

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

**EFEITO DO TIPO DE GRAFITE NO COMPORTAMENTO DE
PRENSAGEM DE TIJOLOS MgO-C**

HEDELFTT LUCAS DE SOUZA

SÃO CARLOS -SP
2024

EFEITO DO TIPO DE GRAFITE NO COMPORTAMENTO DE PRENSAGEM DE TIJOLOS MgO-C

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: Profa. Ana Paula da Luz

São Carlos-SP
2024



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

NOME: Hedelftt Lucas de Souza

RA: 725695

TÍTULO: Efeito do tipo de grafite no comportamento de prensagem de tijolos MgO-C

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

CO-ORIENTADOR(A):

DATA/HORÁRIO: 02/02/2024, 11h

BANCA – NOTAS:

	Monografia	Defesa
Profa. Dra. Ana Paula da Luz	9,0	10,0
Prof. Dr. Marcio Raymundo Morelli	9,0	10,0
Média	9,0	10,0

BANCA – ASSINATURAS:

Profa. Dra. Ana Paula da Luz

Documento assinado digitalmente
gov.br ANA PAULA DA LUZ
Data: 02/02/2024 11:46:29-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Marcio Raymundo Morelli

Documento assinado digitalmente
gov.br MARCIO RAYMUNDO MORELLI
Data: 03/02/2024 16:01:12-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha mamãe, que sempre me apoiou; ao meu papai, que nunca me desamparou; e à minha irmã, pelos bons momentos.

AGRADECIMENTO

Agradeço aos meus amigos Marcelo, Vinícius, Lucas, Ricardo, Loïc e Pedro. Amigos estes que eu não imaginava que fosse conhecer em um período de tantas dificuldades, lutas e aprendizado. Sou grato por, especialmente nos primeiros semestres do curso, estarmos unidos e nos apoiando a ir até o final a todo custo.

Agradeço à Cristiane, amiga que me ajudou em matérias que eu imaginava que não conseguiria e no fim deu certo.

Tenho um agradecimento especial à minha querida orientadora Ana Paula da Luz, que me ajudou a elaborar este trabalho e também a organizar a bagunça de ideias na minha cabeça, resultando em um projeto fantástico e cheio de desafios.

Agradeço aos demais amigos e à minha família, que sabem a sua importância durante esse longo período da minha vida.

E agradeço ao Diogo, pessoa fantástica no qual tive o prazer de estagiar junto durante um ano e que me ensinou uma porção de coisas mostrando sua digníssima humildade.

RESUMO

As cerâmicas refratárias são materiais que suportam elevadas temperaturas sem comprometer o seu desempenho e as suas características estruturais. Devido à sua excelência quando aplicados em condições severas, os refratários são produtos de extrema importância para as indústrias siderúrgicas. Com o aumento do preço das matérias primas advindas da China, em especial o grafite, existe a necessidade de se avaliar a influência deste componente no processamento e propriedades dos refratários, visando otimizar o desempenho dos produtos e identificar possíveis melhorias. Com isso, esse trabalho analisou o efeito da variação do tipo de grafite e a influência da variação granulométrica de formulações do tipo MgO-C no comportamento de prensagem e nas propriedades destes materiais. Para isso, efetuou-se a caracterização das matérias-primas disponíveis por meio de análises da distribuição de tamanho de partículas e ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Utilizou-se o software EMMA (Elkem Materials Mixture Analyser) para avaliar as três formulações em relação ao modelo teórico de empacotamento de partículas. Tijolos MgO-C foram prensados usando pressões de 14, 16, 18 e 20 kN/cm², sendo as amostras produzidas caracterizadas quanto a sua densidade, porosidade e com ensaios de ultrassom. Verificou-se que uma melhor compactação foi obtida para a Formulação 1 (que continha uma mistura de dois tipos de grafite), visto que em todas as pressões aplicadas este refratário apresentou peças com maiores densidades geométricas. Tal comportamento pode estar relacionado ao melhor empacotamento desta composição, o qual se aproximou mais da curva teórica. Por outro lado, o uso do grafite 1 (com partículas de até 1 mm) e a alteração da granulometria da fração dos agregados de MgO na Formulação 3 resultou em refratários com reduzida porosidade aparente (2-5%) após a etapa de cura. Portanto, a otimização do processamento e propriedades dos tijolos MgO-C aqui avaliados pode ser alcançada pelo emprego de uma única fonte de carbono, desde que acompanhada pelo ajuste da distribuição de tamanho de partículas dos demais materiais contidos na formulação.

Palavras-chave: Tijolos refratários. Convertedor LD. Grafite. MgO-C. Siderurgia.

RESUMO EM LÍNGUA ESTRANGEIRA

Refractory ceramics are materials that withstand high temperatures without compromising their performance and structural characteristics. Due to their excellence when applied in severe conditions, refractories are extremely important products for the steel industry. With the increasing prices of raw materials, especially graphite from China, there is a need to evaluate the influence of this component on the processing and properties of refractories, aiming to optimize product performance and identify possible improvements. This study examined the effect of varying the type of graphite and the influence of particle size variation in MgO-C formulations on the pressing behavior and properties of these materials. For this purpose, the characterization of available raw materials was carried out through particle size distribution analyses and scanning electron microscopy (SEM) tests. The EMMA software (Elkem Materials Mixture Analyser) was used to assess three formulations in relation to the theoretical particle packing model. MgO-C bricks were pressed using pressures of 14, 16, 18, and 20 kN/cm², and the produced samples were characterized for their density, porosity, and ultrasonic tests. It was observed that better compaction was achieved for Formulation 1 (which contained a mixture of two types of graphite), as this refractory exhibited pieces with higher geometric densities at all applied pressures. This behavior may be related to the improved packing of this composition, which closely approached the theoretical curve. On the other hand, the use of graphite 1 (with particles up to 1 mm) and the alteration of the particle size distribution of the MgO aggregates in Formulation 3 resulted in refractories with reduced apparent porosity (2-5%) after the curing stage. Therefore, the optimization of the processing and properties of the MgO-C bricks evaluated here could be achieved by employing a single carbon source and by adjusting the particle size distribution of the other materials contained in the formulation.

Keyword: Refractory bricks. LD converter. Graphite. MgO-C. Steel industry.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1: Diagrama da produção dos refratários (adaptado de Cotta e Rodrigues, 2014).....	5
Figura 2.2: Formas diversas de um refratário conformado (AECweb, 2023).	6
Figura 2.3: Fluxograma ilustrativo das etapas da produção de aço (Freschi, 2015)..	7
Figura 2.4: Sopros de oxigênio dentro de um forno BOF (Adaptado de Carvalho, 2015).	9
Figura 2.5: Etapas requeridas na operação de um convertedor LD (Adaptado de Carvalho, 2015).....	10
Figura 2.6: Estrutura e constituintes de um refratário do tipo MgO-C (Leite et al., 2014).	11
Figura 2.7: Agregados de MgO sinterizados (1) e eletrofundidos (2) em um tijolo refratário (Bragança, 2012).	12
Figura 2.8: Efeito das impurezas na taxa de corrosão de refratários a base de MgO. (adaptado de Leite et al., 2014).	13
Figura 2.9: Estrutura cristalina hexagonal do grafite. As camadas são arranjadas em sequência ABA, como ilustra a imagem à direita (Oliveira et al., 2000).....	14
Figura 2.10: Estrutura cristalina romboédrica do grafite. As camadas são arranjadas em sequência ABC, como ilustra à direita (Oliveira et al., Cerâmica 46 (300) 2000, p.187).....	15
Figura 2.11: Efeito Simples à esquerda e Efeito Duplo à direita (Amorós Albaro, 2000).	16
Figura 2.12: Prensagem isostática: bolsa à seco (esquerda) e bolsa a úmido (direita) (Terpstra, Pex e de Vries, 1995).	17
Figura 2.13: Prensa hidráulica, utilizada para a obtenção de tijolos de MgO-C (Amorós Albaro, 2001).....	18
Figura 2.14: Etapas do processo de prensagem: (a) ação de alimentação e retirada da peça do molde; (b) aplicação da carga e ejeção da peça usando uma matriz flutuante; e (c) processo de enchimento, prensagem e ejeção da peça (Reed, 1995).	19
Figura 2.15: Diagrama de compactação que indica a pressão de rendimento dos grânulos e três estágios de compactação para casos de boa plasticidade (RH 92% de umidade) e plasticidade pobre (RH 33% de umidade) dos grânulos (Reed, 1995)..	21
Figura 2.16: Perfis de pressão geral observados no início e no fim do estágio II para prensagem uniaxial (Reed, 1995).	23
Figura 2.17: Formação de trinca durante a eliminação da carga (Amorós Albaro,	

2001).....	25
Figura 4.1: Quantidade retidas de MgO (%) em função do diâmetro médio de partículas (mm) para as faixas 5-3mm e 3-1mm.....	31
Figura 4.2: Quantidade retidas de MgO (%) em função do diâmetro médio de partículas (mm) para as faixas -1mm e -0,3mm.....	32
Figura 4.3: Curvas granulométricas acumuladas obtidas para os óxidos de magnésio com tamanhos de partículas entre (a) 5-3mm, (b) 3-1mm, (c) -1mm e (d) -0,3mm.	33
Figura 4.4: Micrografias dos grafites utilizados nas formulações dos refratários MgO-C. Aumento de 70x: (a) grafite 1 e (b) grafite 2. (c) Ampliação (200x) obtida para a amostra do grafite 2.	35
Figura 4.5: Comparação das curvas de distribuição de tamanho de partículas real (azul) e teórica (vermelha – modelo de Alfred) dos refratários analisados.....	36
Figura 4.6: Curvas de compactação (pressão aplicada versus densidade das peças) dos refratários MgO-C analisados.....	37
Figura 4.7: Imagem de um dos tijolos MgO-C obtidos após o processo de prensagem. (foto: arquivo pessoal).....	38
Figura 4.8: Velocidade da propagação da onda ultrassom em refratários MgO-C obtidos após prensagem (a verde) e após cura a 200°C por 12h.	39
Figura 4.9: Correlação entre densidade geométrica à verde e densidade geométrica após cura dos tijolos MgO-C produzidos.....	40
Figura 4.10: Densidade aparente em função da porosidade aparente e da pressão aplicada durante a prensagem dos tijolos MgO-C.	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Fases formadas em relação a basicidade da relação CaO/SiO ₂ (Leite et al., 2014).	13
Tabela 3.1 – Formulações dos tijolos de MgO-C aqui avaliados.	27

