pichado e outro resinado.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Verificar os principais fatores que influenciam no desgaste dos tijolos dolomíticos utilizados na linha de escória;
- Demonstrar os métodos utilizados para a sua mensuração, apresentando ações que possam diminuir a influência do desgaste;
- Propor o uso de um material com as características adequadas para o revestimento da linha de escória para o aumento de sua vida.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 REFRATÁRIO DOLOMÍTICO

3.1.1 Produção

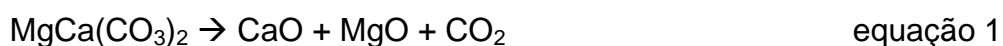
A dolomita é um material refratário amplamente usado na indústria siderúrgica da Europa há mais de 100 anos. Essa tradição iniciou-se no final do século XVIII, quando o geólogo francês Tancrede Dolomieu identificou um novo mineral, que mais tarde veio a ser batizado em sua homenagem. A dolomita (Figura 2) é o carbonato duplo de cálcio e magnésio, $(\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2)$ correspondendo a um teor teórico de 56% de carbonato de cálcio e 44% de carbonato de magnésio. A dolomita quando do aquecimento se decompõe em óxido de magnésio, em torno de 700 °C e óxido de cálcio em torno de 900 °C com liberação de dióxido de carbono ⁽⁵⁾.



Figura 2: Dolomitas - carbonatos de MgO e CaO.

A doloma, matéria-prima utilizada para a fabricação de tijolos dolomíticos é obtida através da calcinação da dolomita em fornos rotativos ou do tipo “shaft”, o produto da calcinação é uma mistura de 40% de MgO, 58% de CaO e 2% de impurezas, principalmente SiO₂, Fe₂O₃ e Al₂O₃.

A equação 1 descreve a formação da doloma ⁽⁴⁾:



Uma característica muito importante, intrínseca a materiais com altos teores de óxido de cálcio, é a grande facilidade de hidratação, o que acaba limitando a sua utilização. Quando hidrata, a doloma aumenta de volume, de tal modo que um grão exposto ao ar pode se desfazer completamente em poucos dias até virar pó. Isto faz com que o manuseio dessa matéria-prima seja cercado de cuidados, assim como os refratários nos quais ela é usada.

3.1.2 Propriedades

Os refratários dolomíticos são uma mistura mecânica de CaO e MgO. Sua alta refratariedade é explicada pelo fato do óxido duplo apresentar temperatura de fusão acima de 2300 °C. A Figura 3 apresenta o diagrama de fases do sistema CaO-MgO. Um inconveniente dos tijolos dolomíticos é a fácil hidratação e apresentam

tendência a deterioração quando estocados, pois a cal livre reage com a umidade do ar ⁽⁶⁾. Esta hidratação ocorre devido à cal livre reagir com o ar e pode ser reduzida pela impregnação por alcatrão após a fabricação, impedindo o contato da cal com o ar e também pela transformação da cal em silicato ou ferrita-dicálcica.

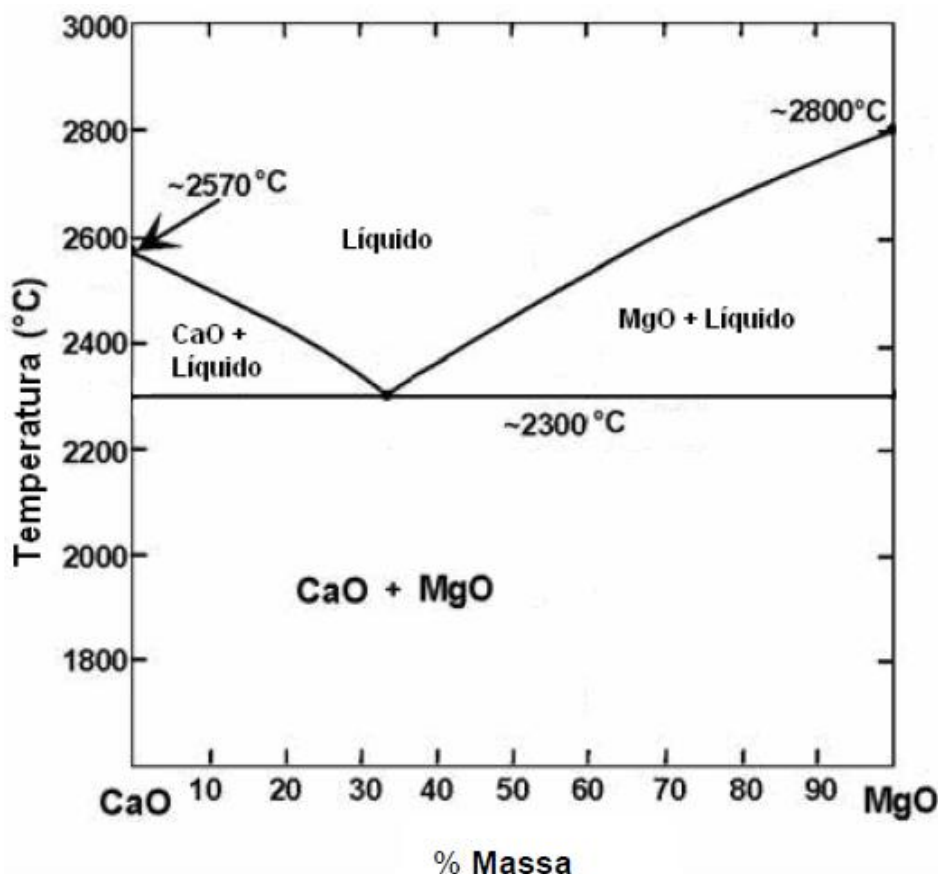
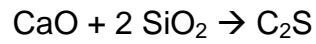


Figura 3: Diagrama de fase do sistema CaO-MgO. (Fonte: ANDRADE, 2009).

Outra propriedade interessante nos refratários dolomíticos é a boa resistência ao ataque por escórias, propriedade que se deve à presença de CaO livre, não encontrado em outros materiais refratários de menor basicidade. O mecanismo de formação de 'coating' para a proteção do revestimento refratário para aços acalmados a silício ocorre quando os tijolos dolomíticos estão em contato com escórias básicas, não totalmente saturadas em CaO, a escória passa a dissolver o CaO do tijolo, formando um líquido de viscosidade e basicidade cada vez mais alta, até que ocorra a formação do silicato-dicálcico, C_2S , de acordo com a equação 2. Em função do ponto de fusão do C_2S ser de 2130 °C, o mesmo é sólido na temperatura de aplicação do aço. Assim uma camada altamente refratária é formada

sobre a face quente dos tijolos, o que diminui o contato escória/tijolo. Por consequência ocorre uma diminuição da velocidade de desgaste dos tijolos ^(6, 7).



equação 2

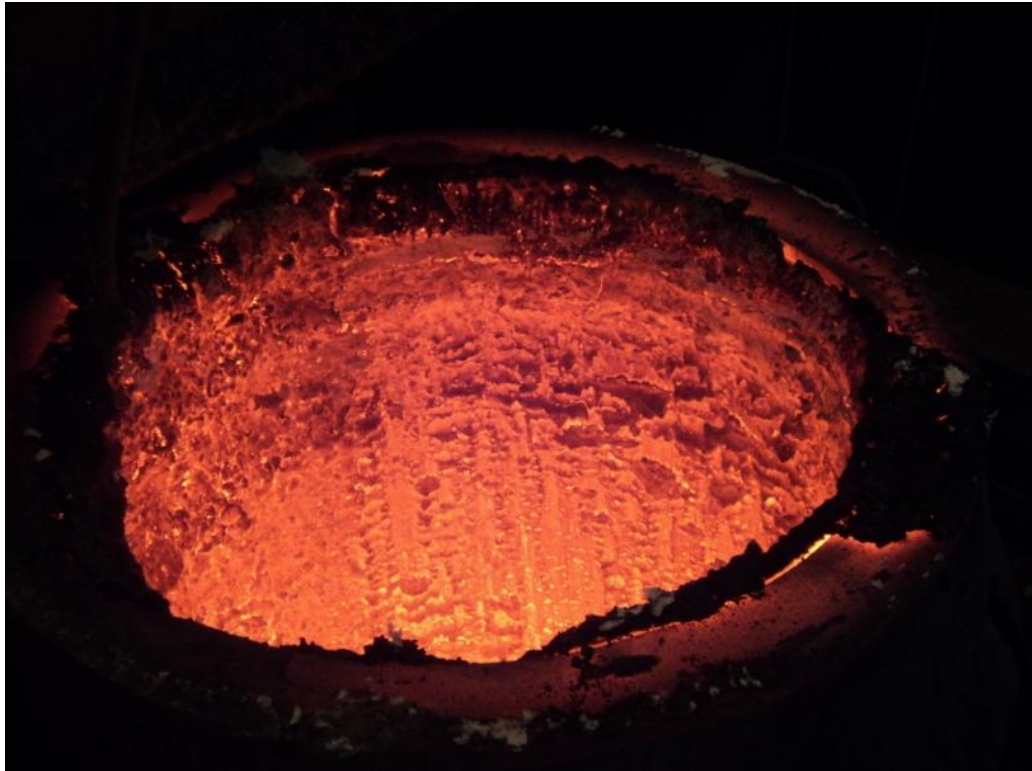
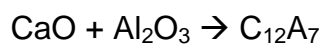


Figura 4: Aspecto do recobrimento refratário pelo coating.

Escórias ricas em Al_2O_3 ou Fe_2O_3 são extremamente prejudiciais aos tijolos dolomíticos, conforme as equações 3 e 4. Estes óxidos reagem com o CaO do tijolo formando aluminato de cálcio (Figura 5) e cálcio-ferritas (Figura 6), respectivamente, que possuem ponto de fusão muito abaixo das temperaturas de elaboração do aço. Assim, a presença dessas fases dificulta a formação e/ou contribui para a desagregação da camada de C_2S , e por consequência aumenta a velocidade de desgaste dos tijolos.



equação 3

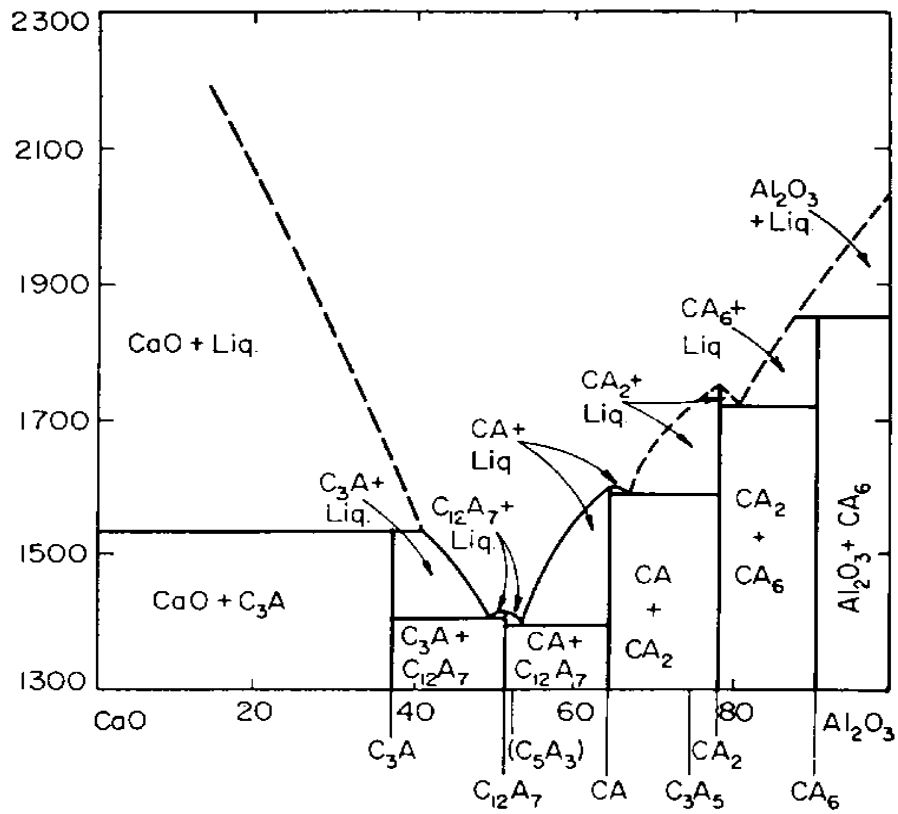
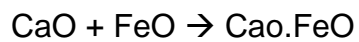


Figura 5: Diagrama de fase CaO - Al₂O₃, presença da fase de aluminato de cálcio. (Fonte: FERREIRA, 2005).

