

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

**TRINCAS EM SEDES DE PLUGUE PARA PANEAS DE**  
**AÇO: Estudo de Caso em Unidade Industrial**

**Gabriela Bugni Ribeiro**

**SÃO CARLOS - SP**

**2022**

**TRINCAS EM SEDES DE PLUGUE PARA PANEAS DE AÇO:  
Estudo de Caso em Unidade Industrial**

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.

Orientador: Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli

Coorientador: Me. Roberto de Paula Rettore

São Carlos - SP  
2022



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

**NOME:** Gabriela Bugni Ribeiro

**RA:** 744383

**TÍTULO:** Trincas em sedes de plugue para painéis de aço: estudo de caso em unidade industrial

**ORIENTADOR(A):** Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli

**CO-ORIENTADOR(A):** Me. Roberto de Paula Rettore

**DATA/HORÁRIO:** 16/09/2022, 11h

### BANCA – NOTAS:

	Monografia	Defesa
Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli	9,3	9,7
Prof. Dr. Rodolfo Foster Klein Gunnewiek	9,3	9,7
<b>Média</b>	9,5	9,5

### BANCA – ASSINATURAS:

Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli

\_\_\_\_\_

Prof. Dr. Rodolfo Foster Klein Gunnewiek

*Rodolfo F. K. Gunnewiek*  
\_\_\_\_\_

Dedico este trabalho à minha amada Avó Dulcinea, uma das milhões de vítimas da pandemia de COVID-19 que, infelizmente, não pôde estar ao meu lado hoje.



## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço aos meus professores por todo o aprendizado durante minha formação e mais especialmente aos dois que mais influenciaram minha trajetória: Prof. Dr. Francisco G. Coury que sempre me incentivou a ir além e Prof. Dr. Victor C. Pandolfelli por acreditar em mim e abrir diversas portas e oportunidades. Saibam que são verdadeiros mestres na vida dos seus alunos.

Agradeço também ao Roberto Rettore, grande pesquisador e gestor que tive o prazer de conhecer, e a RHI Magnesita por permitir que este trabalho fosse realizado.

Não posso deixar de agradecer a minha família, mais especialmente a minha mãe, pai e irmãos, por todos o suporte financeiro e psicológico durante todos esses anos. E também ao meu companheiro de jornada, Gabriel, que além de ser o amparo que, por muitas vezes precisei, também me ajudou das mais diversas maneiras. (Amo vocês).

Por último, meu muito obrigado aos meus amigos (da escola, universidade, e da vida), que me acompanham e me aguentam a tantos anos.

A todos, meu eterno obrigado!

"Don't Panic!" (Douglas Adams)

## RESUMO

Sedes de plugue são importantes componentes localizados na soleira de Painéis de Aço. Tem como principal objetivo proteger e conectar a panela com o plugue, por onde é injetado algum gás inerte, geralmente argônio, no banho de metal líquido. Tais componentes sofrem com constantes solicitações químicas e físicas, sendo fundamentais propriedades como alta resistência à corrosão e ao choque térmico para que a peça se mantenha íntegra e possa operar dentro do requisitado. Por estas solicitações, é importante que durante a produção das sedes sejam minimizados defeitos, como micro trincamentos, que diminuem a vida útil e até inviabilizam a sua utilização.

Durante a fabricação das sedes de plugue na Fábrica de Monolíticos e Pré-Moldados (FMPM) da RHI Magnesita localizada em Contagem - MG, diversos exemplares começaram a apresentar trincas após a etapa de secagem, sendo descartadas por não estarem no padrão de qualidade exigido.

Este estudo visa entender a causa e o efeito do surgimento destas trincas, bem como alterando o ligante a base aluminato de cálcio e os aditivos usados na produção do concreto das sedes, propor uma solução para este problema, evitando o desperdício de matérias-primas e otimizando o processo de produção destes componentes estratégicos para a siderurgia.

**Palavras-chave:** Concreto refratário; sedes de plugue; trinca.

## ABSTRACT

Purging blocks are important components located in the bottom of Steel Ladles. Its main objective is to protect and connect the ladle and the plug, throughout inert gas, usually argon, is injected into the liquid metal bath. Such components generally suffer with constant chemical and physical solicitation, which requires properties as high resistance to corrosion and thermal shock to be able to operate as required. Due to these solicitations, it is important that, during the production of the purging blocks, defects are minimized, such as micro cracks, which reduce their useful life and even make their use unfeasible. During the manufacture of purging blocks at the Monolithic and Pre-Molded Factory (FMPM) of RHI Magnesita located in Contagem-MG, several specimens began to present cracks after the drying stage, being discarded for not attend the required quality standard. This study aims to understand the cause and effect of the appearance of these cracks, as well as changing the calcium aluminate-based binder and the additives used in the concret production for the purging blocks, to propose a solution to this problem, avoiding the waste of raw materials and optimizing the production process of these strategic components for the steel industry.

**Keywords:** Refractory castable. Purging blocks. Cracks.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 — Sedes de plugue trincadas .....	13
Figura 2 — Fluxograma exemplificando a produção do aço e algumas alternativas .....	15
Figura 3 — Esquemática de placa de aço .....	16
Figura 4 — (A) Ilustração de um plugue em uso na placa de aço e (B) foto de uma sede de plugue .....	17
Figura 5 — Diagrama de fases MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	18
Figura 6 — Estrutura de um cristal de espinélio .....	18
Figura 7 — Profundidade da corrosão e da penetração da escória em concretos alumina-magnésia e alumina-espinélio após teste de ataque de escória a 1650°C por 4 horas .....	20
Figura 8 — Diagrama de equilíbrio de fases para o sistema Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO construído com base em simulação computacional (FactSage versão 6.1) .....	21
Figura 9 — (A) Curva de retração durante a hidratação para concretos contendo 2,5% (vermelho), 5% (azul), e 10% (verde) de CAC; (B) Curva de retração durante a hidratação para concreto padrão (azul) e com retardante de pega (vermelho) .....	22
Figura 10 — Exemplo de forma para sede de plugue já com o macho posicionado. ....	23
Figura 11 — Movimentação da sede após desmoldagem .....	24
Tabela 1 — Formulação dos concretos testados. ....	26
Tabela 2 — Condições da produção das sedes de plugue. ....	33
Tabela 3 — Análise Química presente na Folha de Dados Técnicos do fabricante. ....	34
Tabela 4 — Resultado da Análise Química feita no Laboratório Químico do CPqD. ....	34
Tabela 5 — Resultados da Difração de Raios X dos cimentos. ....	35
Figura 12 — Distribuição granulométrica do cimento CA-SYNC. ....	36
Figura 13 — Distribuição granulométrica do cimento CA-25 C. ....	36
Figura 14 — Teste de pega da mistura de cimento e água. ....	37
Figura 15 — Ultrassom durante a pega do cimento CA-SYNC com diferentes aditivos. ....	38
Figura 16 — Densidade de Massa Aparente dos concretos após diferentes tratamentos térmicos. ....	39
Figura 17 — Porosidade Aparente dos concretos após diferentes tratamentos térmicos. ....	40

Figura 18 — Variação Linear Dimensional dos concretos. ....	40
Figura 19 — Variação volumétrica dos concretos. ....	41
Tabela 6 — Resultado da difração de raios X dos concretos estudados. ....	41
Figura 20 — Ultrassom durante a pega dos concretos por 24 horas. ....	42
Figura 21 — Ultrassom durante a pega dos concretos por 48 horas. ....	43
Tabela 7 — Fluidez em diferentes tempos após preparação da massa. ....	43
Figura 22 — Resistência à Compressão à Temperatura Ambiente dos concretos. .....	44
Figura 23 — Módulo de ruptura dos concretos ....	45
Figura 24 — Módulo de Ruptura à quente dos concretos. ....	45
Figura 25 — Módulo de elasticidade dos concretos após ciclos de choque térmico. ....	46
Figura 26 — Módulo de elasticidade residual em função dos ciclos de choque térmico ....	46
Figura 27 — Corpos de prova após ciclos de choque térmico: (A) com cimento CA-25C e (B) com cimento CA-SYNC ....	47
Figura 28 — Microscopia das amostras após queima a 1400°C com: (A) cimento CA-25C e (B) cimento CA-SYNC. ....	47
Figura 29 — (A) Sede ainda dentro do molde; (B) Sede 100% CA-SYNC; (C) Sede 50% CA-SYNC. ....	48

## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b>	12
2	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	14
2.1	AÇO	14
2.2	PANELA DE AÇO	15
2.3	PLUGUE E SEDE DE PLUGUE	16
2.4	CONCRETO A BASE DE ALUMINA ESPINÉLIO	17
2.5	CIMENTO DE ALUMINATO DE CÁLCIO	20
2.6	CIMENTO CA-SYNC	21
2.7	PROCESSO DE FABRICAÇÃO DAS SEDES DE PLUGUE	22
3	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	25
3.1	CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS	25
3.1.1	<b>Análise Química</b>	25
3.1.2	<b>Difração de Raios X</b>	25
3.1.3	<b>Análise Granulométrica</b>	25
3.1.4	<b>Ultrassom Durante a Pega</b>	25
3.2	CARACTERIZAÇÃO COMPARATIVA DOS CONCRETOS	26
3.2.1	<b>Preparação das Massas</b>	26
3.2.2	<b>Densidade de Massa Aparente</b>	27
3.2.3	<b>Porosidade Aparente</b>	28
3.2.4	<b>Variação Linear Dimensional</b>	28
3.2.5	<b>Variação Volumétrica</b>	28
3.2.6	<b>Difração de Raios X</b>	29
3.2.7	<b>Ultrassom Durante a Pega</b>	29
3.2.8	<b>Teste de Fluência Vibrada</b>	29
3.2.9	<b>Resistência à Compressão à Temperatura Ambiente</b>	30
3.2.10	<b>Resistência à Flexão à Temperatura Ambiente</b>	30
3.2.11	<b>Resistência à Flexão à Quente</b>	30
3.2.12	<b>Resistência ao Choque Térmico</b>	31
3.2.13	<b>Microscopia Óptica</b>	32
3.3	TESTE PRÁTICO NA FÁBRICA	32
4	<b>RESULTADOS</b>	34
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS	34
4.1.1	<b>Análise Química</b>	34
4.1.2	<b>Difração de Raios X</b>	35
4.1.3	<b>Análise Granulométrica</b>	35
4.1.4	<b>Ultrassom Durante a Pega</b>	36

4.2	CARACTERIZAÇÃO COMPARATIVA DOS CONCRETOS.....	38
4.2.1	<b>Densidade de Massa Aparente</b> .....	38
4.2.2	<b>Porosidade Aparente</b> .....	39
4.2.3	<b>Variação Linear Dimensional</b> .....	40
4.2.4	<b>Variação Volumétrica</b> .....	40
4.2.5	<b>Difração de Raios X</b> .....	41
4.2.6	<b>Ultrassom Durante a Pega</b> .....	42
4.2.7	<b>Teste de Fluência Vibrada</b> .....	43
4.2.8	<b>Resistência à Compressão à Temperatura Ambiente</b> .....	44
4.2.9	<b>Resistência à Flexão à Temperatura Ambiente</b> .....	44
4.2.10	<b>Resistência à Flexão à Quente</b> .....	45
4.2.11	<b>Resistência ao Choque Térmico</b> .....	45
4.2.12	<b>Microscopia Óptica</b> .....	47
4.3	TESTE PRÁTICO NA FÁBRICA .....	48
5	<b>DISCUSSÃO DOS RESULTADOS</b> .....	49
6	<b>CONCLUSÃO</b> .....	51
7	<b>SUGESTÃO PARA CONTINUIDADE DO TRABALHO</b> .....	52
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	53



## 1 INTRODUÇÃO

Este estudo foi feito a partir de um recorrente surgimento de trincas em sedes de plugue que ocorria na Fábrica de Monolíticos e Pré-Moldados (FMPM) da RHI Magnesita.

Como sedes de plugue são componentes refratários que se localizam na soleira da Panela de Aço, equipamento usado no refino do aço, a presença de trincas facilitam a penetração de metal líquido e/ou escória, aumentando o nível de desgaste e corrosão. Além disso, pela Panela de Aço funcionar por bateladas, estes componentes sofrem diversos ciclos de choque térmico em sua vida útil, o que facilita e induz o aumento e o surgimento de novas trincas. Peças com bom acabamento superficial, e boa resistência mecânica e ao choque térmico são indispensáveis para este uso em específico.

As trincas eram mais presentes em um modelo específico de molde que produz peças com cerca de 140Kg, e apareciam após a etapa de secagem. Em alguns lotes, a porcentagem de espécimes trincados chegou a 10% da produção, o que implica em um desperdício de recursos e materiais já que, se danificados, os produtos não passam pelo controle de qualidade exigido pela fábrica.

As trincas ocorriam preferencialmente na orientação horizontal, como é possível ver na Figura 1. Isso descarta a possibilidade de estar relacionado com a retirada do molde interno na hora da desmoldagem - pois quando são geradas por esse motivos, as trincas possuem orientação vertical - e sugere que podem estar ligadas a retração do material de modo geral, que geram grandes tensões internas entre o concreto e o molde e também ao modo que são transportadas dentro da fábrica.

Figura 1 — Sedes de plugue trincadas



Fonte: O autor (2022).