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 MATERIAIS REFRAATÁRIOS	3
2.1.1 Refratários conformados	4
2.2 PROCESSO SIDERÚRGICO E O USO DE REFRAATÁRIOS	6
2.2.1 Convertedor LD ou processo BOF ("Basic Oxygen Furnace" - Forno Básico a Oxigênio)	8
2.2.2 Refratários destinados aos fornos BOF	11
2.3 PROCESSAMENTO DE TIJOLOS DO TIPO MgO-C	15
2.3.1 Conformação por prensagem	15
2.3.1.1 Etapas importantes do processamento por prensagem	18
2.3.1.2 Efeito da parede da matriz e da pressão de transmissão	23
2.3.2 Possíveis defeitos associados ao processo de prensagem	24
2.3.2.1 Laminações	24
2.3.2.2 Trincas no limite superior	25
2.3.2.3 Cobertura de anel.....	25
2.3.2.4 Trincas verticais	26
3 MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1 MATERIAIS	27
3.2 MÉTODOS	28
3.2.1 Peneiramento das matérias primas	28
3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	28
3.2.3 Análise do empacotamento de partículas das formulações analisadas ..	28
3.2.4 Processamento dos tijolos MgO-C	29
3.2.5 Caracterização dos tijolos produzidos	29
3.2.5.1 Ensaio de ultrassom	29
3.2.5.2 Porosidade e densidade aparente.....	30
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
4.1 DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS DOS ÓXIDOS DE MAGNÉSIO.....	31

4.2 MORFOLOGIA E CARACTERÍSTICAS DOS GRAFITES ANALISADOS	34
4.3 ANÁLISE DO EMPACOTAMENTO DE PARTÍCULAS DAS FORMULAÇÕES	34
4.4 COMPORTAMENTO DE COMPACTAÇÃO DOS REFRAATÁRIOS MgO-C....	37
4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS REFRAATÁRIOS MgO-C	38
6 CONCLUSÕES/CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	43
REFERÊNCIAS	47

1 INTRODUÇÃO

Os refratários são materiais capazes de suportar elevadas temperaturas durante sua aplicação sem perder as suas propriedades funcionais mesmo em condições severas de utilização (Sako e Pandolfelli, 2014). Uma das funções dos refratários é fornecer proteção a estrutura dos equipamentos que operam em altas temperaturas, proporcionando resistência química e física ao ambiente de trabalho. Além disso, tais materiais atuam como isolantes térmicos, minimizando as perdas térmicas ao ambiente externo e permitindo a obtenção de condições seguras de trabalho.

Os materiais refratários são consumidos e utilizados em vários setores industriais, como siderúrgicas, química, petroquímica, fabricação de vidros, cimentos, entre outros (Cotta e Rodrigues, 2014). Dentre estes setores, o principal consumidor são as indústrias metalúrgicas, principalmente as siderúrgicas. No Brasil, durante o período de dez anos houve um acréscimo do consumo total de refratários de 412 mil toneladas para aproximadamente 500 mil toneladas (período entre 1998-2008) (Lobato, 2009). Atualmente, poucas informações estão disponíveis a nível nacional. Mas, estima-se que o consumo de refratários em nível global cresça de 53 milhões de toneladas (2023) para 64 milhões de toneladas (2028), sendo um percentual de mais de 20% em um período de cinco anos (Mordor Intelligence, 2024).

As usinas siderúrgicas podem ser divididas em duas classes: usinas integradas e usinas semi-integradas. Nas usinas integradas, o aço é obtido a partir do minério de ferro que é transformado em ferro-gusa pelos altos-fornos e transformado em aço pela operação de conversão. Nas usinas semi-integradas, o aço é obtido pelo ferro secundário utilizando a sucata deste aço. A sucata é convertida em aço comercial utilizando fornos elétricos de fusão. O setor onde o ferro-gusa é refinado para obter o aço denomina-se aciaria, sendo a conversão do metal obtida pelo sopro de oxigênio (conversor LD) (Mourão e Gentile, 2007).

Os tijolos utilizados em convertedores LD são do tipo MgO-C e estes deverão apresentar uma elevada densidade e baixa porosidade, pois em uso eles estarão em contato com escórias, partículas erosivas, impurezas e gases de combustão. Em meio a todas essas solicitações, o revestimento refratário deverá ser inerte e manter as suas propriedades funcionais durante todo o processo. O carbono (grafite) inibe a

penetração da escória nos tijolos de MgO-C, por meio do bloqueio físico dos poros e redução da molhabilidade (Gomes et al., 2015). Como a zona que está em contato com a escória e o metal líquido estará sujeita a um elevado desgaste, é importante realizar manutenções preventivas de modo a estender a vida útil do refratário (Brandaleze et al., 2018).

O grafite é essencial para aplicação dos tijolos MgO-C e a China é o maior produtor e exportador mundial dessa matéria-prima. Em meio ao cenário geopolítico atual e visando “proteger a segurança nacional”, a China passou a exigir licenças para a exportação de embarcações de grafite aos outros países (BRASIL Mineral, 2023). Logo, o seu preço subiu devido a restrição na oferta e torna-se importante compreender o comportamento de prensagem de tijolos utilizando tipos alternativos de grafite.

Mediante essas informações, este trabalho analisou o efeito da variação do tipo de grafite e a influência da variação granulométrica de formulações do tipo MgO-C no comportamento de prensagem e nas propriedades destes materiais. Grande parte dos experimentos aqui reportados foram conduzidos em parceria com o grupo Shinagawa Refratários do Brasil.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MATERIAIS REFRAATÁRIOS

A Associação Brasileira de Cerâmica define os refratários como cerâmicas compostas por materiais inorgânicos, não metálicos, que são obtidos após o tratamento térmico em altas temperaturas. Os refratários têm a finalidade de suportar elevadas temperaturas sob condição específica de processo que envolve esforços mecânicos, ataques químicos, variações abruptas e outras solicitações.

A norma ASTM C71 classifica os refratários como materiais não metálicos cujas propriedades químicas e físicas torna-os propícios para aplicar em estruturas ou como componentes de sistemas expostos acima de 1000°F (538°C).

As características mais importantes destas cerâmicas é a capacidade de serem aplicadas em ambientes corrosivos, sujeitos a interações complexas com metais e escórias líquidas, mantendo suas propriedades físicas e estruturais (Lenz e Silva, 2007). Os refratários são utilizados em indústrias siderúrgicas, petroquímica, de vidros, de cimentos e não-ferrosos. Quando aplicados, eles devem manter e armazenar calor, resistir a solicitações mecânicas, térmicas e químicas, além de suportar cargas sólidas e/ou líquidas, dinâmicas e estáticas. As indústrias siderúrgicas consomem 70% da produção mundial de refratários, sendo, portanto, o setor que mais utiliza estas cerâmicas (Sako e Pandolfelli, 2014).

Os refratários podem apresentar microestruturas heterogêneas, compreendendo tanto partículas grandes (agregados) quanto finas (matriz), sendo que os componentes finos atuam mantendo a coesão da microestrutura. Dentre os tipos de produtos refratários existentes, alguns autores sugerem a seguinte classificação (Cannio e Hanusková, 2009):

- Tradicionais: são aqueles constituídos por agregados ligados por uma matriz cerâmica ou vítrea e que apresentam uma porosidade residual aberta entre 10 e 30%.

- Especiais sinterizados: possuem um alto grau de sinterização e uma porosidade quase nula.

- Especiais eletrofundidos: apresentam um grau de sinterização e densidade ainda superiores a classe anterior.

Além disso, eles podem ser agrupados em duas categorias principais: conformados e monolíticos. De acordo com a norma ABNT NBR 10237, os materiais refratários conformados apresentam formatos padronizados ou especiais e os monolíticos (ou não-conformados) não apresentam forma definida, podendo ser conformados de acordo com as necessidades dos usuários. Este é o caso das argamassas, concretos densos e isolantes, massas de socagem, massas plásticas, massas de projeção e massas granuladas secas. Estas cerâmicas podem ser aplicadas por socagem, vertimento, vibração ou projeção pneumática que formam os revestimentos monolíticos.

Uma subdivisão ainda existente (norma NBR 10237) permite distinguir as cerâmicas refratárias quanto a sua natureza química e mineralógica. Desta forma, temos os materiais classificados como: (i) *ácidos*: tais como os silicosos ou de sílica; (ii) *básicos*: como os magnesianos ou de magnésia, magnesianos-cromíticos ou de magnésia-cromita, cromomagnesianos ou de cromita-magnésia, dolomíticos ou de dolomita, e de magnésia-carbono; (iii) *neutros*: são os aluminosos ou de alumina, de alumina-carbono, de alumina-carbeto-carbono, aluminosos-cromíticos ou de alumina-cromita, cromíticos ou de cromita, de carbono, grafíticos ou de grafita; e (iv) *especiais*: como os de carbeto de silício, cordierita e de mulita.

O desempenho das cerâmicas refratárias depende fortemente da sua composição e microestrutura. Portanto, deve-se atentar as características e solicitações requeridas durante o uso destes materiais para garantir a boa seleção do tipo de refratário mais adequado e com melhor potencial para suportar tais condições.

2.1.1 Refratários conformados

A norma ASTM C71 define os tijolos refratários como produtos de formato retangular onde uma dimensão é maior que as demais e que podem ser manuseados com uma mão. Contudo, este documento menciona ainda que eles podem não ser planos e paralelos e apresentar formato em cunha, arco ou circular.

O processo produtivo destes materiais envolve a seleção e preparação das matérias-primas que serão utilizadas, a partir de métodos como britagem, moagem e classificação (Figura 2.1). Posteriormente, estes componentes são estocados e submetidos a pesagem e dosagem nas quantidades certas para a confecção de cada

produto desejado. Na sequência, a etapa de mistura da formulação é conduzida e a conformação é feita por métodos automatizados de prensagem, usando baixos teores de líquido na mistura e procedimentos que otimizem a secagem e a manipulação das peças produzidas.

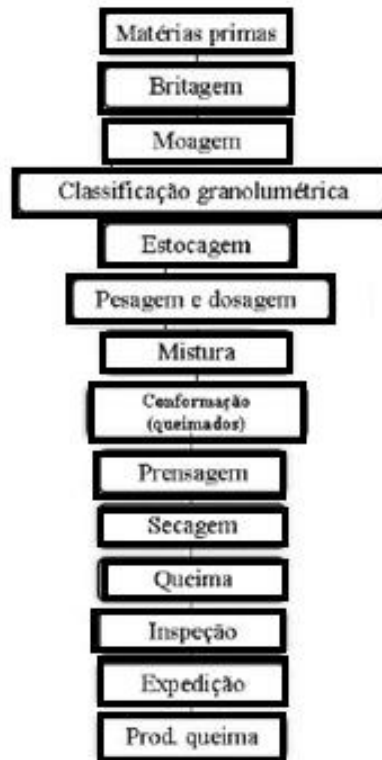


Figura 2.1: Diagrama da produção dos refratários (adaptado de Cotta e Rodrigues, 2014).