Representação da formação da cálcio-ferrita, equação 4:



equação 4

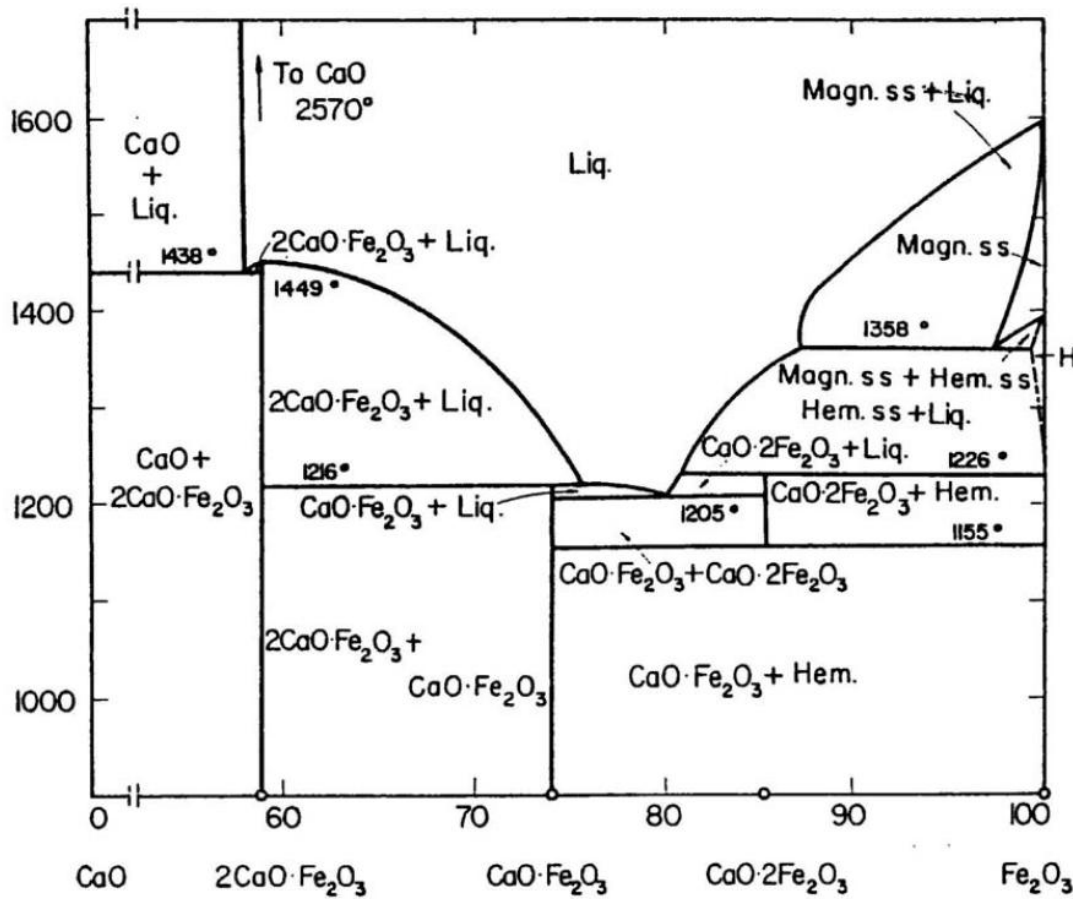


Figura 6: Diagrama de fase CaO - Fe₂O₃. (Fonte: FERREIRA, 2005).

O coating formado sobre a face quente dos tijolos dolomíticos não é totalmente estável. Quando o revestimento refratário é resfriado abaixo de 675 °C ocorre uma transformação de fase de β -C₂S para γ -C₂S, que é acompanhada de grande expansão volumétrica ($\Delta V = 10\%$). Em função disso o coating tende a se destacar da face quente dos tijolos, fenômeno denominado dusting⁽⁷⁾.

3.1.3 Ligantes

Na Europa, os ligantes usualmente empregados nos sistemas refratários contendo carbono são os piches de alcatrão mineral ou resinas sintéticas. Já na Ásia e Américas, os refratários do sistema óxido-C ligados à resina, contendo antioxidantes, são os preferidos.

A principal desvantagem do piche derivado de alcatrão é a presença de compostos cancerígenos, especialmente o benzo[a]pireno. Já os refratários

manufaturados com resina fenólica possuem menor resistência ao choque térmico e à oxidação devido à formação de fase isotrópica de resíduo de coque ⁽⁸⁾.

De uma forma geral, a preocupação com o sistema de ligação desses materiais resulta basicamente das diferentes características proporcionadas pelo piche ou resina fenólica. Por exemplo, durante a pirólise, o piche passa por um estágio de mesofase líquida a semi-coque entre 400°C a 550°C levando a um caráter grafítico (orientação molecular) entre 650 °C e 1000 °C. Já o carbono secundário derivado da resina fenólica tradicional não possui caráter grafítico, ou seja, durante a sua formação não há qualquer indicativo de ordenação de longa distância. Ao contrário, a resina se caracteriza na forma de carbono isotrópico vítreo ⁽⁸⁾.

Adicionalmente, o piche propicia ao refratário maior resistência ao dano por choque térmico. Outra característica que difere o piche da resina fenólica é a sua maior expansão permanente durante tratamento térmico, na direção de prensagem do tijolo de MgO – C (C = 14% em peso) a variação dimensional do piche é cerca de 5 vezes superior a da resina fenólica.

A resina fenólica possui boas características quanto a molhabilidade de óxidos (MgO) e moldagem. Também possui maior quantidade de carbono quando comparada a outras resinas. Entretanto, a resina não é considerada como ligante ideal devido à baixa quantidade de carbono, quando comparada a outros precursores do carbono, a alta retração acima de 600°C e a menor capacidade de formar grafita. Estas características proporcionam ao tijolo refratário menor resistência mecânica, ao dano por choque térmico e à corrosão em altas temperaturas ⁽⁸⁾.

Em síntese, há uma tendência generalizada em buscar um maior compromisso entre a resistência à oxidação e ao choque térmico. Por isso, os materiais modernos normalmente são projetados com base na otimização da quantidade e tipo de carbono e antioxidante, ajuste na granulometria, controle da distribuição do tamanho de poros do agregado e substituição da tradicional resina fenólica por novos ligantes, os quais tendem a formar fase cristalina durante o emprego industrial do refratário ⁽⁸⁾.

3.2 METALURGIA DE PANELA DE AÇO

Após a elaboração do aço no forno primário de fusão, a continuidade do processo de obtenção do aço com o inerente ajuste de composição química, de temperatura e limpidez, pode ocorrer através da denominada metalurgia secundária ou refino secundário.

O termo forno panela pode não ser o mais adequado, pois, na realidade, a instalação de refino secundário é constituída basicamente de uma abóbada equipada com eletrodos (normalmente são utilizados três eletrodos em fornos de trifásicos de corrente alternada), diferente de outros equipamentos como o FEA, que além de abóbada e eletrodos, apresenta uma estrutura metálica (carcaça), os sistemas de adição de ligas e amostragens de temperatura e composição, dispositivos para agitação do banho com injeção de gases inertes ou equipamentos eletromagnéticos, sistema de captação de fumos e dispositivos auxiliares para deslocamento do carro porta-panela.

O forno panela é um equipamento cujas características propiciam a execução de uma série de operações como, por exemplo ⁽⁹⁾:

- controle da temperatura;
- ajuste da composição química;
- desoxidação;
- dessulfuração;
- homogeneização de composição química e temperatura;
- controle da morfologia e remoção de inclusões não-metálicas.

As primeiras panelas vazadas pelo fundo tinham um mecanismo de haste tampão. As atuais panelas têm sistema de vazamento baseados em válvulas-gavetas, talvez pelo fato de agora serem um vaso-reator, capaz de suportar um novo conjunto de solicitações, os materiais utilizados nas panelas modificaram-se substancialmente ⁽⁶⁾.

O ciclo de panela de uma aciaria é composto em duas etapas: uma em que a panela contém o aço líquido e está no processo e outra em que se encontra vazia aguardando o vazamento da próxima corrida (Figura 7).

O tempo de panela sem aço compreende o intervalo entre o fim do esvaziamento da panela no lingotamento e o próximo vazamento, composto pelas

etapas de preparação da panela para espera para vazamento, no intervalo entre corridas e a etapa de preparação da panela, aquecimento e tempo de espera para vazamento.

O tempo de panela com aço inicia no momento que o aço é vazado para a panela e termina quando o aço é totalmente transferido para o distribuidor no lingotamento contínuo. Compreende as etapas de vazamento do FEA – Forno Elétrico a Arco, etapa de refino secundário e lingotamento contínuo ⁽⁶⁾.