A fim de tentar entender o ocorrido e minimizar o surgimento das trincas na etapa de secagem das sedes, experimentos foram realizados no Centro de Pesquisa, Qualidade e Desenvolvimento (CPqD) da RHI Magnesita, especificamente nos Laboratórios Químicos e na Planta Piloto. Os testes práticos aconteceram na FMPM, também pertencente a RHI Magnesita. Ambos, estão localizados na cidade de Contagem, no estado de Minas Gerais. Todos os testes seguiram os procedimentos operacionais adotados pela empresa, bem como normas ISO, JIS e NBR quando aplicáveis.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 AÇO

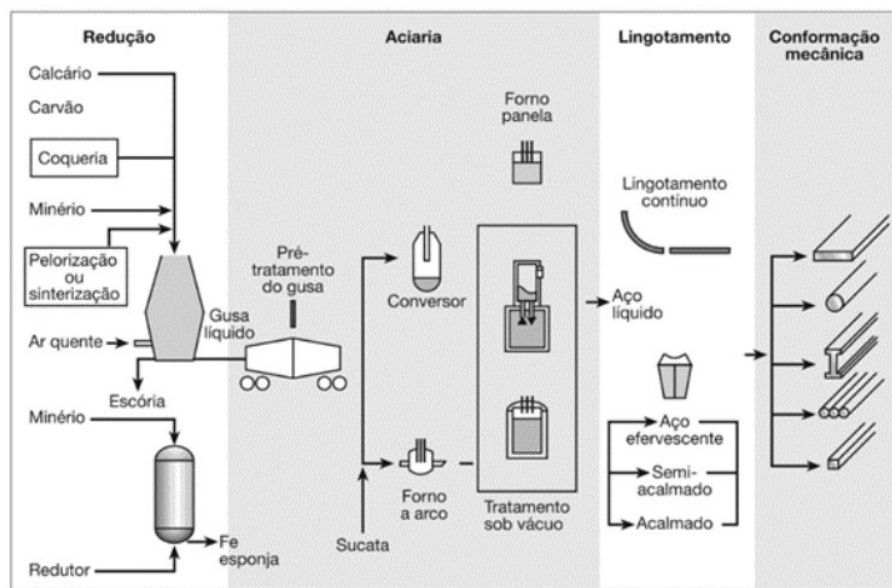
Certos materiais, tão comuns na vida diária das pessoas, passam despercebidos aos olhos dos menos atentos, mas são de extrema importância. Dentre os vários possíveis candidatos a este posto, o aço será o escolhido para um breve foco. De acordo com a 'World Steel Association' desde 1950 a quantidade de aço bruto produzido no mundo aumenta a cada ano. Dos 1,95 bilhões de toneladas produzidos mundialmente no ano de 2021, o Brasil ocupa a nona posição, responsável por cerca de 36,2 milhões de toneladas (WSA, 2022).

Além deste setor ter um grande impacto econômico, pois contrata mais de 6 milhões de trabalhadores (WSA, 2022), também tem um grande valor estrutural para a sociedade atual. São raras as construções que não tenham ao menos alguns quilos de aço que podem estar dentro das paredes, embaixo do chão ou em cima deste, se misturando aos outros objetos do ambiente.

Para a produção de aço bruto, são dois métodos principais: o primeiro produz o aço bruto através da redução do minério de ferro, usando coque e um fundente – principalmente o calcário. O segundo método é usado quando o plano siderúrgico opera principalmente com sucatas de aço recicladas (Sichen, 2005, 369-398 p.). Cada um dos métodos contém suas particularidades e estão inclusas diversas etapas.

Embora haja atualmente, duas vias principais para produzir ferro a partir do minério de ferro: o alto-forno e os processos de redução direta (COLPAERT; COSTA E SILVA, 2008), o processo que inclui o alto-forno é o mais comum – mesmo que a redução direta precede a outra opção. Na Figura 2 estão exemplificadas principais etapas dentro do processo de produção do aço: Redução, Aciaria, Lingotamento e Conformação mecânica.

Figura 2 — Fluxograma exemplificando a produção do aço e algumas alternativas



Fonte: Colpaert e Costa e Silva (2008, p. 11).

De acordo com Costa e Silva (2012, p.3) “A composição química dos produtos siderúrgicos é definida, praticamente, na aciaria, nos processos de refino”. Isso é de extrema importância para definir seus usos e aplicações, já que as características destes produtos surgem a partir da combinação entre estrutura e composição química.

As atividades de refino são subdivididas entre refino primário e secundário e se caracterizam, classicamente, por todas as operações que estão entre o vazamento do ferro gusa do alto-forno e início da solidificação do aço (COSTA E SILVA, 2002, p. 55-68). O refino primário, consiste na etapa onde é realizada a fusão da carga metálica, e a retirada de elementos como silício, fósforo, alumínio e manganês. Também é ajustada a porcentagem de carbono e a temperatura de vazamento. O refino secundário tem a função de acertar a composição química e ajudar a temperatura do aço líquido para a etapa seguinte, o lingotamento (MATTIELLO, 2011).

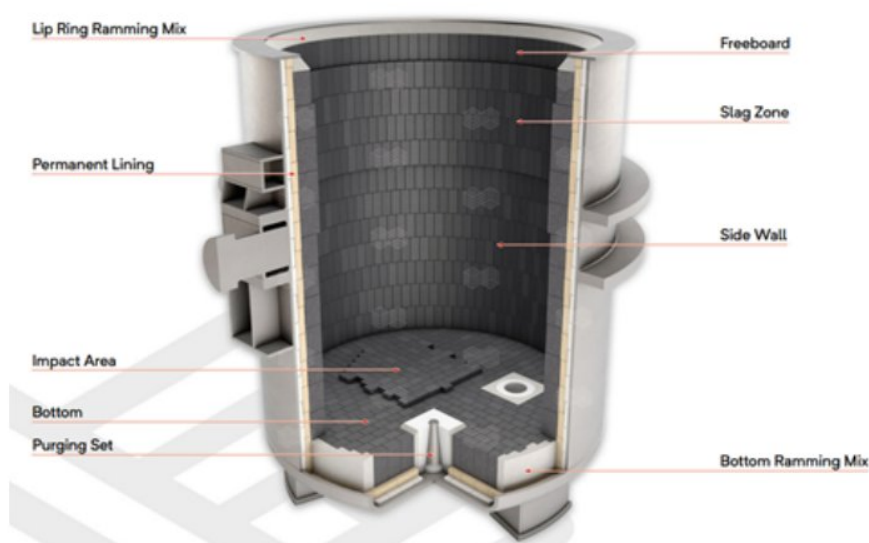
## 2.2 PANELA DE AÇO

Dentro do refino secundário, a panela de aço é o componente mais importante. Se resume em um recipiente cilíndrico com o topo aberto, e tem a principal função de conter e transportar aço líquido de um equipamento para outro (WONDRIS, 2019). Mas é nela também que ocorrem diversas etapas do refino secundário como:

- Desfosforação;
- Desoxidação e remoção de inclusões;
- Desulfuração;
- Desgaseificação e descarburação;
- Adição de elementos de liga e homogeneização.

A Figura 3 contém uma representação típica de uma panela de aço e seus principais componentes. Este trabalho em especial, será focado na Sede de Plugue.

Figura 3 — Esquemática de panela de aço



Fonte: Rhi Magnesita (2019).

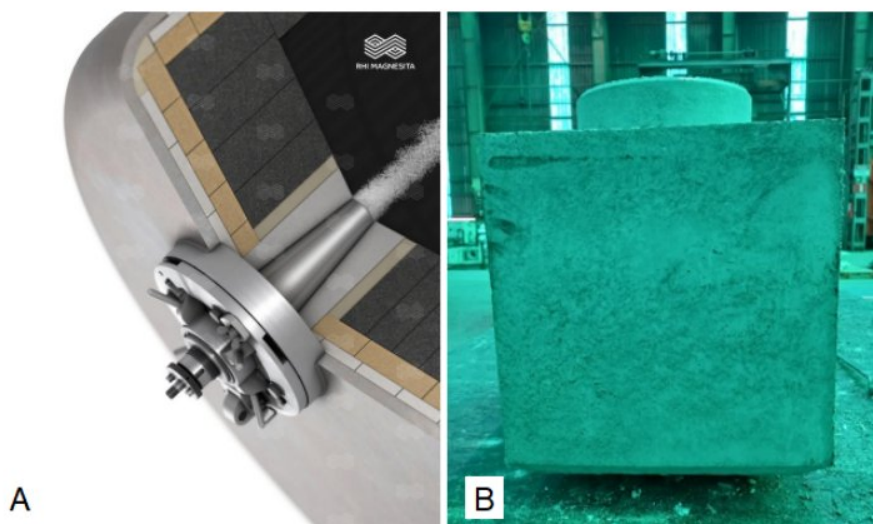
### 2.3 PLUGUE E SEDE DE PLUGUE

O plugue é um componente cerâmico poroso que tem a função de promover a passagem de um gás para dentro do banho de metal líquido durante as etapas de refino secundário que ocorrem na panela de aço (FILHO et al, 2012).

A sede de plugue (Figura 4) é um bloco feito de concreto refratário pré-formado a base de alumina-espinélio que é instalado no fundo da panela e tem a finalidade de acoplar e proteger o plugue. Além do plugue estar assentado neste bloco, há um sistema mecânico que o alimenta com um gás inerte, geralmente argônio.



Figura 4 — (A) Ilustração de um plugue em uso na panela de aço e (B) foto de uma sede de plugue



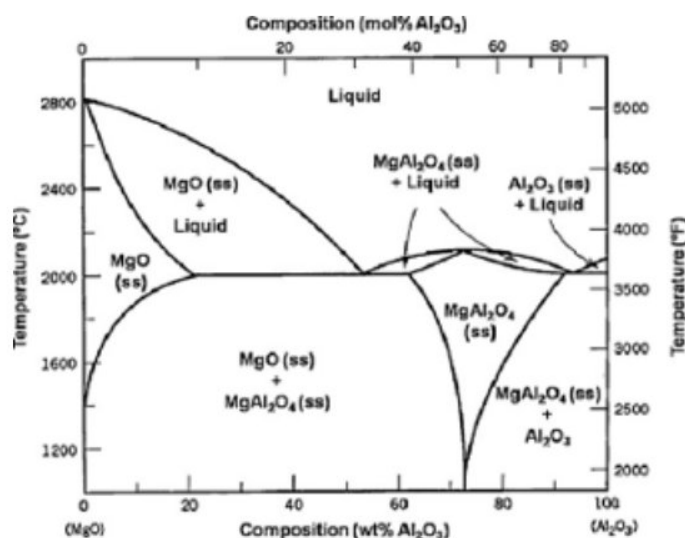
Fonte: O autor (2022).

## 2.4 CONCRETO A BASE DE ALUMINA ESPINÉLIO

A panela de aço é um grande alvo do desgaste, principalmente pelo contato com a escória e por isso materiais com propriedades termomecânicas superiores e de alta resistência à corrosão e à penetração de escória básica são necessários (MUKHOPADHYAY; DAS PODDAR, 2004). Além disso, devido ao ciclo térmico brusco inerente da operação, com aquecimentos e resfriamentos, os refratários utilizados no revestimento das Painéis de Aço necessitam de superior resistência ao choque térmico.

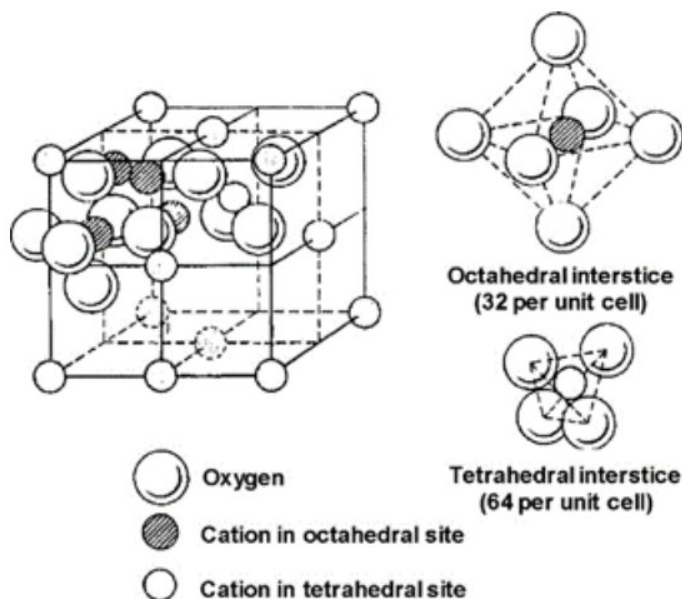
Os concretos de alumina-espínélio são utilizados na fabricação de sedes de plugue, pois oferecem uma melhor resistência à corrosão, ao choque térmico e estabilidade termomecânica quando comparado com concretos a base de alumina (LUZ et al, 2015).

Espínélio é uma classe de minerais onde dois óxidos são organizados em uma estrutura cristalina cúbica. A fórmula pode ser descrita como  $AB_2O_4$  onde “A” é um íon metálico bivalente e “B” é trivalente (BRAULIO et al, 2011). Neste contexto a palavra espínélio será referida a fórmula  $MgAl_2O_4$  que é formado pelo sistema binário  $MgO-Al_2O_3$ .

Figura 5 — Diagrama de fases MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Fonte: Callister e Rethwisch (2013).

Figura 6 — Estrutura de um cristal de espinélio



Fonte: Kingery, Bowen e Uhlmann (1976).

