

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**AVALIAÇÃO DO DESGASTE DE MASSA DE  
TAMPONAMENTO VIA SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA E  
COMPARAÇÃO COM ENSAIO DE CORROSÃO DINÂMICO**

**VICTORIA DA SILVA PINTO**

**SÃO CARLOS -SP**  
**2022**

# **AVALIAÇÃO DO DESGASTE DE MASSA DE TAMPONAMENTO VIA SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA E COMPARAÇÃO COM ENSAIO DE CORROSÃO DINÂMICO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Dra. Ana Paula da Luz

São Carlos-SP  
2022



## ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO (TCC)

**NOME:** Victoria da Silva Pinto

**RA:** 727426

**TÍTULO:** Avaliação do desgaste de massa de tamponamento via simulação termodinâmica e comparação com ensaio de corrosão dinâmico

**ORIENTADOR(A):** Profa. Dra. Ana Paula da Luz

**CO-ORIENTADOR(A):**

**DATA/HORÁRIO:** 16/09/2022, 9h

### BANCA – NOTAS:

	Monografia	Defesa
Profa. Dra. Ana Paula da Luz	10	10
Prof. Dr. Marcio Raymundo Morelli	10	10
<b>Média</b>	10	10

### BANCA – ASSINATURAS:

Profa. Dra. Ana Paula da Luz

Prof. Dr. Marcio Raymundo Morelli

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** ANA PAULA DA LUZ  
Data: 16/09/2022 17:00:25-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente aos meus pais Ana e José e ao meu irmão Danilo, por estarem sempre ao meu lado e me darem todo o amor e suporte necessário para que eu pudesse me desenvolver durante esses anos, e também por acreditarem em mim e no meu potencial.

Aos amigos feitos durante a graduação, pelos momentos compartilhados de felicidade, tristeza e aprendizados, e que se tornaram uma família que a Universidade me deu.

A minha orientadora, pela paciência e ensinamentos em todos os momentos, que me deu a oportunidade de conhecer mais a fundo sobre cerâmicas refratárias, e me fez ter vontade de aprender cada vez mais, se tornando minha inspiração como profissional.

A todos os professores que durante a graduação, contribuíram para os meus aprendizados e desenvolvimento como ser humano.

Também gostaria de agradecer a Saint Gobain e as pessoas que trabalharam comigo durante o último ano, fazendo com que a minha primeira experiência profissional fosse muito proveitosa.

## RESUMO

A etapa de abertura e fechamento do furo de corrida durante a produção do ferro gusa nas siderúrgicas é crucial para que se tenha um bom funcionamento do alto forno e elevada produção nas usinas. O material utilizado para cumprir esta função é a massa de tamponamento, a qual atua: (i) fechando o furo após a retirada dos líquidos do forno, (ii) permitindo a abertura do equipamento, a partir de sua perfuração, quando for necessário drenar os líquidos novamente, e (iii) revestindo o interior do alto forno para proteger o cadinho. A face quente dessa massa refratária tem contato com escória e ferro gusa em temperaturas acima de 1200°C, onde a composição química desses líquidos pode levar a interações que corroem/desgastam/comprometem a cerâmica, deixando exposta a parede do cadinho, que é uma das regiões do alto forno que mais deve ser preservada devido à dificuldade de manutenção. Neste contexto, o entendimento das interações que levam ao desgaste da massa refratária é de grande importância para que novas formulações sejam elaboradas. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi analisar e comparar o comportamento de uma massa de tamponamento de referência com aquelas contendo a adição de MgO, TiO<sub>2</sub> ou Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (em quantidades similares) quando em contato com uma escória. Para isso, foram realizadas simulações termodinâmicas via FactSage e ensaios de corrosão em laboratório, uma vez que o software considera a condição em que o equilíbrio termodinâmico foi alcançado e, na prática, o contato do material com o líquido é feito durante apenas algumas horas, podendo este período não ser suficiente para que todas as reações possíveis ocorram. A partir das composições estudadas, foi verificado que a adição de TiO<sub>2</sub> ou Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a formulação resultou em comportamentos similares aqueles apresentados pela composição de referência, tanto na simulação quanto nos ensaios de corrosão. Por outro lado, a incorporação de MgO a mistura contribuiu para aumentar o número de etapas de cálculo para a estabilização do refratário na simulação, sendo esta tendência também observada em laboratório, resultando em um maior desgaste dessa massa. Também foi verificado que a variação da composição da escória nos cálculos teóricos foi similar a encontrada nos ensaios experimentais, demonstrando que, apesar de não quantificar a extensão do desgaste, a simulação termodinâmica é válida para a comparação e seleção de formulações frente ao seu desempenho quando em contato com escórias em altas temperaturas.

**Palavras-chave:** Massa de tamponamento. Simulação termodinâmica. Corrosão.

## RESUMO EM LÍNGUA ESTRANGEIRA

The opening and closing of the tap hole during the production of pig iron in steel-making industries is crucial for the proper operation of the blast furnace and high production in the steel industry. The tap hole clay is the material used for this purpose and it acts : (i) closing the hole after the removal of liquids from the furnace, (ii) allowing the opening of the equipment, when it is necessary to drain the liquids again, and (iii) lining the inside of the blast furnace to protect the crucible. The hot face of this refractory mass has contact with slag and pig iron at temperatures above 1200°C, where the chemical composition of these liquids can lead to interactions that corrode/wear the ceramic, leaving the crucible wall exposed, which is one of the regions of the blast furnace that must be preserved due to its difficult maintenance. In this context, the understanding of the interactions that lead to the wear of the refractory mass is of great importance so that new formulations can be made. Thus, the objective of this work was to analyze and compare the behavior of a reference tap hole clay with others that contain the addition of MgO, TiO<sub>2</sub> or Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (in similar amounts) when in contact with a blast furnace slag. In this sense, thermodynamic simulations were performed via FactSage and corrosion tests were carried out in the laboratory, as the former considers that thermodynamic equilibrium was reached, and in practice, the contact of the material with the liquid is made for only a few hours, and this period may not be enough for all possible reactions to take place. Based on the studied compositions, the addition of TiO<sub>2</sub> or Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to the formulation resulted in similar behavior when compared to the reference composition, in both cases, the simulation and corrosion tests. On the other hand, the MgO incorporation to the mixture led to a greater number of calculation steps for the refractory stabilization in the simulation, and this trend was also observed in the experimental measurements, resulting in greater wearing of this tap hole clay. It was also verified that the slag composition variation in the theoretical calculations was similar to the one found in the lab tests, indicating that, despite not quantifying the extent of wearing, thermodynamic simulation is valid for comparison and selection of formulations regarding their performance when in contact with reactive slag at high temperatures.

**Keyword:** Tap hole clay. Thermodynamic simulation. Corrosion.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema exemplificando o processo siderúrgico das usinas integradas (Instituto Brasileiro de Siderurgia). .....	3
Figura 2: Esquema simplificado das zonas presentes no alto forno (Fonte: Construtora Vale do Aço). .....	5
Figura 3: Esquema simplificado do vazamento do alto forno, onde em (a) há vazamento do ferro gusa, (b) há vazamento de gusa e escória, (c) os líquidos já vazaram e há vazamento de gás interno, momento em que o furo deve ser tamponado (Fonte: COMPANHIA SIDERÚRGICA PAULISTA, 2001) .....	6
Figura 4: Modelo esquemático das tensões superficiais entre sólido e líquido e ângulo de contato entre eles, onde (a) indica as tensões existentes neste contato; (b) exemplifica o espalhamento do líquido na superfície para um líquido molhável $\theta < 90^\circ$ , molhável $\theta > 90^\circ$ e molhável parcialmente $\theta = 90^\circ$ (Fonte: MOTA, 2017). ....	11
Figura 5: Detalhes da estrutura da massa de tamponamento após a aplicação, ao longo do furo de corrida no alto forno (Fonte: Adou et al. 1989). .....	14
Figura 6: Exemplo da interação da escória com o material conforme as reações acontecem. (Adaptado de: Luz et al. 2013).....	17
Figura 7: Evolução das fases previstas via simulação termodinâmica para um refratário contendo MgO-C em contato com escória (Luz et al, 2011). .....	18
Figura 8: Conjunto de amostras para o ensaio de corrosão dinâmica, posicionadas em formato octaédrico antes de colocá-las no cadinho e no forno. ....	22
Figura 9: Forno para o ensaio de corrosão dinâmica, onde o cadinho com as amostras já está inserido no cadinho dentro do forno. ....	22
Figura 10: Corpo de prova indicado com os locais onde a medição foi realizada após a calcinação. ....	23
Figura 11: Seção cortada do corpo de prova após o ensaio de corrosão, com indicações nos locais onde a medição foi realizada. ....	24
Figura 12: Teores das fases (%-p) previstas para serem encontradas após interação da massa de tamponamento com a escória de alto forno a $1450^\circ\text{C}$ e pressão de 2,5 atm, onde (a) TAP OR, (b) TAP + MgO, (c) TAP + $\text{Fe}_2\text{O}_3$ e (d) TAP + $\text{TiO}_2$ . ....	28
Figura 13: Evolução da composição das escórias e suas viscosidades, variando conforme as etapas de cálculo conduzidas com a interação entre massas de tamponamento e escória a $1450^\circ\text{C}$ e pressão de 2 atm, onde (a) TAP OR, (b) TAP +	

MgO, (c) TAP + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e (d) TAP + TiO <sub>2</sub> . .....	31
Figura 14: Diagramas de fases do sistema CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -xMgO (considerando a variação de MgO entre 4 e 7% e pressão 2,5 atm) com corte na temperatura de 1450°C, indicando a composição das escórias (círculo preto) de cada interação da simulação do material de referência. ....	34
Figura 15: Diagramas de fases do sistema CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -xMgO (considerando a variação de MgO entre 6 e 11% e pressão 2,5 atm) com corte na temperatura de 1450°C, indicando as composições das escórias (círculo preto) de cada interação da simulação com o material contendo MgO. ....	36
Figura 16: Evolução da basicidade da escória (calculada a partir da equação 4) conforme o avanço dos cálculos de simulação a 1450°C para cada composição. ...	37
Figura 17: Amostras após o ensaio de corrosão dinâmica por escória, cortadas ao meio, onde as medições para comparação foram realizadas nos locais indicados com risco branco (20, 40 e 60 mm em relação a sua extremidade superior).....	37
Figura 18: Gráfico comparativo do desgaste medido (mm e %) das amostras submetidas ao ensaio de corrosão dinâmica. ....	38
Figura 19: Amostras após o ensaio de corrosão (1450°C), sendo comparado as amostras TAP OR e TAP MgO ensaiadas em conjunto (na presença de várias composições) ou isoladamente.....	39
Figura 20: Comparação da composição química das escórias antes e após o ensaio de corrosão dinâmica.....	41



## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO .....	1
2.	REVISÃO DE LITERATURA .....	3
2.1	Siderurgia .....	3
2.2	Alto Forno.....	4
2.3	Corrosão .....	8
2.3.1	Mecanismos de corrosão .....	8
2.3.2	Infiltração da escória líquida e dissolução dos refratários .....	9
2.3.4	Basicidade .....	12
2.4	Mecanismo de desgaste da massa de tamponamento .....	12
2.5	Simulação termodinâmica para previsão do comportamento de corrosão..	14
2.5.1	Equilíbrio de fases .....	15
2.5.2	Previsão do comportamento de corrosão de cerâmicas.....	16
3.	MATERIAIS E MÉTODOS .....	19
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	25
4.1	Fases previstas na temperatura de uso da massa de tamponamento .....	25
4.2	Avaliação da corrosão dos concretos via simulação.....	26
4.3	Ensaio de corrosão dinâmica.....	36
4.3.1	Conjunto contendo todas as composições.....	36
4.3.2	Conjunto com composições isoladas.....	38
4.4	Análise da escória .....	40
5.	CONCLUSÕES.....	42
6.	REFERÊNCIAS .....	43

## 1. INTRODUÇÃO

O aumento de produção de aço observado no período pós pandêmico gerou crescimento nas usinas siderúrgicas (Instituto Aço Brasil, 2021), nas quais a produção de aço bruto está envolvida em um complexo sistema cujas etapas são dependentes umas das outras. Qualquer problema envolvendo uma das etapas de produção pode afetar toda a cadeia produtiva, impactando o volume de aço gerado. Como exemplo para um dos possíveis problemas na etapa de operação do alto forno, pode-se mencionar as falhas na massa de tamponamento. Esse material é responsável pelo fluxo de produção, através da abertura e vedação do furo de corrida, permitindo que o vazamento do ferro gusa e escória seja estável, além de proteger do ataque químico parte da região interna do forno por meio da formação de uma camada de material. Essas funções tornam essa massa refratária um produto essencial para manter a produção contínua e garantir a segurança de quem trabalha no entorno do alto-forno.

Para que todas as propriedades necessárias sejam alcançadas pela massa de tamponamento, a formulação deste produto se torna complexa, com inúmeras matérias-primas com funções distintas, porém essenciais para que o desempenho seja adequado. Essa mistura faz com que este material sofra transformações físico-químicas durante aplicação e uso em temperaturas elevadas, o que proporciona que a massa preencha o furo de corrida, aderindo às paredes e também ao cadinho (dentro do alto forno). Devido a complexidade destas transformações, são necessários estudos para o entendimento das reações envolvidas em cada etapa do ciclo de vida deste material. Porém, atualmente, nota-se uma escassez de estudos disponíveis neste tema (Ribeiro, 2010), uma vez que as indústrias que fabricam tais refratários mantêm em sigilo os avanços obtidos.

Uma vez que as análises e ensaios para estudos da massa de tamponamento demandam tempo, recursos financeiros e ainda não simulam de forma real as condições que o material fica exposto durante sua aplicação, uma possível alternativa consiste em utilizar simulações termodinâmicas para prever de forma comparativa quais composições e aditivos podem ser promissores para resultar em refratários com um melhor comportamento químico quando em contato com escórias em altas temperaturas. Neste sentido, este trabalho propôs avaliar o comportamento de corrosão de massas de tamponamento contendo a adição de diferentes óxidos, por

meio do uso de simulações termodinâmicas e ensaios dinâmicos de corrosão. A partir do uso do programa FactSage, foram efetuados cálculos de equilíbrio, visando prever as possíveis transformações de fases que podem ocorrer a partir do contato dos refratários com o líquido em condições similares aquelas encontradas na operação dos alto-fornos. Além disso, os resultados teóricos foram comparados com aqueles obtidos experimentalmente, com o objetivo de se avaliar se existe uma sintonia entre ambas as formas de estudo.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Siderurgia

A siderurgia é um ramo da metalurgia que tem como atividade extrair os metais dos minérios para produzir aço. Para que a fabricação deste material ocorra, há quatro etapas principais (Fig. 1): (i) preparação da carga a ser inserida no alto forno, (ii) redução do minério, (iii) refino do metal para obtenção de aço e (iv) conformação mecânica (lingotamento e laminação) (Cotta, 2014). Na primeira etapa, são separados minérios e carvão, que são tratados para alimentar o alto forno. Posteriormente, as matérias-primas preparadas, já dentro do alto forno são aquecidas pela corrente de gases gerados a partir da reação do ar injetado, em temperaturas acima de  $1200^{\circ}\text{C}$ , quando é iniciado o gotejamento do gusa líquido, separando o minério de ferro de parte de suas impurezas a partir da diferença de densidade ( $\rho_{\text{escória}} \approx 2,20 \text{ g/cm}^3$  e  $\rho_{\text{ferro gusa}} = 7,40 \text{ g/cm}^3$ ) (Diccini, 2019). Na etapa seguinte, o gusa é transformado em aço via queima de impurezas e depois solidificado, para que então, este seja submetido a deformação mecânica para tomar forma tanto de produtos finais quanto produtos semiacabados.