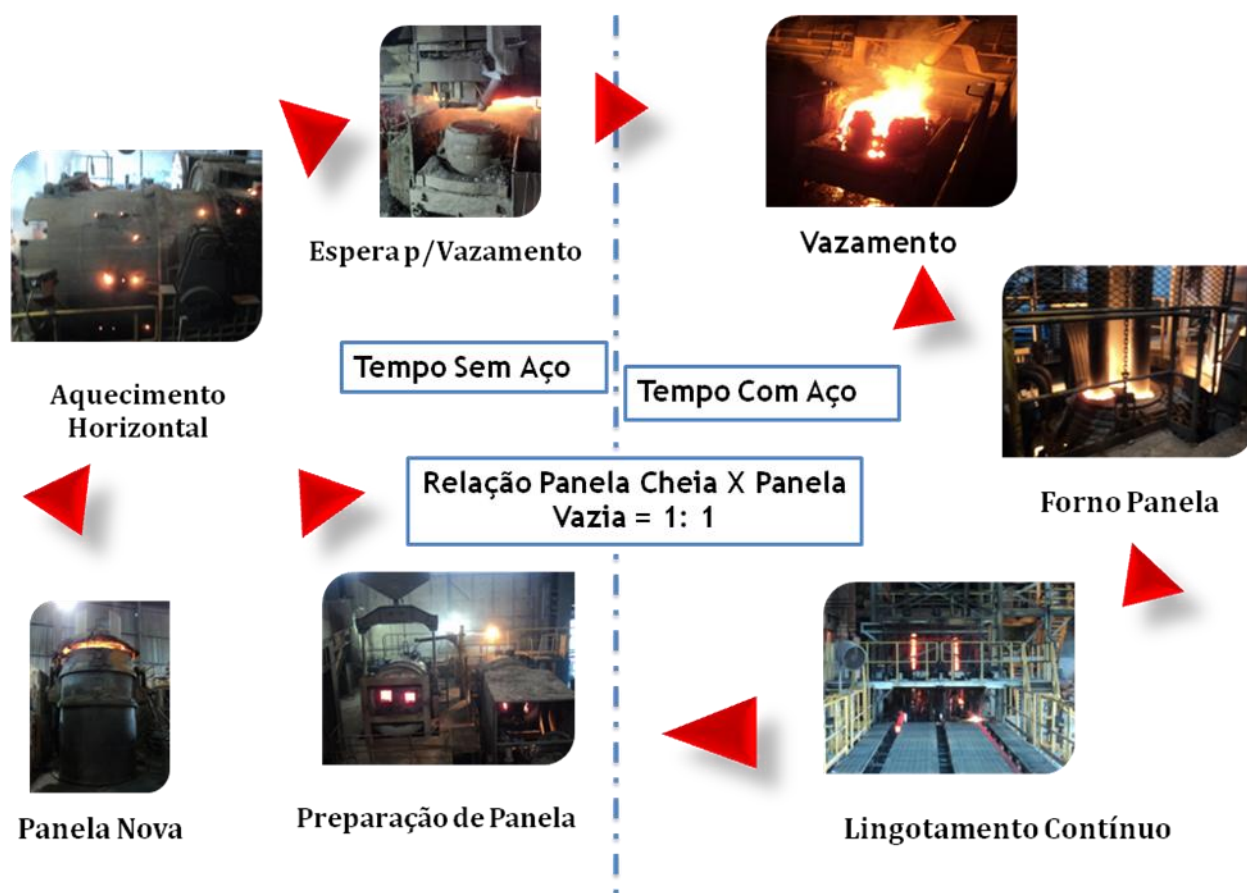


Figura 7: Fluxograma resumo da divisão do tempo de residência do aço na panela no processo produtivo.

3.2.1 Regiões da panela de aço

A Figura 8 representa esquematicamente a divisão das regiões do revestimento refratário de uma panela de aço e os seus componentes. O revestimento da panela de aço é dividido em três partes, o permanente, o revestimento de trabalho e o fundo. Composta mais internamente por uma camada

de revestimento refratário denominada permanente, seguida por uma camada de concreto refratário denominada backfill e externamente, as regiões denominadas de linha de metal e linha de escória, que obrigatoriamente não necessitam ser do mesmo material, além dos componentes, sedes de válvula e sede de plug, e plug.

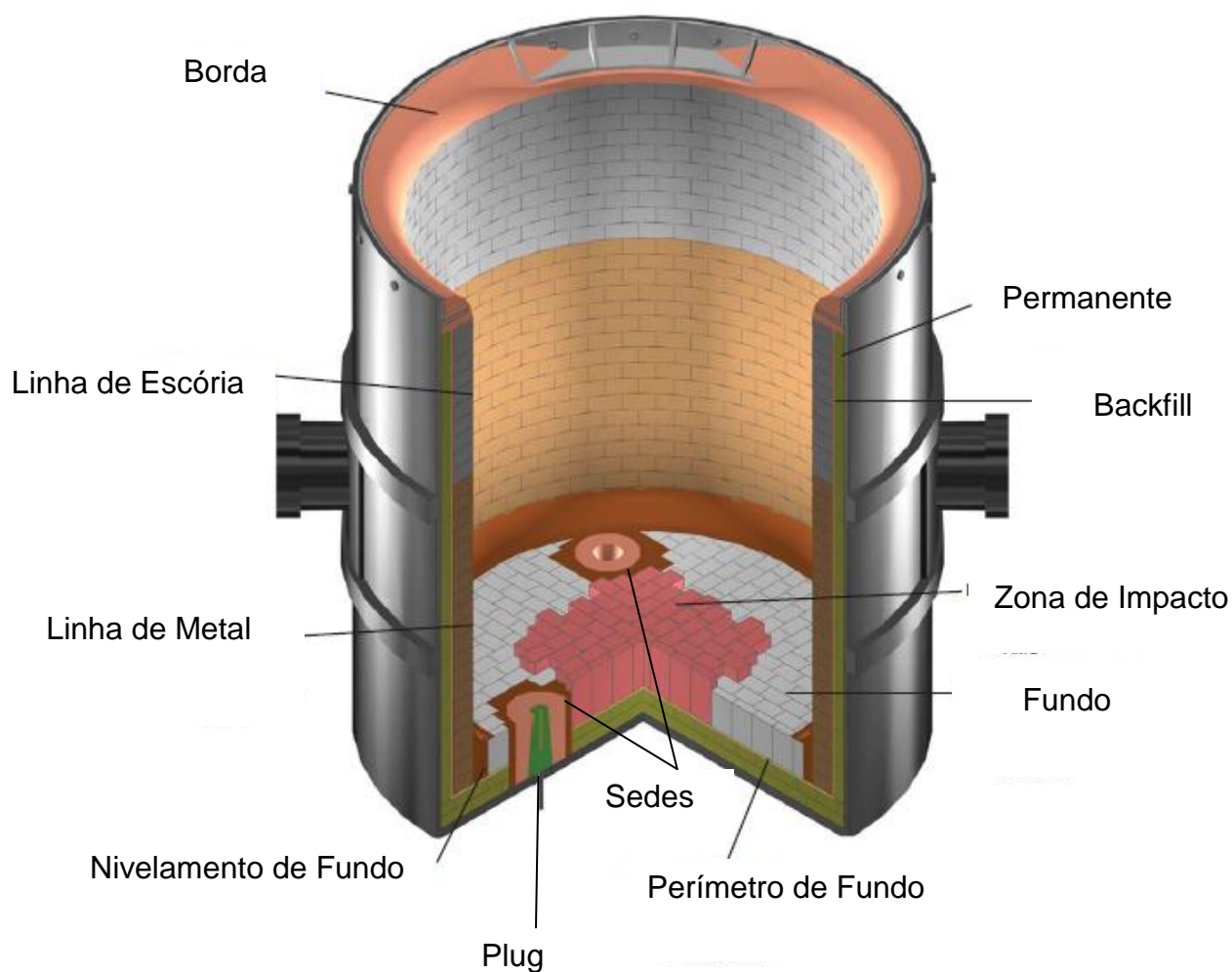


Figura 8: Representação da divisão das regiões e dos componentes da panela de aço de siderurgia. (Fonte: ANDRADE, 2009 - adaptado).

a) permanente: normalmente aplica-se nessa região tijolos aluminosos queimado. Material poroso aplicado com a finalidade de realizar o isolamento térmico. O revestimento permanente possui vida maior que o revestimento de trabalho, sendo que não existe a necessidade da troca do mesmo quando ocorre a troca do revestimento de trabalho;

b) backfill: camada de massa refratária aluminosa aplicada entre o revestimento permanente e o revestimento de trabalho com a finalidade de minimizar a infiltração do aço;

c) linha de Escória: região na qual o revestimento refratário estará em contato direto com a escória, sendo também a região de maior sollicitação na panela. A região está exposta a corrosão, erosão, choque térmico entre outras sollicitações;

d) linha de Metal: também denominada de revestimento de trabalho, a linha de metal é região da panela que fica em contato com o aço durante o refino secundário e durante o esgotamento do aço da panela também fica em contato com a escória;

e) fundo: no fundo da panela localiza-se a zona de impacto, a qual sofrerá o maior desgaste no fundo da panela, pois será a parte na qual, durante o vazamento receberá o impacto da coluna de aço;

f) sedes de Válvula e Sede de Plug: são componentes da panela de aço. Peças refratárias pré-moldadas aluminosas, localizadas no fundo da panela;

g) plug: componente da panela de aço, o plug é uma peça refratária de concreto, podendo este ser de alumina-espínélio. A principal aplicação do plug é permitir a injeção de gases que irão promover a agitação do banho metálico.

3.3 TIPOS DE DESGASTE

Os materiais refratários são utilizados em processos que usam altas temperaturas, como o processo siderúrgico, indústrias produtoras de vidro e cimento além da indústria petroquímica, o material refratário depende do bom desempenho de suas propriedades como excelentes propriedades térmicas, resistência à corrosão, abrasão e choque térmico.

Os mecanismos de desgaste em refratários podem ser classificados genericamente como térmicos, mecânicos e químicos. Dentro de cada uma destas classes, outros mecanismos devem ser considerados. Em geral, não há um único mecanismo atuando sobre o refratário, mas uma combinação entre eles. A correta identificação destes mecanismos é fundamental na busca de uma maior vida útil do material, com o consequente aumento da disponibilidade do equipamento ⁽¹⁰⁾.

3.3.1 Impacto

No desgaste por impacto a energia cinética é transformada em energia de deformação. Para o material refratário apresentar boa resistência ao desgaste por impacto, o material deve possuir baixo módulo de elasticidade e alta resistência mecânica.

3.3.2 Abrasão

O desgaste por abrasão refere-se ao atrito de sólidos no refratário, sejam provenientes do impacto de pedaços de matérias pesados, sólidos metálicos ou não metálicos, por projeção de pós abrasivos ou gases em altas velocidades.

3.3.3 Erosão

O mecanismo de erosão é geralmente associado também ao processo de abrasão. Refere-se à perda de material em situações em que fluidos com partículas estão em movimento em relação ao refratário. O principal parâmetro que controla a taxa de erosão dos materiais é a velocidade das partículas que está em contato com o material. As propriedades das partículas que influenciam na erosão são sua velocidade, tamanho, forma, densidade e ângulo de impacto.

3.3.4 Corrosão

Corrosão é a destruição ou deterioração de um material pelo conjunto de reações entre e o mesmo e o meio por meio de reações químicas ou eletroquímicas.

Em uma panela de aço, a corrosão ocorre de forma mais acentuada na região em que o refratário fica em contato direto com a escória, durante o refino secundário.

O fenômeno de corrosão tem início no contato dos agentes corrosivos com o revestimento seguido de reação entre as duas interfaces e por fim, a remoção dos produtos formados. O desgaste nesta região resulta de 3 mecanismos primários. O

primeiro é a dissolução ou difusão do material refratário para a escória líquida. Outro mecanismo é a penetração da escória no refratário ^(6,11).

Uma das variáveis mais importantes que controlam o processo de corrosão é a tensão superficial do refratário, do líquido e gás presente no meio. A penetração de escória nos refratários depende dos fenômenos de molhabilidade e de capilaridade e também da viscosidade da escória, quanto maior o tamanho do poro aberto, maior a facilidade para penetrar no refratário ⁽¹⁰⁾.