Além disso, os refratários conformados são comumente submetidos a processos de cura e/ou queima antes de serem comercializados. Dentre os formatos possíveis em que estes materiais são produzidos (Figura 2.2), os tijolos se destacam como aquele mais comum, sendo usados para o revestimento de fornos para refino de metais, fabricação de vidros, tratamento térmico metalúrgico e para a geração de energia (Callister Jr., 2007).



Figura 2.2: Formas diversas de um refratário conformado (AECweb, 2023).

É comum ainda subdividir os produtos conformados em refratários de formato padrão (RFP) ou formato especial (RFE). Os RFP apresentam dimensões bem definidas e padronizadas para todos os produtos, como: tijolos paralelos, tijolos de arcos, placas, blocos padrão, tijolos cunhados, válvulas e outros. Os RFE são aqueles cuja produção não segue padrões de moldes retangulares e são produzidos para situações específicas (Raad, 2008).

As cerâmicas refratárias conformadas são, em sua maioria, estáveis volumetricamente, e capazes de desempenhar suas funções estruturais em temperaturas elevadas (acima de 1450°C) (Sako e Pandolfelli, 2014). 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 e Rodrigues, 2014).

2.2 PROCESSO SIDERÚRGICO E O USO DE REFRAATÓRIOS

Os refratários são muito utilizados pelas indústrias siderúrgicas devido sua alta resistência à corrosão, baixa expansão térmica e boa condutividade térmica. Estes materiais são usados como revestimento de fornos e equipamentos diversos que operam em altas temperaturas, podendo ficar exposto ao contato direto com escórias e metais fundidos (Li et al., 2020).

As usinas siderúrgicas são divididas em dois grandes grupos: as integradas e

semi-integradas. Nas usinas integradas o aço é obtido a partir do ferro primário, cuja matéria-prima é o minério de ferro, o qual é transformado em ferro gusa nos alto-fornos e segue para ser transformado em aço na etapa de conversão. Nas usinas semi-integradas a matéria-prima inicial é a sucata do aço e o ferro gusa sólido, não precisando passar pela etapa de redução do minério de ferro. A sucata é transformada em aço por meio de fornos elétricos de fusão (Mourão e Gentile, 2007), como indicado a seguir.

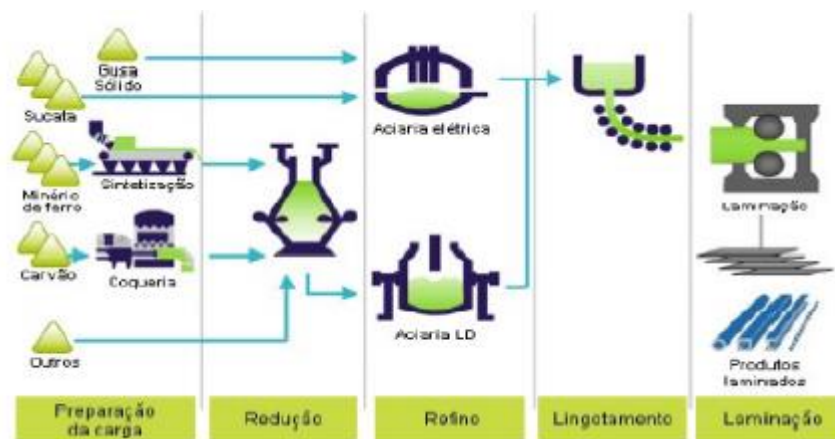


Figura 2.3: Fluxograma ilustrativo das etapas da produção de aço (Freschi, 2015).

No processo de redução, as propriedades e especificações técnicas dos refratários que serão usados dependem da posição de aplicação e área dentro do alto-forno, do tipo de interação do revestimento com as matérias-primas e dos produtos das reações e transformações que ocorrem durante a operação (interação sólido-sólido, sólido-gás e sólido-líquido, temperaturas e gradientes térmicos, qualidade do ferro gusa, volume de escória, entre outros) (Cotta e Rodrigues, 2014). Um alto-forno é capaz de produzir 13 mil toneladas de gusa por dia e tem uma vida útil de 15 anos, apresentando alta produtividade e limitado consumo de combustível (Mourão e Gentile, 2007).

A aciaria é o setor das usinas siderúrgicas onde o ferro-gusa é refinado para se obter o aço. O processo dominante é a conversão do metal pelo uso de sopro do oxigênio (Convertedor LD) (Mourão e Gentile, 2007), sendo esta operação crítica e pode acarretar no desgaste severo dos refratários aplicados.

2.2.1 Convertedor LD ou processo BOF ("Basic Oxigen Furnace" - Forno Básico a Oxigênio)

O convertedor LD, também conhecido como BOF (forno básico a oxigênio), é o equipamento que opera a conversão do gusa líquido (rico em carbono) em aço. Antes de ir para a aciaria, o metal líquido resultante dos altos-fornos é submetido a pré-tratamentos de dessilicação, desfosforação e dessulfuração, para diminuir a presença de Silício (Si), Fósforo (P) e Enxofre (S) para facilitar a produção de aços com maior qualidade (Mourão e Gentile, 2007).

Dentre os tipos de refratários aplicados neste equipamento, os tijolos de MgO-C se destacam devido ao seu bom desempenho frente ao contato com o metal e as escórias (Pagliosa, 2022). Os mecanismos de desgaste destes revestimentos cerâmicos são complexos e causados por vários fatores, como: ataque químico, erosão, abrasão e força de atrito causada por tensões térmicas (Brandaleze et al., 2018). Durante a operação, o sopro do oxigênio de alta pureza sobre o gusa reduz a concentração de carbono presente neste material e o transforma em um aço de baixo carbono (Figura 2.4). O segundo estágio de descarburização envolve a oxidação do carbono disponível (Eq. 2.1 e 2.2), após ocorrer a oxidação do silício. As condições no sistema são de elevada temperatura e há a emulsão metal-gás-escória que irão favorecer a descarburização, onde a velocidade da reação depende do oxigênio disponível (Maia, 2007).



Em geral, obtém-se o predomínio da formação de CO (55-70% do gás gerado) e CO₂ é obtido em menores quantidades (30-45%). A geração intensa do CO em meio líquido causa o “espumamento” da escória e a formação da emulsão metal-gás-escória, que ocupa a maior parte do volume do equipamento (Maia, 2007). Além disso, ao longo deste processo haverá transformações de fases associadas a interação entre o aço fundido, a escória e o refratário (Li et al., 2020).

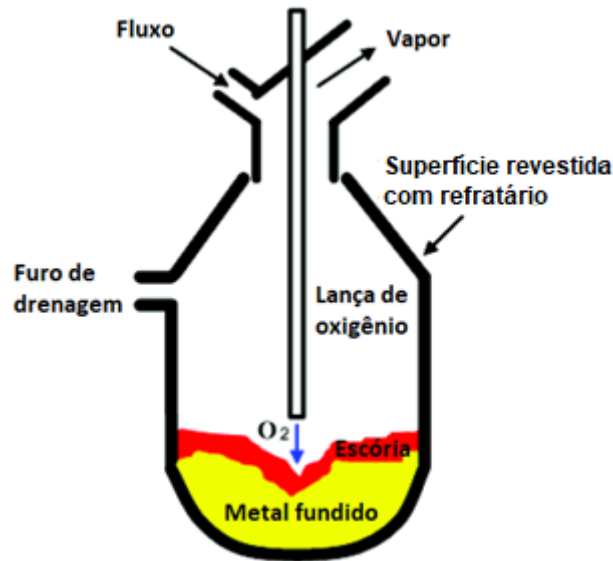


Figura 2.4: Sopro de oxigênio dentro de um forno BOF (Adaptado de Carvalho, 2015).

Minerais fundentes são usados com o objetivo de controlar o teor de enxofre e fósforo na mistura metálica e minimizar o desgaste do revestimento refratário do forno. A energia necessária para elevar a temperatura dos fundentes, da sucata e gusa líquido depende da oxidação de elementos que estão contidos na carga, como Fe, Si, C, Mn e P. A intensa agitação produzida pelo jato de oxigênio contribui para a oxidação desses elementos e resulta em liberação de energia. Essa agitação também permite transferir energia entre a escória e o banho metálico (Carvalho, 2015).

As altas temperaturas no processo de sopro aumentam o fluxo do fundido, acelerando a taxa de degradação do refratário (Li et al., 2020). Pode-se destacar que a operação do convertedor é dividida nas seguintes etapas (Figura 2.5):

- **Carregamento de sucata e gusa líquido:** O forno é inclinado em um ângulo de 45° em relação à vertical, onde a sucata é adicionada antes do ferro gusa visando garantir a secagem da mesma e evitando reações desta com o metal líquido. O ferro gusa é carregado sobre a sucata. O tempo de carregamento total é de cerca de 5 minutos. A sucata está sujeita a imprecisões relativas a sua composição química, devendo ser feito um controle para evitar sucatas de baixa qualidade. Durante o processo de carregamento de sucata ocorre a abrasão mecânica do revestimento refratário (Li et al., 2020).

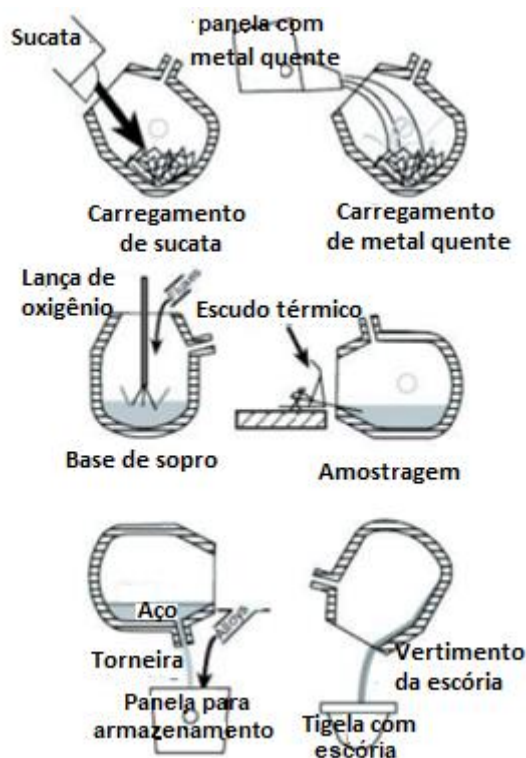


Figura 2.5: Etapas requeridas na operação de um convertedor LD (Adaptado de Carvalho, 2015).