O cristal de espinélio (Figura 6) é formado por um denso empacotamento de ânions de oxigênio, onde metade dos vazios octaédricos são preenchidos com cátions de alumínio e apenas uma a cada oito vagas tetraédricas são ocupadas por magnésio (LUZ et al, 2015). Essa estrutura mais aberta é capaz de absorver íons do metal e da escória sem mudanças dimensionais ou formação de fases de baixo ponto de fusão e isso garante ao espinélio uma alta resistência à corrosão.

Existem duas formas de se obter um concreto a base de alumina-espinélio. A

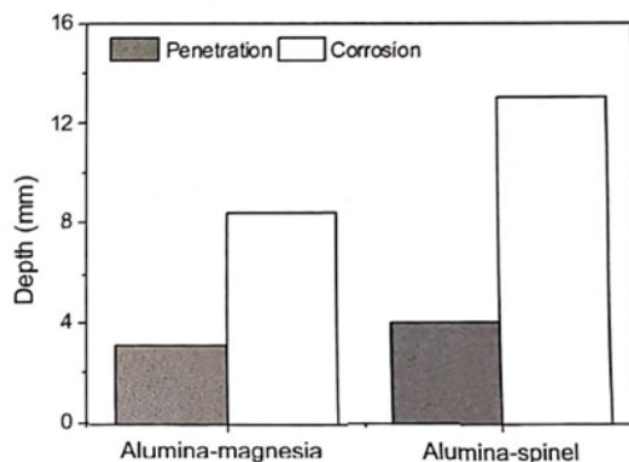
primeira é formando o espinélio *in situ*, ou seja, adicionando fontes de alumina e magnésia para que reajam em alta temperatura (cerca de 1200°C) e formem  $MgAl_2O_4$ . A outra forma é adicionar à composição o espinélio pré-formado. Cada qual com seus pontos positivos e negativos que serão discutidos brevemente.

A principal vantagem do espinélio formado *in situ* em um concreto é que este tende a apresentar uma melhor resistência à corrosão e à penetração de escória (Figura 7), pois gera grãos finos e dispersos homogeneamente na matriz aluminosa (NAKASHIMA *et al.*, 2001), além de terem uma maior reatividade superficial o que melhora a eficiência na 'captura' dos cátions da escória e uma maior densificação na matriz (DÍAZ *et al.*, 2007; ZHANG; LEE, 2004) - embora a maior densificação nem sempre seja verdade, pois depende da formulação e da microestrutura resultante. Por esses motivos, esse material geralmente é aplicado em regiões de impacto e que precisam de uma corrosão mais controlada. Uma das suas maiores desvantagem vem do fato de que a formação do espinélio é acompanhada de uma expansão volumétrica de cerca de 8% (TASSOT *et al.*, 2005) e, se não bem controlada traz prejuízo às propriedades do material pela formação de microtrincas na matriz, além de que, neste tipo de concreto é necessário atentar aos problemas ocasionados durante o processamento devido à hidratação da magnésia, que também é expansiva e muitas vezes destrutiva (HU *et al.*, 2018).

Para concretos a base de alumina espinélio pré-formado seu maior benefício é que o espinélio já faz parte da composição desde o começo e não é necessário nem tempo e nem temperatura para chegar a microestrutura desejada (LUZ; BRAULIO; PANDOLFELLI, 2015). E mesmo que não seja tão eficiente quando o espinélio in-situ, ainda confere ao refratário uma boa resistência à escória e propriedades termomecânicas adequadas, como módulo de ruptura a quente, refratariedade sob carga, resistência à fluência e resistência à choque térmico, além de ter alta estabilidade volumétrica. Geralmente composições com espinélio pré-formado são usadas em área onde não há impacto direto, como é o caso das sedes de plugue.



Figura 7 — Profundidade da corrosão e da penetração da escória em concretos alumina-magnésia e alumina-espinélio após teste de ataque de escória a 1650°C por 4 horas



Fonte: Nakashima *et al.* (2001).

## 2.5 CIMENTO DE ALUMINATO DE CÁLCIO

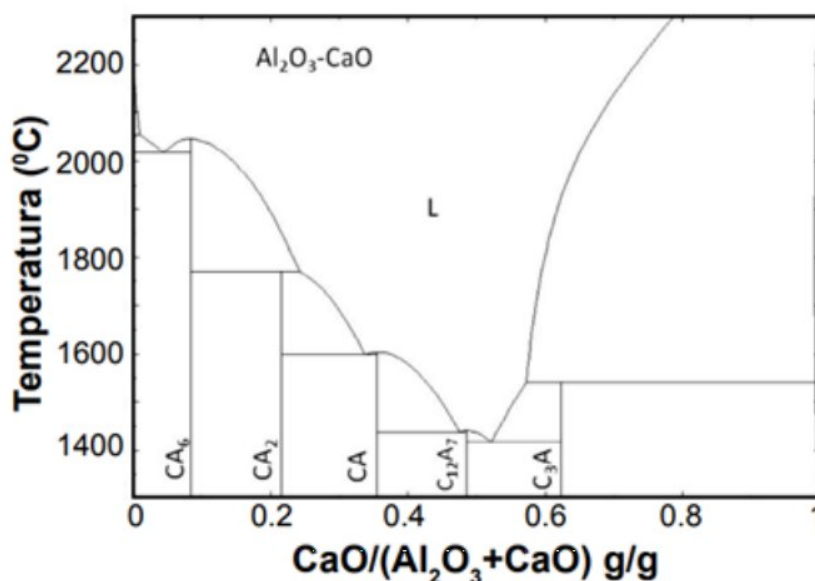
O surgimento do cimento de aluminato de cálcio (CAC) ocorreu na segunda metade do século 19 devido à necessidade de se substituir o cimento Portland em situações em que o concreto ficava exposto a águas subterrâneas ou água do mar contendo altos teores de sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Segundo GARCIA, *et al.* (2007, p.43) "Apenas na segunda metade da década de 1920 foi que se reconheceu a potencial utilização do CAC como ligante para concretos refratários".

Hoje, o principal uso para o cimento de aluminato de cálcio é em aplicações que precisam ser moldáveis em temperatura ambiente e possuir uma excelente performance em temperaturas próximas a 1700°C (KLAUS; NEUBAUER; GOETZ-NEUNHOEFFER, 2013). Por isso, este material é muito utilizado como ligante em massas cerâmicas refratárias. Outros motivos é que o CAC possui alta disponibilidade, baixo custo, e tem capacidade de conferir alta resistência mecânica a verde (BIER; BUNT; PARR, 1996).

Existem duas rotas possíveis para a produção do cimento de aluminato de cálcio: ou é através da fusão de uma mistura de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaCO}_3$  em fornos elétricos a arco em temperaturas entre 1450 a 1550°C e depois de resfriado o aluminato de cálcio é moído até a granulometria desejada, ou através de um processo de calcinação dessa mistura a temperaturas entre 1315 e 1425 °C, sendo esse último método o mais viável para a produção de CACs com composição uniforme (GARCIA; DE OLIVEIRA; PANDOLFELLI, 2007).

Durante a reação, o tipo de fase cristalina do aluminato de cálcio e a quantidade formada dependem principalmente de três fatores: da razão entre CaO e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , da temperatura alcançada durante o processo e do seu resfriamento. A figura 8 demonstra o diagrama de equilíbrio de fases deste sistema.

Figura 8 — Diagrama de equilíbrio de fases para o sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO construído com base em simulação computacional (FactSage versão 6.1)



Fonte: Andrade *et al.* (2014).

As diferentes fases possuem propriedades de hidratação distintas.  $\text{C}_3\text{A}$  ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) é a fase mais reativa entre todas, mas geralmente não está presente nos CACs, pois na produção de cimentos refratários se objetiva altos teores de alumina. A fase  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  ( $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ) também possui uma alta reatividade e é usada para controlar o tempo de pega dos cimentos comerciais. A fase CA ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ), é geralmente a principal fase presente nos CACs, menos reativa que as duas anteriores, mas apresenta um rápido endurecimento após o processo de pega.  $\text{CA}_2$  ( $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é uma fase que apresenta a hidratação mais controlada, e também é mais refratária de todas.  $\text{CA}_6$  ( $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é a única fase deste sistema que não sofre hidratação. E geralmente os CACs possuem a presença da fase A ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), sendo esta adicionada após a fabricação com o objetivo de aumentar a refratariedade do sistema (GARCIA; DE OLIVEIRA; PANDOLFELLI, 2007).

## 2.6 CIMENTO CA-SYNC

CA-SYNC é um cimento de aluminato de cálcio da marca Almatiss, de alta

pureza com 76% de  $Al_2O_3$ , que possui uma menor taxa de retração.

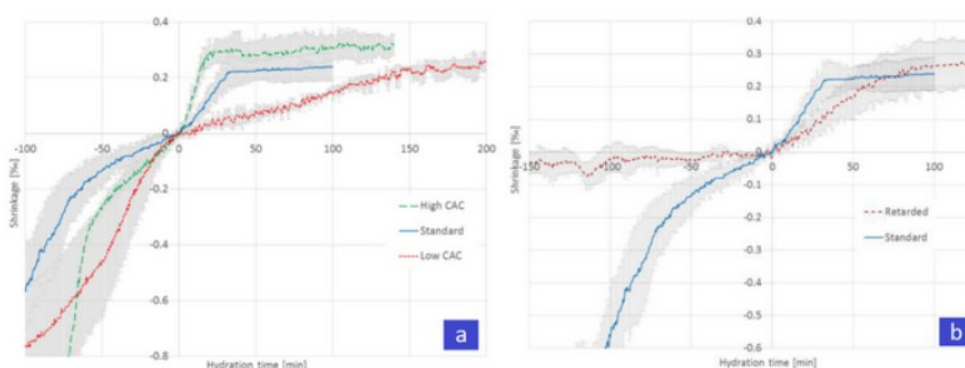
Durante a pega de concretos refratários, é inerente que haja uma retração de volume, pois a densidade do sistema aumenta quando os hidratos de aluminato de cálcio estão se formando pela reação do cimento com a água (GOSSELIN). Nos concretos, a retração acontece em três estágios (Figura 9). O primeiro é a densificação, que ocorre pelo rearranjo das partículas e desaeração enquanto o sistema ainda está disperso e livre para se movimentar. No enrijecimento, que é o segundo estágio, as partículas estão com uma menor mobilidade e por isso este é o período em que ocorre a menor taxa de retração. O terceiro e último estágio, ocorre com a contração físico-química devido a hidratação apresentando taxas elevadas. Após isso o volume da peça à verde tende a estabilizar (KUIPER *et al.*, 2020).

Essa retração é mais crítica na produção de concretos pré-formados, principalmente quando se faz necessário o uso de moldes internos, denominados 'machos', podendo criar tensões internas entre o molde e o concreto trazendo danos a estrutura do material.

O cimento CA-SYNC tem como diferencial uma hidratação mais controlada, diminuindo a taxa de retração e conseqüentemente aumentando o intervalo de tempo em que seja possível a retirada dos machos sem danificar a peça final (KUIPER *et al.*, 2018).

A taxa de retração do concreto também é impactada pela concentração do cimento e pelos aditivos usados (Figura 9).

Figura 9 — (A) Curva de retração durante a hidratação para concretos contendo 2,5% (vermelho), 5% (azul), e 10% (verde) de CAC; (B) Curva de retração durante a hidratação para concreto padrão (azul) e com retardante de pega (vermelho).



Fonte: Kuiper *et al.* (2018).

## 2.7 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DAS SEDES DE PLUGUE

As sedes de plugue são produtos pré-moldados, ou seja, são enviados aos



clientes após moldagem e secagem na estufa, prontos para serem instalados - a sinterização destas peças ocorre após a instalação na Panela de Aço, durante o primeiro uso. No caso da RHI Magnesita as sedes são moldadas em moldes de aço, que podem variar o tamanho e o formato, mas são predominantemente formas retangulares com um macho em seu interior, onde posteriormente neste vazio será encaixado o plugue (Figura 10).

Figura 10 — Exemplo de forma para sede de plugue já com o macho posicionado.



Fonte: O autor (2022).

Durante sua fabricação, o concreto a base de alumina-espínélio é vertido no molde na posição inversa a de uso. Por ser um concreto vibrado, a etapa de vertimento ocorre sobre mesas vibratórias. Após aproximadamente 24 horas, o molde interno – que é revestido com papel parafinado para facilitar a remoção – é retirado e a forma é virada para que a peça seja desmoldada na posição correta de instalação.

Enquanto as sedes estão dentro do molde, toda a movimentação e o transporte são feitos a partir de ganchos ligados a guindastes que prendem em locais estratégicos da forma. A partir do momento em que a peça foi completamente desmoldada, seu transporte dentro da fábrica ocorre prendendo a peça em uma espécie de garra, como pode ser visto na figura 11.

As etapas subsequentes incluem secagem na estufa, e inspeção em cada sede a fim de verificarem se estão dentro do padrão de qualidade exigido pela empresa.

Figura 11 — Movimentação da sede após desmoldagem



Fonte: O autor (2022).

### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS**

A caracterização dos cimentos foi feita com o cimento CA-25 C também da Almatís, que era usado na produção das sedes de plugue, e com o CA-SYNC que anteriormente já fora apresentado.