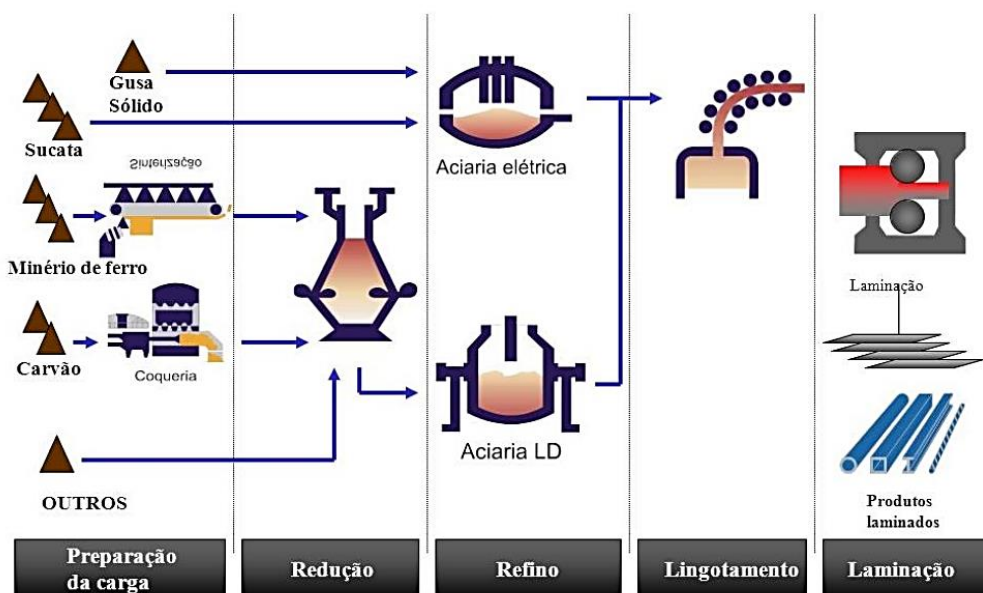


Figura 1: Esquema exemplificando o processo siderúrgico das usinas integradas (Instituto Brasileiro de Siderurgia).

Os tipos de produtos gerados nos processos siderúrgicos são considerados

pelo mercado, em sua maioria, produtos intermediários, os quais compõem a estrutura físico-química de um novo produto, geralmente utilizados pelas indústrias de bens de capital, construção civil e automotiva. Para essa finalidade, a escala de produção é fator determinante para que a indústria seja competitiva e lucrativa, e por isso, a produção deve ter alto rendimento e parar apenas o necessário. Para que as manutenções e reparos sejam necessários em intervalos de tempo maiores, o avanço tecnológico dos materiais aplicados em todas as etapas é desejado, para que desempenhem melhor por um maior período.

As cerâmicas refratárias são, em sua maioria, estáveis volumetricamente, capazes de desempenhar suas funções estruturais em temperaturas elevadas (acima de 1450°C) (Sako e Pandolfelli, 2014), além de possuir propriedades isolantes, possibilitando sua aplicação em revestimentos de equipamentos de siderurgia por períodos extensos. Atualmente, essa classe de material fica em contato direto com o metal líquido, para contenção deste, e também nas regiões mais externas, para isolar o calor dentro destes equipamentos (COTTA, et al. 2014). A escolha do refratário ideal para cada tipo de aplicação varia de acordo com o tipo de interação de contato (escória/gusa), local de aplicação e solicitação presente no processo.

Alguns estudos (Peters et al. 2003; Dos Santos, 2005; Gandra, 2013) apontam que a vida útil do alto forno é estabelecida pelo cadinho, representando maior custo na produção, visto que sua parada implica na pausa da fabricação do material logo na primeira etapa. Por ser um equipamento de produção contínua, as manutenções exigem que ele seja totalmente esvaziado, resfriado, e, após a manutenção, aquecido novamente, exigindo gastos extras com energia e dias sem produção. Os gastos para esses tipos de manutenções motivam os estudos para melhor entendimento das reações que ocorrem entre os materiais cerâmicos e líquidos, para que possam ser feitas melhorias nos locais corretos a fim de aumentar desempenho e vida útil dos revestimentos refratários aplicados.

## 2.2 Alto Forno

O alto forno é um forno vertical que produz metal líquido por meio de reações entre o minério de ferro, coque e fundentes, que são inseridos de forma controlada pelo topo, e aquecidos por um fluxo de ar quente introduzido pelas ventaneiras. O ar quente é enriquecido com oxigênio, e, quando em contato com o coque, a reação gerada tem como produto CO<sub>2</sub> através de uma reação altamente exotérmica,

produzindo grande quantidade de calor que sobe em direção à carga metálica, tornando propício o amolecimento e fusão das matérias-primas inseridas (zona de amolecimento e fusão, chegando a mais de 1500°C). O gotejamento destes materiais promove o enchimento do cadinho com o metal líquido (ferro gusa) e a escória (impurezas do minério e fundentes), que se mantêm separadas devido à diferença de densidade (Fernandes, 2007; Lelis, 2018). As zonas presentes nestes fornos podem ser vistas na Figura 2, onde em cada uma delas observamos diferentes temperaturas, pressão e reações acontecendo ao mesmo tempo.

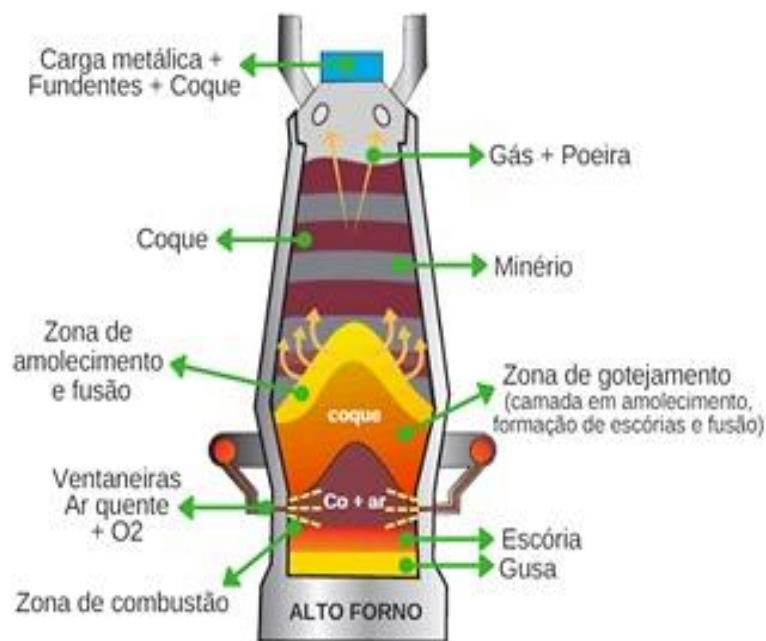


Figura 2: Esquema simplificado das zonas presentes no alto forno (Fonte: Construtora Vale do Aço).

Quando o volume de líquido acumulado no cadinho é grande/suficiente para vazamento, é necessário abrir o forno para que os líquidos sejam vazados e retirados, para que mais material seja produzido. Para que isso ocorra, é feito um furo de corrida na parede acima da altura do cadinho, perfurando a estrutura do revestimento refratário independentemente do restante do forno, e quando este precisa ser fechado, é preenchido o buraco resultante com a massa de tamponamento. Essa massa plástica quando aquecida, enrijece e ocupa toda a abertura, vedando o forno e mantendo a pressão interna e parte do material líquido no seu interior. O procedimento de abertura é feito a partir de uma perfuratriz hidráulica, que possui

uma broca refrigerada durante o procedimento. Após o vazamento dos líquidos, a massa de tamponamento é injetada para fechar o forno.

### 2.2.1 Furo de Corrida

Os grandes altos fornos podem operar com mais de dois furos de corrida, onde um é aberto logo após o outro ter sido tampado. Isso é feito para que haja vazão eficiente e um equilíbrio de volume dentro dele, visto que a diferença de densidade entre os líquidos e gases presentes em seu interior gera variação na altura do volume conforme sua retirada. O diâmetro do furo inicialmente é similar ao diâmetro da broca que realiza a abertura, porém, conforme ocorre a vazão, as paredes do furo sofrem erosão devido a saída turbulenta dos líquidos, e desgaste, podendo gerar/provocar uma taxa de produção menor que a vazão de saída de líquidos, fazendo com que em determinado momento haja escape de gases (LELIS, 2018) (Fig. 3), e neste momento, o furo de corrida é tampado com a massa de tamponamento.

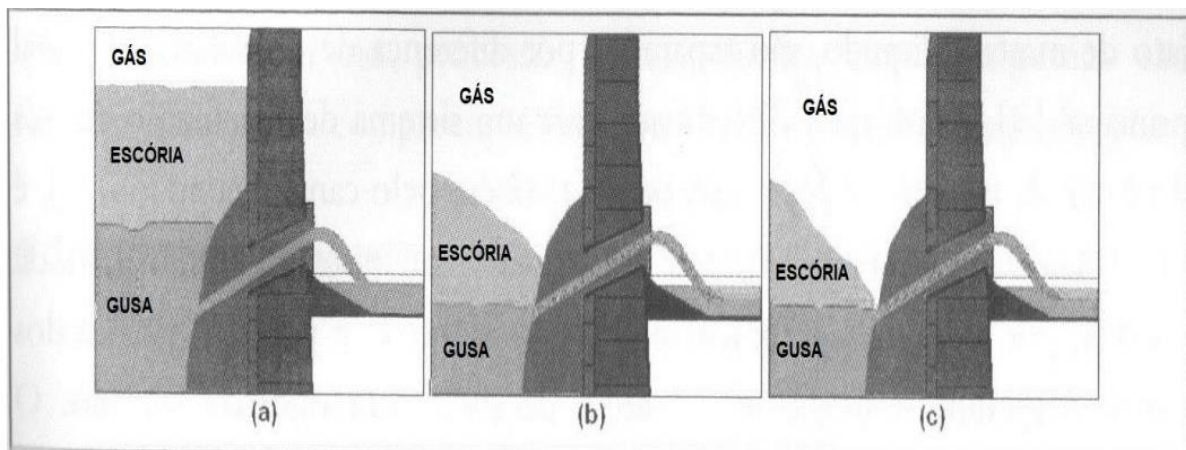


Figura 3: Esquema simplificado do vazamento do alto forno, onde em (a) há o vazamento do ferro gusa, (b) há o vazamento de gusa e escória, (c) os líquidos já vazaram e há o vazamento de gás interno, momento em que o furo deve ser tampado (Fonte: COMPANHIA SIDERÚRGICA PAULISTA, 2001)

### 2.2.2 Massa de Tamponamento

A massa de tamponamento é o material diretamente ligado à logística de produção de ferro gusa, pois é responsável por controlar o fluxo de vazamento deste material na indústria siderúrgica através do fechamento do furo de corrida, onde após

a retirada de parte dos líquidos, toda escória e gusa remanescentes são conduzidas para o interior do alto forno, até que o furo seja totalmente preenchido. Ela tem como função adicional aumentar a vida útil do cadinho a partir da formação de um cogumelo que é gerado com a massa que escoava durante a injeção no furo. Esta última função é importante para proteger e preservar a parede do refratário por um maior período, pois essa região do forno é uma das mais críticas para manutenção, visto que é uma das únicas áreas que está em contato constante com líquidos quimicamente agressivos (Mota, 2019).

Se esse material apresentar qualquer tipo de falha durante o uso, como desgaste excessivo ou não aderência à parede, isto pode provocar acidentes de trabalho (visto que muitos trabalhadores exercem sua função em torno do forno), interrupção da produção de ferro gusa, desgaste interno do forno, etc., gerando prejuízo para as usinas, já que um único furo de corrida pode permitir o escoamento de mais de 13.000 toneladas por dia de gusa através de diversos ciclos de vazamento (Mourão, 2011).

Para que apresente um bom desempenho durante sua vida útil, a massa deve possuir: (i) boa plasticidade durante o armazenamento e injeção; (ii) cura e sinterização ágil; (iii) facilidade de perfuração para abertura do forno; (iv) resistência ao ataque químico por escória; (v) tempo de endurecimento/enrijecimento em elevadas temperaturas condizente com o necessário para cada tipo de forno; (vi) suportar condições elevadas de temperatura e pressão; (vii) adesão às paredes do forno e (viii) permeabilidade para desprendimento de voláteis (Mota, 2019; Ribeiro, 2010; Dash, 2009). Para que o refratário atenda a todos esses requisitos, sua formulação deverá conter inúmeras matérias-primas, cada qual com uma função específica que, quando combinadas, agregam valor e desempenho para o material, porém, deixam o produto mais complexo. A Tabela 1 apresenta as principais matérias-primas comumente utilizadas nestas formulações e as suas respectivas funções no produto final.



Tabela 1: Principais matérias-primas da massa de tamponamento e suas funções. (Ribeiro, 2010)

	MATÉRIAS-PRIMAS	FUNÇÕES PRINCIPAIS
Agregados	Alumina fundida	Agregados de base, refratariedade. Melhora a estabilidade volumétrica da massa.
	Chamote calcinado	Agregados de base, refratariedade. Melhora a estabilidade volumétrica da massa.
	Argilo-mineral	Melhora a plasticidade e adesão da massa na parede do cadinho. Promove a sinterização por agir como ligante cerâmico.
	Cianita	Expansão (>1200 °C).
	Agalmatolito	Promove expansão entre 800 e 1200 °C e aumenta a plasticidade da massa facilitando sua injeção no FG.
	Alumina-zircônia	Aditivos especiais para prevenir spalling e corrosão.
Fontes de carbono	Grafita	Resistência à corrosão, facilita injetabilidade
	Negro de fumo	Resistência à corrosão / erosão, vedação de trincas.
	Finos de coque	Aumenta a porosidade / permeabilidade, facilitando o desprendimento de voláteis e perfuração. Aumenta a resistência à corrosão.
	Piche sólido	Reduz a porosidade e em consequência a infiltração de escória.
Aditivos especiais	Carbeto de silício	Resistência à corrosão. Contribui para reduzir a oxidação dos outros materiais carbonáceos.
	Nitreto de ferro silício	Resistência à erosão / corrosão.
Pós-metálicos (anti-oxidantes)	Alumínio, silício, ferro-silício	Contribui para reduzir a oxidação dos materiais carbonáceos. Resistência à erosão. Garante melhor sinterabilidade e aumento da resistência mecânica a quente.
Ligantes	Piche / resina / óleos especiais	Ligantes; aglomerantes; coesão; injetabilidade.

## 2.3 Corrosão

### 2.3.1 Mecanismos de corrosão

A principal causa do desgaste dos refratários é a corrosão química, ou seja, o processo de penetração do líquido na microestrutura, enquanto reações decorrentes de incompatibilidade química entre o sólido e o líquido acontecem, gerando

dissolução de parte do sólido, além da formação de outras fases advindas das reações com esses fluidos (Sako e Pandolfelli, 2014; Bragança, 2012). Nas indústrias siderúrgicas, os refratários aplicados estão em sua maioria em contato direto com o metal líquido e a escória, sendo estas últimas mais agressivas aos revestimentos cerâmicos. Devido ao tratamento do metal durante as etapas do processo siderúrgico, em cada equipamento a composição da escória é diferente, sendo necessário uma gama de refratários para melhor atender esta aplicação (Trommer et al., 2008).

### 2.3.2 Infiltração da escória líquida e dissolução dos refratários

Visto que refratários são materiais complexos quando abordada a variedade de matérias-primas, para entendimento das reações e tipos de interações que podem ocorrer durante o processo de infiltração e desgaste, alguns aspectos devem ser levados em consideração. O primeiro aspecto é relacionado a propriedades físicas, ou seja, defeitos físicos, microtrincas, poros abertos, contornos de grão e outros caminhos pelos quais a escória possa se infiltrar no material. De acordo com Lee e Zhang, a taxa de infiltração de líquidos segue a lei de Poiseuille's, dada pela Equação 1:

$$\frac{dL}{dt} = \frac{r^2 \Delta P}{8\eta L} \quad (1)$$

onde,  $r$  é o raio do poro,  $\Delta P$  é a pressão de sucção do poro,  $L$  é a profundidade de penetração de escória,  $t$  é o tempo e  $\eta$  é a viscosidade da escória. Porém, esta equação ainda não leva em conta aspectos da microestrutura e superfície do material, assim, é necessário considerar também a tensão superficial do líquido (Luz, et al 2008). Dentre as variáveis apresentadas, a pressão de sucção do poro não é de fácil conhecimento. Desta forma, alguns ajustes foram realizados nesta relação para que a mesma represente melhor o processo inicial da corrosão (Equação 2), onde  $\gamma$  é a tensão superficial do líquido e  $\theta$  é o ângulo de contato entre líquido e sólido.

$$L^2 = r \cdot \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \cdot \gamma \cdot \frac{t}{\eta} \quad (2)$$

Baseado nesta equação, podemos afirmar que: (i) quanto maior o raio dos

poros ( $r$ ) presentes na microestrutura, mais fácil ocorrerá a infiltração do líquido devido a maior área de contato; (ii) se a viscosidade do líquido ou  $\theta$  aumentarem, a penetração no material será reduzida (Lee, et al. 1999; Yoon, et al. 2002).