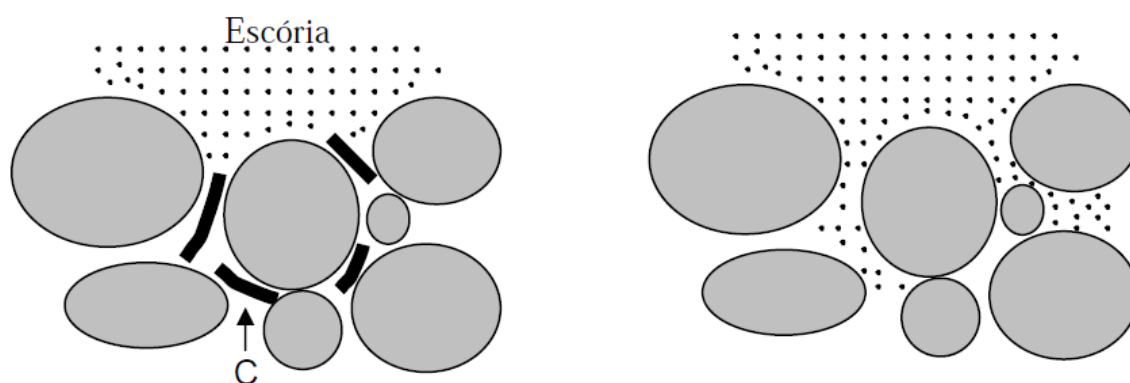


Figura 9: Influência da presença de carbono no bloqueio a penetração por escórias.

A adição de carbono nos materiais refratários tem a capacidade de impedir a penetração profunda de escória por meio do bloqueio físico como na Figura 9, além de reduzir a porosidade e aumentar o ângulo de molhamento, como pode ser observado na Figura 10, diminuindo assim a molhabilidade do refratário pela escória. A adição de carbono também proporciona a redução do gradiente térmico do tijolo, aumenta a resistência ao choque térmico e reduz a expansão térmica dos tijolos ⁽¹⁰⁾.

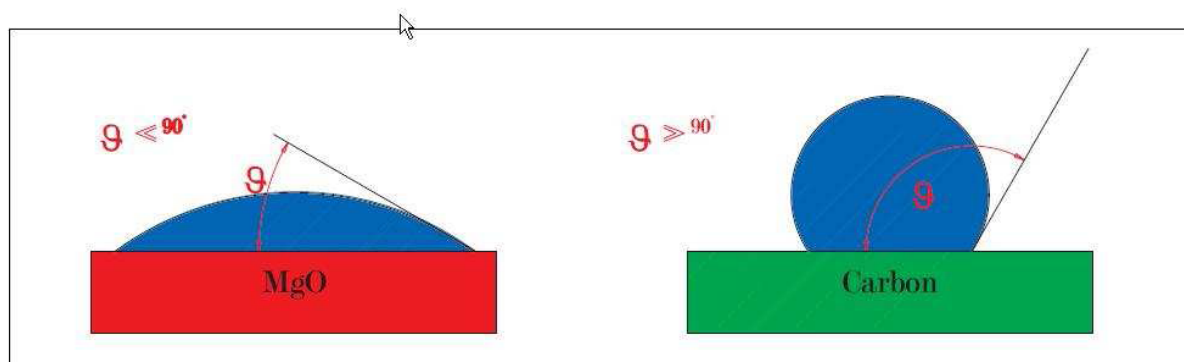


Figura 10: Influência do carbono no ângulo de molhabilidade do revestimento por escórias.

O terceiro mecanismo é a erosão, que está associada à corrosão pela movimentação de gases e escória em contato com o refratário ^(6,10,11).

3.3.5 Termoclase

A termoclase, em inglês spalling – também utilizado como lascamento – está relacionada degradação do material por fragmentação da face do revestimento refratário causado por tensões e conseqüentemente a formação e propagação de trincas na estrutura quando submetido a um gradiente térmico, variação de temperatura no material, desde a face quente do material – aquela que se encontra em contato com a banho metálico – até a face fria do revestimento ^(12,13,16).

O tamanho e a geometria das peças têm influência na resistência ao choque térmico dos materiais refratários. A resistência ao choque térmico é tanto maior quanto maior a resistência a ruptura do material, menor o seu módulo de elasticidade e menor o seu coeficiente de expansão térmica e maior sua condutividade térmica. Revestimentos mais finos apresentarão menores taxas de desgaste que os mais espessos, pois o gradiente térmico se apresenta mais pronunciado ^(6,10,12).

Dependendo da origem da tensão, a termoclase é ocasionada por fenômenos térmicos, mecânicos ou químicos. A termoclase térmica é ocasionada pelo fenômeno de choque térmico resultante de um gradiente térmico significativo dentro revestimento que ocasiona regiões de expansão ou contração ou expansão não uniformes do refratário e fragmentação da peça. O aquecimento do refratário gera tensões entre as os tijolos e revestimentos podendo ocasionar trincas. Um programa de pré-aquecimento adequado minimiza essas tensões reduzindo o risco de lascamento. A termoclase mecânica é causada por impacto, quando o revestimento refratário sofre uma expansão sem previsão de juntas de dilatação. A termoclase química, também conhecida como peeling, ocorre devido à penetração de fase líquida e formação de uma camada com características químicas diferentes, gerando tensões diferentes entre os materiais, ocasionando o lascamento do revestimento ^(10,12).

Os materiais refratários apresentam maior resistência a termoclase durante o processo de aquecimento do que em processos de resfriamento, pelo fato de possuírem maior resistência à compressão do que aos esforços de tração ou flexão, devido durante o aquecimento, as tensões geradas serem de compressão, enquanto que no resfriamento, as tensões serem de tração.

3.4 ORIGEM DAS SOLICITAÇÕES

A origem dos fatores responsáveis pelo desgaste no material refratário pode ser classificada, de forma geral, como fatores de origem operacional e fatores de origem de projeto e montagem. Com o objetivo de aumentar a vida útil do revestimento refratário torna-se de fundamental importância conhecer os fatores responsáveis por ocasionar o desgaste. As solicitações sob o revestimento em serviço podem ser classificadas em térmica, mecânica, termo-mecânica e química. Em geral, não há um único mecanismo atuando de forma isolada em cada região, o que se encontra é uma combinação deles, porém, em cada região predomina um mecanismo.

3.4.1 Fatores operacionais

Térmicos: Temperatura máxima; alternância de temperatura; fonte de calor; taxa de fornecimento e dissipação de calor; pontos quentes; etc.

Químicos: Natureza do processo; ataque por escórias e metais líquidos; ataque por gases da operação e ou combustível; ataque por pós, cinzas e fumos; viscosidade da escória e ou metal líquido, variação da composição da escória; variação da atmosfera; etc.

Mecânicos: Impacto da carga sólida; erosão por escória e ou metal líquido; vibração do equipamento; abrasão por pós; etc.

Outros fatores: Frequência de operação; nível técnico da equipe;

Alguns fatores operacionais que influenciam a vida do refratário são apresentados a seguir:

- **AQUECIMENTO**

Após a montagem da panela de aço, é necessário o aquecimento do revestimento refratário a elevadas temperaturas. Durante o pré-aquecimento e, também, nos reaquecimentos, a atmosfera no interior da panela causa a descarbonetação do tijolo refratário. Isto ocorre porque a relação ar/gás combustível,

utilizado para aquecer a panela, torna a atmosfera oxidante, causando a oxidação (descarbonetação) dos tijolos refratários. O carbono, além de conferir resistência ao tijolo, promove sua impermeabilização, dificultando o ataque da escória. Durante o aquecimento das panelas ocorre a oxidação do carbono de ligação (piche ou resina), devido às altas temperaturas dos gases da queima e à presença de oxigênio. Esta descarbonetação causa a diminuição da espessura do tijolo, bem como, um decréscimo da resistência mecânica do material, podendo causar uma redução sensível na vida útil dos refratários de trabalho ^(14,15).

As equações 5 e 6 descrevem as formas de oxidação do carbono do refratário ⁽¹⁰⁾.



A Figura 11 apresenta a curva característica de aquecimento para tijolos dolomíticos. Recomenda-se o aquecimento programado de 110 °C por hora, com temperatura ótima de encharcamento a 1100 °C. O Uso do tempo total recomendado para o pré-aquecimento de revestimentos dolomíticos, de no máximo 20 horas, limita a dissolução do carbono do material.

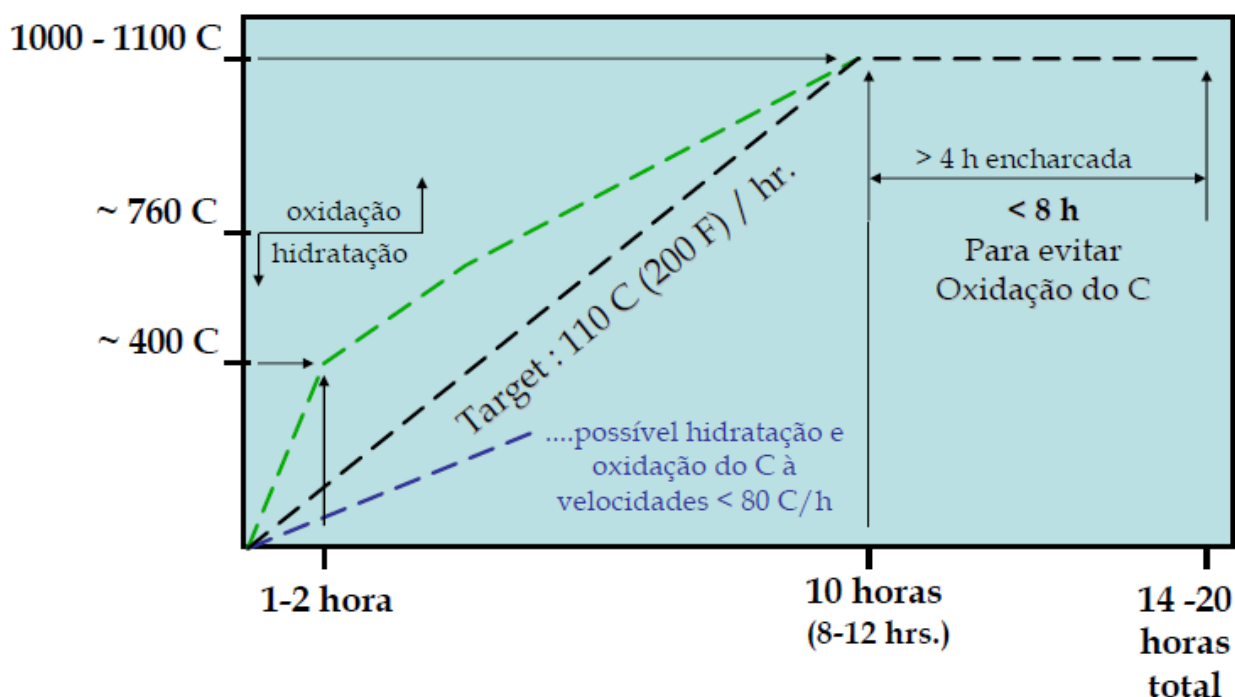


Figura 11: Curva de aquecimento para tijolos dolomíticos.

A Figura 12 ilustra a descarbonetação do revestimento refratário, enfatizando os possíveis comprimentos das zonas descarburizadas durante o aquecimento. Quanto maior o tempo ao qual o material permanecer exposto ao aquecimento, acima do tempo recomendado pela curva, maior poderá ser o comprimento da zona descarburizada, na qual a região estará mais susceptível a lascamento e a penetração de escória.