- **Sopro de oxigênio:** Após o carregamento, o convertedor é inclinado para direção vertical para que seja feito o processo de sopro de oxigênio por intermédio da lança, liberando o fluxo de oxigênio e iniciando a ignição, que permite a interação entre o banho metálico, escória e oxigênio fornecido. A movimentação do banho e os jatos de oxigênio em altas velocidades induzem a corrosão do revestimento refratário (Li et al., 2020).

A altura e a vazão da lança são ajustadas para se atingir uma boa taxa de descarburização e formação adequada de escória em um processo estável. Na primeira etapa do processo, é formada uma escória ácida pela oxidação do Si, Fe e Mn. Num segundo momento, a cal é progressivamente dissolvida, enriquecendo a escória líquida de CaO. Ocorre ainda a redução da concentração de FeO, dando origem a uma escória heterogênea e não reativa em relação ao fósforo. Ao final do processo, a escória torna-se reativa e permite a desfosforação final (Carvalho, 2015).

- **Amostragem:** durante a operação do forno, o convertedor é virado para a posição de carregamento e são retiradas amostras para análise da composição

do metal fundido.

- **Vazamento:** nesta etapa, o forno é virado para o lado oposto ao carregamento e o aço flui para ser coletado em um forno panela. Por outro lado, a escória resultante é vertida posteriormente em um recipiente adequado para sua coleta, usando a abertura do lado do carregamento do forno.

2.2.2 Refratários destinados aos fornos BOF

Os refratários destinados aos fornos BOF são tijolos à base de MgO e carbono (Figura 2.6). Estes apresentam resistência ao ataque de óxidos de ferro, alcalinos e fundentes ricos em cal, elevada refratariedade, baixa molhabilidade por escória, alta condutividade térmica e alto calor específico, demandando muita energia para o seu aquecimento. Os tijolos de MgO-C são também amplamente aplicados no revestimento de panelas de aço que transportam metal líquido ao longo do processo de refino das aciarias (Leite et al., 2014). Devido às solicitações que o revestimento cerâmico está sujeito para produzir aços de elevada qualidade e limpidez, os refratários devem apresentar resistência química e física a altas temperaturas e se manterem íntegros sob operação.

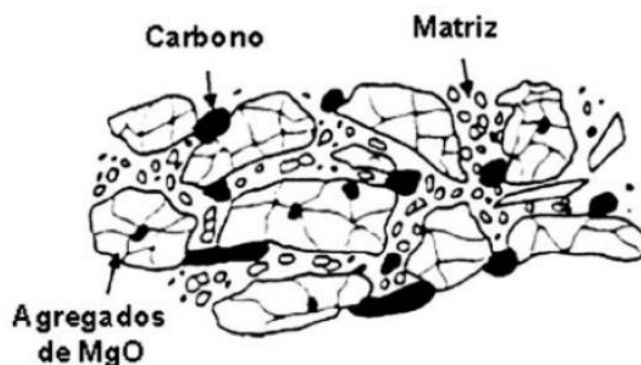


Figura 2.6: Estrutura e constituintes de um refratário do tipo MgO-C (Leite et al., 2014).

Os refratários magnesianos são produtos a base de magnésia eletrofundida ou sinterizada, uma fonte de carbono (grafita) e um ligante com elevada concentração de carbono, sendo esta resina fenólica ou novolaca. A resina é de extrema importância para o refratário, pois permite que o tijolo apresente otimizada resistência

mecânica após conformação e tratamentos térmicos subsequentes (Bitencourt e Pandolfelli, 2013). O carbono presente nos tijolos de MgO-C atua inibindo a penetração da escória, bloqueando fisicamente os poros e reduzindo a molhabilidade. É importante aos fornos básicos de oxigênio a presença da magnésia, que junto a uma menor porosidade, auxilia na resistência química e durabilidade do refratário (Gomes et al., 2015).

Os grãos eletrofundidos de MgO têm maior densidade e pureza, são praticamente isentos de porosidade inter e intragranular, minimizando as reações químicas desse material com a escória e aumentando o desempenho do revestimento refratário (Leite et al., 2014). Por sua vez, os grãos de MgO sinterizados apresentam uma maior porosidade, o que afeta a resistência à penetração da escória e reduz a resistência à dissolução dos refratários quando comparado com composições contendo matérias-primas eletrofundidas (Bragança, 2012) A Figura 2.7 destaca as diferenças entre os grãos de MgO sinterizados e eletrofundidos.

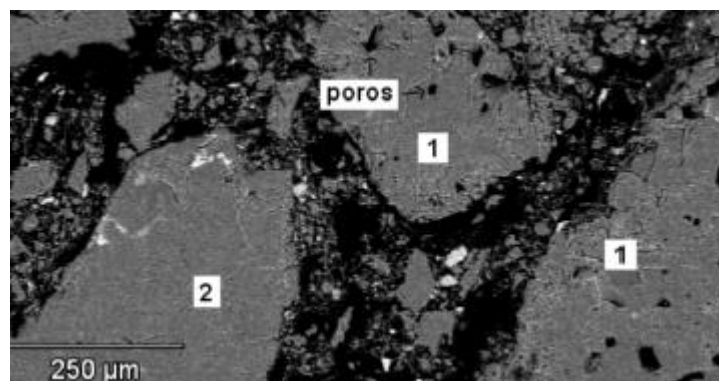


Figura 2.7: Agregados de MgO sinterizados (1) e eletrofundidos (2) em um tijolo refratário (Bragança, 2012).

As impurezas contidas no MgO (CaO , SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , B_2O_3) formam fases que são responsáveis pela ligação entre grãos e partículas em menores temperaturas. No sistema MgO-CaO-SiO_2 , a razão CaO/SiO_2 determina a temperatura e natureza dos minerais formados. A razão preferencial do CaO/SiO_2 deve ser maior que 3 e o percentual total de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 deve ser entre 0,1-0,2% (Bragança, 2012; Leite et al., 2014).

Quando a razão CaO/SiO_2 for menor que 2, ocorrerão reações eutéticas em

baixas temperaturas (1320-1387 °C), podendo formar as fases monticelita, mervinita e forsterita. Se a razão for superior a 2, a formação de líquido ocorrerá em temperaturas mais elevadas (1790-1850 °C), formando silicatos dicálcico e tricálcico. Outra impureza que pode estar presente é o óxido de boro (B_2O_3) que, em pequenas quantidades, resulta em uma queda da refratariedade (1200-1250°C), sendo seu percentual máximo menor que 0,01% (Leite et al., 2014). A Tabela 2.1 mostra as fases que são formadas em relação a basicidade das impurezas e a Figura 2.8 ilustra a o efeito da pureza do MgO no comportamento de corrosão do refratário.

Tabela 2.1: Fases formadas em relação a basicidade da relação CaO/SiO_2 (Leite et al., 2014).

Basicidade	CaO/SiO_2					
	0,0-1,0	1,0-1,5	1,5-2,0	MgO	MgO	>2,0
Fases formadas	MgO Espinélio M_2S CMS	MgO Espinélio CMS C_3MS_2	MgO Espinélio C_3MS_2 C_2S	MgO Espinélio C_2S C_2F	MgO C_2S C_3S C_2F	MgO CaO C_3S C_2F

M_2S = forsterita, CMS = monticelita, C_3MS_2 = mervinita, C_2S = silicato de cálcio, C_3S = silicato tricálcio, C_2F = ferrita de cálcio.

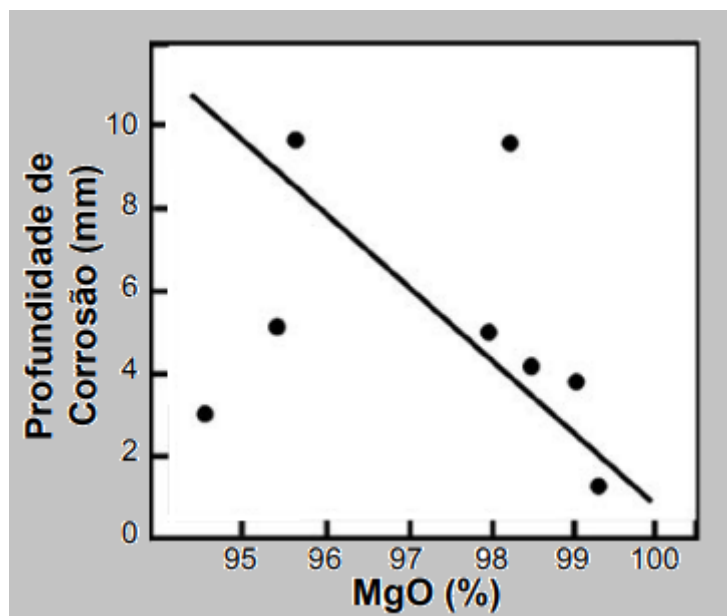


Figura 2.8: Efeito das impurezas na taxa de corrosão de refratários a base de MgO. (adaptado de Leite et al., 2014).

O grafite é uma forma polimórfica do carbono e ela é amplamente usada em

refratários. A sua estrutura contém camadas de átomos de carbono com arranjo hexagonal e, dentro dessas camadas, cada átomo de carbono está ligado a três carbonos vizinhos e coplanares por ligações covalentes (Figura 2.9). O quarto elétron participa com uma ligação de van der Waals. Como advento das ligações interplanares, poderá ocorrer a clivagem entre os planos, dando origem às propriedades lubrificantes do grafite (Callister Jr., 2007).