Como visto, o ângulo de contato é um fator de grande influência, sendo que este representa a molhabilidade do refratário pelo líquido, e sua análise compreende uma das abordagens mais apropriadas para compreender os mecanismos na interface. O ângulo de contato é definido pela natureza química das diferentes fases, associado ao balanço de tensões superficiais determinadas pelas condições de diminuição de energia livre do sistema. O balanço energético resultante (Equação 3) é dado pela relação entre sólido-vapor ( $\gamma_{sv}$ ), sólido-líquido ( $\gamma_{sl}$ ) e líquido-vapor ( $\gamma_{lv}$ ) (Zajac, et al. 2010). Quando o ângulo é igual a  $90^\circ$  (Fig. 4), há molhamento parcial do líquido sobre a superfície do sólido; quando  $\theta > 90^\circ$  o líquido não possui molhabilidade com a superfície sólida, uma vez que o contato é menor que seu raio, fazendo com que a infiltração seja limitada; quando  $\theta < 90^\circ$ , há molhamento completo do sólido pelo líquido, sendo maior a área de contato entre eles (Lee et al. 1999; Zajac et al. 2010; Zenkiewicz, 2007). Estes ângulos podem variar dependendo do tempo de exposição de contato entre estes materiais, das condições de temperatura, pressão e composição do líquido.

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cdot \cos \theta \quad (3)$$

Os refratários contendo elevado teor de carbono, como as massas de tamponamento, possuem baixa molhabilidade por metais fundidos derivados dos processos siderúrgicos, gerando resistência à penetração (Nedochetko et al. 2019). Porém, por ser um dos componentes dentre vários nas formulações, ainda há a corrosão desses materiais através de fases formadas na matriz, além da oxidação quando em contato com atmosfera rica em oxigênio. Portanto, em atmosfera oxidante, os vazios deixados pelos carbonos que reagiram se tornam novos caminhos para o contato e infiltração da escória (Bragança, 2012).

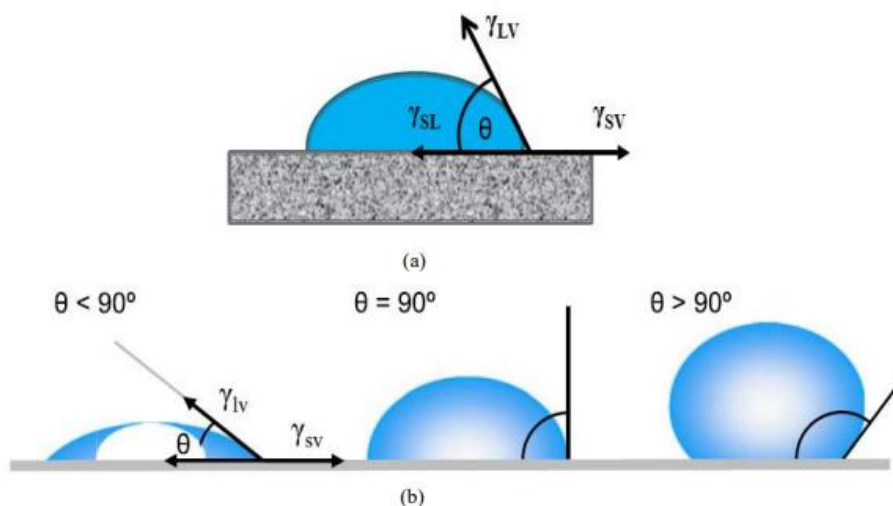


Figura 4: Modelo esquemático das tensões superficiais entre sólido e líquido e ângulo de contato entre eles, onde (a) indica as tensões existentes neste contato; (b) exemplifica o espalhamento do líquido na superfície para um líquido molhável  $\theta < 90^\circ$ , molhável  $\theta > 90^\circ$  e molhável parcialmente  $\theta = 90^\circ$  (Fonte: MOTA, 2017).

O segundo aspecto que influencia na penetração do líquido é a viscosidade e composição deste. O aumento da viscosidade contribui para que o líquido tenha dificuldade de infiltrar nos vazios, defeitos e poros da microestrutura. A temperatura e pressão são fatores que também interferem no comportamento desta propriedade. Por exemplo, o gradiente térmico ao longo da seção do refratário pode modificar a progressão da corrosão, visto que após infiltrar, o líquido chega em locais onde a temperatura é menor, tornando a viscosidade maior e o processo de infiltração mais difícil (Yan, et al. 2008; Mota, 2017; Anjos, 2021).

Conforme o líquido interage com o sólido, reações acontecem promovendo a variação da composição química, podendo influenciar na reatividade deste líquido para com o material, além de influenciar a viscosidade e precipitação de novas fases. A corrosão do material pode ser dividida entre corrosão ativa e passiva (Leite, et al. 2014), onde na primeira, o sólido é dissolvido pela escória, tornando esta última rica em íons derivados do refratário; e a segunda promove a precipitação de fases na interface líquido-material, que pode ser benéfico caso as fases formadas atuem como barreira para penetração do líquido e dificulte a continuidade da corrosão e infiltração (Leite, et al. 2014). Conseqüentemente, a composição química da escória deve ser conhecida para que a formulação dos refratários seja planejada de forma a promover maior compatibilidade química entre estes, favorecendo o melhor desempenho do revestimento cerâmico em uso (Sako e Pandolfelli, 2014).

### 2.3.4 Basicidade

A compatibilidade química tem relação com a basicidade dos compostos contidos no refratário e na escória. Este parâmetro expressa a facilidade dos elétrons em serem removidos dos átomos para formar íons (Leite, 2013), sendo que ele é representado pela proporção entre os óxidos básicos e ácidos presentes no meio. A Equação 4 apresenta uma das maneiras possíveis de se calcular a basicidade (Stahleisen, 1995), onde o teor dos óxidos é inserido em %-peso.

$$Basicidade = \frac{\%(CaO) + \%(MgO)}{\%(SiO_2) + \%(Al_2O_3)} \quad (4)$$

A redução do valor da basicidade promove o aumento da acidez no líquido, elevando a solubilidade de óxidos básicos para que o equilíbrio do sistema seja atingido. Dessa forma, refratários básicos tendem a resistir melhor a escórias básicas, enquanto refratários ácidos tendem a resistir melhor a escórias ácidas. Por exemplo, refratários com elevado teor de MgO e CaO possuem caráter básico, e são aplicados em locais onde a escória presente também possui esse caráter, como em conversores LD. Refratários com elevado teor de SiO<sub>2</sub> possuem caráter ácido, e são utilizados em contato com líquidos ácidos, como em fornos para produção de vidro.

O teor desses óxidos presentes também afeta diretamente a viscosidade do fluido, onde em efeitos práticos, um meio rico em SiO<sub>2</sub> possui tetraedros de SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> interligados, formando cadeias através do compartilhamento de vértices, e quando há adição de um óxido básico (como o CaO, por exemplo) neste meio, há formação de cadeias menores devido à quebra de cadeias de sílica pela disponibilidade de oxigênio, deixando a escória mais fluida.

### 2.4 Mecanismo de desgaste da massa de tamponamento

Além do conhecimento dos aspectos abordados acima, o mecanismo de desgaste das massas de tamponamento durante o uso não é claro, devido à dificuldade em acompanhar como isso ocorre em campo, e também de se reproduzir em laboratório a forma de aplicação (via injeção) e contato com os líquidos corrosivos ao mesmo tempo. Por esse motivo, existem estudos analisando esse tipo de material após a utilização (pos-mortem), verificando infiltração, nível de corrosão e fases

formadas na face quente. Um exemplo deste tipo de estudo foi o feito por Adou et al., onde retiraram uma amostra da massa de tamponamento do centro do furo de corrida de um alto forno, e fizeram uma análise da seção longitudinal. A amostra coletada apresentou estrutura laminar, com camadas intercaladas da massa de tamponamento e escória que foram depositadas durante o vazamento do material, devido a infiltração durante a própria injeção da massa de tamponamento após a corrida. Na direção longitudinal, a cada 1000 mm foi observado um comportamento diferente, onde, de 1000-2000 mm houve a presença de trincas verticais desenvolvidas durante a operação do forno e traços de penetração de gusa e escória. Entre 3100-3500 mm observou-se uma mistura da massa de tamponamento com escória e coque, como pode ser visto na Fig. 5.

Na direção radial, foram observadas duas regiões, uma com nova massa de tamponamento (centro), e as extremidades com uma massa antiga remanescente. Foram encontrados componentes provenientes do gusa e da escória, como anortita ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) e componentes de massa de tamponamento, como  $\text{SiC}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , indicando que parte da massa sofreu infiltração.

As observações feitas no trabalho de Adou et al. sugerem que o desgaste da massa de tamponamento nas regiões radiais externas pode ser atribuído as escórias que se depositam na superfície da massa antiga e que se infiltram quando fundida no material, gerando escamas de material e líquido. Nas camadas geradas longitudinalmente, o desgaste pode ocorrer devido ao deslocamento de fragmentos de massas antigas quando as novas são inseridas e também pela escória nessas interfaces.

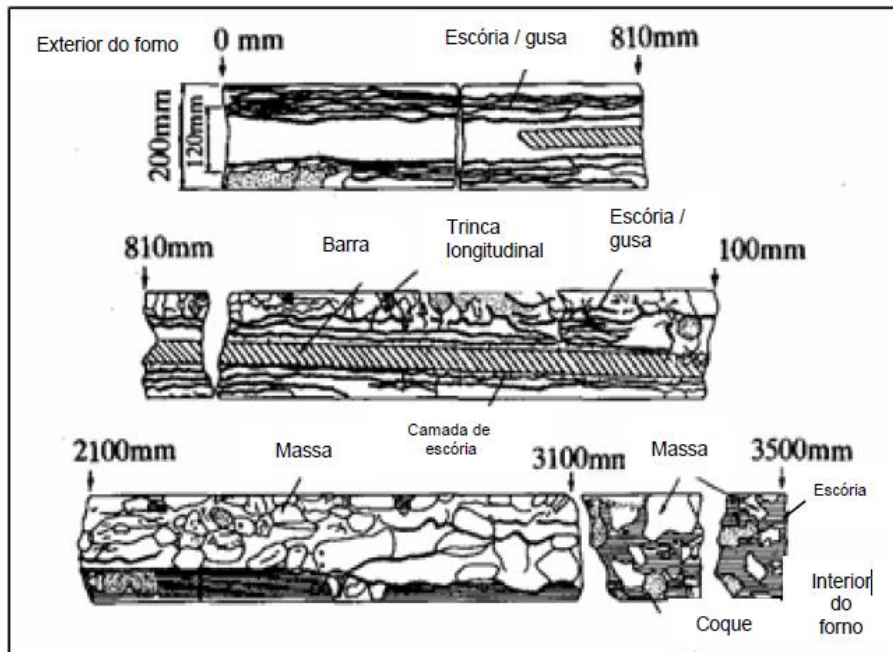


Figura 5: Detalhes da estrutura da massa de tamponamento após a aplicação, ao longo do furo de corrida no alto forno (Fonte: Adou et al. 1989).

Sabendo que a evolução do desgaste na prática não é tão simples de se inferir, a busca por meios alternativos de análise é contínua, e foi visto na simulação termodinâmica uma forma de avaliar e prever o comportamento de corrosão destes materiais. Por ser um método que não exige idas ao laboratório, tempo de preparação de material, preparação de ensaio, e tempo de ensaio propriamente dito, este meio é promissor para reduzir o gasto de energia, tempo e desperdício de matérias-primas.

## 2.5 Simulação termodinâmica para previsão do comportamento de corrosão

As simulações termodinâmicas são ferramentas que auxiliam na compreensão dos processos e reações químicas que acontecem quando compostos são misturados, geralmente constituídos por multicomponentes (considerando diversas matérias-primas, com diferentes composições) (Leite, 2014). Devido à dificuldade e complexidade de quantificar e acompanhar a evolução das reações químicas durante o processo de aquecimento no uso e aplicação dos materiais refratários, a simulação termodinâmica é uma ferramenta útil para avaliar como essas evoluções estão acontecendo, facilitando inclusive a análise do fenômeno de corrosão (Rocha, 2016).

O desgaste via reações químicas dos materiais refratários geralmente ocorre

em condições extremas de temperatura e pressão, tornando difícil a avaliação em escala laboratorial. Portanto, as simulações podem ajudar, uma vez que elas permitem a definição de diversos parâmetros, como pressão, intervalos de temperatura e atmosfera, permitindo tornar as condições de avaliação mais próximas da real (Luz, et al. 2011). Porém, uma limitação apresentada pelos softwares é que eles consideram o equilíbrio termodinâmico, i.é, que há homogeneidade (tanto dos elementos químicos, temperatura e atmosfera) no meio onde ocorrem as reações, tempo disponível para que se atinja o equilíbrio e completem as reações, e que as propriedades permaneçam constantes com o tempo (Nery, 2011). Quando comparamos estas condições com a realidade das indústrias, vemos que essas considerações não podem ser levadas como verdade absoluta, uma vez que a homogeneização do sistema pode não ocorrer como na simulação, o tempo é limitado entre aplicação e uso/início do processo, e muitos parâmetros (ex: temperatura e pressão) variam em pequenas distâncias dentro do material.

Dentre os softwares para simulação termodinâmica disponíveis comercialmente, o FactSage se destaca na avaliação de composições cerâmicas devido aos seus bancos de dados de alta qualidade para compostos óxidos. Este programa foi desenvolvido pelo Center for Research in Computacional Thermochemistry em conjunto com GTT-Technologies, possuindo diversas bases de dados, lógicas de cálculos e interações de simulações que, quando combinados, permitem simular reações químicas, diagramas de fase, atividades químicas e outros parâmetros.

### 2.5.1 Equilíbrio de fases

O Software FactSage calcula as possíveis reações que levam a minimização da energia livre de Gibbs do sistema (Equação 5), sendo  $\Delta H$  a variação de entalpia de reação,  $T$  a temperatura na qual a reação ocorre e  $\Delta S$  a variação da entropia. A entropia mede o grau de liberdade das moléculas do sistema, isto significa que ele calcula o grau de desordem (dispersão de matéria e energia) do sistema físico e grau de reversibilidade da reação, enquanto a entalpia tem relação com o conteúdo calorífico do sistema e a sua variação indica se há necessidade de adição de energia para que a reação ocorra. A partir destas é possível calcular, por meio da Equação 5, se a formação dos produtos no meio é espontânea ou não, onde: (i) valores negativos



de  $\Delta G$  indicam que é favorável a formação de produtos, (ii) valores positivos demonstram que o sistema não possui condição favorável para dar prosseguimento a reação, e (iii) para  $\Delta G=0$ , a reação é reversível (Adamian, 2002). Para sistemas em equilíbrio, quando há variação de temperatura e/ou pressão, a energia livre de Gibbs irá variar, buscando o menor valor para as condições impostas (FactSage).

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (5)$$

### 2.5.2 Previsão do comportamento de corrosão de cerâmicas

Atualmente, há metodologias propostas para que a partir de cálculos termodinâmicos seja possível prever o comportamento de corrosão e desgaste de materiais refratários quando em contato com líquidos. Por exemplo, Berjonneau et al. (Berjonneau et al., 2009) propôs um modelo de cálculos baseado na minimização da energia livre do sistema, para obter as fases sólidas, líquidas e gasosas previstas, quando considerada as interações entre determinadas proporções de líquido-sólido em temperatura e pressão constantes.

No entanto, uma maneira mais precisa de simular a infiltração e o desgaste de um refratário propriamente dito, consiste em calcular os produtos das interações da escória com o refratário, considerando as mudanças no líquido a medida que este atinge as camadas mais internas da microestrutura da cerâmica. Essa forma de análise foi exemplificada por Luz et al. (Luz et al. 2011), onde a partir dos parâmetros de temperatura e pressão fixados, 100g de escória (E) e 100g de refratário (R) são consideradas em contato para o cálculo de reação. Numa etapa subsequente, a composição do líquido gerado nesta interação (E1) é inserida no software para reagir com a composição de refratário inicial, ambos em uma mesma quantidade. Esse procedimento é repetido até que o teor de fases do refratário gerado após a interação seja igual ao do refratário original (Fig. 6).