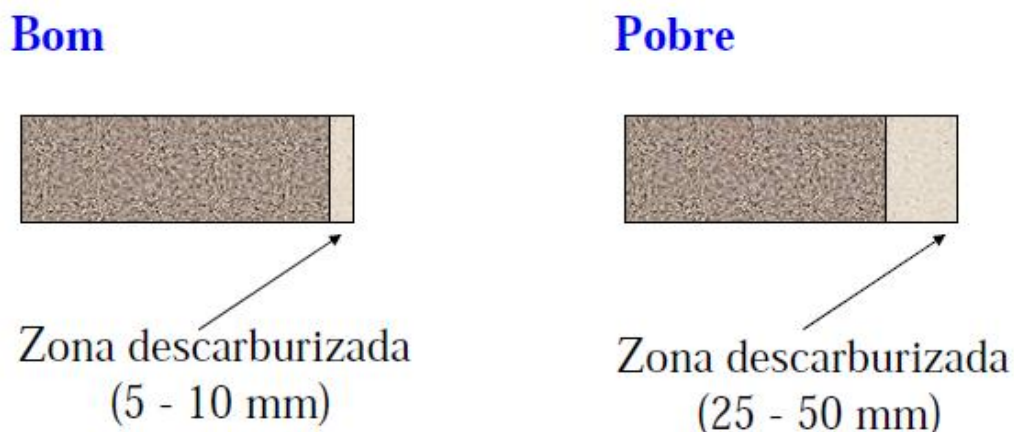


Figura 12: Representação esquemática das condições das zonas descarburizadas.

- CICLO TÉRMICO (ALTERNÂNCIA DE TEMPERATURA)

O ciclo térmico de painéis de aço corresponde ao gradiente de variação de temperatura do revestimento refratário durante as etapas do processo produtivo do aço. O choque térmico pode ser definido como ciclos repetidos de aquecimento e resfriamento do refratário. O resfriamento causa o choque térmico e o afrouxamento dos tijolos.

Torna-se, portanto de fundamental importância que o revestimento refratário da panela de aço esteja sempre aquecido, preferencialmente com a temperatura mais próxima possível do aço, para que no momento do vazamento a troca de calor entre o refratário e o aço seja a menor possível, evitando o lascamento dos tijolos.



Figura 13: Aspectos visuais da diferença de temperatura do revestimento refratário.

Recomenda-se o menor número de placas de aço possível em ciclo, como forma de manter o aquecimento. A relação de tempo de placa cheia X placa vazia é um indicativo da variação de temperatura do refratário em operação. A relação ótima é de 1:1. A Figura 13 mostra a diferença no aspecto visual de temperatura no revestimento refratário.

- USO DE TAMPA

Práticas industriais com o uso de tampa apresentam melhores resultados na conservação de energia. Há a importância do uso de tampas em placas principalmente na etapa de lingotamento. A prática de lingotamento sem tampa favorece a solidificação da escória na parede e no fundo da placa formando uma camada solidificada, chamada cascão que somente conseguirá ser removida mecanicamente, o que pode remover e danificar o revestimento refratário. A Figura 14 demonstra o ganho de temperatura pela prática do uso de tampa em função da espessura da escória ⁽¹⁴⁾.

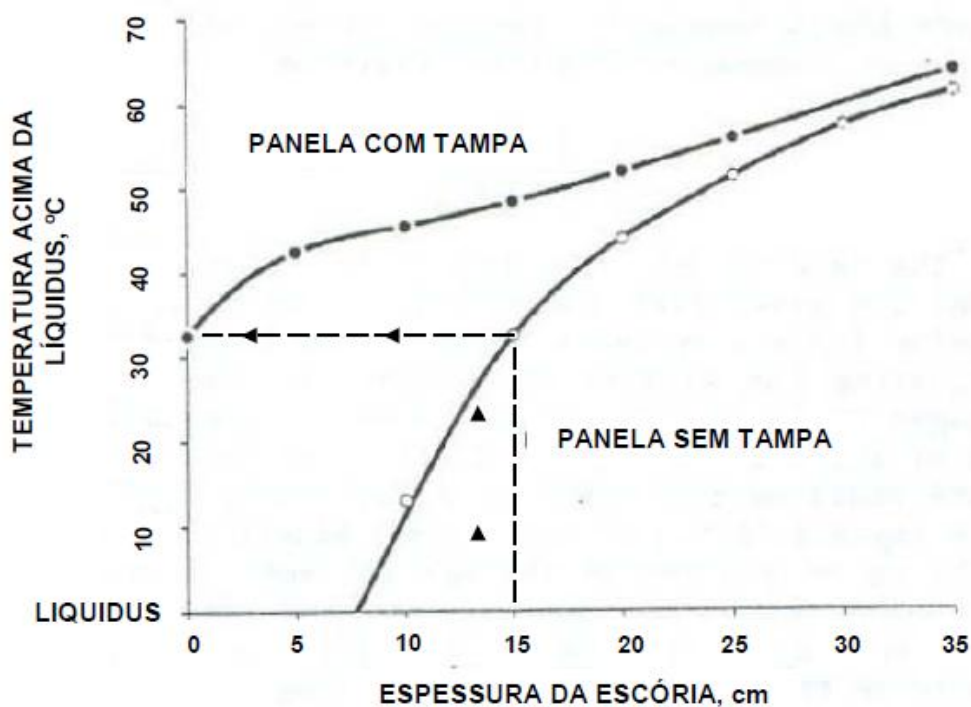


Figura 14: Representação da eficiência do uso de tampa no controle da temperatura em função da espessura da escória. (Fonte: LOPES, 2007).

- TEMPO DE RESIDÊNCIA DO BANHO NA PANELA

O tempo de residência do aço na panela inicia-se no instante do vazamento, passando pelo tempo de refino secundário no forno panela até o esgotamento total do aço da panela para o distribuidor. Quanto maior o tempo de residência do aço na panela, conseqüentemente será maior o tempo de contato do metal e da escória com os refratários, promovendo maior ataque de escória e erosão.

- TEMPO DE FORNO LIGADO

Quanto maior o tempo de forno ligado, maior será a taxa de aquecimento da escória, e como consequência, a sua agressividade e a corrosão sob os refratários ⁽⁶⁾. Os eletrodos do forno panela também devem estar balanceados eletricamente para evitar o desgaste por ação do arco elétrico e formação de pontos.

- AGITAÇÃO DO BANHO

Os dois métodos mais utilizados para promover a agitação ou movimentação do aço líquido são os sistemas de injeção de gases inertes e os agitadores eletromagnéticos. A agitação do banho metálico associada ou não com a agitação da escória é aplicada visando ⁽⁹⁾:

- A homogeneização de composição química e temperatura;
- A flotação de inclusões;
- A dissolução das adições realizadas;
- Auxiliar na dessulfuração, desfosforação e desoxidação do aço.

A intensidade de injeção de gás deve ser estudada de tal forma a se encontrar um valor que atenda às necessidades da aciaria. Os gases inertes não reagem quimicamente com o banho e neste é insolúvel ⁽⁹⁾.

Rinsagens de baixa vazão podem causar sobre aquecimento da escória e das camadas superiores do aço, provocando baixas taxas de aquecimento da corrida, aumentando a erosão dos refratários, principalmente na linha de escória, enquanto uma alta vazão de rinsagem causa splash do aço, formação de curto circuito do arco, consumo exagerado do eletrodo e baixa eficiência de aquecimento ⁽⁶⁾.

- COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA ESCÓRIA

Escória são soluções iônicas constituídas de óxidos e fluoretos em fusão que se formam à superfície de banho de metais líquidos.

A escória é essencial para a produção do aço, proporcionando uma camada isolante na superfície do aço líquido, prevenindo perdas por radiação direta do aço, além de proteger contra oxidação ⁽¹⁵⁾, absorção de nitrogênio e hidrogênio, além de cobrir os arcos protegendo o refratário do alargamento proveniente dos arcos, ser totalmente compatível com o revestimento refratário ⁽¹⁷⁾.

A fluorita acelera a fusão dos fundentes e diminui a viscosidade, duas características muito importantes para melhorar a limpidez do aço ⁽¹⁷⁾. A não adição de CaO para a saturação e a presença de fluorita na escória pode acelerar o desgaste do revestimento refratário. A viscosidade (ou fluidez) da escória é também

uma importante propriedade. No entanto, aqui há requisitos conflitantes. A escória para a prática metalúrgica deve ter uma alta fluidez (baixa viscosidade), ao passo que, a escória boa em termos de desgaste refratário, deve ter uma fluidez baixa (alta viscosidade) para garantir a penetração mínima e boa formação de coating. Um compromisso é, portanto, necessário, ou seja, uma escória que ainda está fluida o suficiente para refinar o metal, mas não fluida para causar um desgaste acelerado nos refratários, uma escória com consistência "cremosa" ⁽¹⁷⁾.

Uma escória equilibrada ideal para a proteção refratária pode ser definida como o equilíbrio entre os refratários óxidos (CaO e MgO) e os óxidos fundentes (SiO₂, Al₂O₃, CaF₂ e óxido de ferro), sendo estes os principais fundentes adicionados no refino secundário.

O controle da qualidade da escória é parte fundamental para evitar o desgaste prematuro do revestimento refratário. A escória deve estar saturada em CaO e MgO, a relação CaO/MgO deve apresentar faixa de valor de basicidade binária entre 1,8 a 2,2.

- DIAGRAMA DE ISHIKAKAWA

O diagrama de Ishikawa (Figura 15) apresenta algumas variáveis operacionais e as atividades relacionadas à mesma que influenciam no desgaste do revestimento refratário.

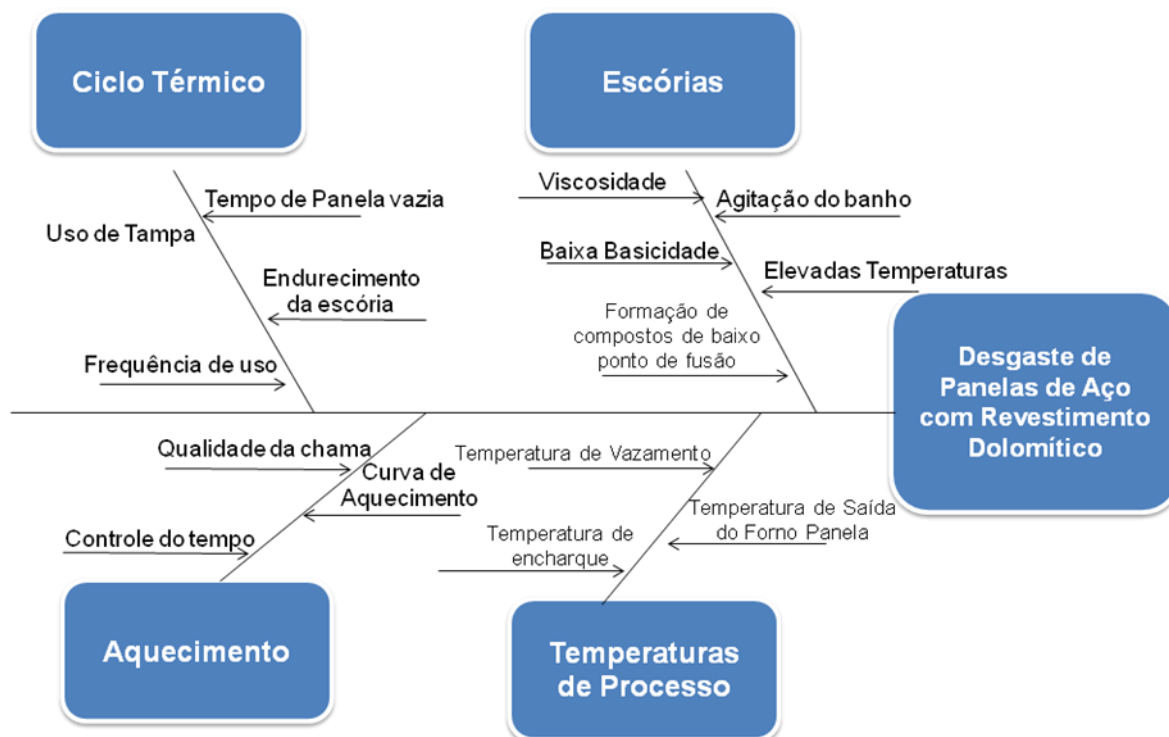


Figura 15: Diagrama de Ishikawa.