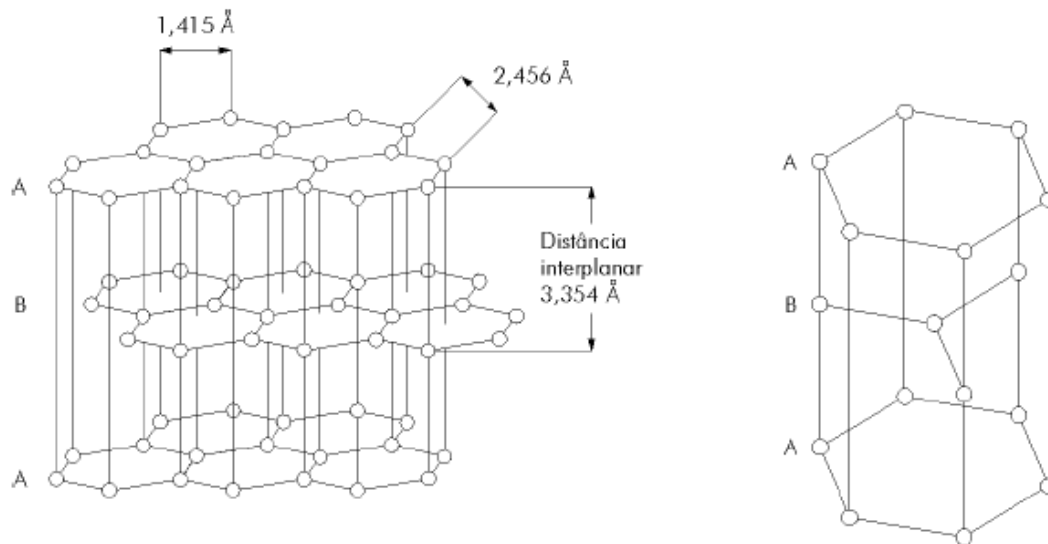


Figura 2.9: Estrutura cristalina hexagonal do grafite. As camadas são arranjadas em seqüência ABA, como ilustra a imagem à direita (Oliveira et al., 2000).

O grafite também pode apresentar arranjo romboédrico (Figura 2.10). Neste caso, cada átomo de carbono está ligado ao carbono vizinho em um ângulo de 120°C . Porém, a moagem do grafite normalmente diminui a quantidade romboédrica devido à aplicação de tensões mecânicas. Acima de 2000°C , esta estrutura sofre transformação, dando origem ao arranjo hexagonal que é mais estável nesta condição. Características como alta condutividade térmica e baixo coeficiente de expansão térmica permitem com que o grafite, quando aplicado em composições de cerâmicas refratárias, resultem no aumento da resistência ao choque térmico destes produtos (Oliveira et al., 2000).

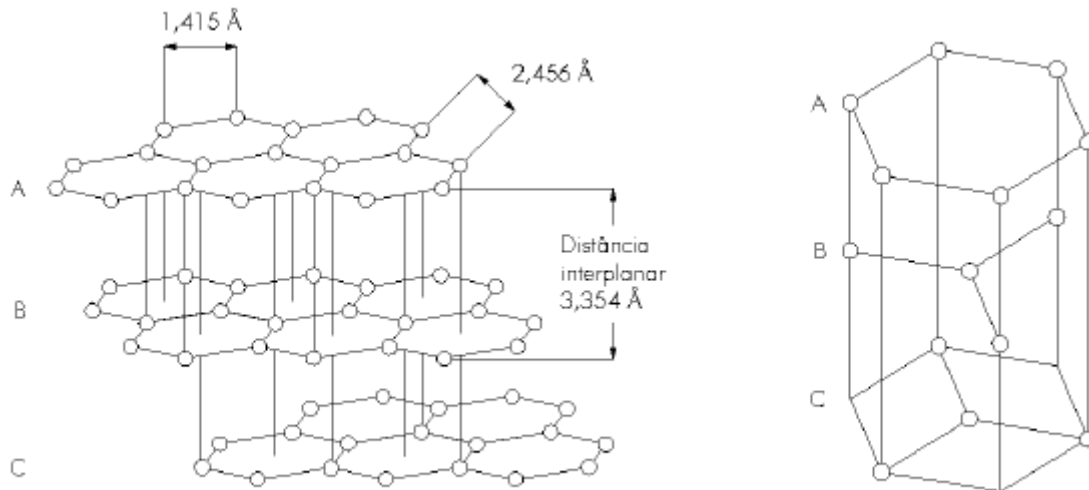


Figura 2.10: Estrutura cristalina romboédrica do grafite. As camadas são arranjadas em sequência ABC, como ilustra à direita (Oliveira et al., 2000).

2.3 PROCESSAMENTO DE TIJOLOS DO TIPO MgO-C

2.3.1 Conformação por prensagem

A prensagem é a simultânea compactação e moldagem do pó ou grânulos confinados em uma matriz rígida ou um molde flexível. Pelo processo de prensagem industrial, o pó é alimentado na forma de grânulos de tamanho controlado e deformáveis, sendo eles, em geral, preparados por *spray drying*¹ ou granulação por pulverização. A prensagem é o processo de conformação mais utilizado devido a sua elevada produtividade e habilidade de produzir peças de vários tamanhos e formatos perto da tolerância permitida e com reduzida retração após a secagem (Reed, 1995).

A aglomeração dos grânulos dentro da matriz junto à variação de pressão aplicada ao longo da peça durante a compactação resulta em variações na densidade de empacotamento do corpo à verde. Na prensagem uniaxial, devido a esses efeitos, são utilizados formatos relativamente simples. E quando requerido peças com formatos complexos e uma melhor uniformidade, há como alternativa a prensagem

¹ *Spray drying*: um processo de secagem que envolve a atomização de um líquido que contém sólidos em uma suspensão.

isostática (Rahaman, 2003).

Há três modos de compactação que consideram o movimento da matriz e do pistão: prensagem de ação simples (ou uniaxial), prensagem de dupla ação e a prensagem isostática (Rahaman, 2003). Na prensagem uniaxial, a tensão é aplicada por um pistão em um molde cujo as paredes não se movimentam. O controle das dimensões do corpo à verde é melhor que na prensagem isostática, pois a peça não é envolta por um invólucro de borracha (Terpstra, Pex e de Vries, 1995). Por outro lado, na prensagem de dupla ação tanto o pistão superior quanto o inferior se movimentam enquanto a matriz é fixa. Ela é utilizada para obtenção de peças com grande espessura e geometria complexa. A depender da complexidade da peça, pode-se utilizar múltiplos punções (Amorós Albaro, 2000). A Figura 2.11 ilustra as características das prensagens uniaxial de simples e dupla ação.

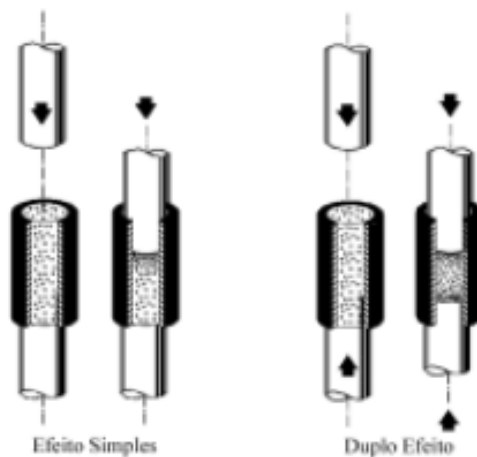


Figura 2.11: Efeito Simples à esquerda e Efeito Duplo à direita (Amorós Albaro, 2000).

Há também a prensagem uniaxial (de simples ou dupla ação) onde o molde ou a matriz é móvel. Nesta técnica, a matriz acompanha de forma parcial o movimento do pistão superior. Na fase da extração, enquanto o pistão superior se movimenta, a matriz desce para facilitar a extração da peça. Essa técnica é utilizada quando a fricção entre os grânulos e as paredes do molde provoca grande heterogeneidade na densidade da peça junto a formação de trincas durante a extração do compacto (Amorós Albaro, 2001).

Na prensagem isostática, o pó é derramado dentro de um molde que será envolto por um invólucro de borracha em um líquido ou a seco e a tensão será

aplicada por meio da pressão transmitida pelo líquido. Após a compactação, a borracha é retirada do líquido e aberta para retirada da peça (Figura 2.12). Esse método é bom para produzir peças espessas, porém ele apresenta baixas taxas de produção. O método envolto pela bolsa à seco, a bolsa é parte do equipamento e a pressão é aplicada pelo líquido ao lado da amostra e pelo pistão superior e inferior. Neste caso é possível automatizar o processo e produzir peças num modo mais rápido, mas com formatos simples (Terpstra, Pex e de Vries, 1995).

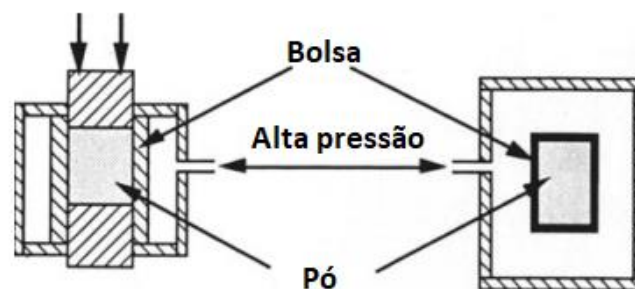


Figura 2.12: Prensagem isostática: bolsa à seco (esquerda) e bolsa a úmido (direita) (Terpstra, Pex e de Vries, 1995).

A prensagem isostática assegura uma distribuição homogênea de pressão sobre a superfície do molde, podendo fabricar peças complexas com relevos em duas ou mais direções e peças onde uma dimensão é maior que as demais (Amorós Albaro, 2000).

É de grande importância obter refratários conformados densos e homogêneos, pois eles serão utilizados em condições severas em contato com escórias, transporte de partículas sólidas, elevadas temperaturas, entre outros. As prensas hidráulicas são amplamente usadas para a fabricação de tijolos MgO-C, onde a pressão que movimenta o pistão é transmitida por fluido pressurizado, normalmente óleo, que fica armazenado em um reservatório. Os componentes dessas prensas são:

- (i) Sistema de alimentação, responsável por preencher as cavidades do molde com a massa (usualmente obtida por secagem e atomização), nivelar e extrair o compacto. Ele é formado por um recipiente metálico, com barras transversais à direção de preenchimento, que funcionam como separadores. Eles são utilizados para obter uma distribuição

- homogênea nas cavidades do molde;
- (ii) Sistema hidráulico, composto por um reservatório de óleo no interior da estrutura da prensa, por um sistema hidráulico que bombeia o óleo necessário para realização das operações que compõe o ciclo de prensagem e por um sistema multiplicador da pressão;
 - (iii) Sistema de prensagem, com elementos mecânicos que compactam a massa e extraem a peça. Os elementos estão inseridos na estrutura rígida da prensa, sendo os principais a travessa móvel e a matriz com as cavidades;
 - (iv) Sistema automatizado de controle, onde o ciclo é regulado de forma eletrônica (Amorós Albaro, 2001). A Figura 2.13 ilustra uma prensa hidráulica e seus componentes.