##### **3.1.1 Análise Química**

A análise química (AQ) foi feita de acordo com a norma ISO 12677, que tem como objetivo a determinação do teor de óxido presentes em minerais e refratários. Como os cimentos já possuem granulometria inferior a 106  $\mu\text{m}$ , não foi preciso moer o material. As amostras então, foram fundidas em tetraborado de lítio e colocadas no espectrômetro de fluorescência de raios X para serem analisadas de acordo com o programa analítico do software próprio do equipamento. Neste caso, o programa escolhido foi “Cimentos aluminosos” que analisa a perda ao fogo, umidade e determina os teores de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{SO}_3$ .

##### **3.1.2 Difração de Raios X**

A fim de determinar quais fases minerais estão presentes nos cimentos, foi realizada a difração de raios X (DRX) em um difratômetro X'PERT PRO. Há um banco de dados que compara os picos observados no difratograma com os padrões do equipamento, o que possibilita determinar as fases, e apresentá-las em ordem de intensidade.

##### **3.1.3 Análise Granulométrica**

Para determinar a granulometria dos cimentos em questão, usou-se um MASTERSIZER 3000 da marca Malvern. O teste foi feito em água com uma porcentagem de sólidos entre 10 à 15%.

##### **3.1.4 Ultrassom Durante a Pega**

Com o objetivo de acompanhar o comportamento do cimento durante a pega, foi feita uma mistura dos cimentos analisados (CA-SYNC – uma amostra que já

estava estocado a um ano nas dependências do CPqD e uma recém-chegada – e CA-25 C) com água, em uma proporção de 35ml de água para cada 100g de cimento. Essas misturas foram colocadas nas formas de silicone do Ultrasonic-Multiplex-Tester da marca ULTRA Test. Este teste, através de um impulso sonoro, mede a velocidade do som no sólido em função do tempo.

Para verificar a influência dos aditivos no comportamento de pega do cimento CA-SYNC, este teste foi repetido adicionando à mistura o aditivo indicado pela fabricante do cimento, e o aditivo que era usado anteriormente na produção das sedes.

## 3.2 CARACTERIZAÇÃO COMPARATIVA DOS CONCRETOS

### 3.2.1 Preparação das Massas

A fim de comparar a influência da substituição do cimento no concreto refratário que é usado para a fabricação das sedes de plugue, foram feitos testes com duas misturas diferentes.

As matérias primas usadas foram as mesmas para ambas as composições. A única diferença ficou por conta do cimento usado, dos aditivos (dispersante, acelerador, retratador) e conseqüentemente a porcentagem de água teve que ser ajustada em cada caso. Na Tabela 1 está descrito a porcentagem das matérias primas e da água.

Tabela 1 — Formulação dos concretos testados.

	CA-25 C	CA-SYNC
Alumina	75,0%	75,0%
Espinélio	15,0%	15,0%
Cimento CA-25C	10,0%	-
Cimento CA-SYNC	-	10,0%
Água adicionada	6,8%	5,5%

Fonte: O autor (2022).

As massas cerâmicas foram preparadas de forma similar, sendo misturadas em uma batedeira planetária da marca Hobart, com capacidade máxima para 35kg. Primeiro homogeneizou-se os sólidos por um minuto em uma velocidade baixa, depois foi adicionada a água e misturado por mais cinco minutos.

Os corpos de prova foram moldados em formas de acrílicos de diferentes dimensões de acordo com os testes que seriam realizados. Como se trata de



concretos vibrados, durante a moldagem, as formas foram vibradas em uma mesa vibratória para melhor compactação da massa.

Para o teste de pega no ultrassom, as amostras foram separadas logo após a mistura, para os demais testes, os corpos de prova depois de moldados foram curados por 24 horas a temperatura ambiente, então desmoldados e enviados para a medição da densidade geométrica (razão entre a massa e o volume geométrico). Depois dessa medição foram secados em estufa a 110°C por 24 horas. Após a secagem, parte dos corpos de prova foram queimados em forno elétrico por 5 horas em 1000°C e o restante foi queimado a 1400°C também por 5 horas para a composição com o cimento CA-SYNC e a 1500°C por 5 horas para a composição com o cimento CA-25 C, com curva de aquecimento de em média 2°C/min, para que fossem avaliadas as propriedades mecânicas em diferentes condições. Alguns corpos de prova também foram enviados ainda verdes, ou seja, sem passar por nenhum tratamento térmico para a realização do teste de resistência à flexão em temperatura ambiente após 24 horas da moldagem.

Em todos os ensaios foram feitas triplicatas para maior confiabilidade nos resultados.

### 3.2.2 Densidade de Massa Aparente

Este ensaio seguiu a norma ISO 1927-6 que usa o princípio de Arquimedes, determinando a densidade de massa aparente deslocando a água. Foram utilizados corpos de prova com medidas de 40x40x40 mm e a densidade de massa aparente (DMA) foi calculada a partir da Equação 1:

$$DMA = \frac{M_{seca}}{\frac{M_{si} - M_{ss}}{\rho_{liq}}} \quad (1)$$

Onde, DMA é obtido em g/cm<sup>3</sup>, Mseca é a massa (g) do sólido seco, Msi é a massa (g) do sólido imerso, Mss é a massa (g) do sólido saturado e  $\rho_{liq}$  é a densidade do líquido (g/cm<sup>3</sup>), que no caso foi usado água. Primeiramente este teste foi realizado após 110°C e 1000°C para as duas composições e após 1400°C e 1500°C para a massa cerâmica com o cimento CA-SYNC e CA-25C, respectivamente. Posteriormente este ensaio foi repetido sinterizando os dois concretos à 1400°C por 5 horas para que se padronizasse o resultado.



### 3.2.3 Porosidade Aparente

A porosidade aparente (PA) informa o percentual de poros abertos e os interconectados a estes. O ensaio segue o mesmo princípio de Arquimedes e a norma ISO 1927-6 que foi usada no item 3.2.3.

A porosidade aparente é calculada pela Equação 2.

$$PA = 100 \cdot \frac{M_{si} - M_{ss}}{\rho_{liq} \cdot \frac{M_{si} - M_{ss}}{\rho_{liq}}} \quad (2)$$

Onde,  $M_{si}$  é a massa (g) do sólido imerso,  $M_{ss}$  é a massa (g) do sólido saturado e  $\rho_{liq}$  é a densidade da água (g/cm<sup>3</sup>), que foi o líquido usado para a realização do experimento.

Os corpos de prova também foram ensaiados nas mesmas condições de tempo e temperatura que o item anterior.

### 3.2.4 Variação Linear Dimensional

A variação linear dimensiona (VLD) foi determinada a partir da norma ISO 2478. Os corpos de prova tiveram suas dimensões lineares mensuradas antes e após os tratamentos térmicos e assim foi calculada o percentual de retração ou expansão térmica irreversível.

A Equação 3 é usada para o cálculo da VLD.

$$VLD = \frac{\bar{x}MF - \bar{x}MI}{\bar{x}MI} \cdot 100 \quad (3)$$

Onde  $\bar{x}MF$  é a média das medidas finais e  $\bar{x}MI$  é a média das medidas iniciais.

### 3.2.5 Variação Volumétrica

De maneira similar ao item 3.2.4., para o cálculo da variação volumétrica (VV) foram usados os volumes antes e depois dos tratamentos térmicos a fim de quantificar o percentual de retração ou expansão térmica irreversível que os corpos de prova sofreram.

Usou-se a Equação 4 para o cálculo desta propriedade.

$$VV = \frac{\bar{x}VF - \bar{x}VI}{\bar{x}VI} \cdot 100 \quad (4)$$

Onde  $\bar{x}VF$  e  $\bar{x}VI$  são respectivamente a média da variação final e inicial.

### 3.2.6 Difração de Raios X

Assim como ocorreu com os cimentos puros, foi feita uma difração de raios X com os concretos após a queima a 1000°C e a 1400°C. Este teste foi realizado com o intuito de comparar as fases existentes em cada concreto, bem como analisar as transformações de fase que ocorreram com o aumento de temperatura. Como no caso anterior, foi utilizado um difratômetro X'PERT PRO, e juntamente com a comparação a um banco de dados, as principais fases presentes foram mostradas em ordem decrescente.

### 3.2.7 Ultrassom Durante a Pega

Para acompanhar o comportamento da massa refratária durante a pega, logo após a mistura, uma amostra de concreto foi colocado no Ultrasonic-Multiplex-Tester da marca ULTRA Test, de forma similar a descrita no item 3.1.1.4. Dessa forma, é possível observar a rigidez do concreto em função do tempo, pois o som se propaga mais rápido no sólido do que no líquido.

Além deste primeiro teste, que teve a duração de 24 horas, foi repetido posteriormente o ensaio com a duração de 48 horas. O motivo será explicado no tópico de resultados e discussões.

### 3.2.8 Teste de Fluência Vibrada

Para determinar a fluidez das massas cerâmicas foi realizado um teste de fluência. Por serem massas com pouca fluidez livre, ou seja, baixa fluência sem agitação mecânica, o teste foi reproduzido em cima de uma mesa vibratória.

Primeiro é preciso preencher uma forma levemente cônica, sendo a base inferior mais larga com 100mm de diâmetro. Depois que o material está assentado, a forma é retirada e o concreto é vibrado em uma frequência de 50Hz por 20

segundos. A última etapa é medir o diâmetro formado pela massa espalhada. Quanto maior o diâmetro ao final do teste, maior a fluidez do concreto.

Este teste foi feito imediatamente após a mistura, após 30 minutos e 60 minutos da preparação das massas.

### **3.2.9 Resistência à Compressão à Temperatura Ambiente**

O ensaio de resistência à compressão à temperatura ambiente (RCTA) determina o máximo estresse mecânico que os corpos de prova refratários podem aguentar sendo pressionados de forma uniaxial por uma carga de compressão até sua ruptura. O ensaio seguiu a norma JIS R 2206, e os corpos de prova tinham dimensões 40x40x40 mm.

### **3.2.10 Resistência à Flexão à Temperatura Ambiente**

Para comparar a resistência à verde dos concretos, além do teste de RCTA foi realizado o teste de resistência à flexão à temperatura ambiente (RFTA). Para este teste, um corpo de provas com dimensões de 160x40x40 mm é posicionado sobre dois apoios com 100 mm de distância entre eles, e é aplicado uma carga localizada na metade da distância entre os dois apoios, gerando assim uma força de flexão no corpo de prova ensaiado.

A partir do valor da carga que provocou a quebra do corpo de prova é possível determinar o módulo de ruptura do material, geralmente expresso em Mega Pascal (MPa).

Além de fazer este ensaio com os corpos de prova após a desmoldagem, ele também foi repetido com as amostras depois de passarem pelos tratamentos térmicos de secagem e queima.

### **3.2.11 Resistência à Flexão à Quente**

Um procedimento similar ao descrito no item anterior – de resistência à flexão à temperatura ambiente – foi repetido, mas com amostras após passarem pela queima a 1000°C e 1400°C por 5 horas. Além disso, neste caso todo o sistema estava em alta temperatura.

Após a queima dos corpos de prova, os mesmos foram resfriados lentamente até a temperatura ambiente. Posteriormente foram aquecidos até a temperatura da queima por mais 3 horas, onde foram submetidos a flexão até a ruptura. O Cálculo

dos resultados é feito a partir da Equação 5:

$$RFQ = \frac{3}{2} \cdot \frac{PL}{a^2b} \cdot 9,807 \quad (5)$$

Onde, RFQ é a resistência à flexão a quente (MPa); P é a carga exercida para a ruptura; L é a distância entre os apoios (mm); a é a espessura do corpo de prova (mm); b é largura do corpo de prova (mm) e 9,807 é o fator de correção do cálculo.

Neste caso, o valor de 'L' é 100 mm, enquanto a espessura 'a' e largura 'b' correspondem a 40 mm pois o corpo de prova tinha dimensões 160x40x40 mm.

### 3.2.12 Resistência ao Choque Térmico

Para verificar a resistência ao choque térmico (RCT) das duas composições, foi realizado o teste de acordo com a norma ABNT – NBR13202. A temperatura escolhida para o ensaio foi 1200°C. Antes do teste, no entanto as amostras já tinham sido queimadas a 1400°C por 5 horas.

Cada amostra foi aquecida até a temperatura escolhida por 30 minutos e posteriormente colocadas sobre uma placa refrigerada por água corrente por mais 30 minutos. Este ciclo foi repetido 10 vezes, e foram feitas leituras ultrassônicas nos ciclos de número 0, 1, 3, 5 e 10.

O módulo de elasticidade (ME) foi calculado a partir da Equação 6, onde V é a velocidade sônica inferida (km/s) e D.M.A é a densidade geométrica do corpo de prova (g/cm<sup>3</sup>).

$$ME(GPa) = V^2 \cdot DMA \cdot 0,9333 \quad (6)$$

$$MER(\%) = \frac{ME_n}{ME_0} \cdot 100 \quad (7)$$

A Equação 7 mostra o cálculo para o Módulo Elástico Residual (MER), onde ME<sub>0</sub> e ME<sub>n</sub> são os módulos elásticos no ciclo 0 e no enésimo ciclo, respectivamente.

O MER tem como objetivo comparar percentual da diminuição do ME conforme os ciclos de choque térmico.

### 3.2.13 Microscopia Óptica

Para fazer a análise das microestruturas foi utilizado um microscópio óptico. Cubos de aproximadamente 20x20x20mm de cada composição foi retirada de corpos de prova após a queima a 1400°C e impregnada com resina. Posteriormente à impregnação, as amostras foram lixadas e polidas e as imagens que serão mostradas foram feitas com um aumento de 50 vezes.