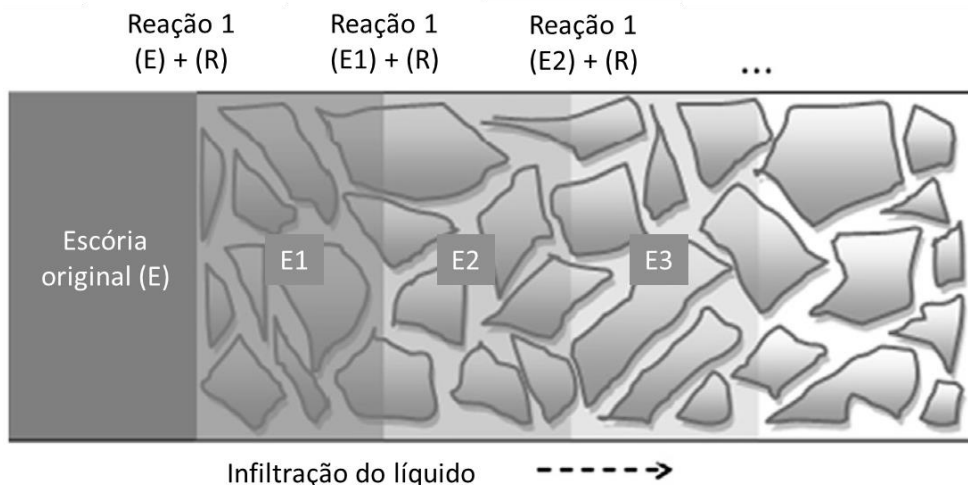


Figura 6: Exemplo da interação da escória com o material conforme as reações acontecem. (Adaptado de: Luz et al. 2013)

Na metodologia proposta, a partir das fases e líquidos gerados das interações, é possível gerar um gráfico similar ao da Fig. 7. Nele, a variação da composição de fases do material sólido é apresentada para cada etapa de cálculo, conforme há a variação dos óxidos presentes na escória. Após o contato inicial entre o refratário (cuja composição pode ser vista na etapa de cálculo 6) e a escória, houve a corrosão do material indicada pela dissolução do corundum e precipitação do  $CA_2$ , enquanto as outras fases tiveram suas quantidades modificadas. O líquido gerado na etapa de cálculo 1 foi inserido para reação com o refratário mais uma vez, promovendo ainda o desgaste do corundum e precipitação de um teor maior de  $CA_2$ . A variação dos teores de fases acontece até a etapa de cálculo 5, onde todas as fases do refratário se encontram presentes após o contato com o líquido da etapa 4. Portanto, a microestrutura final é mantida devido a saturação do líquido pelos compostos que foram diluídos conforme as interações acontecem, indicando que ele já não é mais agressivo para o material.

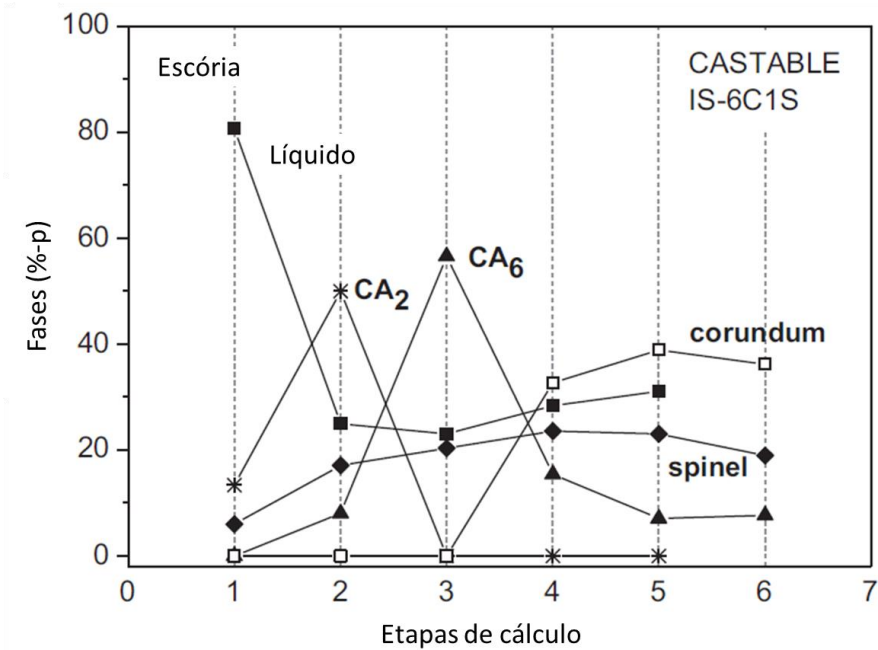


Figura 7: Evolução das fases previstas via simulação termodinâmica para um refratário contendo MgO-C em contato com escória (Luz et al, 2011).

A partir de estudos anteriores (Luz et al, 2013; Porier et al, 2007; Martinez et al, 2015), foi observado que os métodos de simulação permitem a obtenção de resultados similares à realidade, tornando possível a previsão de comportamentos e transformações de fase nos sistemas estudados. Porém, ainda são necessários ensaios ou análises complementares para validar os resultados teóricos (Luz et al, 2011; Baccarin et al, 2021; Martinez et al, 2015), visto que os cálculos realizados para previsão consideram que o equilíbrio termodinâmico é atingido, condição que quase não é alcançada na prática para os refratários.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram avaliadas 4 composições diferentes de massa de tamponamento. A partir de uma formulação de referência, foram geradas três novas por meio da adição isolada de diferentes compostos em uma mesma proporção, gerando as seguintes formulações: (i) referência (TAP OR); (ii) com MgO (TAP + MgO); (iii) com TiO<sub>2</sub> (TAP + TiO<sub>2</sub>) e (iv) com Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (TAP + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), como descrito na Tabela 2. A distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas inseridas variou até o tamanho máximo de 1,5 mm, e o ligante alcatrão líquido foi incorporado às composições até ser obtida a trabalhabilidade de 13 MPa. Dessa forma, o teor de ligante variou entre as formulações, as quais tiveram as quantidades de suas matérias-primas normalizadas após a primeira mistura em laboratório.

*Tabela 2:* Formulação das massas de tamponamento a serem comparadas no trabalho, considerando a quantidade de alcatrão inserido após ensaios de laboratório e as fontes de MgO, TiO<sub>2</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em uma mesma quantidade.

<b>Matérias-Primas (%-peso)</b>	<b>Quantidade normalizada TAP OR</b>	<b>Quantidade normalizada TAP + MgO</b>	<b>Quantidade normalizada TAP + TiO<sub>2</sub></b>	<b>Quantidade normalizada TAP + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
<b>Ferro Nitreto de Silício</b>	30	30	30	30
<b>Carbeto de Silício</b>	22	22	22	22
<b>Fontes de alumina</b>	22	22	22	22
<b>Fontes de carbono</b>	7	7	7	7
<b>Argila</b>	7	7	7	7
<b>Cianita</b>	2	2	2	2
<b>Agalmatolito</b>	7	7	7	7
<b>Microssílica</b>	2	2	2	2
<b>Fonte de MgO</b>	-	X	-	-
<b>Fonte de TiO<sub>2</sub></b>	-	-	X	-
<b>Fonte de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	-	-	-	X
<b>Alcatrão líquido</b>	Até atingir trabalhabilidade de 13MPa			

Visando entender as possíveis transformações de fases resultantes da interação dos componentes contidos nas massas de tamponamento, foram efetuadas simulações termodinâmicas utilizando o software FactSage (versão 8.0). Os cálculos e análises deste trabalho foram conduzidos nos módulos Equilib, Viscosity e Phase Diagram, e considerando como base de dados FTOxid e FactPS. As condições utilizadas para as simulações foram: (i) temperatura fixa de 1450°C e (ii) pressão atmosférica de 2,5 atm, tendo como base o interior do alto forno, na região onde a massa de tamponamento se encontra completamente em contato com a escória.

Primeiramente, foram realizadas as simulações das fases previstas para serem formadas nas condições propostas na microestrutura das massas estudadas, usando o módulo Equilib. Para essa etapa, foi necessário utilizar os óxidos constituintes das matérias-primas das formulações, uma vez que o software necessita deste tipo de "input" para que os cálculos termodinâmicos fossem feitos. Conseqüentemente, a empresa Saint-Gobain forneceu a análise química teórica da formulação de referência estudada. Foram considerados os compostos majoritários e também as impurezas contidas no refratário. A partir do conhecimento das fases formadas nas massas de tamponamento isoladas, sem contato com a escória, complementou-se estes resultados a partir da realização de interações refratário + líquido, simulando o contato do material com uma escória de alto forno (Tabela 3) cuja basicidade é igual a 0,98, com o objetivo de prever seu desempenho frente a solicitações químicas, que poderiam ocasionar seu desgaste. Para isso, foram considerados para a interação inicial 100g da massa de tamponamento e 100g da escória. Nas etapas posteriores, a proporção entre escória e massa sólida foi mantida em 50%-50% em peso, sendo alterada apenas a composição do líquido, sempre inserindo a composição gerada na reação anterior (devido a possibilidade de dissolução dos componentes do refratário no líquido), juntamente com 50% da composição da massa de tamponamento inicial. Isso foi repetido até que a composição da porção sólida gerada fosse igual à composição inicial da massa, indicando que houve a saturação do líquido e o equilíbrio de fases foi atingido.

Num segundo momento, optou-se por também monitorar as mudanças nas características da fase líquida, visto que a composição química da escória apresentou mudanças em virtude da dissolução do refratário neste líquido em alta temperatura. Neste sentido, analisou-se a evolução da viscosidade da escória prevista a 1450°C no módulo Viscosity.

*Tabela 3: Composição química em %-peso da escória utilizada para simulação na primeira interação e sua basicidade, calculada de acordo com a equação 4.*

<b>Elementos</b>	<b>Quantidade (%-peso)</b>
FeO	0,2
SiO <sub>2</sub>	37,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13
CaO	43,2
MgO	5,8
TiO	0,6
Basicidade	0,98

A fim de comparar o que foi visto na simulação com a prática, efetuou-se ensaios de corrosão dinâmica no forno rotativo. Tais testes permitiram avaliar de forma comparativa o desgaste real das composições estudadas e também a variação dos óxidos contidos na escória. O ensaio realizado seguiu uma norma interna da empresa Saint-Gobain Performance Ceramics & Refractories, onde corpos de prova das massas de tamponamento com dimensões de 120 mm de comprimento, 22 mm de espessura, 53 e 37 mm nas bases paralelas (visto que é um trapézio), foram moldados, curados a 200°C durante 12 horas para ganho de resistência mecânica e calcinados a 400°C por 3 horas para retirada de parte dos voláteis. Os corpos tiveram suas larguras medidas em três diferentes pontos (20, 40 e 60 mm na altura), e depois foram posicionados em formato octaédrico (Figura 8) e colocados em um cadinho que vai dentro de um forno rotativo (Figura 9), onde o conjunto foi aquecido. O forno foi aquecido via maçarico com gás natural e oxigênio, o qual foi mantido em rotação constante (33rpm) durante todo o ensaio, e quando o conjunto de corpos de prova atingiu 1450°C, foi inserida escória de alto forno no interior do conjunto. Após a fusão completa da escória, manteve-se as condições de aquecimento e rotação constantes durante o período de uma hora. Ao se atingir este tempo, a escória foi retirada do contato com o material e resfriada, enquanto outra porção de escória foi inserida novamente no forno para que o segundo e último ciclo de desgaste fosse realizado. Depois de uma hora, a segunda escória foi retirada e os corpos de prova foram resfriados de forma natural.



Figura 8: Conjunto de amostras para o ensaio de corrosão dinâmica, posicionadas em formato octaédrico antes de colocá-las no cadinho e no forno.

Cadinho com o conjunto das amostras dentro

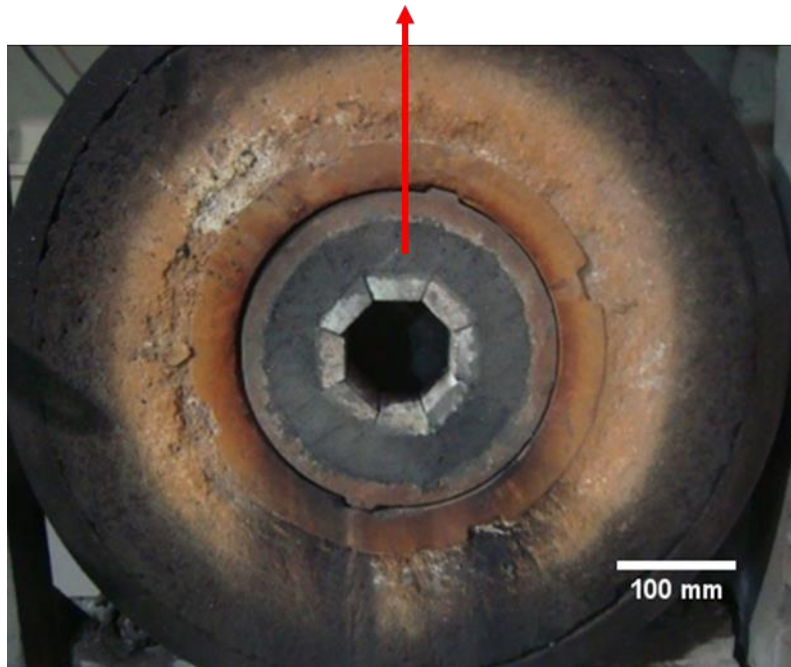


Figura 9: Forno para o ensaio de corrosão dinâmica, onde o cadinho com as amostras já está inserido no cadinho dentro do forno.

Para que o desgaste fosse quantificado, os corpos de prova tiveram suas

espessuras medidas após a calcinação ( $E_{inicial}$ ) e após o desgaste ( $E_{final}$ ) nas alturas de 20, 40 e 60 mm, conforme indicado na Fig. 10. Depois de realizado o ensaio, os corpos foram cortados ao meio, sinalizados nos mesmos locais onde a medição foi realizada quando calcinados (20, 40 e 60mm de altura), para que fosse possível realizar a medição da região da espessura que não sofreu corrosão, como pode ser visto na Fig. 11. A partir dos dados coletados, foi calculada a diferença entre o valor medido nas amostras antes e depois do ensaio de corrosão para cada região das selecionada, e sabendo desses valores, foi calculada a média de desgaste para cada composição, tornando possível que o desgaste entre elas fosse comparado. Os cálculos realizados estão descritos na Equação 6.

$$\text{Desgaste para cada composição (mm)} = \frac{\Sigma(E_{inicial} - E_{final})}{\text{número de amostras}} \quad (6)$$

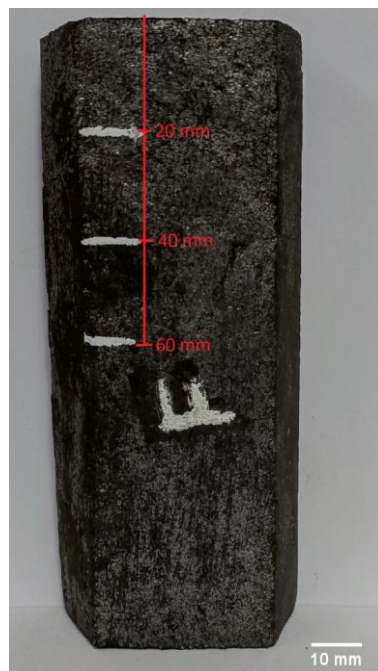


Figura 10: Corpo de prova indicado com os locais onde a medição foi realizada após a calcinação.





*Figura 11: Seção cortada do corpo de prova após o ensaio de corrosão, com indicações nos locais onde a medição foi realizada.*

As composições de cada conjunto de amostras para análise foram:

- Conjunto 1: corpos de prova apenas com a composição do TAP OR, para análise da composição da escória após primeiro ciclo em contato com o refratário.
- Conjunto 2: corpos de prova apenas com a composição TAP + MgO, para análise da composição da escória após primeiro ciclo em contato com o refratário.
- Conjunto 3: corpos de prova contendo todas as composições (duas de cada), para que o desgaste fosse comparado entre elas.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Fases previstas na temperatura de uso da massa de tamponamento

Na Tabela 4 estão apresentadas as fases previstas pelas simulações termodinâmicas realizadas no FactSage, as quais podem ser encontradas na microestrutura das massas de tamponamento analisadas quando numa condição de equilíbrio e na temperatura de 1450°C. Observa-se que as mesmas fases podem ser formadas em todas as formulações escolhidas, diferindo apenas as quantidades destas. A exceção se aplica aos refratários contendo a adição de MgO ou TiO<sub>2</sub>, nos quais ainda devem ser encontradas fases adicionais contendo estes óxidos.