2.3.1.1 Etapas importantes do processamento por prensagem

Os estágios da prensagem a seco incluem: (i) o enchimento da matriz, (ii) compactação e a obtenção da peça e (iii) ejeção da mesma (Reed, 1995). A Figura 2.14 mostra as diversas etapas e variações do processo de prensagem.

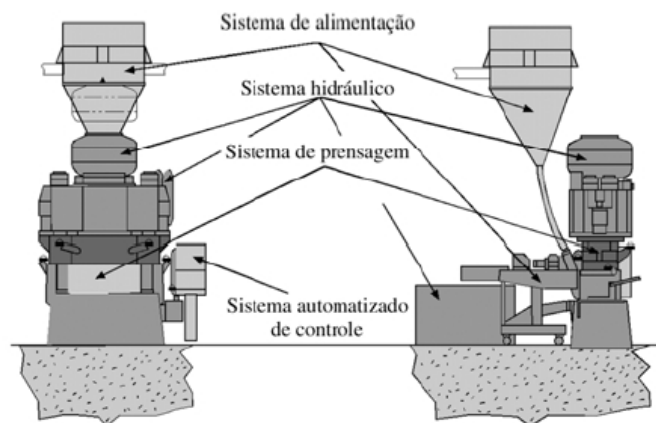


Figura 2.13: Prensa hidráulica, utilizada para a obtenção de tijolos de MgO-C (Amorós Albaro, 2001).

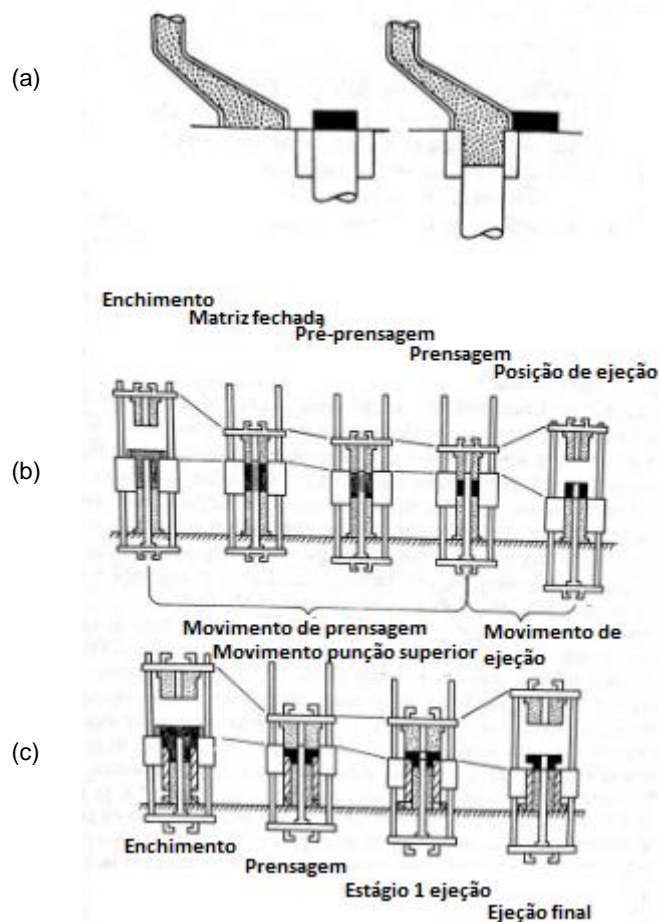


Figura 2.14: Etapas do processo de prensagem: (a) ação de alimentação e retirada da peça do molde; (b) aplicação da carga e ejeção da peça usando uma matriz flutuante; e (c) processo de enchimento, prensagem e ejeção da peça (Reed, 1995).

Componentes da composição e alimentação da matriz

Sistemas usados para preparar granulados para prensagem do pó comumente utilizam aditivos como defloculantes, ligantes, plastificantes e algumas vezes lubrificantes, agente de molhamento e/ou antiespumante. O defloculante é utilizado para auxiliar na dispersão do pó e para reduzir o teor de líquido necessário para a adequada conformação.

Os ligantes orgânicos conferem a peça uma resistência mecânica suficiente, e são utilizados em proporções abaixo de 5% em peso. Pode-se adicionar o ligante durante ou após a formação dos granulos, sendo após uma forma de recobrimento (Amorós Albaro, 2000).

O plastificante aumenta a deformabilidade do ligante e reduz sua capacidade de

adsorver umidade do ambiente. Umidade comumente age como um plastificante secundário e deve-se controlar a quantidade adsorvida entre a granulação e a prensagem. O lubrificante reduz o desgaste da matriz e a pressão de ejeção na prensagem e também melhora a distribuição da densidade em peças prensadas. O material prensado não deve aderir ao pistão e precisa apresentar resistência mecânica suficiente para sobreviver à ejeção e subsequente manuseio (Reed, 1995).

Para um bom desenvolvimento das etapas de prensagem e uma boa distribuição da massa na cavidade do molde, é importante que a massa apresente uma boa fluidez sob o efeito das forças da gravidade. (Amorós Albaro, 2000). A fluidez dos grânulos melhora com uma distribuição larga de tamanho de partículas, com morfologia esférica e uma textura superficial lisa. A presença de mais de 5% de pós finos ($d < 20 \mu\text{m}$) pode interromper completamente o fluxo, pois além deles adentrarem o espaço entre o pistão e a parede da matriz, aumentam a fricção e diminuem o escape de ar. Partículas esféricas com tamanho acima de $20 \mu\text{m}$ normalmente tem bom comportamento de fluxo (Reed, 1995).

Compactação

Durante a prensagem, a pressão aplicada para movimentar o pistão compacta os pós granulados e forma uma peça coesa com forma e microestrutura particular. Inicialmente, tem-se a redução do volume ocupado pelos poros intergranulares devido ao deslocamento e rearranjo dos grânulos. Em seguida, há uma redução do volume e tamanho dos poros intergranulares pela deformação dos grânulos. Por fim, ocorre a diminuição dos poros intragranulares devido ao deslizamento e a reordenação das partículas (Amorós Albaro, 2000). Após todas as etapas, é possível obter uma peça prensada com empacotamento o mais denso possível. Para tanto, é importante controlar a distribuição de tamanho de partículas e sua deformabilidade visando cerâmicas densas para aplicação de alta-performance.

A densidade do compacto em função da pressão aplicada é frequentemente utilizada para descrever o comportamento do compacto. Esses dados são mensurados para o uso na otimização e controle de qualidade do produto (Rahaman, 2003). Três estágios podem ser identificados por um gráfico de densidade do compacto (%) versus log da pressão aplicada (MPa), como mostrado a seguir (Figura 2.15) (Amorós Albaro, 2000; Reed, 1995):

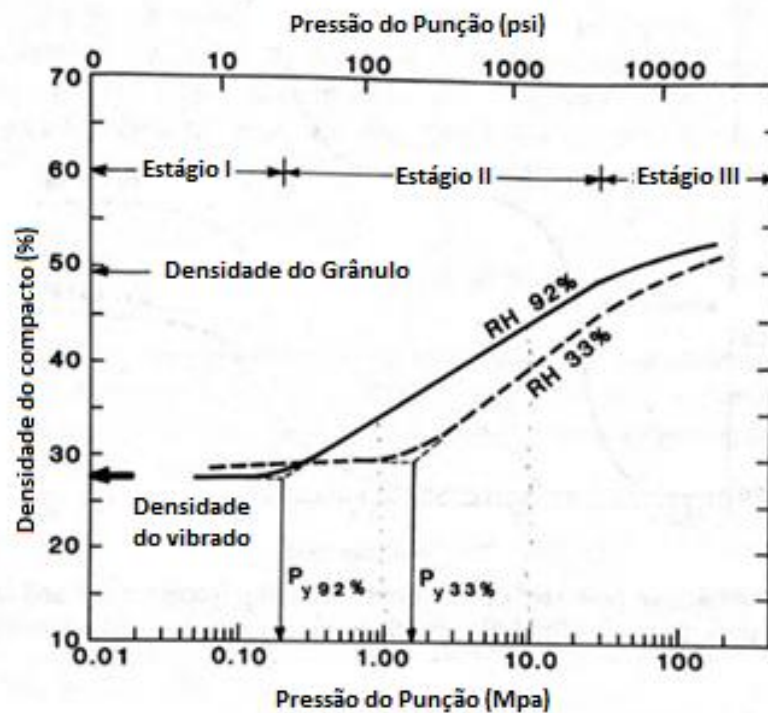


Figura 2.15: Diagrama de compactação que indica a pressão de rendimento dos grânulos e três estágios de compactação para casos de boa plasticidade (RH 92% de umidade) e plasticidade pobre (RH 33% de umidade) dos grânulos (Reed, 1995).

- O estágio I representa uma pequena quantidade de deslizamento e rearranjo dos grânulos quando se aplica uma baixa pressão (contato inicial do pistão com o pó alimentado na matriz), havendo uma leve densificação em relação a situação inicial de preenchimento. Esse estágio se estende até o valor de máximo empacotamento dos grânulos sem ocorrer a deformação ou destruição;
- O estágio II começa com a deformação dos grânulos em função da pressão aplicada, levando a redução no volume e no tamanho dos interstícios. No estágio intermediário é onde ocorre a maior parte da compactação, devido a deformação e/ou destruição dos aglomerados. Conforme aumentado a pressão da prensagem, aumenta-se a área de contato entre os grânulos e a peça se torna mais homogênea, reduzindo o volume e tamanho dos poros intergranulares;
- O estágio III começa em alta pressão, quando a densificação ocorreu

por deslizamento e rearranjo das partículas em uma configuração de empacotamento levemente mais denso. Idealmente, os poros mais largos entre os grânulos deformados desapareceram e a interface entre eles não existe mais. Nesse estágio, o aumento da compactação ocorre pela eliminação da porosidade intragranular. Diminui-se o volume de poros com o aumento da pressão, as interfaces vão desaparecendo e a peça é mais homogênea.

A compactação também pode ser interpretada pelo rearranjo na região linear de baixas pressões e pela deformação na região linear à altas pressões. O ponto de interrupção no final do estágio III do gráfico (Figura 2.15) é dimensionado conforme a dureza ou a força dos grânulos. Se o pó consiste de partículas primárias, é representado por apenas uma linha. Os pós aglomerados mostram duas linhas, cujo ponto de interrupção ao final do estágio III é dado pela força dos aglomerados (Rahaman, 2003).