3.4.2 Fatores de projeto e montagem

Os principais fatores de projeto e montagem que influenciam na vida útil do material refratário são listados a seguir:

- a) tipo de equipamento;
- b) volume e geometria do equipamento;
- c) projeto e dimensões das paredes, abóbodas e arcos;
- d) juntas de dilatação;
- e) aplicação de argamassa;
- f) tipo de construção refratária, tijolos ou monolíticos;
- g) isolamento térmico;
- h) assentamento do refratário.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Os materiais refratários utilizados no desenvolvimento deste trabalho foram gentilmente cedidos pela empresa Magnesita Refratários S.A.. Foram usados dois refratários dolomíticos distintos.

- Refratário Dolomítico Pichado – tijolo refratário à base de dolomita sinterizada.

- Refratário Dolomítico Resinado – tijolo refratário à base de dolomita sinterizada, quimicamente ligado.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Porosidade aparente e densidade aparente

A Porosidade Aparente (PA) e a Densidade Aparente (DA) foram determinadas segundo a norma ABNT - NBR 6220 (1996), Materiais refratários densos conformados - Determinação da densidade de massa aparente, porosidade aparente, absorção e densidade aparente da parte sólida, para corpos refratários densos conformados, pelo método da balança hidrostática.

Para os ensaios foram preparados corpos de prova quadrados com 40x40 mm² de dimensão.

Para a saturação dos poros do Dolomítico Pichado realizou-se o ensaio utilizando imersão em água e vácuo durante 2 horas. Para o Dolomítico Resinado, o líquido utilizado para a saturação foi o querosene em imersão à vácuo por 2 horas. Os corpos de provas foram pesados em balança analítica de precisão de 0,01 g.

A porosidade aparente estabelece a relação entre os poros abertos ou interconectados (poros acessíveis) e os poros fechados (poros não acessíveis) e o volume do material. A Figura 16 demonstra os tipos de porosidade existentes no material.

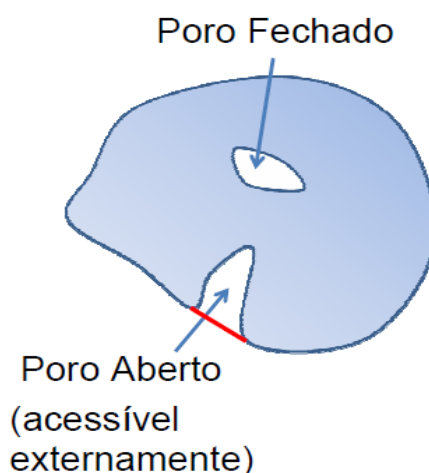


Figura 16: Tipos de porosidades encontradas nos materiais.

A porosidade Aparente do material foi estabelecida segundo a equação 7:

$$PA (\%) = \left(\frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} \right) \times 100 \quad \text{equação 7}$$

onde:

m_u – massa úmida

m_s – massa seca

m_i – massa imersa

A densidade aparente relaciona a quantidade de massa e o volume do material, determinada pela equação 8:

$$DA \left(\frac{g}{cm^3} \right) = \left(\frac{m_s}{m_u - m_i} \right) \quad \text{equação 8}$$

4.2.2 Resistência à compressão a temperatura ambiente

A Resistência à Compressão a Temperatura Ambiente (RCTA) foi estabelecida segundo a norma JIS R-2206, 2007 (Japanese Industrial Standards; Testing methods for cold compressive strength of refractory bricks -- Part 2: Test with packing). Foram preparados corpos de prova de 40x40 mm². O ensaio foi realizado em uma máquina universal com tempo máximo previsto de 180 segundos e acréscimo de carga de 200 kgf/s. A RCTA foi determinada pela equação 9:

$$R_{compress\tilde{a}o} = \frac{P}{A}$$

equação 9

onde:

R_{compressão} – resistência à compressão (MPa)

P – carga de ruptura (N)

A – área do corpo de prova (mm)

4.2.3 Resistência à erosão

Para a realização do ensaio de erosão foram utilizados corpos de prova retangulares de dimensão de 114x114x30 mm. O ensaio foi realizado, segundo normas internas, por um método desenvolvido pela empresa Magnesita Refratários juntamente com a Petrobras.

O material abrasivo utilizado para o ensaio foi o carbeto de silício, em quantidade de 1000 gramas, com faixa granulométrica entre 300 e 600 micrômetros. Os corpos de prova tiveram sua massa inicial pesada, e colocada em uma câmara na qual em sua parte superior encontrava-se um vidro localizado a 200 milímetros de distância da face do material a ser erodido, conforme Figura 17 pela qual o material abrasivo é soprado frente ao refratário. Com pressão de 6,5 bar e duração de aproximadamente 7,5 minutos.



Figura 17: Placa refratária no equipamento de ensaio de erosão.

Após o ensaio, as amostras tiveram sua massa final medida em balança analítica e o volume erodido foi determinado de acordo com a equação 10.

$$VE = \frac{P1 - P2}{d.m.a. geom.} \quad \text{equação 10}$$

onde:

VE – volume erodido (cm³)

P1 – peso do corpo de prova antes do teste (g)

P2 – peso do corpo de prova após o teste (g)

d.m.a. geom. – densidade geométrica do corpo de prova

O resultado é expresso em volume erodido da amostra em cm³.

4.2.4 Resistência à flexão a quente

Para o ensaio de Resistência à Flexão a Quente (RFQ) foram preparados corpos de prova prismáticos retos com dimensões 160x40x40 mm, conforme a Figura 18. Os mesmos foram revestidos em folha de níquel puro a fim de evitar a oxidação do material. As peças devidamente revestidas foram colocadas no forno a

temperatura de 1400 °C, permanecendo durante 15 minutos. Após este tempo, uma nova peça era inserida no forno. A peça colocada inicialmente era então levada ao suporte no qual sofre a ruptura, permanecendo por mais 15 minutos. Totalizando 30 minutos de patamar da peça refratária, sofrendo ruptura a temperatura de 1400 °C.

O ensaio de RFQ foi realizado em um forno com capacidade térmica até 1500°C acoplado a uma prensa eletromecânica, modelo KRATOS, com célula de carga de 2000 kgf, e velocidade de ensaio de 0,5 mm/min. O suporte para os corpos-de-prova possuía a distância entre os apoios de 127 mm. O cutelo superior para aplicação de carga, feito de material refratário estável volumetricamente, com as dimensões de 600x50x50 mm com ponta, com raio de 10 mm.



Figura 18: Corpos-de-prova revestidos por folha de níquel para o teste de erosão.

A equação 11 estabelece a medida de RFQ:

$$RFQ = \frac{3}{2} \times \frac{P \times L}{a^2 b} \times 9,870$$

equação 11

onde:

RFQ – Resistência à Flexão a Quente (MPa)

P_{erosão} - Carga máxima no momento da ruptura (Kgf)

- L – Distância entre os apoios (mm)
- a – Espessura do corpo de prova (mm)
- b – Largura do corpo de prova (mm)

4.2.5 Resistência ao ataque por escória em forno de indução

A resistência ao ataque por escória, também chamado de resistência à escorificação, teve como primeiro passo o corte a seco dos refratários estudados para a montagem do cadinho no qual se procedeu o teste. Os corpos de provas prismáticos foram cortados nas dimensões 229x75x45x30 mm (Figura 19) e o cadinho foi montado com peças alternadas do tijolo Dolomítico Pichado e Dolomítico Resinado, totalizando 8 peças utilizadas na montagem e a junção das peças foi realizada através de uma argamassa básica.



Figura 19: Montagem do cadinho para o ensaio de resistência ao ataque por escória.

O ensaio foi realizado em um forno de indução de 50kw que permitiu a fusão da carga metálica e da escória. O nível do banho metálico foi mantido a aproximadamente $\frac{3}{4}$ da altura total do cadinho. A escória utilizada foi uma escória

industrial de forno panela com composição apresentada nos resultados. Após a fusão da carga metálica e atingida a temperatura estabelecida para o teste de 1640 °C foi adicionado a primeira carga de escória, 180 gramas, que permaneceu em contato com o revestimento refratário durante 30 minutos. A cada ciclo de 30 minutos a escória era removida, e uma nova carga de 180 gramas era adicionada. Após os 2º e 3º ciclo o forno era basculado lentamente até alcançar o nível da linha de escória para avaliação dos corpos-de-prova. Foram realizados 6 ciclos, totalizando 3 horas de ensaio. Ao fim do ensaio, o banho metálico foi vazado e o cadinho sofreu resfriamento ao ar, para o desmonte e avaliação do desgaste.

Após o ensaio, os corpos-de-prova foram cortados no meio, no sentido longitudinal, e medidos com paquímetro digital. As medidas para a avaliação do desgaste foram:

a) duas medidas na linha de metal em cada metade da peça. A primeira medida a 15 mm da parte inferior do cadinho e a segunda medida a 100 mm, acima da primeira. Identificadas como MFM1, MFM2, MFM3, MFM4;

b) duas medida na linha de escória, uma em cada metade, no centro da área em que o desgaste foi mais acentuado. Ressaltando a presença de grãos intactos na região, na qual a medida era realizada logo após o grão. Medidas identificadas como MFE1 e MFE2.

O desgaste na Linha de Escória (D.L.E.) foi determinado pelas equações 12 :

$$DLE = \frac{\frac{(MI1 + MI2)}{2} + \frac{(MEF1 + MEF2)}{2}}{\frac{(MI1 + MI2)}{2}} \times 100$$

equação 12

onde:

DLE – desgaste na Linha de Escória (%)

MI1 – Medida Inicial na ponta da peça correspondente a sua parte superior (mm)

MI2 – Medida inicial na posição central da peça (mm)

MEF1 e MEF2 – Medidas finais da peça correspondentes a linha de escória (mm).

O cálculo do desgaste na Linha de Escória em mm/h foi determinado pela equação 13:

$$DLE = \frac{MI1 - MEF1}{TP}$$

equação 13

onde:

DLE – Desgaste na Linha de escória (mm/h);

MI1 – Medida Inicial na ponta da peça correspondente a parte superior do cadinho (mm)

MFE1 – Medida Final correspondente a Linha de Escória (mm)

TP – Tempo de Patamar (h)

4.2.6 Resistência à oxidação

O ensaio de resistência à oxidação foi realizado por meio do aquecimento dos tijolos refratários em aquecedor vertical industrial, usados em usinas siderúrgicas, durante aproximadamente 35 horas.