Tabela 4: Fases previstas pela simulação para serem formadas no refratário na temperatura de 1450°C.

Fases formadas (%-peso)	TAP OR	TAP + MgO	TAP + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TAP + TiO <sub>2</sub>
Mulita 3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub>	34,4	15,5	32,2	32,3
Líquido do refratário	6,4	14,9	9,1	9,9
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	23,4	22,2	22,7	20
SiC	16,7	15,9	12,8	7,5
C	10,6	10,1	11,5	15,3
FeSi	7,9	7,6	11,4	10,3
TiN	0,6	0,5	0,4	4,4
Safirina Mg <sub>4</sub> Al <sub>10</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>23</sub>	-	13,4	-	-
Tridimita SiO <sub>2</sub>	-	-	-	0,2

A mulita pode ser formada em todas as composições, a partir da reação entre alumina e sílica presentes em grande quantidade nas matérias-primas (DA SILVA, et al. 2013). O ferro nitreto de silício contribui para o aparecimento do nitreto de silício, juntamente com o ferro silício.

A presença de TiO<sub>2</sub> na composição TAP + TiO<sub>2</sub> pode induzir a reação entre este composto químico e o nitreto de silício, favorecendo a formação de uma maior quantidade de TiN (Kargin, et al. 2012) quando comparado às outras simulações,

resultando na redução da quantidade de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . A massa contendo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (TAP +  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), por sua vez, apresentou aumento da formação de  $\text{FeSi}$  e pequena queda na quantidade de  $\text{SiC}$ , devido ao consumo do silício para formar o ferro-silício. A quantidade de líquido gerado na composição TAP +  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  foi similar àquela observada para a massa contendo  $\text{TiO}_2$ . Na Tabela 5 ainda podem ser vistos os teores de óxidos presentes no líquido formado em cada composição.

Tabela 5: Composição do líquido gerado no refratário na temperatura de 1450°C.

Óxidos presentes no líquido do refratário (%-peso)	TAP OR	TAP + MgO	TAP + $\text{Fe}_2\text{O}_3$	TAP + $\text{TiO}_2$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	17,24	31,1	14,07	13,5
$\text{SiO}_2$	70,84	48,55	77,9	79,1
$\text{NaAl}_2\text{O}_2$	0,82	0,32	0,6	0,53
$\text{KAlO}_2$	4,23	1,81	2,9	2,72
$\text{CaO}$	5,01	2	3,3	3,02
$\text{MgO}$	0,8	15,61	0,4	0,4
$\text{ZrO}_2$	0,9	0,4	0,66	0,6

A composição contendo  $\text{MgO}$  apresentou formação da safirina ( $\text{Mg}_4\text{Al}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{23}$ ) e um aumento drástico na quantidade de líquido formado (Tabela 4), uma vez que a inserção do  $\text{MgO}$  tende a afetar a basicidade do meio e, portanto, a formação de fases com menores temperaturas de fusão (LEITE, et al. 2014). Foi observado também a redução na quantidade de mulita formada, o que é justificado pelo consumo parcial da alumina e sílica na geração da safirina.

Todas as composições apresentaram a formação de uma fração de líquido, sendo estes compostos pelas impurezas das matérias-primas iniciais e óxidos que, quando combinados na temperatura de 1450°C, apresentam baixo ponto de fusão.

#### 4.2 Avaliação da corrosão dos concretos via simulação termodinâmica

A fim de avaliar o comportamento de corrosão da massa de tamponamento

quando em contato com uma escória, foram inicialmente realizadas simulações termodinâmicas para prever as diferenças de desempenho entre as formulações analisadas. Os resultados aqui apresentados foram organizados na forma de gráficos para facilitar a avaliação e comparação entre as informações obtidas nos cálculos.

Visto que a extensão física do desgaste não pode ser quantificada diretamente pelo método de cálculo escolhido, a evolução da corrosão será estimada baseando-se no número de interações entre líquido e sólido (escória e refratário), considerando que a escória deverá infiltrar e reagir com o refratário até ocorrer a saturação do líquido. Por esse motivo, o número de etapas de cálculos necessários até que a escória sature quimicamente nos indicará a tendência de dissolução dos componentes da massa de tamponamento no líquido, da reatividade das fases e da agressividade da escória.

Sabendo disso, a Figura 12 mostra a evolução da quantidade das fases presentes (%-p) após interação refratário-escória e em função do número de etapas de cálculos necessários até se atingir a saturação do líquido. Observou-se que todas as composições se tornaram estáveis, i.é, não houve mais mudanças nas fases contidas no sistema, entre o 4° e 5° cálculo, exceto para a composição contendo MgO, a qual só se estabilizou na 16° interação (não mostrado aqui), havendo a formação do  $Mg_4Al_{10}Si_2O_{23}$ .

A Figura 12 indica também que haverá a dissolução parcial dos componentes sólidos na escória para todas as massas analisadas, visto que em algumas interações, a quantidade de líquido formada é maior do que 50%-p (sendo esta a quantidade inicial de líquido considerada nas etapas das simulações). As fases e compostos que se mantiveram estáveis durante todas as etapas de simulação (p.e., carbetos e nitretos (Moore, 2001), que apresentam baixa molhabilidade e, conseqüentemente, possuem elevada resistência ao ataque químico por escórias de alto forno) estão indicadas por uma linha contínua na Fig. 12, enquanto as fases que foram dissolvidas/diluídas e precipitadas estão indicadas por símbolos.

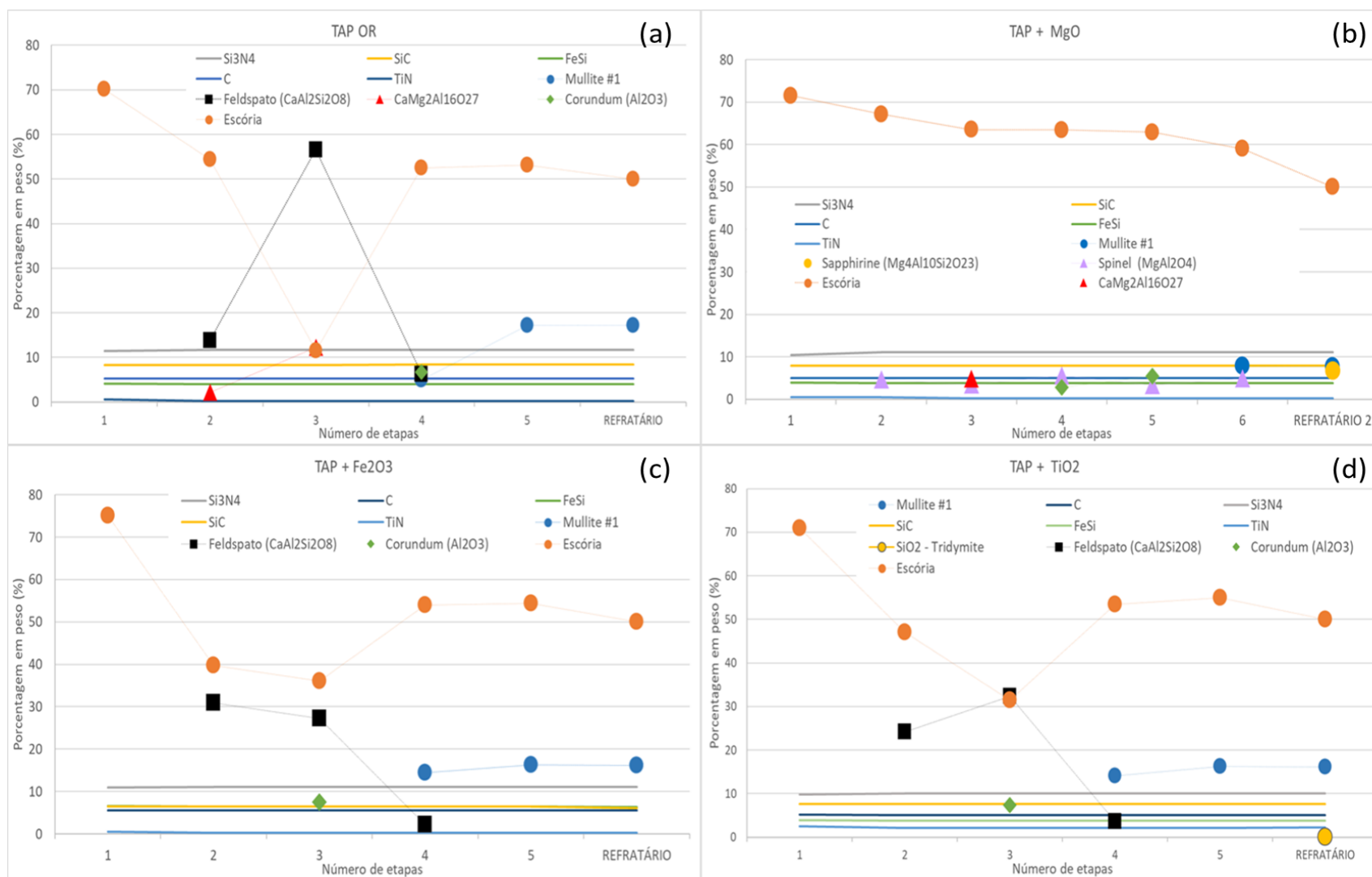


Figura 12: Teores das fases (%-p) previstas para serem encontradas após interação da massa de tamponamento com a escória de alto forno a 1450°C e pressão de 2,5 atm, onde (a) TAP OR, (b) TAP + MgO, (c) TAP + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (d) TAP + TiO<sub>2</sub>.

A fim de descrever a forma com que foi feita a interpretação destes gráficos, a análise dos dados da formulação original (Figura 12a) foi feita isoladamente por interação/número de etapas de cálculo, comparando com a Figura 13a que apresenta a composição da escória resultante e sua viscosidade referente à cada etapa de reação. Observou-se na etapa 1 que houve o aumento de ~40% de líquido quando comparado à quantidade inicial inserida, devido a elevada reatividade da escória e dissolução do material refratário, além da porção de líquido formado e disponível no refratário (Tabela 4). Foi incorporado à composição do líquido uma grande quantidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Fig. 13a), em função da total dissolução da mulita ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ) contida na massa. Por sua vez, a queda do teor de  $\text{CaO}$  na escória está associado a diluição deste no líquido, não sendo identificada a formação de uma nova fase no refratário que justifique esta variação. Houve um aumento da viscosidade da escória com o aumento do teor de  $\text{SiO}_2$  e redução do  $\text{CaO}$  na composição, sendo que este último pode atuar induzindo a quebra das cadeias tetraédricas de  $\text{SiO}_2$  (Asth, 2011; Massoudi, 2011). O aumento da viscosidade pode dificultar a penetração/infiltração da mesma no material, contribuindo para a redução da corrosão.

O cálculo efetuado na etapa 2, onde considerou-se a escória resultante da etapa 1 como reagente juntamente com a massa de tamponamento TAP OR, indicou a precipitação de fases sólidas e nova dissolução da mulita da massa (Fig. 12a). As fases precipitadas foram feldspato ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) e  $\text{CaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$ , sendo desta vez justificado a redução da quantidade de  $\text{CaO}$  na escória (Fig. 13a) em função da formação destes compostos. A quantidade de alumina na escória aumentou apesar da precipitação de algumas fases, pois a cada nova interação, o refratário ainda foi atacado e sofreu dissolução parcial no líquido. Além disso, como indicado na Tabela 4, uma pequena fração de líquido pode ser gerada na microestrutura da massa de tamponamento TAP OR, podendo esta ser incorporada pela escória quando há interação destes materiais em alta temperatura.

Na etapa 3, houve consumo da mulita, precipitação de maior quantidade de feldspato,  $\text{CaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$  e queda brusca na quantidade de líquido presente em virtude das transformações de fases (Fig. 12a). Na escória, houve queda da quantidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}$ , além de aumento da quantidade de  $\text{SiO}_2$ , gerando mudança de viscosidade devido a maior presença do composto formador de rede. (Fig. 13a).

A continuidade das interações (etapa 4, Fig. 12a) resultou em uma menor formação de feldspato ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) e  $\text{CaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$ , sendo identificado também a

presença de uma pequena quantidade de corundum. Portanto, a massa TAP OR continua sendo desgastada, uma vez que a mulita segue sendo consumida e dissolvida no líquido. A quantidade de  $\text{SiO}_2$  na escória (Fig. 13a) aumentou ainda devido a dissolução da mulita, enquanto o  $\text{CaO}$  foi reduzido devido a precipitação das fases indicadas acima, havendo um aumento contínuo na viscosidade do líquido, devido a possível formação de cadeias de tetraedro de silício na escória.

Por fim, na etapa 5 podemos observar que não ocorrem mudanças significativas na quantidade de líquido presente, sendo pouco mais do que o valor inicial inserido para a interação (de 50% para ~53%), proveniente do teor de líquido do refratário. A escória resultante apresentou uma sutil redução da quantidade de alumina e  $\text{MgO}$ , e aumento de  $\text{SiO}_2$  em relação à etapa anterior. No refratário, não houve o desgaste/dissolução da mulita nem a formação de feldspato, tornando a composição neste cálculo igual à do refratário original e, portanto, podemos dizer que a escória saturou quimicamente e não é mais reativa em relação a composição da massa TAP OR a partir desta interação.

Quando comparado com às outras formulações, podemos observar que a mesma tendência de formação das fases feldspato e corundum pode ser identificada para os refratários avaliados (Fig. 12), sendo destacado que ocorrerá: (i) o consumo da mulita logo na primeira interação, gerando aumento de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na escória até o 3º cálculo (Fig. 13), e, após esse, manutenção da quantidade ou pequena queda do teor deste óxido devido a precipitação de novas fases; (ii) aumento de  $\text{SiO}_2$  na escória a partir do 4º cálculo, acompanhado da redução de  $\text{CaO}$ ; (iv) queda do  $\text{MgO}$  contido no líquido até o 3º cálculo e aumento após este. Isso acontece com todas as composições avaliadas, exceto aquela contendo  $\text{MgO}$  (TAP +  $\text{MgO}$ ). Sabendo que o  $\text{MgO}$  é um óxido básico, ao ser diluído na escória, este componente contribuirá para que o líquido tenha um incremento em sua basicidade (Mills, 2011; E.T. Turkdogan, 1996), aumentando a reatividade deste para com um material refratário com elevado teor de sílica, quando comparado com as outras escórias (Fig. 13). Na composição com  $\text{MgO}$ , há a presença de uma maior quantidade de líquido no refratário, pois o aumento de cátions modificadores (neste caso o  $\text{MgO}$ ) promovem a redução do ponto de fusão das fases vítreas que podem estar sendo formadas no material (John, 1995; Weldes e Lange, 1969).