## 3.3 TESTE PRÁTICO NA FÁBRICA

Para os testes práticos na Fábrica de Pré-Moldados e Monolíticos, inicialmente foram fabricadas 12 sedes de plugue. 9 com a formulação nova estudada, com o cimento CA-SYNC e mais 3 contendo 50% do CA-25 C e 50% CA-SYNC. Além disso, em todos os casos foram adicionadas fibras de polipropileno com o intuito de aumentar a permeabilidade das peças, pois se fundem a aproximadamente 170°C, e facilitar a saída da água durante a etapa de secagem. As matérias-primas foram homogeneizadas em um misturador com capacidade para 1 tonelada, por um minuto a seco, e mais cinco a úmido.

Após a mistura, o concreto foi vertido dentro dos moldes das sedes de plugue em cima de uma mesa vibratória, mantidos pelo tempo mínimo de 19h dentro da forma e então desmoldados. Depois da cura ao ar, foram colocados em uma estufa para a secagem com patamar na temperatura de 350°C, em um tempo total de 96 horas.

Para uma melhor avaliação, as sedes foram fabricadas em condições diversas (Tabela 2). Foram moldadas em diferentes dias e ficaram diferentes tempos no molde ou curando ao ar antes de entrarem na etapa de secagem.

Tabela 2 — Condições da produção das sedes de plugue.

Data da Moldagem	Quantidade Peças Moldadas	Tempo no Molde	Tempo ao Ar	% Água	% Fibra	% CA-SYNC
25/mar	3	2 dias e 19 horas	6 dias	5,00%	0,20%	100,00%
28/mar	3	19 horas	5 dias	5,00%	0,20%	100,00%
30/mar	3	19 horas	3 dias	5,50%	0,20%	50,00%
31/mar	3	19 horas	2 dias	5,00%	0,20%	100,00%

Fonte: O autor (2022).

## 4 RESULTADOS

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS

#### 4.1.1 Análise Química

As análises químicas oferecidas pelas Folhas de Dados Técnicos dos produtos (Tabela 3) e pelos resultados do espectrômetro (Tabela 4), apresentam a porcentagem dos seguintes óxidos nos cimentos estudados:

Tabela 3 — Análise Química presente na Folha de Dados Técnicos do fabricante.

	CA-25 C	CA-SYNC
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	81%	76%
CaO	18%	23%
Na <sub>2</sub> O	0,8%	0,1%
SiO <sub>2</sub>	0,3%	0,1%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2%	0,2%
MgO	0,4%	0,3%

Fonte: O autor (2022).

Tabela 4 — Resultado da Análise Química feita no Laboratório Químico do CPqD.

(%)	CA-25 C	CA-SYNC
Perda ao Fogo	1,340	1,300
Umidade	0,990	0,300
SiO <sub>2</sub>	0,000	0,038
TiO <sub>2</sub>	0,000	0,009
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	82,710	79,552
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,057	0,104
CaO	16,542	19,855
MgO	0,208	0,263
Na <sub>2</sub> O	0,426	0,151
K <sub>2</sub> O	0,000	0,000
SO <sub>3</sub>	0,057	0,028

Fonte: O autor (2022).

Embora hajam certas diferenças entre a porcentagem de óxidos, isso pode ser resultado da calibração do equipamento ou simplesmente oriunda de pequenas variações que podem ocorrer entre os lotes de cimento e ser uma média do



fabricante.

O que se pode perceber, é que o cimento CA-25 C tem uma porcentagem maior de alumina e menor de óxido de cálcio do que o CA-SYNC e geralmente uma menor quantidade dos outros óxidos que foram analisados, com exceção do teor de  $\text{Na}_2\text{O}$ , o que sugere que este cimento é aditivado com algum retardador de pega.

#### 4.1.2 Difração de Raios X

O resultado das fases que estão presentes nos cimentos analisados está na Tabela 5.

Tabela 5 — Resultados da Difração de Raios X dos cimentos.

CA-25C	CA-SYNC
CA	$\text{CA}_2$
Coríndon	CA
$\text{C}_{12}\text{A}_7$	Beta Alumina
$\text{CA}_2$	Coríndon

Fonte: O autor (2022).

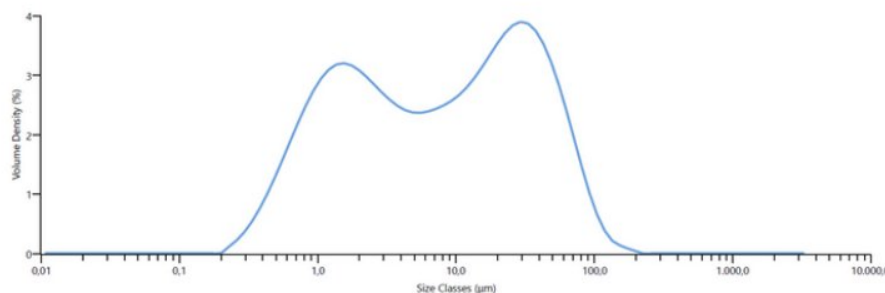
Como o resultado do DRX é apresentado em ordem decrescente das fases presentes no material, é notável que o cimento CA-SYNC tem em maior porcentagem a fase  $\text{CA}_2$ , uma fase do aluminato de cálcio que tem menor reatividade de hidratação - como fora discutido no item 2.5. - principalmente comparada com a  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ , que está presente no CA-25C. Isso é compatível com a ideia de que o CA-SYNC possui uma hidratação mais controlada.

#### 4.1.3 Análise Granulométrica

As Figuras 12 e 13, contém o resultado obtido a partir do software do Malvern.

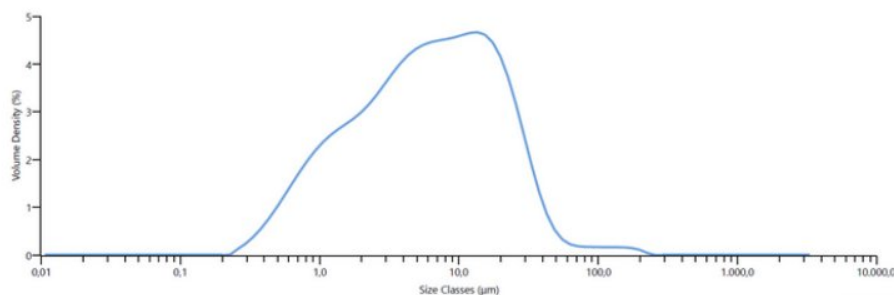


Figura 12 — Distribuição granulométrica do cimento CA-SYNC.



Fonte: O autor (2022).

Figura 13 — Distribuição granulométrica do cimento CA-25 C.



Fonte: O autor (2022).

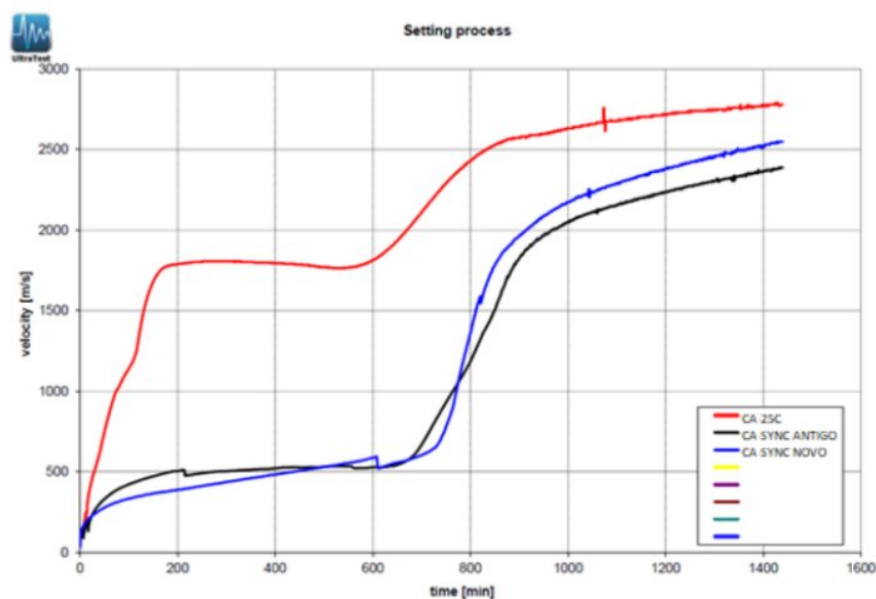
Em ambos os cimentos a faixa granulométrica varia de aproximadamente  $0,2\mu\text{m}$  a  $200\mu\text{m}$ . Na amostra de CA-SYNC obteve-se uma curva bimodal, com uma porcentagem maior de partículas menores do que no outro amostrado. O mesmo acontece em granulometrias mais grosseiras, o que pode ser indicativo de uma certa aglomeração de partículas durante o ensaio.

Pelo ensaio ter sido feito em água, é possível que também tenha ocorrido uma hidratação dos cimentos, aumentando ainda mais o tamanho das partículas medidas pelo equipamento Malvern.

#### 4.1.4 Ultrassom Durante a Pega

No primeiro teste realizado (Figura 14), apenas com a mistura de cimento e água, foi observado um comportamento bem diferente entre os cimentos.

Figura 14 — Teste de pega da mistura de cimento e água.



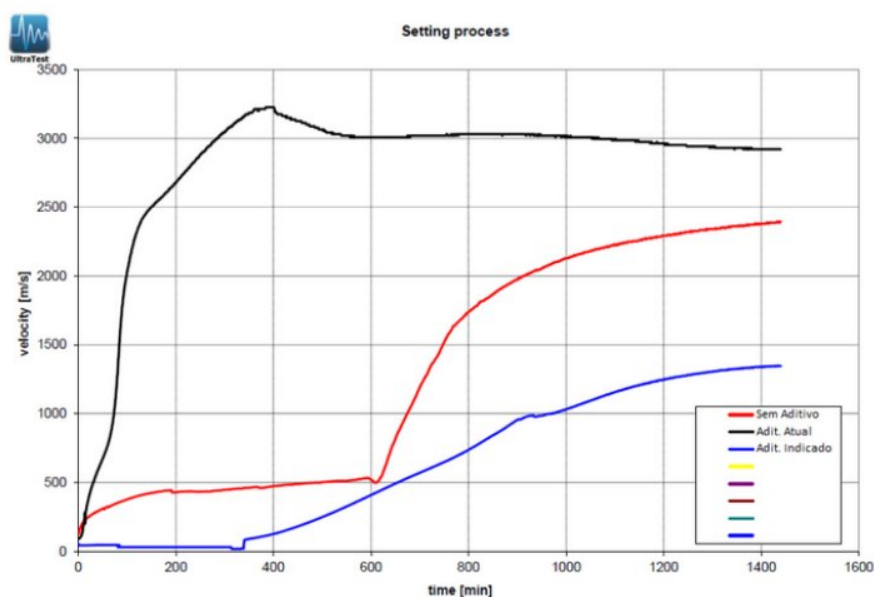
Fonte: O autor (2022).

O Cimento CA-25C, teve um início de pega mais rápido do que o CA-SYNC, o que indica que este cimento traz uma menor trabalhabilidade nas massas cerâmicas. Com o tempo, a rigidez do CA-SYNC vai aumentando, e embora o teste tenha sido finalizado após 24 horas, a tendência é de que se igualaria ao da outra mistura em mais algumas horas de teste.

Outra particularidade notada, é que quando comparado o cimento CA-SYNC que estava estocado a um ano com o recém-chegado aos depósitos, percebe-se que o cimento quase não sofreu envelhecimento, tendo um comportamento muito similar nos dois casos.

Refazendo este ensaio para diferentes aditivos com o cimento CA-SYNC, observou-se uma incompatibilidade entre o aditivo que era anteriormente usado na formulação, visto que a reação de pega começou quase instantaneamente e o enrijecimento foi muito rápido, dificultando a trabalhabilidade da mistura (Figura 15). Essa reação (curva preta) foi mais rápida inclusive do que o cimento sem aditivo (curva vermelha). Quando foi usado o aditivo indicado pelo fornecedor do cimento (curva azul), o comportamento foi como o esperado.

Figura 15 — Ultrassom durante a pega do cimento CA-SYNC com diferentes aditivos.



Fonte: O autor (2022).

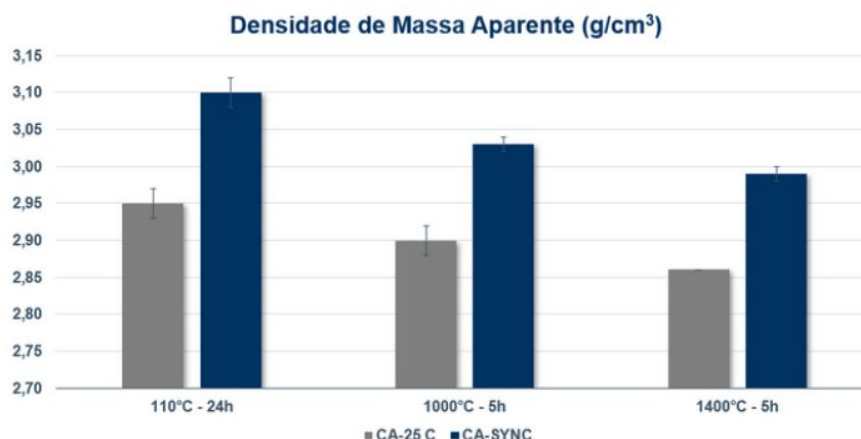
## 4.2 CARACTERIZAÇÃO COMPARATIVA DOS CONCRETOS

### 4.2.1 Densidade de Massa Aparente

O concreto com o cimento CA-SYNC apresentou uma maior densidade em todas as condições ensaiadas - um dos motivos é devido a menor quantidade de água utilizada na preparação da massa -, mas com o aumento da temperatura de queima foi perdendo proporcionalmente mais densidade do que a outra formulação. Nos dois casos, essa perda de densidade após 1000°C é devido a eliminação da água quimicamente ligada, e após 1400°C é provavelmente causada pela formação de fases expansivas, como será discutido mais adiante.