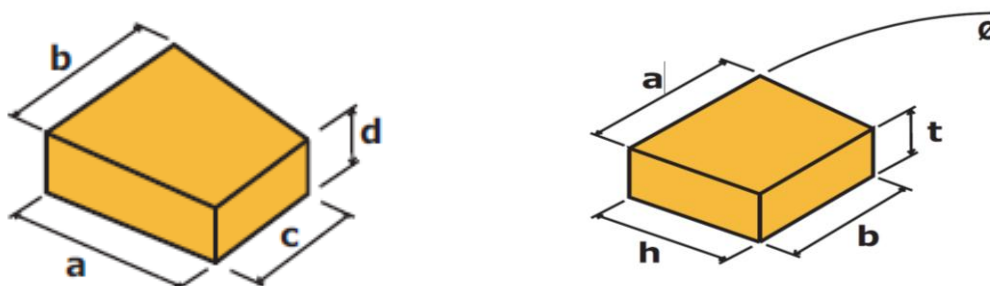


Figura 20: Formatos dos tijolos usados no ensaio de resistência à oxidação.

Os tijolos utilizados para o ensaio possuíam dimensões 152x165x147x100 mm para o primeiro tijolo, Refratário Dolomítico Pichado, e 152x154x146x100 mm para o segundo tijolo, Refratário Dolomítico Resinado, representado na Figura 20. Após o término do aquecimento, o material foi cortado a seco transversalmente e avaliado quanto do material em milímetros sofreu perda de carbono.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 POROSIDADE APARENTE E DENSIDADE APARENTE

A partir dos cálculos de Porosidade Aparente (PA) e Densidade Aparente (DA) foi possível a montagem da tabela 2 com valores para os dois refratários estudados. O Refratário Dolomítico Pichado apresentou maior densidade aparente que o Dolomítico Resinado, $2,96 \text{ g/cm}^3$ e $2,91 \text{ g/cm}^3$, respectivamente, enquanto que o valor de Porosidade Aparente para o dolomítico resinado apresentou valor menor, 3,4% indicando uma menor propensão à penetração de escória no tijolo.

Tabela 2: Resultados de porosidade e densidade aparente para os tijolos dolomíticos estudados.

	Porosidade Aparente (%)	Densidade Aparente (g/cm^3)
Refratário Dolomítico Pichado	3,6	2,96
Refratário Dolomítico Resinado	3,4	2,91

5.2 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO A TEMPERATURA AMBIENTE

O ensaio de Resistência à Compressão a Temperatura Ambiente é propriedade importante para os materiais refratários essenciais para o manuseio, transporte e principalmente na etapa de montagem do revestimento na panela de aço, pois os tijolos são empilhados e principalmente os tijolos localizados nas últimas fiadas, próximas ao fundo necessitam ter boa resistência. O Refratário Dolomítico Pichado apresentou valor de RCTA de 36,59 MPa, inferior ao valor do Refratário Dolomítico Resinado de 42,50 MPa.

5.3 RESISTÊNCIA À EROSIÃO

A resistência a erosão nos materiais é propriedade importante, pois os materiais refratários são submetidos ao atrito por sólidos, materiais pesados, ou

projeção de gases em altas velocidades. Logo, o material refratário aplicado na linha de escória necessita apresentar boas propriedades para resistir às solicitações. Os valores de erosão foram mensurados em volume erodido do material (cm^3), ou seja, a massa de material arrancado da matriz. Os valores de erosão para os Refratários Dolomíticos Pichados e Resinados foram 9,18 e 6,51 cm^3 , respectivamente. Pode-se observar que o tipo de ligante utilizado na fabricação do material influencia nessa propriedade, para o Refratário Dolomítico Pichado, o tipo de ligante utilizado é uma resina, o que proporciona aos grãos maior união aos grãos resultando em maior resistência mecânica. A figura 21 apresenta a região após erosão no corpo de prova.



Figura 21: Placa refratária mostrando o aspecto da região erodida após ensaio.

5.4 RESISTÊNCIA À FLEXÃO A QUENTE

A resistência à Flexão a Quente foi realizada a temperatura de 1400 °C com duração de 30 minutos para o encharque do tijolo. O Refratário Dolomítico Resinado apresentou valor de RFQ de 0,89 MPa, superior ao do Refratário Dolomítico Pichado, de 0,57 MPa. Os baixos valores de RFQ para ambos os refratários se deve possivelmente a temperatura encontrar-se na fase de menor refratariedade e ao

possível início de formação de fase líquida, o que indicaria uma maior propensão ao desgaste do Refratário Dolomítico Pichado.

5.5 RESISTÊNCIA AO ATAQUE POR ESCÓRIA EM FORNO DE INDUÇÃO

A tabela 3 a seguir, apresenta os valores dos componentes da escória utilizada para a realização dos testes de resistência ao ataque por escórias. A basicidade da escória em questão é 1,99 estando dentro da faixa de valores de basicidade recomendada para escórias em contato com tijolos dolomíticos, além de conter valor de Al_2O_3 inferior a 7% do total dos demais óxidos e estar saturada nos principais óxidos formadores do tijolo refratário, CaO e MgO.

Tabela 3: Composição da escória utilizada no ensaio de resistência ao ataque por escória.

Elementos	Porcentagem (%)
CaO	52,59
SiO ₂	26,56
MgO	13,34
Al ₂ O ₃	4,58
P ₂ O ₅	0,02
Fe ₂ O ₃	1,06
Cr ₂ O ₃	0,01
K ₂ O	0,01
MnO	0,27
Na ₂ O	0,12
Ti ₂ O	0,25
SO ₃	1,19
Fechamento	100,00
Basicidade (CaO/ SiO ₂)	1,99

O ensaio de resistência ao ataque por escória foi realizado em temperatura de 1640 °C devido ser a temperatura média da região de trabalho na qual se processam as reações de refino secundário.

A Figura 22 apresenta os valores obtidos pelo teste de resistência ao ataque por escórias. Por tratar-se de um material resinado e com adição de carbono as propriedades a resistência ao ataque por escórias do Refratário Dolomítico Resinado são superiores a do Dolomítico Pichado, com taxa de desgaste de 3,17 mm/h para o primeiro e 3,48 mm/h. Em termos percentuais, o Refratário Dolomítico Pichado apresentou desgaste de 34,43% para o revestimento da linha de escória e 31,54% para o Dolomítico Resinado.

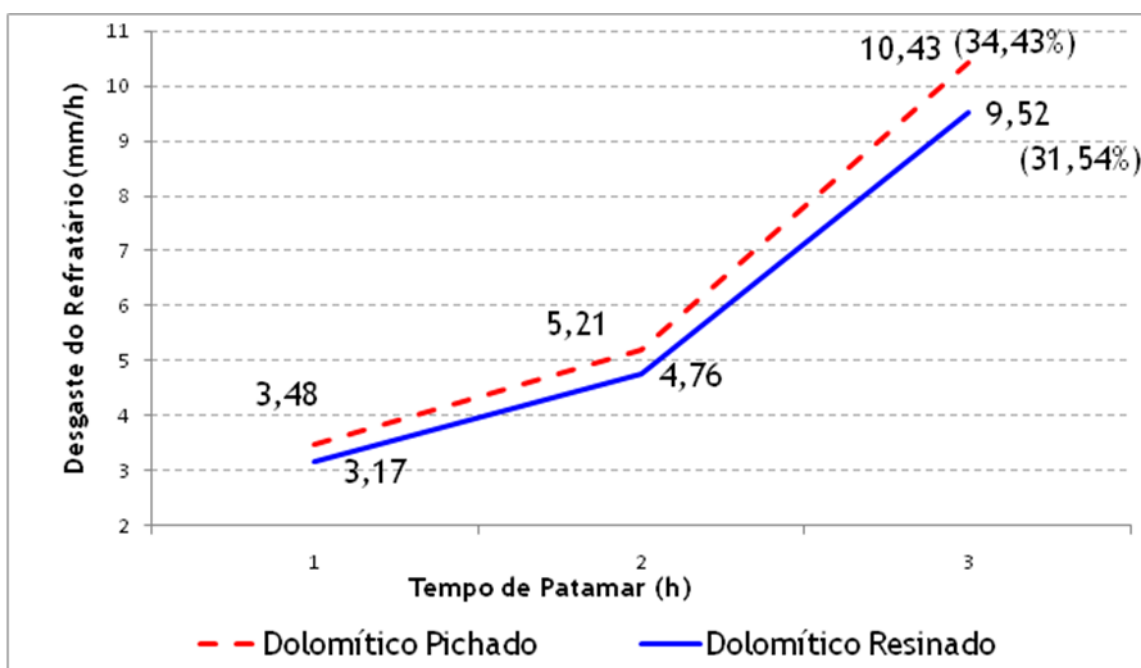


Figura 22: Evolução do desgaste dos refratários dolomíticos em milímetros por hora e desgaste final em porcentagem.

A superioridade desta propriedade do Refratário Dolomítico Resinado está relacionada à adição de carbono no material que devido a sua elevada tensão superficial que diminui a molhabilidade dos grãos, dificultando a penetração de escórias e metais. O ataque químico da escória sobre os refratários da região da linha de escória se dá preferencialmente na matriz, o que ocasiona um consumo mais rápido dos refratários. A Figura 23 apresenta o aspecto dos corpos-de-prova após o ensaio de 3 horas de ataque por escória.

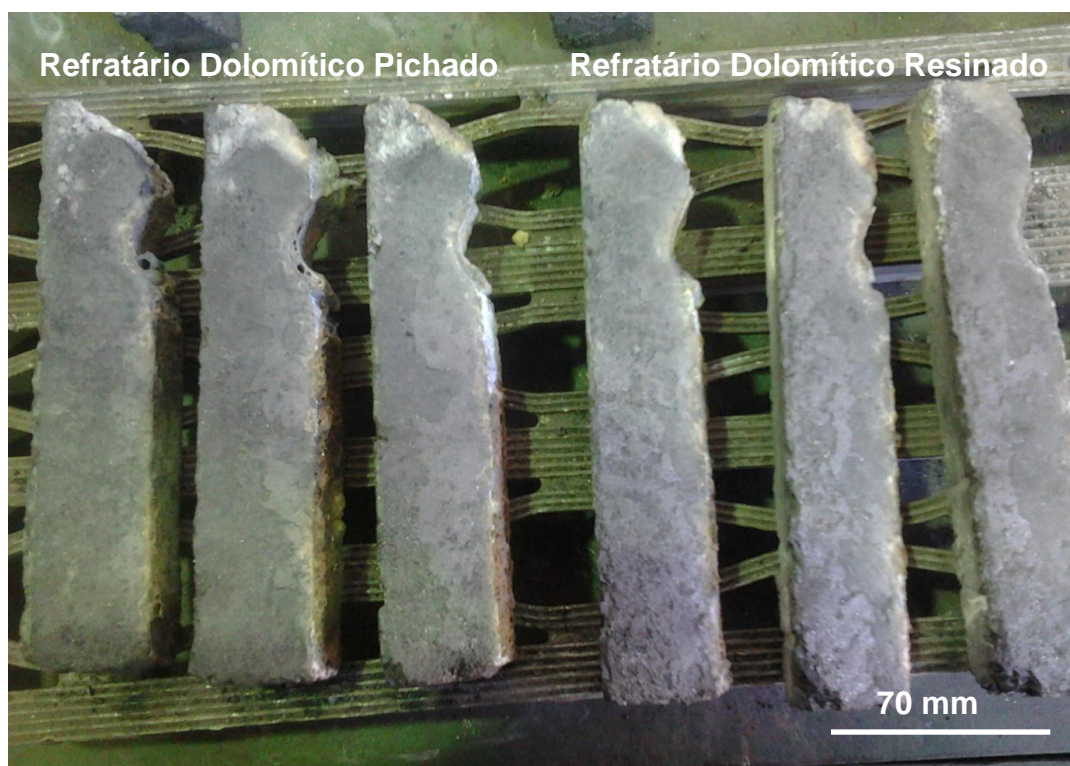


Figura 23: Aspectos do desgaste nos corpos-de-prova após ensaio de 3 horas de ataque por escória.