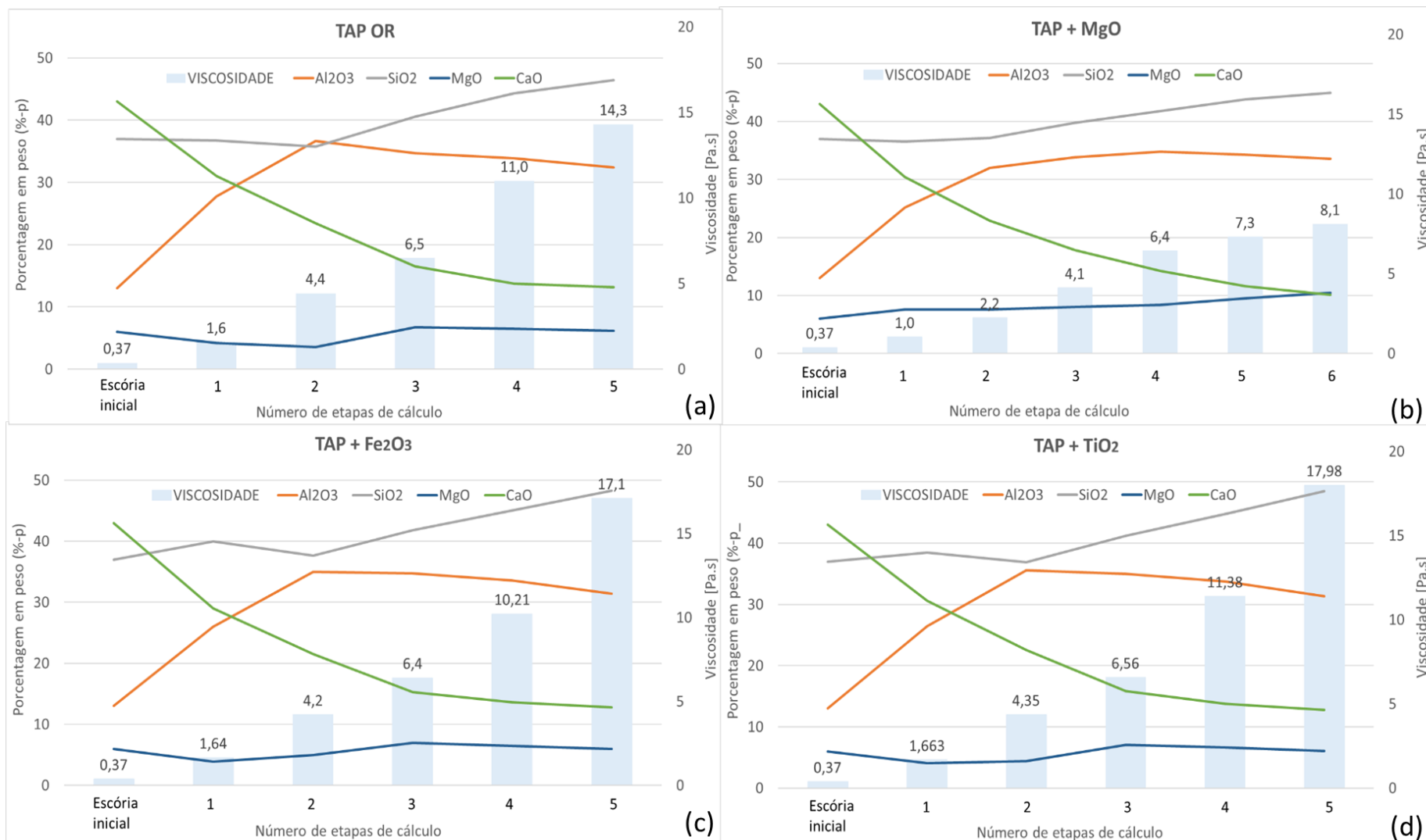


Figura 13: Evolução da composição das escórias e suas viscosidades, variando conforme as etapas de cálculo conduzidas com a interação entre massas de tamponamento e escória a 1450°C e pressão de 2 atm, onde (a) TAP OR, (b) TAP + MgO, (c) TAP + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (d) TAP + TiO<sub>2</sub>.



Na composição contendo hematita, a formação de FeSi (6,4%-p - Fig. 12c) foi maior devido à disponibilidade do ferro no meio para reação. Por sua vez, na composição contendo o óxido de titânio, houve formação de maior quantidade de TiN (2,2%-p - Fig. 12d) também devido a disponibilidade do  $TiO_2$ , este que, em conjunto com o grafite presente, teoricamente ajudariam a prevenir e melhorar a resistência deste refratário ao ataque químico pela escória (YIN, et al. 2016; GUO, 2021). As outras fases formadas foram similares em ambas as formulações, dessa forma, o conteúdo/as fases dissolvidas na escória durante as interações foram as mesmas da formulação TAP OR. Em relação a estabilização do material frente à escória, as duas composições apresentaram surgimento da mulita no mesmo momento e estabilizaram com um mesmo número de cálculos, indicando que provavelmente o desgaste entre elas na prática seja similar, próximos à composição de referência.

Como visto, a composição contendo MgO apresentou um comportamento diferente do observado nas simulações envolvendo os outros compostos. A quantidade de líquido resultante para este sistema foi sempre muito maior do que a quantidade inicial inserida para reação (50%), devido a dissolução das fases mulita e safirina e incorporação da fração líquida contida no próprio refratário pela escória. O surgimento da fase espinélio de aluminato de magnésio logo na etapa 2 (Fig. 12b) é decorrente da dissolução da safirina no líquido, uma vez que o MgO se mantém constante na escória quando comparado com o cálculo anterior. Conseqüentemente, a quantidade de  $Al_2O_3$  aumenta na escória, advinda da dissolução contínua das fases citadas e há a queda da quantidade de CaO, promovendo um aumento na viscosidade. A dissolução do refratário ocorre até que a escória se torne saturada em relação aos componentes presentes nas condições simuladas, e a estabilização para este caso ocorre na etapa de cálculo número 16, com a formação do  $Mg_4Al_{10}Si_2O_{23}$ .

Para todas as composições, o refratário apresentou estabilidade e manutenção química/de fases em contato com a escória quando os teores de óxidos na escória chegaram a valores aproximados de (i) 47% de  $SiO_2$ ; (ii) 32% de  $Al_2O_3$ , (iii) 13% de CaO e (iv) 5% de MgO, tendo a viscosidade variado entre 14 e 17 Pa.s (Fig. 13), com maior resistência ao movimento quando comparado com a viscosidade da escória inicial (0,37 Pa.s - Fig. 13), tornando a infiltração do líquido dificultosa e contribuindo para a redução da infiltração e desgaste. O valor de viscosidade calculada pela simulação conforme as interações avançam é acima do que medido na realidade (~1,4 Pa.s), porém esta medida é realizada na saída do forno a partir de uma escória

já homogeneizada com todo o volume, enquanto a estudada neste trabalho é a que está em contato direto na interface com o refratário dentro do alto forno, e atualmente não há formas de quantificar o volume deste contato considerado pelo software.

Para melhor entender a evolução das fases, as Figuras 14 e 15 apresentam os diagramas de fases com as indicações da composição da escória obtida em cada etapa do cálculo realizado para as massas TAP OR e TAP + MgO, respectivamente. Os diagramas foram simulados considerando o corte na temperatura de 1450°C, com pressão de 2,5 atm. Estas figuras mostram que, quando a composição estava localizada em campos contendo sólido + líquido, estas fases sólidas foram precipitadas e/ou mantidas na porção de refratário analisada juntamente com aumento do teor de líquido, como visto nas simulações anteriores. Pode-se observar que a variação de 1% do teor de MgO alterou os diagramas de fases e a proporção necessária dos óxidos para formar novos compostos a partir do líquido resultante.

Os teores de óxidos das escórias do TAP + MgO fazem, em sua maioria, fronteira com o campo de escória líquida, juntamente com campos do diagrama contendo fase sólida + escória líquida, justificando a proporção de líquido mostrada na simulação desta composição. Quando comparados com os diagramas da escória do TAP OR, a localização da escória a partir da interação 2 se encontra dentro de campos onde há fase sólida + líquido, mantendo uma proporção entre esses dois, e resultando num teor de líquido abaixo do formado na composição com MgO.

A fim de entender se o que afetou a corrosão da massa de tamponamento TAP + MgO foi a basicidade deste material (o que pode ter promovido uma condição que favoreceu a maior dissolução do refratário na escória escolhida) e/ou maior teor de líquido formado no próprio refratário, foram realizadas simulações (não apresentadas aqui) com adição de CaO no material de referência, visto que este é um óxido básico também encontrado na escória.

Verificou-se nestas simulações com CaO um comportamento próximo ao do refratário contendo MgO, onde o desgaste persistiu por mais de 15 etapas de cálculo e a quantidade de líquido formado foi sempre maior do que a inicialmente considerada. Parte do teor de líquido formado em cada etapa foi proveniente do próprio refratário, que apresentou dissolução de 14,9%.

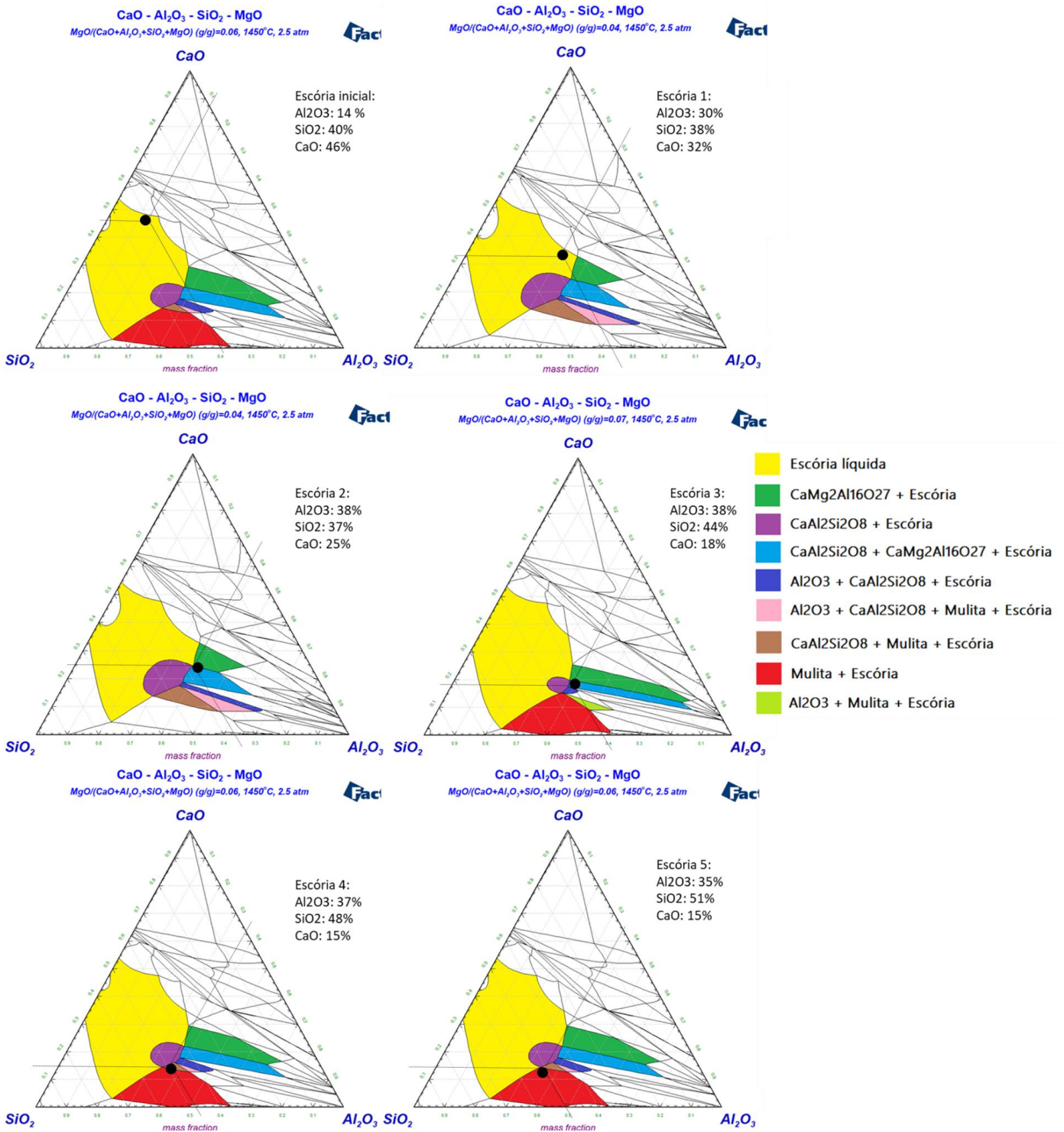
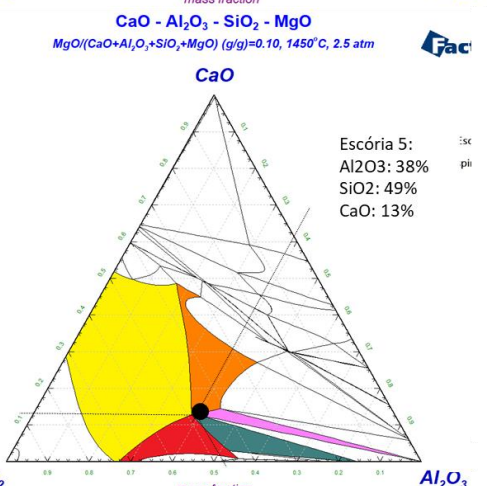
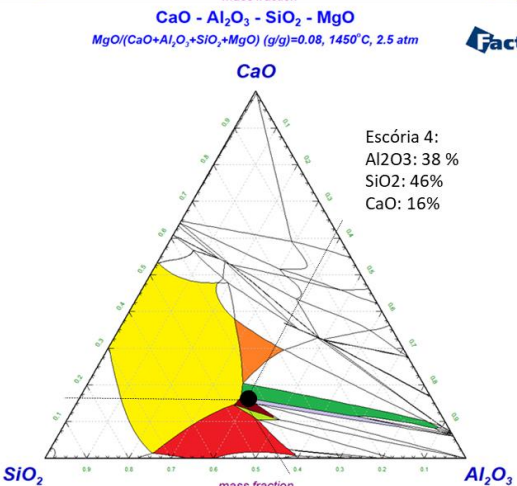
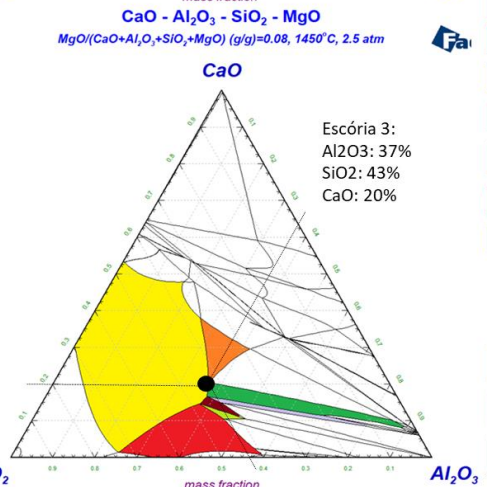
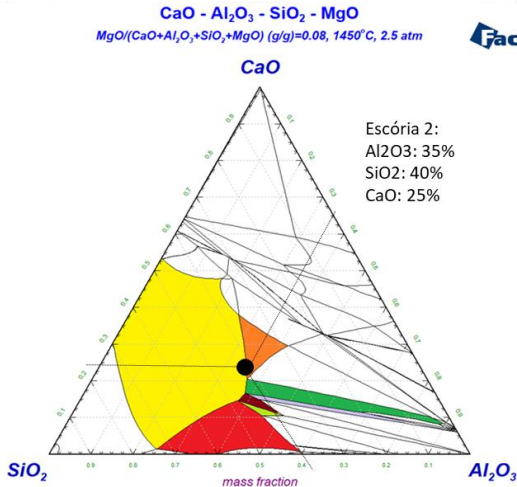
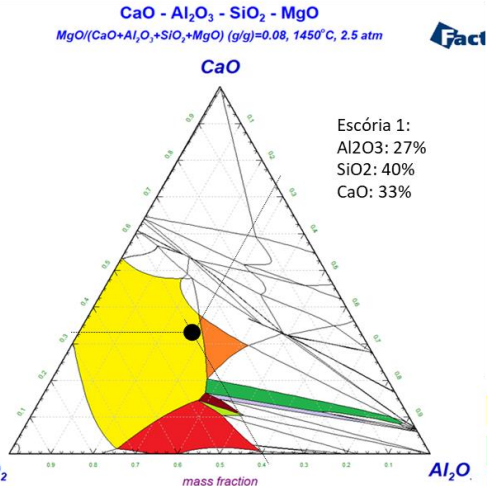
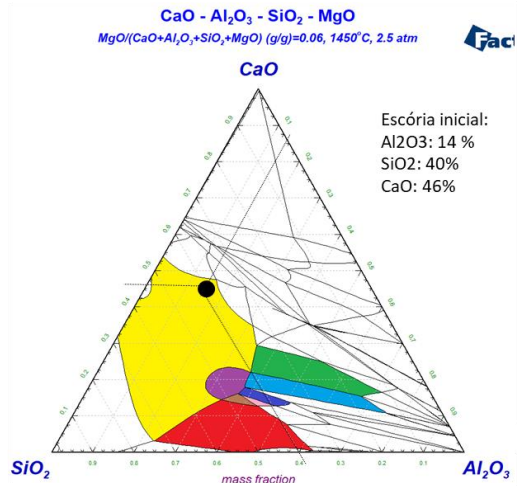


Figura 14: Diagramas de fases do sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-xMgO (considerando a variação de MgO entre 4 e 7% e pressão 2,5 atm) com corte na temperatura de 1450°C, indicando a composição das escórias (círculo preto) de cada interação da simulação do material de referência.