Queimando as massas a 1400°C, obteve-se uma densidade aparente média de 2,86 g/cm<sup>3</sup> para a que utilizava o cimento CA-25C e 2,99 g/cm<sup>3</sup> para o outro cimento, como é possível ver na Figura 16.

Figura 16 — Densidade de Massa Aparente dos concretos após diferentes tratamentos térmicos.



Fonte: O autor (2022).

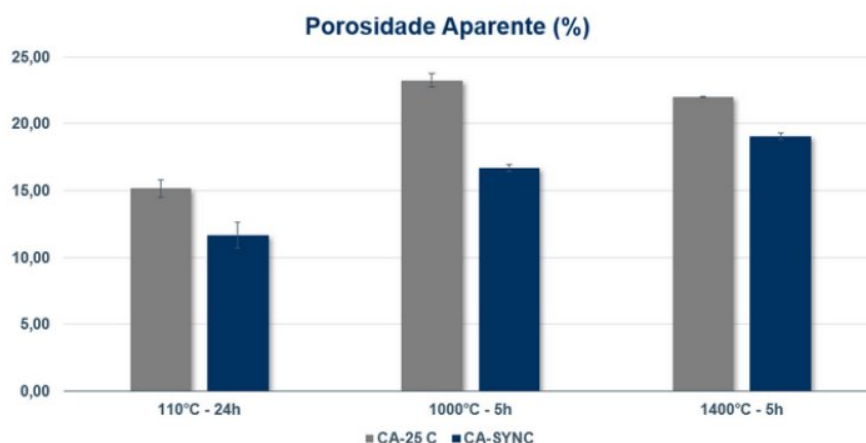
#### 4.2.2 Porosidade Aparente

A porosidade do concreto com CA-25C se manteve, em todas as condições, na faixa entre 15 e 23,2%, enquanto no CA-SYNC a porosidade aparente praticamente dobrou comparando após à secagem e à sinterização a 1400°C - foi de 11,5 a 19%.

A baixa porosidade a 110°C para o concreto com CA-SYNC provavelmente foi devido a menor quantidade de água, maior fluidez e o tempo suficiente para a desaeração da peça, o que foi confirmado pelo excelente acabamento superficial dos corpos de prova e das peças moldadas na FMPM.

É importante citar que a porosidade, embora seja vista como um problema a ser evitado, em certos momentos pode ser desejada. Por exemplo, poros pequenos, fechados e homogeneamente dispersos na matriz podem ser utilizados como mecanismo de tenacificação, dificultando a propagação de trincas. Este tipo de mecanismo é muito importante para a resistência ao choque térmico, propriedade que será discutida mais à frente.

Figura 17 — Porosidade Aparente dos concretos após diferentes tratamentos térmicos.

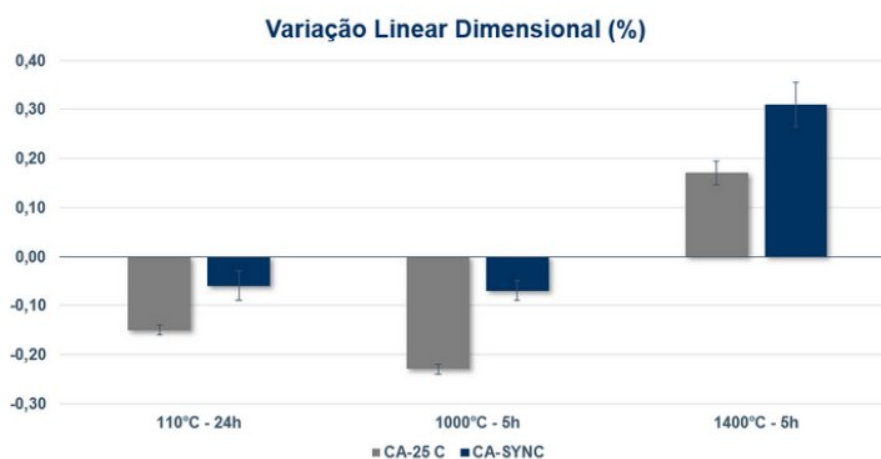


Fonte: O autor (2022).

#### 4.2.3 Variação Linear Dimensional

Observando a VLD (Figura 18), nas duas massas refratárias houve uma expansão após a queima à 1400°C, provavelmente pelo surgimento de uma fase expansiva - o que explica a perda de densidade que ocorreu nesta temperatura. Para compreender a fundo o que aconteceu, serão necessários testes posteriores, como um DRX do concreto após a queima.

Figura 18 — Variação Linear Dimensional dos concretos.



Fonte: O autor (2022).

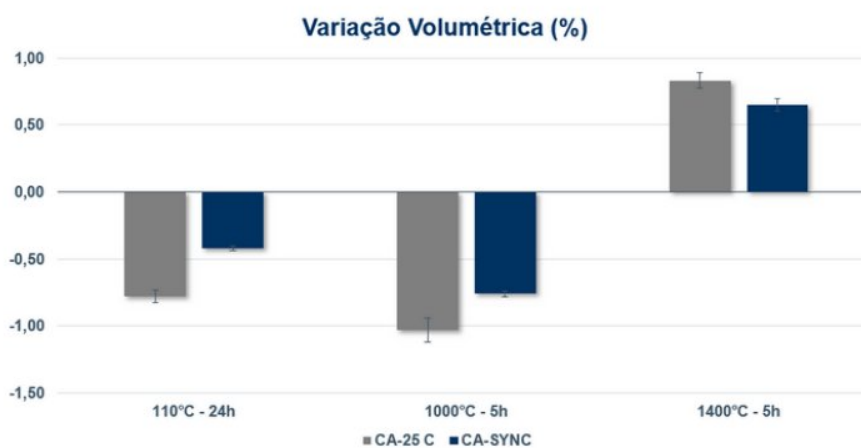
#### 4.2.4 Variação Volumétrica

A variação volumétrica (Figura 19) indica uma expansão após queima dos



dois concretos. A difração de raios X que será discutida no próximo item ajudará a entender a expansão que ocorreu após a queima em ambos casos.

Figura 19 — Variação volumétrica dos concretos.



Fonte: O autor (2022).

#### 4.2.5 Difração de Raios X

Fazendo a difração de raios X dos dois concretos após a queima nas temperaturas de 1000°C e 1400°C. A Tabela 6 mostra os resultados das fases detectadas em cada caso em ordem decrescente.

Tabela 6 — Resultado da difração de raios X dos concretos estudados.

	CA-25 C	CA-SYNC
<b>Após 1000°C por 5 horas</b>		
	Coríndon	Coríndon
	Beta Alumina	Espinélio
	Espinélio	CA <sub>2</sub>
	Gibbsita	Beta Alumina
	NaCaAlSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	
<b>Após 1400°C por 5 horas</b>		
	Coríndon	Coríndon
	Espinélio	Espinélio
	Beta Alumina	CA <sub>6</sub>
	CA <sub>6</sub>	Beta Alumina

Fonte: O autor (2022).

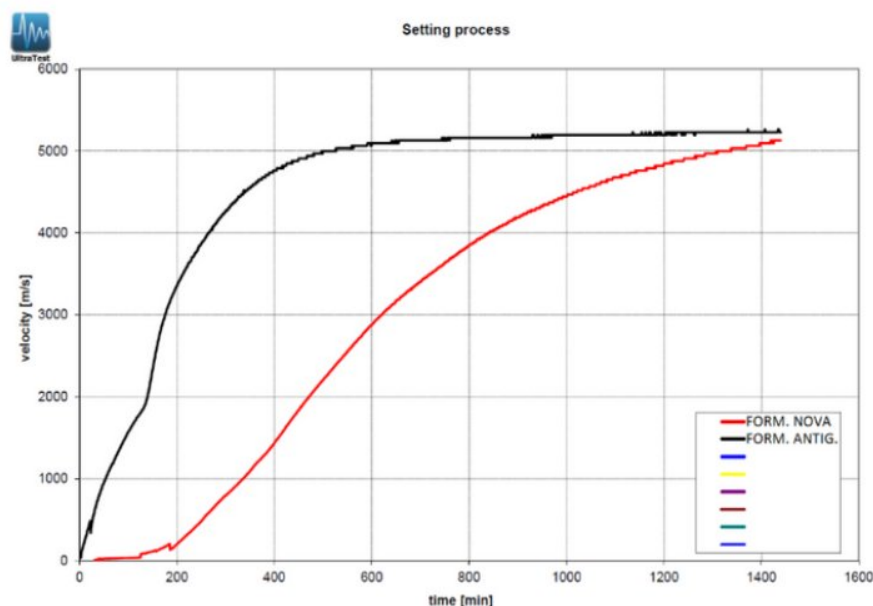
Analisando as fases presentes após 1400°C é assertivo dizer que o aumento

de volume que ocorreu nos corpos de prova é pela formação de CA6, uma fase refratária expansiva que ocorre em aproximadamente 1200°C. Embora a formação do espinélio ocorra com uma expansão, neste caso não interfere, pois ele foi adicionado a composição já pré-formado e não houve a espinelização *in situ*.

#### 4.2.6 Ultrassom Durante a Pega

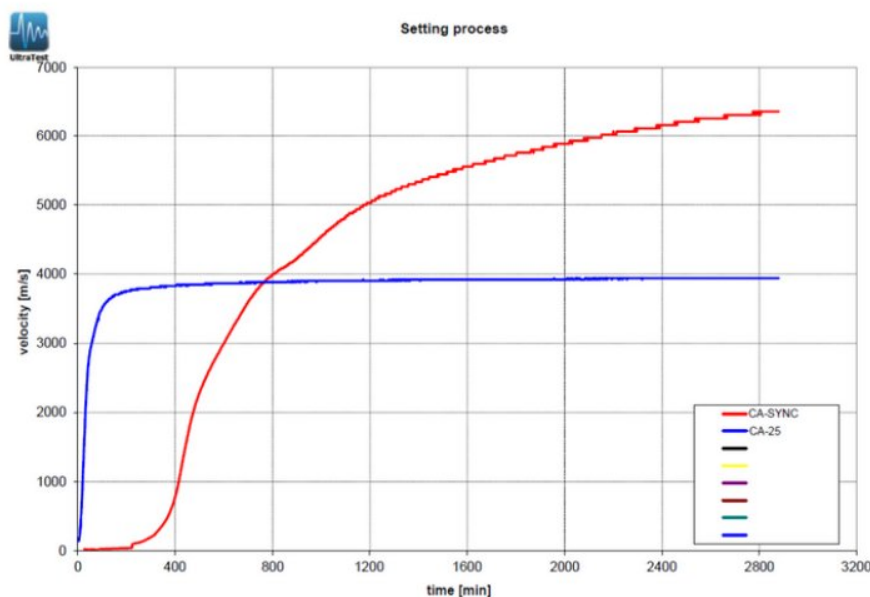
A Figura 20 mostra o resultado do teste de ultrassom durante a pega. É notável que a nova composição com o cimento CA-SYNC e com os aditivos corretos teve uma hidratação muito mais controlada e um tempo maior de trabalhabilidade nas primeiras horas, mas depois a rigidez foi aumentando e se igualou a do produto antigo. Quando o mesmo teste foi repetido, com duração de 48 horas foi verificado que a rigidez do cimento CA-25C se estabilizou nas primeiras 7 horas e praticamente não mudou no restante do tempo permanecendo inferior a 4000 m/s (velocidade do som no sólido), enquanto a outra composição continuou aumentando durante todo o tempo ultrapassando a marca dos 6000 m/s como é possível verificar na Figura 21.

Figura 20 — Ultrassom durante a pega dos concretos por 24 horas.



Fonte: O autor (2022).

Figura 21 — Ultrassom durante a pega dos concretos por 48 horas.



Fonte: O autor (2022).

#### 4.2.7 Teste de Fluência Vibrada

Tabela 7 — Fluidez em diferentes tempos após preparação da massa.

Tempo após mistura	CA-25 C	CA-SYNC
0 minutos	219 e 231 mm	233 e 235 mm
30 minutos	132 e 138 mm	228 e 219 mm
60 minutos	-	217 e 192 mm

Fonte: O autor (2022).

Comparando os resultados, enquanto o concreto com o cimento CA-SYNC sofreu pouca perda de fluidez durante a primeira hora após o preparo, a formulação antiga deu pega em menos de 60 minutos.