Em pressões elevadas, o aumento da pressão provoca a fratura dos agregados porosos e a destruição dos aglomerados de partículas que não se desfizeram em pressões menores, aumentando a densidade do compacto. A maior parte da carga aplicada nesse estágio provoca compressão elástica armazenada no material sob forma de energia, que é liberada após a retirada da carga (Amorós Albaro, 2000).

Ejeção e transferência

A energia elástica armazenada no compacto quando aplicado pressão produz uma expansão da peça após a ejeção chamada expansão de extração, além da recuperação de tensão e do relaxamento de tensão. A expansão de extração depende de vários fatores como o pó, os aditivos orgânicos, a pressão que foi aplicada, da taxa de pressão. Ela é maior quando há grande quantidade de aditivos e uma alta pressão aplicada (Rahaman, 2003).

“Lubrificantes adicionados para reduzir a fricção da parede da matriz durante o processo de compactação tem benefício adicional em que eles reduzem a pressão requerida para a ejeção” (Rahaman, 2003). A expansão de extração diminui reduzindo a velocidade de aplicação da carga ou aumentando o tempo da pressão aplicada durante o ciclo de prensagem. Isso ocorre pois, com um tempo maior de ciclo de prensagem, ocorre o reordenamento das partículas em posições mais

estáveis, além de reduzir a quantidade de ar aprisionado no interior do corpo (Amorós Albaro, 2001).

A etapa da ejeção da peça é crítica na prensagem uniaxial pois a energia elástica armazenada na peça, após a aplicação da pressão, exerce uma força normal sobre a parede do molde. Com isso, a peça é submetida uma tensão de cisalhamento devido a fricção entre as superfícies do molde e da peça (Amorós Albaro, 2001).

2.3.1.2 Efeito da parede da matriz e da pressão de transmissão

O problema mais grave da compactação é que a pressão aplicada não é transmitida uniformemente para o pó devido a fricção entre a parede da matriz e o pó. Gradientes de pressão pode induzir a geração de gradientes de densidade no pó compacto (Rahaman, 2003). Se a prensagem for uniaxial, fricção entre as partículas e a fricção entre as mesmas e a parede da matriz impede que a pressão seja transmitida integral e uniformemente em todas as regiões da peça (Figura 2.16).

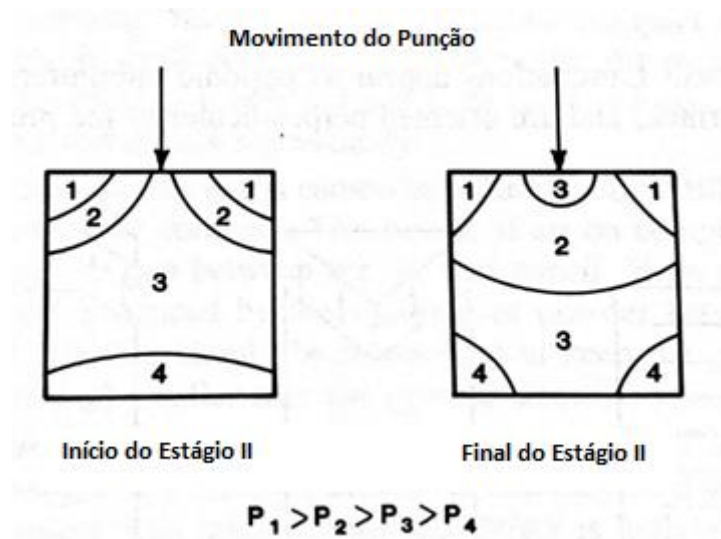


Figura 2.16: Perfis de pressão geral observados no início e no fim do estágio II para prensagem uniaxial (Reed, 1995).

A máxima pressão identificada ocorre no topo próximo ao canto do compacto e diminui em direção a profundidade do eixo central. Ao final do estágio II de compactação, uma região de mais baixa pressão é desenvolvida apenas abaixo do

centro do pistão. Gradientes na densidade prensada e a expansão de extração são resultantes destas variações de pressão, contribuindo para a distorção dimensional subsequente da peça após o processo de sinterização (Reed, 1995).

2.3.2 Possíveis defeitos associados ao processo de prensagem

Após o processo de compactação, anseia-se por obter um refratário livre de defeitos superficiais e sem gradientes de densidade ao longo da peça.

Os problemas e defeitos associados a prensagem uniaxial que surgem durante a fabricação de peças cerâmicas conformadas são: i) Compactação inadequada da peça, devido a falta de controle ao preparar a massa; ii) Desgaste do molde por abrasão, podendo causar mudanças nas dimensões e deteriorar a textura superficial; iii) Formação de trincas, devido desenho inadequado do molde, ar aprisionado em excesso durante a compactação, expansão da peça durante a ejeção do molde, fricção entre a peça e a parede do molde durante a ejeção; iv) Falta de uniformidade e distorções no compacto, provocando quebras durante a queima (Amorós Albaro, 2001).

2.3.2.1 Laminações

As laminações se assemelham a uma rachadura circunferencial periódica na superfície de fricção, e são orientadas perpendicularmente à direção de prensagem. Esse defeito ocorre quando a fricção da parede da matriz é alta e desliza naturalmente, a expansão de extração da peça é alta e a força do compacto é baixa. Para eliminar esse defeito deve-se lubrificar melhor a parede da matriz e reformular os aditivos para plastificar melhor os grânulos (Reed, 1995). Pode ser evitado também aumentando a resistência mecânica à verde do material e reduzindo a expansão de extração da peça.

2.3.2.2 Trincas no limite superior

As trincas começam na borda superior da peça ao eliminar a carga. A região superior central, que está em contato com o pistão, se expande axialmente quando o pistão é retirado. Nas bordas superiores, a expansão é impedida pela fricção entre a peça e as paredes da matriz. Com isso, surgem tensões de tração nas bordas superiores da peça, provocando o surgimento de trincas (Figura 2.17) (Amorós Albaro, 2001).

Elas apresentam em uma seção da superfície da peça em forma de cunha que se separa em um ângulo de 10-20(°) do compacto final na ejeção. Para minimizar esse defeito, pode-se (i) usar e aumentar o teor de um bom ligante; (ii) controlar das características dos grânulos do pó; (iii) reduzir a fricção entre o compacto e o pistão e o compacto e a parede da matriz; (iv) polir o pistão e a matriz e utilizar uma matriz afunilada (Reed, 1995).

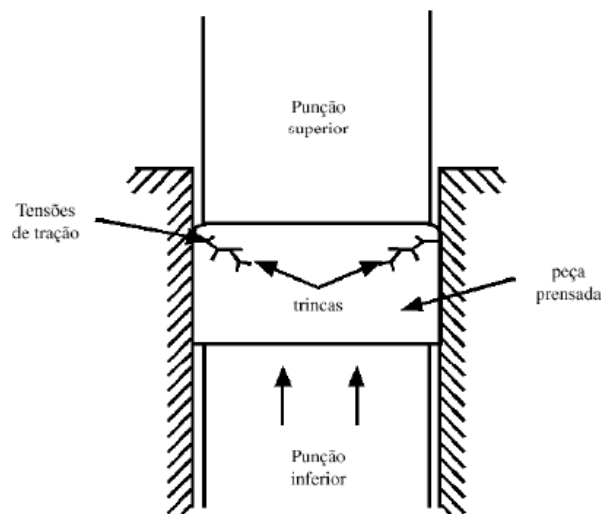


Figura 2.17: Formação de trinca durante a eliminação da carga (Amorós Albaro, 2001).

2.3.2.3 Cobertura de anel

É causado pela expansão de extração relativamente alta no canto superior do compacto. O escape de ar durante a compressão tende a atrair os grânulos para o

espaço entre a matriz e o pistão. A expansão de extração próximo aos cantos é produzida pelos grânulos entre o pistão e parede da matriz (Reed, 1995).

2.3.2.4 Trincas verticais

São trincas causadas pela expansão de extração devido ar comprimido. A tendência para esse defeito é grande quando a taxa de compactação e a velocidade do pistão são altas, se a espessura do compacto é relativamente grande e se o compacto tem baixa permeabilidade de gás e baixa resistência mecânica. Ciclos de prensagem mais longos podem auxiliar a diminuir esse defeito (Reed, 1995).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Três formulações de refratários conformados do tipo MgO-C foram analisadas neste trabalho. Para isso, foram utilizados óxidos de magnésio eletrofundidos com 4 diferentes tamanhos de partículas (5-3 mm, 3-1 mm, -1mm e -0,3mm), os quais apresentavam pureza variando entre 98,5%-97%. Dois tipos de grafite (aqui chamados de G1 e G2) foram avaliados, sendo que estes materiais apresentavam pureza de 98%. Como aditivos foram utilizados alumínio metálico em pó, carbetto de boro, liga Al-Mg, alcatrão (0,150 mm) e silício metálico (0,075 mm). Os ligantes utilizados foram hexametilenotetramina (HMTA) e resina líquida. Maiores detalhes sobre os materiais selecionados não puderam ser aqui disponibilizados devido a questão de sigilo industrial destas composições. A Tabela 3.1 mostra de uma maneira simplificada os teores dos componentes presentes nas formulações dos refratários.

Tabela 3.1 – Formulações dos tijolos de MgO-C aqui avaliados.

Matérias-primas (%-peso)	Formulação 1	Formulação 2	Formulação 3
Óxido de magnésio (MgO, d < 5 mm)	74,51	74,42	74,42
Grafite 1	7,01	13,13	13,13
Grafite 2	6,14	-	-
Ligante orgânico	7,34	7,43	7,43
Aditivos	5,00	5,02	5,02

A Formulação 1 contém dois tipos distintos de grafite, enquanto a Formulação 2 contém apenas o Grafite 1. Por outro lado, a Formulação 3 também contém apenas o Grafite 1 e variou-se a distribuição granulométrica dos MgOs.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Peneiramento das matérias primas

O peneiramento das matérias primas foi feito de acordo com a norma ABNT NBR 6946. Essa norma estabelece a execução de análise granulométrica por peneiramento de matérias-primas refratárias e materiais refratários não conformados.

Para isso, fez-se uso de um peneirador mecânico RO-TAP TYLER modelo RX-29-16, conjunto de peneiras padronizadas e balança com resolução 0,1g. A distribuição de tamanho de partículas foi determinada por via seca, sendo avaliada 3 alíquotas de cada fração de MgO e grafites. Calculou-se a porcentagem retida em cada peneira, conforme indicado a seguir:

$$p = \frac{m}{m_t} \times 100 \quad (3.1)$$

onde p é a fração retida em uma peneira (%), m é a massa da fração retida em uma peneira (g) e m_t é a massa total da amostra (g).