5.6 RESISTÊNCIA A OXIDAÇÃO

O teste de resistência proporciona a avaliação das condições de aquecimento do revestimento refratário. O efeito da oxidação nos materiais refratários acontece pela perda de carbono na face quente do tijolo quando este se encontra em aquecimento. O oxigênio entra em contato com a face quente do tijolo por meio da atmosfera que se cria dentro da panela devido ao contato do ar com a chama (combustível) usado para o aquecimento criando uma atmosfera oxidante.

Torna-se de fundamental importância, então, o controle da curva de aquecimento do revestimento, pois, quanto maior o tempo em que o maior permanecer em contato com a atmosfera oxidante se torna possivelmente maior a descarbonetação do material. O teste foi realizado sob condições extremas - durante 35 horas, enquanto que a curva de aquecimento determina como tempo de máximo, 20 horas - para ressaltar a importância da curva de aquecimento na vida útil do revestimento refratário.

A literatura sugere uma região como perda de máxima de carbono entre 5 a 10 milímetros como um bom aquecimento para o tempo máximo de 20 horas, e uma

aquecimento ruim com valores de perda de carbono entre 25 a 50 milímetros. O Refratário Dolomítico Pichado apresentou perda máxima de carbono de 25 milímetros, enquanto que no Dolomítico Resinado, o valor foi de 9 milímetros, como pode ser observado na Figura 24.



Figura 24: Região Descarbonetada do Refratário Dolomítico Pichado.

A taxa de aquecimento nos Dolomíticos Pichado e Resinado encontrada foi de 0,71 e 0,26 mm/h, respectivamente, sendo o segundo aproximadamente 3 vezes inferior ao primeiro, como pode ser observado na Figura 25. O aquecimento do revestimento refratário torna-se um dos primeiros itens operacionais para o aumento da vida útil do refratário. A camada descarbonetada do tijolo estará mais favorável a penetração por escória e termoclase (lascamento), devido a região descarbonetada encontrar-se mais densa que a região que a região contendo carbono.



Figura 25: Aspecto comparativo da região descarbonetada dos refratários dolomíticos estudados.

A superioridade elevada nos refratários dolomíticos resinados quando comparado aos dolomíticos que utilizam o picho como ligantes está no tipo de fonte de carbono utilizada pelos dois materiais. O Refratário Dolomítico Resinado tem como fonte de carbono um material que possui menor área superficial, tornando-o material mais resistente à oxidação quando comparado aos pichados.

6 CONCLUSÕES

O estudo comparativo dos refratários dolomíticos através das propriedades termo-mecânicas e químicas permitiu concluir que as propriedades do revestimento estão intrinsecamente relacionadas com as variáveis operacionais, e:

- a menor porosidade dos materiais refratários dolomíticos resinados em relação aos pichados, proporcionam ao revestimento maior densidade e menor possibilidade de penetração por escórias pelos poros;
- o uso da resina fenólica como ligante comparado ao piche, nos refratários dolomíticos proporciona maior resistência mecânica a temperatura ambiente, bem como maior resistência a erosão devido à maior união dos grãos do material;
- a linha de escória é a região de menor vida útil da panela de aço e a que está sob maior solicitação química pela ação de agentes corrosivos. A escória no refino secundário desempenha inúmeras funções, portanto se torna fundamental um controle específico deste item, pois o uso de escórias agressivas tende a consumir mais rapidamente o refratário desta região. A presença de carbono no material refratário (como no Refratário Dolomítico Resinado) favorece o bloqueio da penetração de escória e a diminuição da molhabilidade dos grãos favorecendo o melhor desempenho deste tipo de material nesta região;
- a oxidação do carbono poder levar a um decréscimo da resistência mecânica do material, podendo causar uma redução sensível na vida do revestimento refratário, pois a região que sofreu oxidação se encontrará mais vulnerável a infiltrações de escórias e lascamento.

A aplicabilidade de materiais com melhores propriedades em relação aos mecanismos de desgastes considerados críticos para a região de linha de escória, e aliada a boas práticas operacionais podem contribuir significativamente para o aumento do tempo operacional do revestimento refratário de painéis de aço.

REFERÊNCIAS

- [1] ANDOH, T. *et al.* **Refractories Handbook**. Tóquio. The Technical Association of Refractories, 1988.
- [2] CANNIO, M.; HANUSKOVÁ. Os materiais refratários. **Cerâmica Informação**. n° 63, p. 24 -29, 2009.
- [3] D'ÁVILA, B. M. F. Situação Atual e Prospectiva dos Mercados Siderúrgicos Mundial e Brasileiro. In: **39° Seminário de redução de minério de ferro e matérias-primas**, Ouro Preto, 2009.
- [4] DUARTE, A. K. Teste e propriedades referentes a refratários. In: **Programa do Curso de Refratário Equipe do Grupo Gerdau – Magnesita S.A.**. Contagem, 2006.
- [5] JORDÃO, M. A. P.; ZANDONADI, A. R. **Matérias-primas naturais**. São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 1992.
- [6] ANDRADE, F. **Comparativo entre tijolos MgO-C e Dolomítico para aplicação no revestimento refratário da panela para a fabricação de aços de construção mecânica**. Disponível em: <www.lume.ufrgs.br/handle/10183/1830>. Acesso em: 12 nov. 2010.
- [7] FIGUEIREDO, A. O. JR.; CASSETE, W. Q.; NUNES, J. M.; REIS, L. W. T. Desenvolvimento da linha de tijolos dolomíticos ligados a piche para revestimento das panelas de aço das aciarias elétricas. In: **33° Steelmaking Seminar**, Santos, 2002.
- [8] SÁ, G. M. de. **Efeito dos antioxidantes metálicos e da resina fenólica nas propriedades de refratários de Al₂O₃ – SiC – C**. Disponível em: <<http://www.redemat.ufop.br/arquivos/dissertacoes/2007/efeito%20dos%20antioxidantes.pdf>>. Acesso em: 23 mai. 2011.
- [9] RIZZO, E. M. da S. **Introdução aos processos do refino secundário dos aços**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2006.

[10] DUARTE, A. K. Mecanismos gerais de desgaste em refratários. In: **Programa do Curso de Refratário Equipe do Grupo Gerdau – Magnesita S.A.**. Contagem, 2006.

[11] TROMMER, R. M.; LIMAN, A. N.; POKORNY, A.; ZIMMER, A.; BRAGANÇA, S. R.; BERGMANN, C. P. Caracterização e avaliação do desgaste de tijolos refratários magnesianos empregados em diferentes regiões de uma panela de aciaria. In: **Congresso Binacional de Metalurgia y Materiales – SAM/CONAMET. San Nicolás, 2007.**

[12] NASCIMENTO, Z. D. **Efeito do cálcio no desgaste das placas refratárias de válvula gaveta de distribuidor no processo de lingotamento contínuo.** Disponível em: <http://www.tede.ufop.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=251>. Acesso em: 18 abr. 2011.

[13] FERREIRA, L. L. H. C. **Desenvolvimento de agregados eletrofundidos para utilização em refratários para a zona de queima de fornos de cimento.** Disponível em: <www.teses.usp.br/teses/.../85/.../LuisLeonardoHCFerreira.pdf>. Acesso em: 10 mar. 2011.

[14]. LIMA, A. N. C.; TROMMER, R. M.; ZIMMER, A.; VICENZI, J.; BRAGANÇA, S. R.; BOSCHETTI, J.; BERGMANN, C.P. Avaliação de revestimentos para proteção contra a descarbonetação de tijolos refratários MgO-C durante o aquecimento de painéis de aciaria. **Revista Matéria**, v. 13, n. 3, p. 488-494, 2008.

[15]. LOPES, H. L. P. **Modelo para previsão da condição térmica de painéis de aciaria.** Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/bitstream/1843/MAPO-7QJPPA/1/1031m.pdf>>. Acesso em: 07 mar. 2011.

[16]. CAMPOS, A. A. **Desenvolvimento de escória sintética sinterizada para produção de aços elétricos de grão orientado (GO).** Disponível em: <http://www.tede.ufop.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=251>. Acesso em: 10 mar. 2011.

[17]. PRETORIUS, E. Introduction to slags fundamentals. In: **33° Steelmaking Seminar**, Santos, 2002.

[18]. SUSAKI, K. **Estudo prospectivo do setor siderúrgico.** Brasília: Centro de gestão de estudos estratégicos, 2008.

[19]. LIMA, A. N. C.; TROMMER, R. M.; ZIMMER, A.; VICENZI, J.; BRAGANÇA, S.R.; BOSCHETTI, J.; BERGMANN, C.P. Identificação e avaliação dos mecanismos de ataque da escória $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ em tijolos refratários de MgO-C . **Revista Matéria**, v. 13, n. 1, p. 56-64, 2008.

[20]. DOS SANTOS, V. A. A.; VALENZUELA, F. A. O.; GALLO, J. B.; PANDOLFELLI, V. C. Fundamentos e testes preliminares de resistência à erosão em concretos refratários. **Cerâmica**. v. 52, p. 128-135, 2006.

[21] Worldsteel Association. **Crude steel production by month**. Disponível em: <http://www.worldsteel.org/?action=stats_search>. Acesso em: 12 de jan. de 2011.

[22] FERREIRA, A. V. **Efeitos de adições de Cr_2O_3 , NiO e ZnO sobre a formação do clínquer Portland e de adições de Al_2O_3 e Fe_2O_3 sobre a decomposição de seu composto majoritário**. Disponível em : <<http://www.redemat.ufop.br/arquivos/teses/2005/efeito%20de%20adicoes.pdf>>. Acesso em: 10 de jan de 2011.

[23] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6220: Materiais Refratários Densos Conformados – Determinação da Densidade de Massa Aparente, Porosidade Aparente, Absorção de Densidade Aparente da Parte Sólida. Rio de Janeiro, 1997.

[24] JAPANESE INDUSTRIAL STANDARDS. JIS R 2206. Testing methods for cold compressive strength of refractory bricks - Part 2: Test with packing. Tóquio, 2007.

[25] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 14724: Informação e documentação – Trabalhos acadêmicos – Apresentação. Rio de Janeiro, 2011.

[26] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6027. Informação e documentação – Sumário – Apresentação. Rio de Janeiro, 2003.