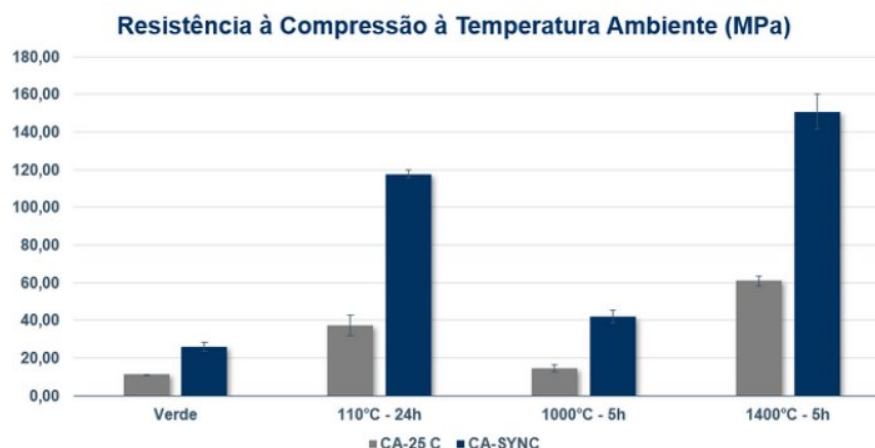
Estes dados reforçam o comportamento obtido pelo ultrassom durante a pega. Na prática, isso implica em um menor tempo de trabalhabilidade com o cimento CA-25 C. Sabendo que na fábrica a produção das sedes de plugue é mais lenta do que a moldagem de corpos de prova de tamanhos pequenos, essa perda da fluidez pode resultar em uma menor densificação do concreto na forma, aumentando a quantidade de espaços vazios no produto final e conseqüentemente diminuindo a resistência mecânica do mesmo, pois poros principalmente superficiais atuam como concentradores de tensão.



#### 4.2.8 Resistência à Compressão à Temperatura Ambiente

O teste de RCTA (Figura 22) mostrou que a composição nova obteve uma resistência muito superior a composição antiga em todas as condições de ensaio, chegando até 140 MPa.

Figura 22 — Resistência à Compressão à Temperatura Ambiente dos concretos.



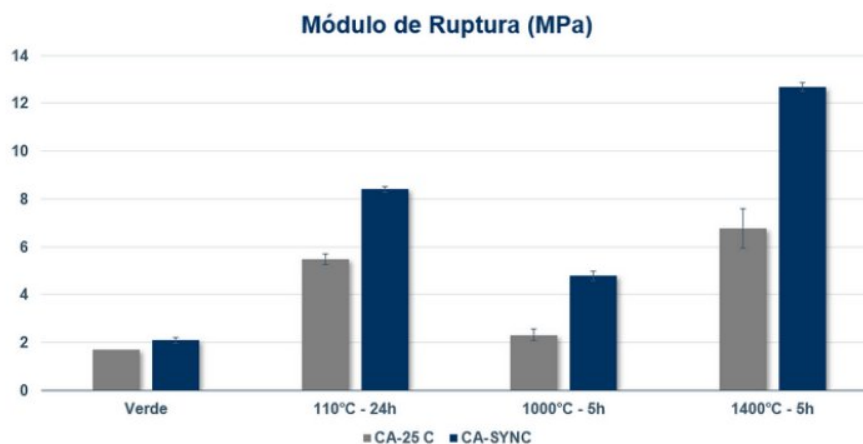
Fonte: O autor (2022).

Quando o teste foi feito com as peças a verde, os valores foram muito significativos. A composição antiga suportou uma pressão de apenas 11,28 MPa, enquanto a nova resistiu até 25,81 MPa, ou seja, mais que o dobro.

#### 4.2.9 Resistência à Flexão à Temperatura Ambiente

Após 24 horas da moldagem, quando foi feito o teste de RFTA, os corpos de prova fabricados com o cimento CA-SYNC tiveram um maior módulo de ruptura quando comparada com a opção antiga. Tratando de valores, obtiveram-se a média do módulo de ruptura de 1,7 MPa e 2,1 MPa respectivamente. Este comportamento foi repetido para todas as condições de testes, como mostra a Figura 23.

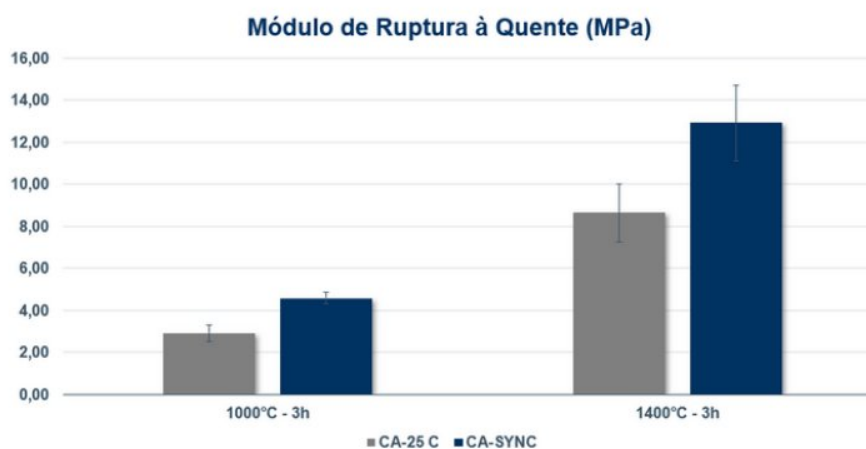
Figura 23 — Módulo de ruptura dos concretos



Fonte: O autor (2022).

#### 4.2.10 Resistência à Flexão à Quente

Figura 24 — Módulo de Ruptura à quente dos concretos.



Fonte: O autor (2022).

Após o ensaio de RFQ, os valores do módulo de ruptura à quente dos materiais foram colocados no gráfico da Figura 24. Nas duas temperaturas de teste a composição nova teve uma performance melhor, tendo no pico o valor de 12,9 MPa, praticamente 50% que maior do que a composição concorrente, que foi de 8,63 MPa.

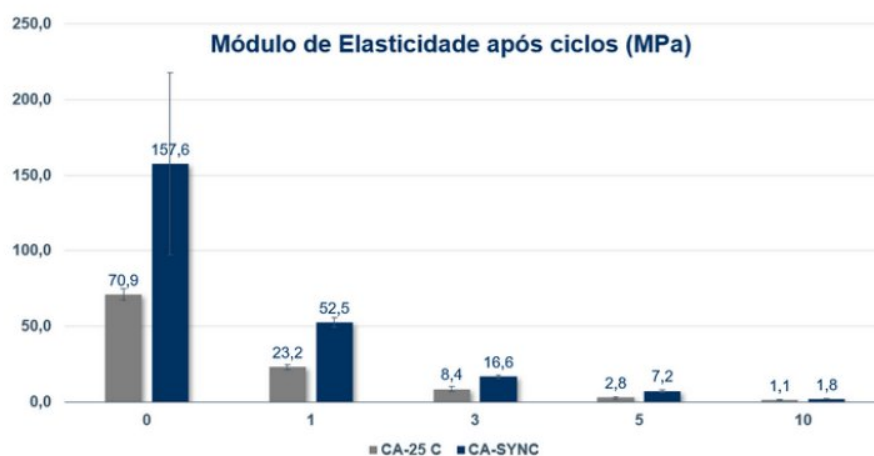
#### 4.2.11 Resistência ao Choque Térmico

As Figuras 25 e 26 mostram respectivamente os módulos de elasticidade

após os ciclos e o módulo de elasticidade residual, que já fora explicado anteriormente.

É interessante notar, que embora a formulação com o cimento CA-SYNC tenha tido maiores valores de módulo elástico em todos os ciclos, os valores de módulo elástico residual foram quase idênticos, ou seja, o decaimento de ME foi na mesma proporção para os dois concretos.

Figura 25 — Módulo de elasticidade dos concretos após ciclos de choque térmico.



Fonte: O autor (2022).

Figura 26 — Módulo de elasticidade residual em função dos ciclos de choque térmico

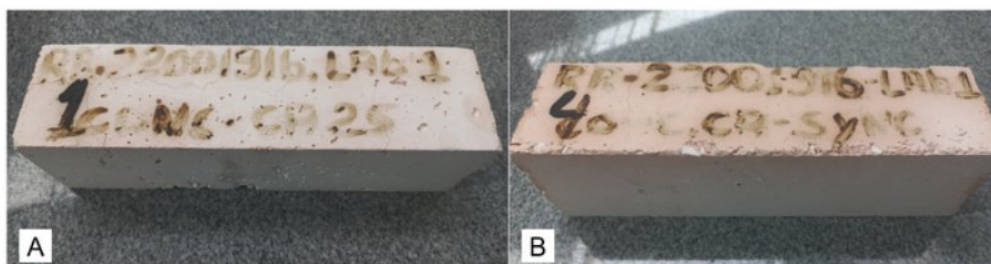


Fonte: O autor (2022).

A Figura 27 mostra dois corpos de prova após o décimo ciclo, sendo um de cada composição. Embora os dois espécimes contenham trincas, o que contém o cimento CA-25C está bem menos íntegro, com maior número e com trincas maiores.

Isso na prática diminui a vida útil da sede de plugue, pois em contato com metal líquido e/ou escória as trincas permitem uma maior penetração na sede, aumentando o desgaste e a corrosão do material refratário.

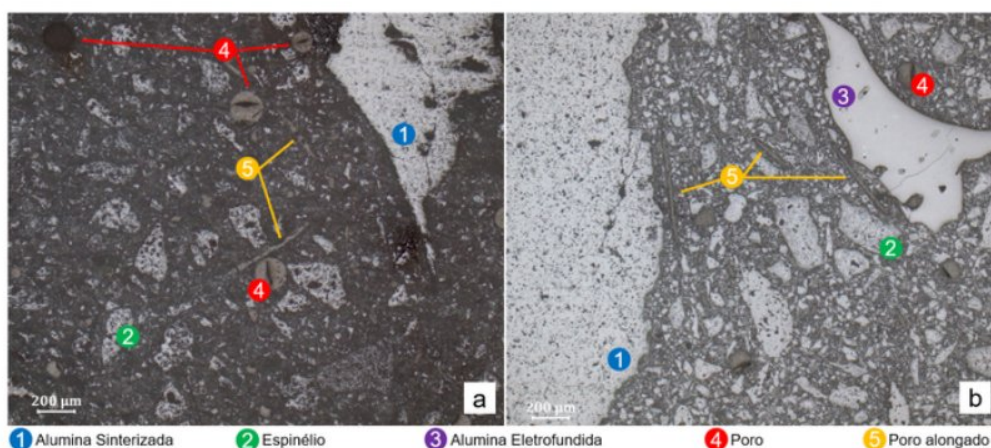
Figura 27 — Corpos de prova após ciclos de choque térmico: (A) com cimento CA-25C e (B) com cimento CA-SYNC



Fonte: O autor (2022).

#### 4.2.12 Microscopia Óptica

Figura 28 — Microscopia das amostras após queima a 1400°C com: (A) cimento CA-25C e (B) cimento CA-SYNC.



Fonte: O autor (2022).

A Figura 28 mostra parte da microestrutura das amostras após a queima a 1400°C. Na microestrutura é possível verificar a presença de alumina sinterizada e eletrofundida, espinélio e poros arredondados e alongados, que estão devidamente indicados na imagem.

Ambas as amostras indicaram uma matriz homogênea, relativamente densa, com poros pequenos. O que mais chama atenção é a presença de poros alongados. Esses poros são oriundos das fibras poliméricas que fazem parte da composição. As

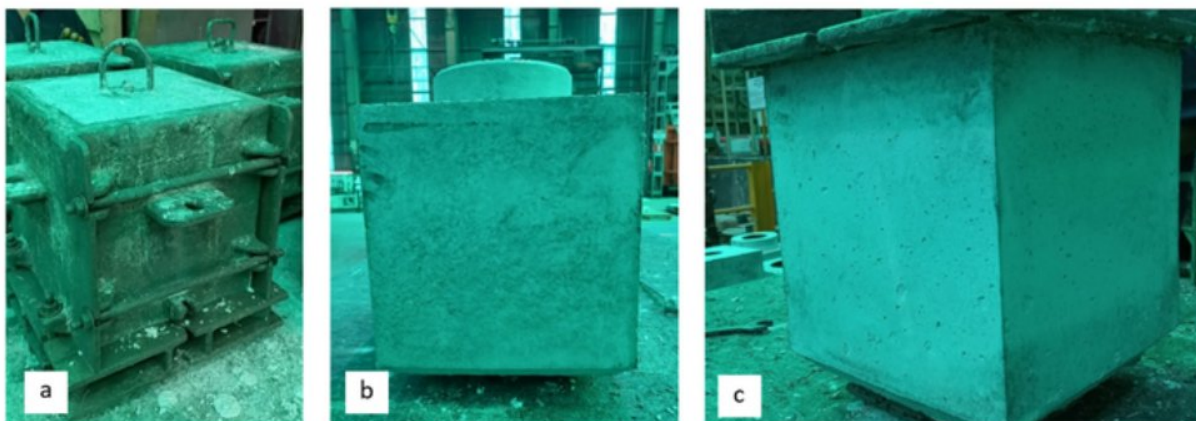


fibras são adicionadas pois se degradam a baixas temperaturas e o espaço vazio que deixam na microestrutura aumentam a permeabilidade do concreto ajudando na etapa de secagem. O interessante é que o vazio deixado pelas fibras permaneceu mesmo após a queima em altas temperaturas e a estrutura destes poros também ajudam em propriedades como a resistência ao choque térmico. De maneira geral, a amostra com o CA-SYNC apresentou mais poros com este formato nas áreas analisadas.