- Escória líquida
- CaMg<sub>2</sub>Al<sub>16</sub>O<sub>27</sub> + Escória
- CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> + Escória
- CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> + CaMg<sub>2</sub>Al<sub>16</sub>O<sub>27</sub> + Escória
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> + Escória
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> + Mulita + Escória
- CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> + Mulita + Escória
- Mulita + Escória
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Mulita + Escória
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CaMg<sub>2</sub>Al<sub>16</sub>O<sub>27</sub>
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Escória
- Espinélio + Escória
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Espinélio + Escória
- Mulita + Escória + Espinélio

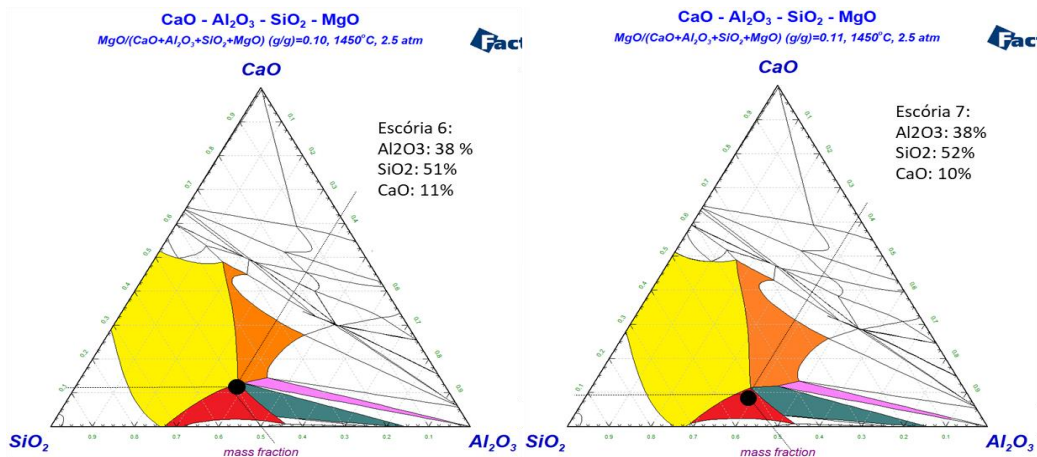


Figura 15: Diagramas de fases do sistema  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-x\text{MgO}$  (considerando a variação de  $\text{MgO}$  entre 6 e 11% e pressão 2,5 atm) com corte na temperatura de  $1450^\circ\text{C}$ , indicando as composições das escórias (círculo preto) de cada interação da simulação com o material contendo  $\text{MgO}$ .

A basicidade da escória gerada da dissolução deste refratário é um pouco maior (mais básica) quando comparada com as outras (Fig. 16), sendo um pouco mais agressiva ao refratário com alto teor de sílica (ZHANG, 2012, MAGLIANO, 2010).

### 4.3 Ensaio de corrosão dinâmica

#### 4.3.1 Conjunto contendo todas as composições

Foi observado que as amostras ensaiadas (forno rotativo e temperatura de  $1450^\circ\text{C}$ ) juntas em um mesmo ensaio apresentaram semelhança com a simulação em termos de nível de desgaste, quando comparado com os números de etapas de cálculos. O desgaste da composição contendo  $\text{MgO}$  foi o maior quando comparado com os demais, seguido da composição com  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e OR, onde os três últimos apresentaram resultados muito próximos (Figuras 17 e 18).

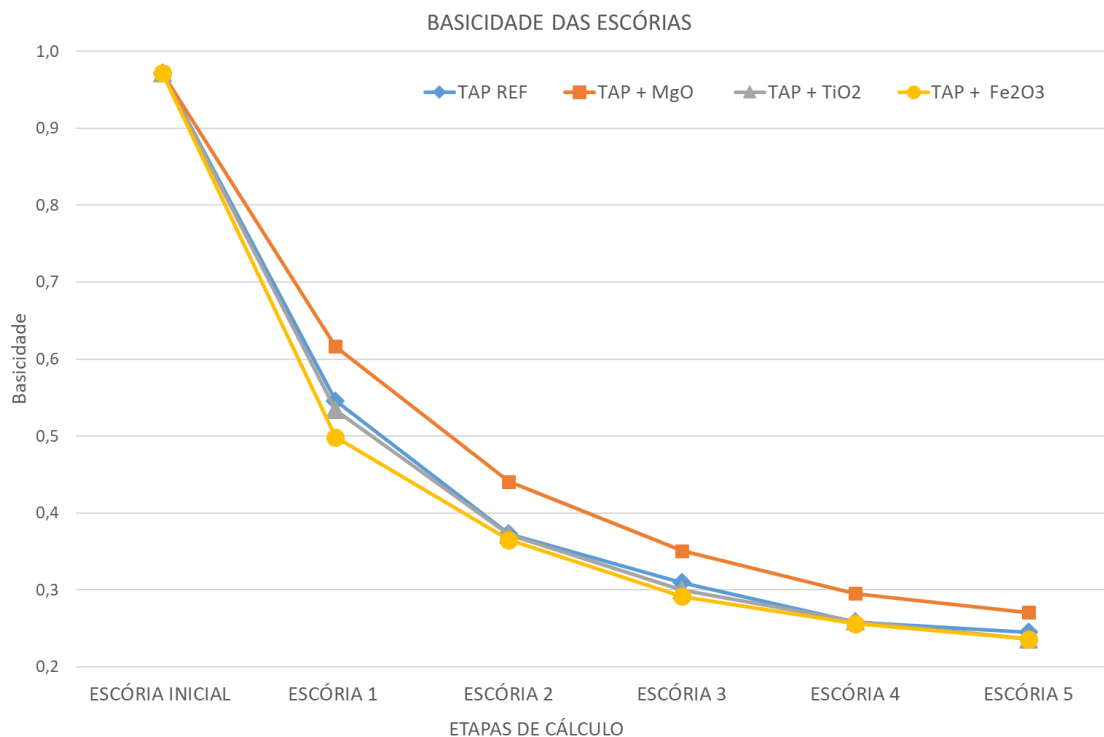


Figura 16: Evolução da basicidade da escória (calculada a partir da equação 4) conforme o avanço dos cálculos de simulação a 1450°C para cada composição.

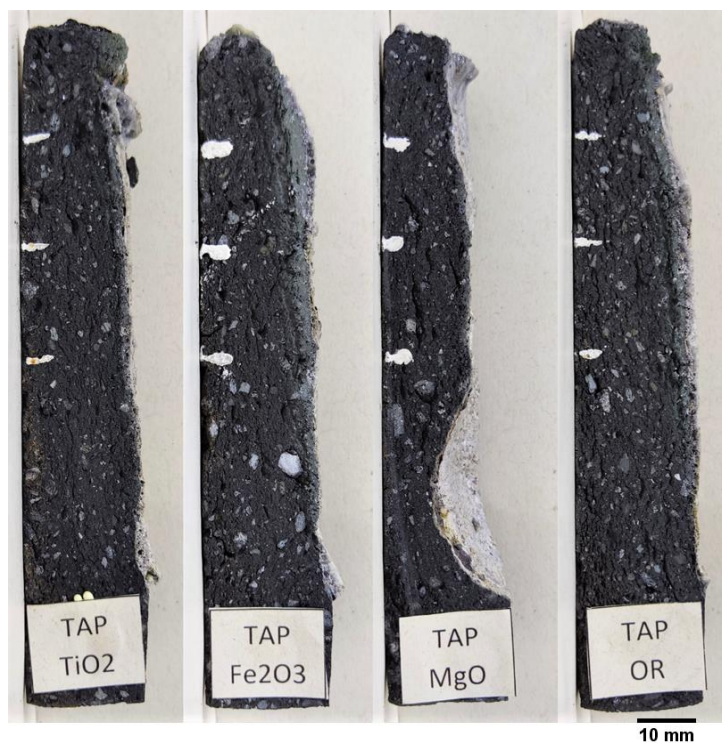


Figura 17: Amostras após o ensaio de corrosão dinâmica por escória, cortadas ao meio, onde as medições para comparação foram realizadas nos locais indicados com risco branco (20, 40 e 60 mm em relação a sua extremidade superior).

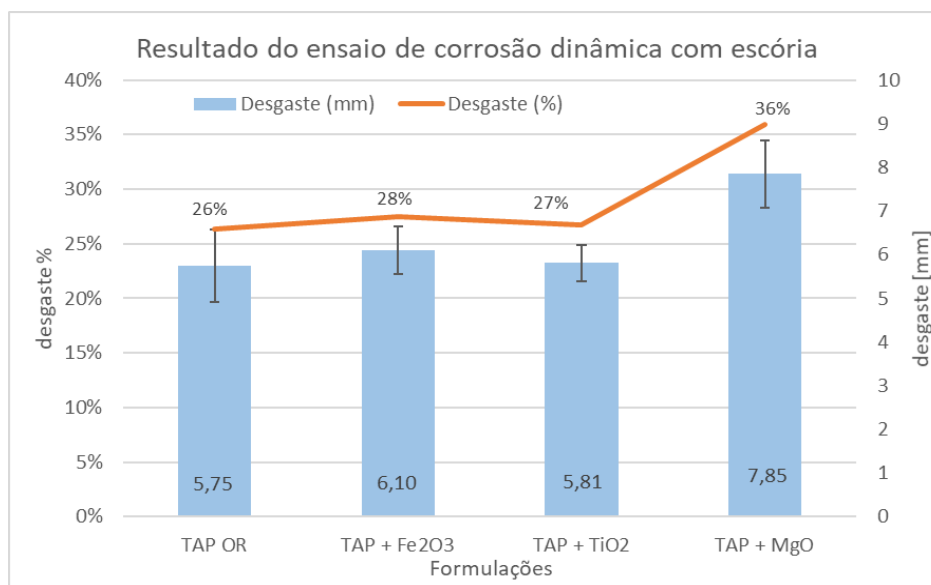


Figura 18: Gráfico comparativo do desgaste medido (mm e %) das amostras submetidas ao ensaio de corrosão dinâmica.

Apesar da precipitação de espinélio de aluminato de magnésio, fase resistente a escórias do tipo estudada e prevista na simulação (Bradt, 2000; Amaral, 2009), o desgaste do material contendo MgO ocorreu de forma mais agressiva, indicando que o teor precipitado em camadas após a reação com a escória não foi o suficiente para conter o desgaste. O teor de líquido formado no próprio refratário promoveu maior presença de MgO na escória (Fig. 13), tornando-a mais reativa e agressiva para o contato com o refratário em estudo. O maior desgaste também pode ser justificado devido a quantidade de líquido a mais formado neste refratário, como visto nas simulações, onde na composição com magnésio, essa quantidade de líquido formado é maior, facilitando a incorporação deste pela escória, expondo maior área superficial do sólido para o ataque químico e promovendo um desgaste superior e mais rápido.

#### 4.3.2 Conjunto com composições isoladas

Os ensaios isolados, descritos como conjuntos 1 e 2 em Materiais e Métodos (seção 3), representam a condição mais próxima aquela simulada no programa FactSage, já que por se basear no contato de um único tipo de refratário com o líquido, a escória resultante pode nos trazer informações importantes se as reações previstas de fato ocorreram na prática. Esses testes foram feitos com as composições de referência e aquela contendo magnésia, para a coleta da escória e comparação entre

ambas. Para a formulação contendo MgO, o desgaste mensurado foi de 47%, enquanto a formulação de referência apresentou um desgaste de 20% (Fig. 19).

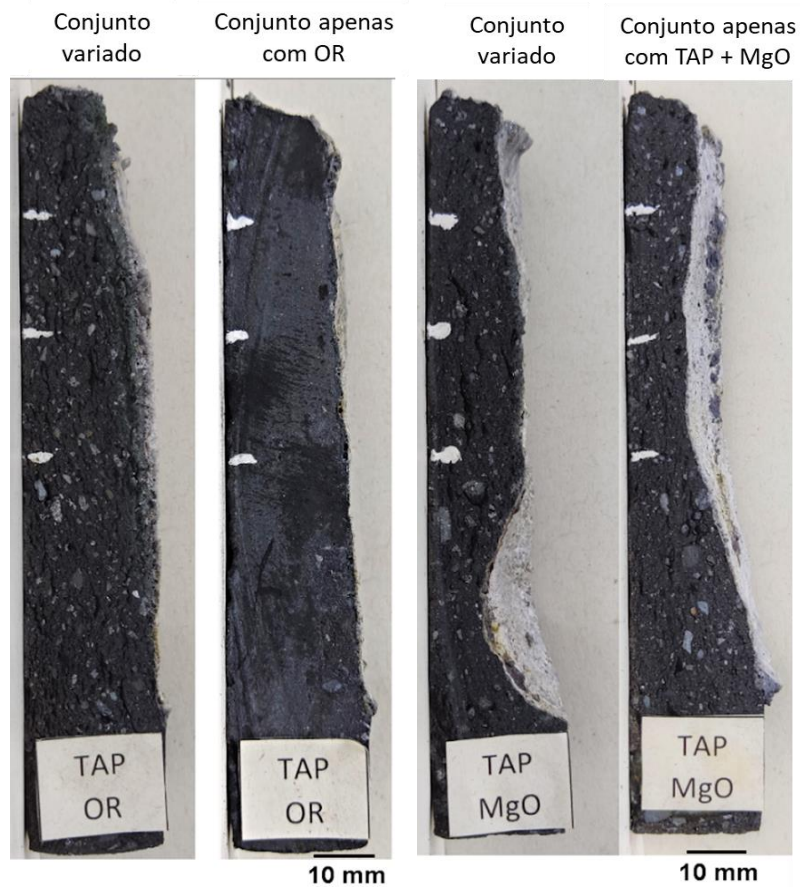


Figura 19: Amostras após o ensaio de corrosão (1450°C), sendo comparado as amostras TAP OR e TAP MgO ensaiadas em conjunto (na presença de várias composições) ou isoladamente.

Quando comparados com os resultados do conjunto variado (na presença de várias composições, Fig. 17), o refratário TAP + MgO sofreu maior corrosão, possivelmente devido a variação da escória. O líquido resultante a partir da interação da escória com cada refratário colocado num mesmo conjunto, possivelmente continha uma mistura de óxidos menos reativa e que ocasionou uma menor interação com os corpos de prova nas condições avaliadas. Os corpos de prova do conjunto isolado apresentaram maior desgaste devido a própria escória contendo maior teor de MgO vindo do líquido do refratário, que além de ser agressiva para as regiões do material com elevado teor de mulita, expos uma maior área da superfície das peças para haver a continuidade das reações.



#### 4.4 Análise da escória

Após o resfriamento, as escórias dos conjuntos 1 e 2 passaram por análise química para que pudessem ser comparadas com a escória inicial que foi inserida durante os ensaios. Os dados apresentados na Tabela 6 são simplificados, omitindo óxidos que apareceram em quantidade menor que 1% - peso.

Foi observado que a dissolução do material na escória promoveu um aumento dos óxidos  $Al_2O_3$  e  $SiO_2$  no líquido, uma vez que o refratário é rico nesses componentes, fazendo com que, após a dissolução destes durante o processo de corrosão, ocorra uma variação da composição química do líquido. A análise química indica que o teor de  $MgO$  e  $CaO$  diminuiu após o ensaio, porém, devido ao aumento dos outros óxidos, podemos considerar que parte da queda ocorreu em função da mudança da proporção entre todos os óxidos presentes.

De forma comparativa, podemos observar que a composição contendo  $MgO$  apresentou maior quantidade de  $SiO_2$  e  $MgO$ , e menor quantidade de  $CaO$  e  $Al_2O_3$ .