### 4.3 TESTE PRÁTICO NA FÁBRICA

Tanto no processo de moldagem, quanto na desmoldagem não houveram problemas e nenhuma peça apresentou trincas antes de entrar na estufa para a secagem. Na mistura do concreto usando os dois cimentos, mesmo tendo sido adicionada mais água, a massa ficou com um aspecto um pouco mais seco e as peças depois da desmoldagem apresentaram mais bolhas na superfície, indicando que houve uma menor densificação (Figura 29C). Após a secagem todas as peças foram pesadas confirmando esta hipótese.

Figura 29 — (A) Sede ainda dentro do molde; (B) Sede 100% CA-SYNC; (C) Sede 50% CA-SYNC.



Fonte: O autor (2022).

Após sair da estufa, cada sede foi inspecionada visualmente e sonoramente a fim de verificar se alguma peça aprestaria trinca críticas e constatou-se que nenhuma trincou durante a secagem.

Além dos testes práticos na fábrica, as sedes fabricadas foram enviadas e testadas nos clientes. Os produtos produzidos com a formulação nova tiveram performances adequadas não ocorrendo nenhum feedback negativo por parte dos clientes. Sendo aprovadas assim, no último teste antes de implementar esta formulação na produção deste tipo de produto.

## 5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A partir da avaliação do CA-SYNC e do CA-25C, por meio dos testes mecânicos e laboratoriais em diversas condições e especificações voltadas para os requisitos necessários da utilização de uma sede de plugue, foi possível verificar que, devido aos melhores resultados de resistência à compressão à temperatura ambiente, resistência à flexão à temperatura ambiente e à quente, além do choque térmico, a formulação desenvolvida neste presente projeto envolvendo o cimento CA-SYNC obteve uma performance superior para as diversas condições estudadas em relação ao CA-25C, antes utilizado para a confecção das sedes de plugue. Além dos resultados pontuais já citados, foi fundamental a análise de comportamento do material durante condições contínuas, como acompanhamento do tempo, realizado pelo resultado obtido a partir do ensaio de ultrassom durante a pega.

Após todo o desenvolvimento e comparação entre a formulação antiga e a desenvolvida com o CA-SYNC, ficou claro que com uma maior resistência a verde das sedes somada a maior qualidade superficial das amostras contendo o cimento novo, foi possível a obtenção de uma diminuição considerável das no produto final.

Durante o processo de produção das sedes de plugues, ocorre uma etapa caracterizada pela retirada das sedes do molde que lhe confere a forma final. Após a desmoldagem das sedes, estas são movimentadas com o auxílio de uma garra como fora mostrado anteriormente na seção de processos de fabricação das sedes de plugue. A garra por ser posicionada na parte superior das peças na direção horizontal, gera forças de tração nas laterais. Assim, a força de tração gerada pela garra na lateral das sedes, somada ao elevado peso das peças danificam a microestrutura, o que acarreta na geração de microtrincas. Após esse processo, as amostras, já com as microtrincas criadas, vão para a secagem, onde ocorre uma retração das dimensões da sede. Isso provoca diretamente um aumento significativo no tamanho das trincas, além de deixá-las mais aparentes na estrutura do material levando a reprovação do mesmo durante a inspeção de qualidade após todo este processo.

O novo cimento, por trazer uma resistência mecânica maior a verde, ajuda a manter a integridade da estrutura, mesmo com o deslocamento das sedes por meio das garras.

Além do mais, ao realizar modificações na proporção dos aditivos ADS-3 e ADW-1 que são utilizados como retardador e acelerador de pega, respectivamente, é possível adequar melhor o tempo de pega da massa refratária. Assim, como já dito durante o desenvolvimento deste estudo, na nova composição foi utilizada uma proporção de 2:1 entre ADS-3 e ADW-1 mas, posteriormente, verificou-se que devido ao tipo de clima que é mais recorrente na cidade de Contagem-MG, a proporção



mais adequada para utilização dos aditivos retardadores e aceleradores seria em partes iguais. Dessa forma, o tempo de trabalhabilidade da massa é diminuído um pouco – apesar de ainda não ser o suficiente para atrapalhar o processo – mas também é possível notar uma diminuição do risco de problemas originados por um tempo muito longo de pega, como a segregação das partículas maiores, por exemplo.

## 6 CONCLUSÃO

A partir dos diversos testes realizados durante o estudo, foi constatado que as trincas eram originadas devido a forma como as sedes eram transportadas somado ao fato de serem peças com elevado peso - que gerava tensões de tração em seu interior e era intensificado pela elevada massa das peças - e ficavam mais evidentes após a retração que ocorria durante a etapa de secagem.

As trincas foram eliminadas substituindo o ligante a base de aluminato de cálcio por outro que garantia uma maior resistência mecânica a verde para os produtos.

É importante notar ainda, que talvez a reformulação da composição original não fosse necessária caso houvesse uma adequação no método de transporte das sedes após a desmoldagem. Assim utilizando uma base para apoiar as sedesbase, não seriam geradas forças de tração na peça e possivelmente essas trincas não ocorreriam.

Não foi possível testar essa hipótese durante a realização do estudo, mas isso exemplifica a importância da conexão entre a área da pesquisa e o processo operacional da indústria.

## 7 SUGESTÃO PARA CONTINUIDADE DO TRABALHO

Apesar de os resultados obtidos até o momento terem sido satisfatórios para o propósito do projeto, uma expectativa foi gerada sobre como manter, ou maximizar, as propriedades obtidas a partir de maiores modificações na composição estudada durante este trabalho. Essa motivação se deu pelo fato de tentar diminuir custos da produção, de forma que as propriedades ainda fossem satisfatórias para a aplicação do produto.

Assim, um desenvolvimento de uma nova composição contendo menor teor de cimento está em andamento de modo que se espera conseguir manter as propriedades mecânicas e químicas necessárias e, ao mesmo tempo, diminuir o custo geral de todo o processo. Desta forma, vão ser utilizadas composições com 10%, 8,5% e 7% de cimento CA-SYNC, para verificar a aplicabilidade ou não desta diminuição de cimento na produção das sedes futuras.

## REFERÊNCIAS

- ADAMS, Douglas. **The Hitchhiker's Guide to the Galaxy**. 1 ed. Ballantine Books, 1995. 224 p.
- ANDRADE, T.L. *et al.* Otimização da síntese das fases de cimento de aluminato de cálcio para fins biomédicos. **Cêramica**, v. 60, p. 88-95, 2014.
- BIER, T.A. ; BUNT, N.E.; PARR, C.. Calcium aluminate bonded castables: their advantages and applications. **ALAFAR**, Bueno Aires, p. 75-84, 1996.
- BRAULIO, M.A.L. *et al.* The effect of calcium aluminate cement on the in situ spinel formation. *In: PROCEEDINGS of the Unified International Technical Conference on Refractories*. Dresden, Alemanha, 2007, p. 540-543.
- BRAULIO, M.A.L. *et al.* Review: Spinel-containing alumina based refractory castables. **Ceramics International**, v. 37, p. 1705-1724, 2011.
- CALLISTER, William D.; RETHWISCH, David G.. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. Wiley, f. 492, 2013. 984 p.
- COLPAERT, Hubertus; COSTA E SILVA, André Luiz V.. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns**. 4 ed. Editora Blucher, v. 1, 2008. 672 p.
- COSTA E SILVA, A.L.V. Refino dos aços: avanços e perspectivas. *In: BOTT, I. (Org.); RIOS, P. (Org.); PARANHOS, R. (Org.). Aço: Perspectivas para os próximos 10 anos*. Rio de Janeiro: I. Bott, 2022, p. 55-68.
- DA COSTA E SILVA, André Luiz V.. **O Refino dos Aços e seus objetivos**. 19 p. Disponível em: [https://www.equilibriumtrix.net/refino/capitulos\\_acs\\_refino/Capitulo1rev1.pdf](https://www.equilibriumtrix.net/refino/capitulos_acs_refino/Capitulo1rev1.pdf). Acesso em: 19 ago. 2022.
- DÍAZ, L.A. *et al.* Effect of spinel content on slag attack resistance of high alumina refractory castable. **Journal European Ceramic Society**, v. 27, n. 6, p. 4623-4631, 2007.
- FILHO, Augusto Sérgio Raimundo *et al.* MELHORIA NO DESEMPENHO DOS BLOCOS SEDE DE PLUG NAS PANEAS DE AÇO DA ACIARIA LD CSN. *In: SEMINÁRIO DE ACIARIA INTERNACIONAL*, n. 43. 2012. Anais [...] Rio de Janeiro: ABM Proceedings, 2012, p. 689-694.
- GARCIA, J.R.; DE OLIVEIRA, I.R. ; PANDOLFELLI, V.C.. Processo De Hidratação E Os Mecanismos De Atuação Dos Aditivos Aceleradores E Retardadores De Pega Do Cimento De Aluminato De Cálcio. **Cêramica**, v. 53, p. 42-56, 2007.
- GARCIA, J.R.; DE OLIVEIRA, J.R.; PANDOLFELLI, V.C.. Processo de hidratação e os mecanismos de atuação dos aditivos aceleradores e retardadores de pega do cimento de aluminato de cálcio. **Cerâmica**, v. 53, p. 42-56, 2007.
- GOSSELIN, C.. **Microstructural Development of Calcium Aluminate Cement**

**Based Systems with and without Supplementary Cementitious Materials.** Suisse Tese (PROGRAMME DOCTORAL EN SCIENCE ET GÉNIE DES MATÉRIAUX) - Faculte Sciences Et Techniques de L'ingénieur, Suisse, 2009.

HU, Shuhe *et al.* Effect of micro-sized hydromagnesite addition on the properties of calcium aluminate cement-bonded castables. **Ceramics International**, v. 44, n. 11, p. 12973-12977, 2018. 10.1016/j.ceramint.2018.04.114.

KINGERY, W. David; BOWEN, H. K.; UHLMANN, Donald R.. **Introduction to Ceramics**. John Wiley & Sons, f. 528, 1976. 1056 p.

KLAUS, S.R.; NEUBAUER, J.; GOETZ-NEUNHOEFFER, F.. Hydration kinetics of CA2 and CA: Investigations performed on a synthetic calcium aluminate cement. **Cement and Concrete Research**, v. 43, p. 62-69, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.09.005>.

KUIPER, S. *et al.* New calcium aluminate cement for refractory pre-cast shape production. **International Colloquium on Refractories**, Netherlands, v. 63, p. 40-44, 2020.

KUIPER, S. *et al.* Setting Shrinkage Measurement During Cement Hydration. **International Colloquium on Refractories**, Germany, v. 61, p. 101-104, 2018.

LUZ, Ana Paula da; BRAULIO, Mariana de Albuquerque Lima; PANDOLFELLI, Victor Carlos. Spinel-containing alumina-based refractory castables. *In*: REFRACTORY Castable Engineering. Leipzig: Goller Verlag, 2015. 734 p. cap. 8, p. 497-592.

MATTIELO, Jakson. **Estudo das causas da variabilidade dos teores de FeO da escória de um forno elétrico a arco**, f. 49. 2011 Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de Engenharia Metalúrgica) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/60680/000826618.pdf?sequence=1#:~:text=O%20refino%20prim%C3%A1rio%20do%20a%C3%A7o,atrav%C3%A9s%20da%20qual%20s%C3%A3o%20retirados>. Acesso em: 29 jul. 2022.

MUKHOPADHYAY, S.; DAS PODDAR, P.K.. Effect of preformed and in situ spinels on microstructure and properties of a low cement refractory castable. **Ceramics International**, v. 30, n. 3, p. 369-380, 2004. ISSN 0272-8842.

NAKASHIMA, M. *et al.* Improving the corrosion resistance of alumina-spinel castables by spinel additions. **Improving the corrosion resistance of alumina-spinel castables by spinel additions**, Japan, v. 21, n. 3, p. 155-161, 2001.

NISHIKAWA, A. **Technology of Monolithic Refractories**. Tokyo: Plibrico Japan Co. Ltd, 1984. 598 p.

RHI MAGNESITA. Refractory Systems for Steel Casting and Treatment Ladles. **Journal of Refractory Innovations Bulletin**, 2019.

SICHEN, Du. Improving process design in steelmaking. *In*: SEETHARAMAN, S.

**Fundamentals of Metallurgy**. Taylor & Francis, v. 1, f. 298, 2005. 596 p. cap. 9, p. 369-398.

TASSOT, P. *et al.* New concepts for steel ladle linings. *In*: SMITH, Jeffrey D.. **Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories**. 1 ed. Orlando, USA: Wiley-American Ceramic Society, 2005. 1040 p, p. 385-389.

WONDRIS, E.F.; WENTE, Edward; NUTTING, Jack. **Steel**. Encyclopedia Britannica. 2019. Disponível em: <https://www.britannica.com/technology/steel>. Acesso em: 1 ago. 2022.

WORLD Steel in Figures 2022. World Steel Association. Belgium. 17 p. Disponível em: <https://worldsteel.org/steel-topics/statistics/world-steel-in-figures-2022/>. Acesso em: 9 ago. 2022.

ZHANG, S.; LEE, W.E.. Spinel-containing refractories. *In*: SCHACHT, Charles; DEKKER, Marcel. **Refractories Handbook**. CRC Press, v. 1, 2004. 520 p. cap. 9, p. 215-257.