*Tabela 6: Teor de óxidos (%-peso) presentes na escória antes e depois do ensaio de corrosão dinâmica a 1450°C, após 1 hora de contato da escória com os refratários.*

	ESCÓRIA INICIAL	ESCÓRIA COMPOSIÇÃO DE REFERÊNCIA	ESCÓRIA COMPOSIÇÃO COM MgO
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	10,7	17,43	16,47
<b>SiO<sub>2</sub></b>	33,45	44,56	47,89
<b>MgO</b>	8,24	5,41	7,67
<b>CaO</b>	44,35	30,43	26,16

Comparando os resultados iniciais e finais obtidos em laboratório (Tabela 6, Fig. 20) com as simulações (Figura 13), vemos que o padrão de variação dos teores dos principais óxidos na composição do líquido se manteve o mesmo. Houve aumento de sílica e alumina em todos os casos, derivados da dissolução do refratário, juntamente com a redução do  $CaO$ , afetado pela variação dos outros óxidos e precipitação de algumas fases no material (como identificado na simulação). O teor de  $MgO$  no líquido diminuiu na composição de referência, enquanto que na composição contendo  $MgO$  houve um aumento deste componente, justificado pela dissolução do material que contém este óxido.

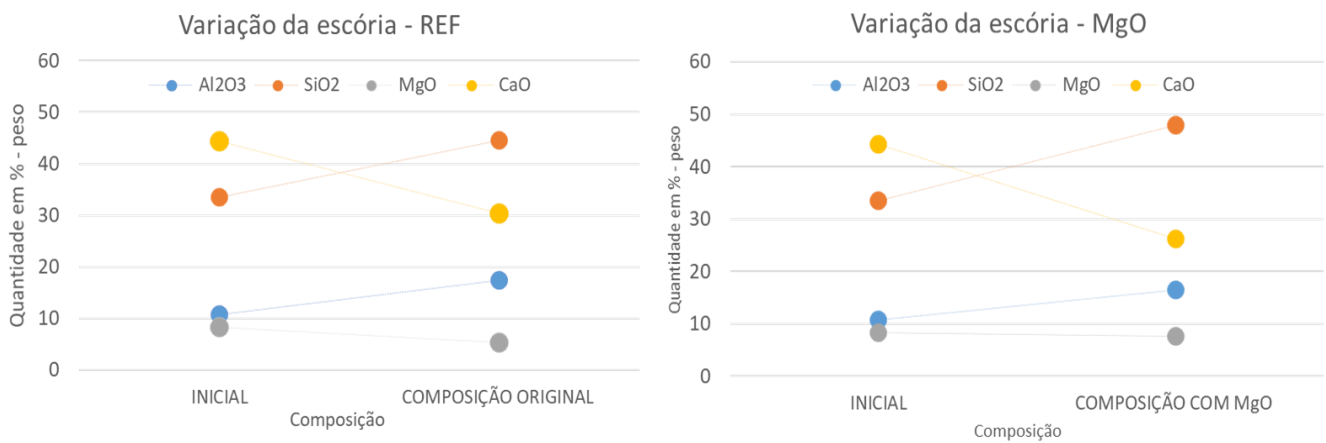


Figura 20: Comparação da composição química das escórias antes e após o ensaio de corrosão dinâmica.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram apresentadas quatro diferentes composições de massas de tamponamento que foram analisadas através de simulações termodinâmicas e ensaios de corrosão de forma comparativa, buscando-se entender as transformações de fases envolvidas e o comportamento de desgaste decorrente da interação dos refratários com uma escória de alto forno.

As simulações indicaram que as composições com adição de  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  obtiveram comportamentos parecidos com a massa de referência, uma vez que o número de etapas de cálculo até a saturação da escória foi a mesma para os três sistemas. No entanto, a adição de  $\text{MgO}$  resultou no aumento do número de etapas de cálculo necessários para estabilização do líquido, o que pode levar a um maior desgaste deste material. A partir do ensaio de corrosão, isso foi confirmado, sendo verificado que o nível de desgaste comparativo foi similar para as massas de referência e contendo  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (~26-28%), enquanto que aquela contendo  $\text{MgO}$  obteve um maior nível de desgaste (~36%).

Também foi efetuada a análise da escória que esteve em contato com os refratários, tanto na simulação como no ensaio prático. Tais resultados comprovaram que, conforme o desgaste ocorre, o teor de  $\text{SiO}_2$  no líquido e vindo do refratário aumenta, fazendo com que ocorra o aumento da viscosidade da escória. Além disso, os ensaios experimentais de corrosão conduzidos isoladamente, com as formulações de referência e com adição de  $\text{MgO}$ , resultaram também na tendência de aumento de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e redução de  $\text{MgO}$  e  $\text{CaO}$  no líquido.

Apesar da não quantificação da extensão do desgaste na simulação termodinâmica, foi possível selecionar de forma comparativa quais composições seriam mais promissoras frente à corrosão, mostrando que essa forma de avaliação é válida/importante para selecionar formulações frente ao seu desempenho quando estas interagem com escórias reativas. Baseado nos resultados deste estudo, tal ferramenta (simulações termodinâmicas) permite prontamente reduzir o número de ensaios em laboratório e auxilia no design de novas e otimizadas composições refratárias.

## 6. REFERÊNCIAS

ADAMIAN, R *et al.* **Physical Chemistry: An Application to Materials**. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 2002.

AMARAL, Léa Fantin. **Mecanismos de controle da hidratação da magnésia visando sua utilização em concretos refratários.**: Dissertação de mestrado. São Carlos: UFSCAR, 2009.

ANDOU, T; NAGAHARA, M; TSUITSUI, N. **Wear mechanism of taphole mix**: Nippon Steel Technical Report. Japan: Nippon, 1989. 7-11 p. v. 41.

ANJOS, Patrick Queiroz. **Determinação da viscosidade de escórias multicomponentes por modelagem computacional**. Espírito Santo. Instituto Federal do Espírito Santo: Dissertação (Bacharelado em engenharia), 2021.

ASHT, Hudson Guerra. **Desenvolvimento de escórias de refino secundário para o forno panela da V&M do Brasil**. Belo Horizonte: Dissertação, Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, 2011.

BACCARIN, Lindsay Iara Pegoraro; Bielefeldt, Wagner Viana; Bragança, Saulo Roca. **Evaluation of thermodynamic simulation (FactSage) for the interpretation of the presence of phases and the firing behavior of triaxial ceramics**. *Ceramics International*, v. 47, n. 15, p. 21522-21529, 2021.

BERJONNEAU, Jérôme; PRIGENT, Pascal; POIRIER, Jacques. **The development of a thermodynamic model for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO refractory castable corrosion by secondary metallurgy steel ladle slags**. *Ceramics International*, v. 35, n. 2, p. 623-635, 2009.

BRANDT, Richard C *et al.* **REFRATÁRIO RESINADO A BASE DE ESPINÉLIO DE ALUMINATO DE MAGNÉSIO E CARBONO**. São Pedro/São Paulo: 44° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2000.

BRAGANCA, Saulo Roca. **Corrosão de refratários utilizados na siderurgia. Parte II: propriedades físicas dos refratários e fatores operacionais**. *Cerâmica*, v. 58, p. 459-464, 2012.

COTTA, Luiza Santos; RODRIGUES, Christianne Garcia. **Avaliação de revestimento refratário no processo siderúrgico**. *E-xacta*, v. 7, n. 1, p. 185-203, 2014.

DA SILVA, M. F. *et al.* **Influência da temperatura no processo de obtenção de mulita a partir de composições contendo caulim**. 57° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Natal, RN, 2013.

DASH, Smruti Rekha. **Development of improved tap hole clay for blast furnace tap hole**. Master thesis, Department of Ceramic Engineering National Institute of Technology, Rourkela, India. May, 2009.

DICCINI, Giovani Lopes, **Estudo comparativo entre massas de tamponamento com ligante alcatrão/resina fenólica**. Monografia de graduação, Bacharelado em engenharia de materiais, USP Lorena, 2019

DOS SANTOS, Rodrigo Junqueira. **Controle das temperaturas dos blocos de carbono do alto-forno, através do seu sistema de refrigeração, visando o prolongamento da campanha**. Dissertação de mestrado, Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.

E. T. Turkdogan, **Fundamentals of steelmaking.**, London: Institute of Materials, 1996.

FERNANDES, MV. **Efeito do Tipo de Carvão Injetado nas Ventaneiras do AltoForno no Consumo de Combustíveis**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas. 2007; 1-56.

GANDRA, Beatriz Fausta et al. **Um modelo matematico do escoamento de líquidos no cadinho do alto-forno**. Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração, v. 5, n. 3, p. 138-143, 2013.

GEIGER, Gordon Harold; Poirier, David Robert. **Transport phenomena in metallurgy**. Addison-Wesley Publishing Co., Reading, Mass. 1973, 616 p, 1973.

GUO, Mengzhen et al. **Improved slag resistance of taphole clay due to in situ formation of TiCN from ferrotitanium slag**. Ceramics International, v. 47, n. 16, p. 23630-23636, 2021.

IBAR - INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ARTIGOS REFRAATÁRIOS, 2022. Disponível em: <https://www.ibar.com.br/>. Acesso em: 14 jul. 2022.

JOHN, Vanderley Moacyr. **Cimentos de escória ativada com silicatos de sódio**. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 1995.

KARGIN, Yu F. et al. **Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiN composites produced from TiO<sub>2</sub>-modified Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powders**. Inorganic Materials, v. 48, n. 9, p. 897-902, 2012.

LEE, W. E., e S. Zhang. 1999. **“Melt corrosion of oxide and oxide–carbon refractories.”** International Materials Reviews. 1999, Vol. 44, No 3, pp. 77-104.

LEITE, Frederico Concon; Luz, A. P.; Pandolfelli, V. C. **Características e mecanismos de desgaste dos refratários MgO-C usados na linha de escória de painéis de aço**. Cerâmica, v. 60, p. 348-365, 2014.

Lelis, Matheus Albuquerque; Assis Filho, Vinicius de Paulo; Ferreira, Kelly Cristina. **ESTUDO DAS VARIÁVEIS DO FURO DE CORRIDA DE UM ALTO-FORNO**. p. 156-162. In: 48º Seminário de Redução de Minérios e Matérias-primas, São Paulo, 2018.

LUZ, A. P.; Ribeiro, S.; Pandolfelli, V. C. **Artigo revisão: uso da molhabilidade**

**na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários.** Cerâmica, v. 54, p. 174-183, 2008.

LUZ, A. P. et al. **Slag conditioning effects on MgO–C refractory corrosion performance.** Ceramics International, v. 39, n. 7, p. 7507-7515, 2013.

LUZ, A. P. et al. **Thermodynamic simulation models for predicting Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO castable chemical corrosion.** Ceramics International, v. 37, n. 8, p. 3109-3116, 2011.

LUZ, A. P.; Pandolfelli, V. C. **Simulação termodinâmica e sua aplicação na avaliação do desempenho de materiais refratários.** Cerâmica, v. 57, p. 294-304, 2011.

MAGLIANO, M. V. M.; Pandolfelli, V. C. **Multitização em refratários utilizando diferentes fontes precursoras: revisão.** Cerâmica, v. 56, p. 368-375, 2010.

MARTINEZ, AG Tomba et al. **CA6 impact on the corrosion behavior of cement-bonded spinel-containing refractory castables: an analysis based on thermodynamic simulations.** Ceramics International, v. 41, n. 3, p. 4714-4725, 2015.

MASSOUDI, M.; Wang, P. **A Brief. Review of Viscosity Models for Slag in Coal Gasification;** DOE report 103673; U.S. Department of Energy, National Energy Technology Laboratory: Pittsburgh, PA, USA, 2011.

MILLS, K. C.; Yuan, L.; Jones, R. T. **Estimating the physical properties of slags.** Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy, v. 111, n. 10, p. 649-658, 2011.

MOORE, Flavio. **Processamento de refratários de carbetto de silício ligado com SIALON.** Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2001.

MOTA, Moacir Andretti Sabino; Braga, Raimundo Nonato Batista; De Almeida, Paulo César Lemes. **CÁLCULO DA VISCOSIDADE E TEMPERATURA LIQUIDUS DE ESCÓRIAS DE ALTO-FORNO.** 47º Seminário de Redução de Minérios e Matérias-Primas, v.47, num 1, 2017.

MOTA, Rejane Carneiro. **Estudo Post Mortem em revestimentos refratários em panela de aciaria elétrica.** Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 2019.

MOURÃO, M.; et al. **Introdução à siderurgia.** Ed. 2007. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração (ABM), 2011. Capítulo 1. 1-20. ISBN 978-85-7737 015-3.

NEFOCHETKO, Ana Paula Fonseca dos Santos; TOFFOLI, Samuel Márcio. **Refratários ao carbono para siderurgia – uma breve revisão.** Revista Acadêmica – Ensino de Ciências e Tecnologias, v.4, n.4, 2019.

NERY, Alessandro Ranulfo Lima; BASSI, Adalberto Bono Maurizio Sacchi. **Condições de equilíbrio termodinâmico: a função disponibilidade**. Química Nova, v. 34, p. 160-164, 2011.

PETERS, M, Lungen, H. B.; **Ironmaking Technology in Western Europe**. In: 3 rd, p. 33-39. INTERNATIONAL CONFERENCE ON SCIENCE AND TECHNOLOGY OF IRONMAKING, 2003, Duesseldorf. Proceedings, 2003.

POIRIER, J. et al. **An overview of refractory corrosion: observations, mechanisms and thermodynamic modeling**. Refractories Applications Transactions, v. 3, n. 2, p. 2-12, 2007

RESENDE, Guilherme Mendes; Benia, Gerson Carvalho. INDÚSTRIA SIDERURGIA, Cadernos do Cade (Conselho Administrativo de Defesa Econômica). Disponível em: [https://cdn.cade.gov.br/Portal/centrais-de-conteudo/publicacoes/estudos-economicos/cadernos-do-cade/Caderno\\_Industria-Siderurgica.pdf](https://cdn.cade.gov.br/Portal/centrais-de-conteudo/publicacoes/estudos-economicos/cadernos-do-cade/Caderno_Industria-Siderurgica.pdf). Acesso em: 27 jul. 2022.

RIBEIRO, A. S. **Análise sistêmica das massas de tamponamento para altos fornos**. Dissertação de Mestrado, São Carlos - SP, 2010.

ROCHA, Vinicius Cardoso da. **Viscosidade efetiva de escórias e parâmetro cinético de agitação aplicados na limpeza inclusionária de aços especiais durante desgaseificação a vácuo**. Dissertação, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais PPGEM, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

SAKO, E. Y.; Pandolfelli, V. C. **Artigo revisão - A relação entre a corrosão e a microestrutura: a chave para o desenvolvimento de concretos refratários espinelizados de alto desempenho**. Cerâmica, v. 60, p. 127-143, 2014.

H. Y. Sohn and S. Sridhar, in **Fundamentals of Metallurgy**; edited by S. Seetharaman; Woodhead Publishing, Cambridge, England, pp. 3–37 2005

STAHLEISEN, Verlag. **SLAG ATLAS**, 2º ed., setembro de 1995.

PINTO, V. S. et al. **Binder effect on ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-containing high-alumina refractory castables**. Ceramics International, v. 48, n. 8, p. 11401-11409, 2022.

TROMMER, Rafael Mello et al. **Identificação e avaliação dos mecanismos de ataque da escória SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO em tijolos refratários de MgO-C**. Matéria; Rio de Janeiro, v. 13, n. 1, p. 56-64, 2008.

WELDES, H.H.; Lange, K.R. **Properties of soluble silicates**. Ind & Eng. Chemistry, v.61, n.4, p.29-44, abril 1969.

YAN, W., N. Li, and B. Han. 2008. **Influence of Microsilica Content on the Slag Resistance of Castables Containing Porous Corundum–Spinel Aggregates**. International Journal of Applied Ceramic Technology Vol. 5 (6): pp. 633-640.

YIN, Y. et al. **Improved Corrosion Resistance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-C Castables Due to In Situ Synthesized TiC/TiN.** *Interceram-International Ceramic Review*, v. 65, n. 6, p. 244-249, 2016.

YOON, B. et al. **Improvement of Steel cleanliness by controlling slag composition.** *Ironmaking & steelmaking*, v.29, n.3, p. 214-217, 2002

ZAJAC, Y. I. et al. **ESTUDO DO MOLHAMENTO DA MATRIZ DE CONCRETOS CONTENDO CARBONO POR ESCÓRIAS SINTÉTICAS E INDUSTRIAIS.** 54<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica, Foz do Iguaçu, PR. 2010.

ŻENKIEWICZ, Marian. **Methods for the calculation of surface free energy of solids.** *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, v. 24, n. 1, p. 137-145, 2007.

ZHANG, Guo-Hua; CHOU, Kuo-Chih; MILLS, Ken. **Modelling viscosities of CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> molten slags.** *ISIJ international*, v. 52, n. 3, p. 355-362, 2012.