3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Esta técnica foi empregada para analisar a morfologia e tamanho das partículas dos grafites utilizados nas três formulações. O ensaio foi realizado utilizando o microscópio TESCAN MIRA equipado com Espectroscopia de raios X por Elétrons Secundários (SE). Na etapa de preparação das amostras foram espalhados os pós de grafite sobre fitas de carbono, que foram colocadas na superfície de porta amostras.

3.2.3 Análise do empacotamento de partículas das formulações analisadas

A partir dos dados da distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas usadas nas formulações foi efetuada a análise comparativa do

empacotamento destas formulações com o modelo teórico de Alfred (Ortega et al., 1997). Para isso, utilizou-se o software EMMA (Elkem Materials Mixture Analyser) para a realização das simulações. O objetivo desta avaliação foi verificar qual das composições analisadas apresentaria melhor distribuição de tamanho de partículas em relação a curva teórica (melhor empacotamento possível).

3.2.4 Processamento dos tijolos MgO-C

A dosagem das matérias primas foi realizada com o auxílio de silos de pesagem automáticos. Após a pesagem, foi ainda realizada a mistura destas com um misturador automático e a composição foi transportada para o carregamento na prensa. Os plastificantes e demais aditivos foram incorporados a mistura durante o processo de mistura das matérias primas dentro do misturador. O molde foi lubrificado por meio de jatos de óleo lubrificante que são espirrados após finalizar cada processo de prensagem.

Cerca de 12 tijolos de formato radial (850 mm de comprimento X 131 mm de largura maior X 106 mm de largura menor X 100 mm de espessura) foram confeccionados para cada uma das formulações usando uma prensa do tipo hidráulica, modelo LAEIS 2500. O procedimento de prensagem abordou a aplicação das seguintes pressões 14, 16, 18 e 20 kN/cm² e coletou-se três amostras em cada uma destas condições.

Após a prensagem dos tijolos, os mesmos foram remanejados com o auxílio de esteiras automáticas para racks e em seguida foram acondicionados em estufa para o processo de cura. A cura dos tijolos foi realizada a 200°C por um período de 12 horas.

3.2.5 Caracterização dos tijolos produzidos

3.2.5.1 Ensaio de ultrassom

A velocidade de propagação do ultrassom nos refratários produzidos foi aferida de acordo com a norma ABNT NBR 16805. Esta norma descreve as condições de

ensaios não destrutivos para caracterizar blocos via pulso ultrassônico. Durante os testes, o equipamento ULTRATEST BP-700 Series mediu o tempo decorrido desde a emissão da onda até a sua recepção. Foram escolhidas três posições de transmissão e recepção do sinal de ultrassom ao longo dos comprimentos dos tijolos refratários obtidos após prensagem (a verde) ou após cura a 200°C por 12h.

3.2.5.2 Porosidade e densidade aparente

A determinação da porosidade e da densidade aparente foi realizada de acordo com a norma ABNT NBR 16661 e usando querosene como meio líquido. Corpos de prova de 100 cm³ de volume extraídos a partir dos tijolos foram ensaiados após secagem a 110 °C. Inicialmente, o volume aparente (v_a) foi calculado com base na seguinte equação:

$$v_a = \frac{m_u - m_i}{m_e \text{ líquido}} (\text{cm}^3) \quad (3.2)$$

onde, v_a é o volume aparente (cm³), m_u é a massa úmida (g), m_i é a massa imersa (g) dos corpos de prova e m_e é a massa específica do líquido (g/cm³).

A seguir, a densidade aparente (d_a) e a porosidade aparente (p_a) foram obtidas a partir dos seguintes cálculos:

$$d_a = \frac{m_s}{v_a} (\text{g/cm}^3) \quad (3.3)$$

$$p_a = \left(\frac{m_u - m_s}{m_e \text{ líquido} \times v_a} \right) \times 100 (\%) \quad (3.4)$$

onde, m_s é a massa seca (g) dos corpos de prova.

A densidade geométrica dos tijolos obtidos após prensagem foi calculada a partir da divisão da massa (g) destes materiais pelo seu volume (calculado a partir das medidas do comprimento, da largura e da altura com o uso de paquímetro).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS DOS ÓXIDOS DE MAGNÉSIO

Com o objetivo de se analisar as diferenças na granulometria do MgO utilizado nas formulações estudadas, inicialmente optou-se por realizar ensaios de peneiramento das diferentes frações selecionadas. As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam os resultados obtidos, destacando-se a percentagem retida de material em função do diâmetro médio de partículas.

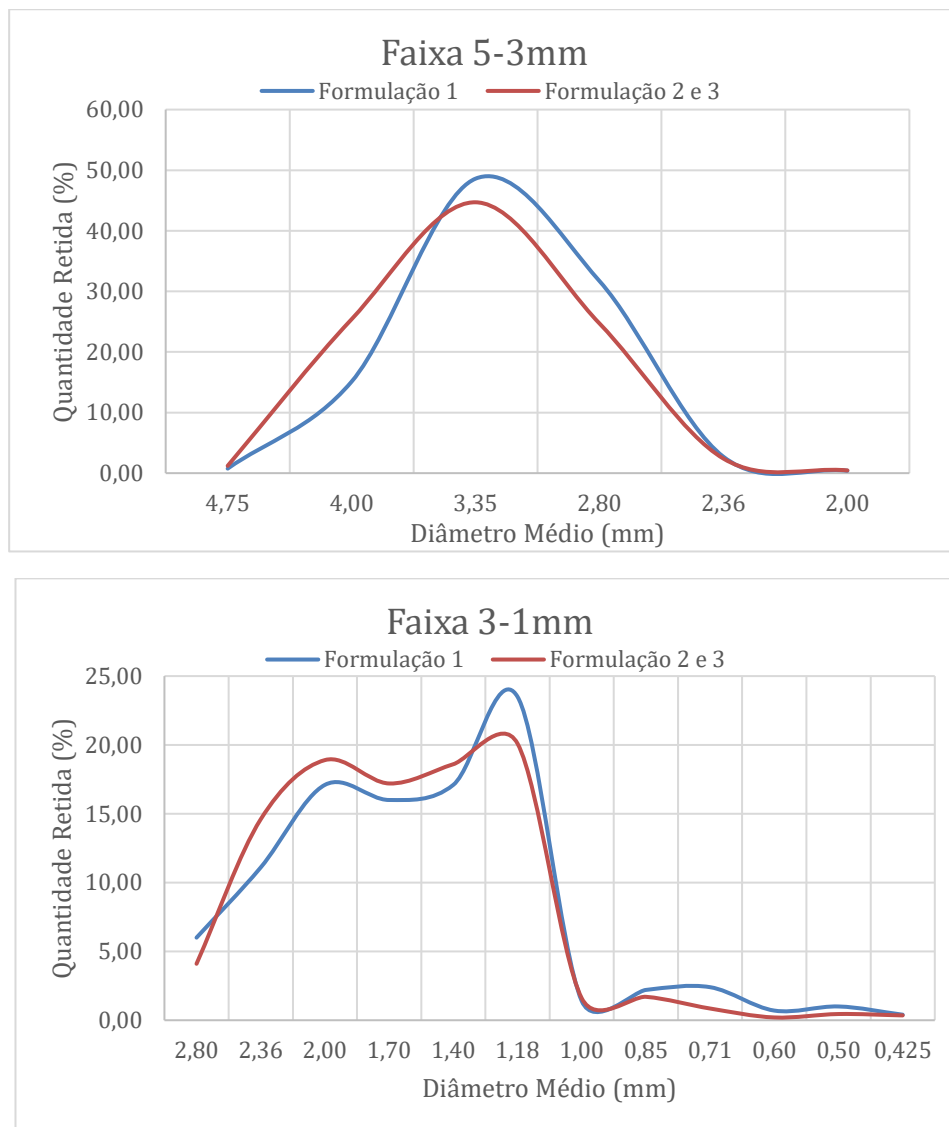


Figura 4.1: Quantidade retidas de MgO (%) em função do diâmetro médio de partículas (mm) para as faixas 5-3mm e 3-1mm.

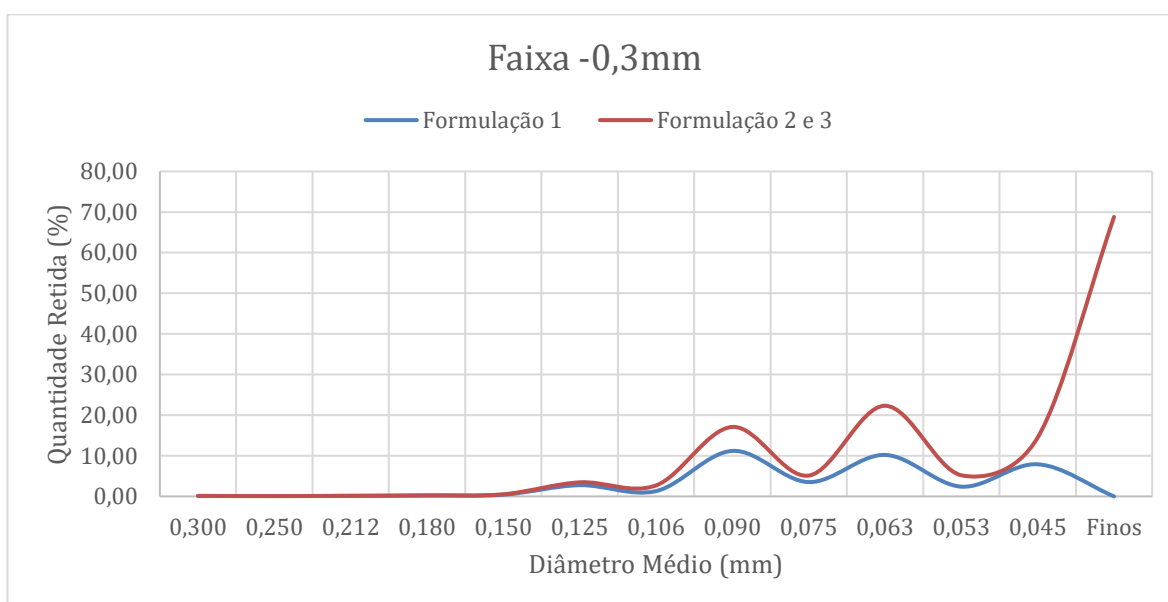
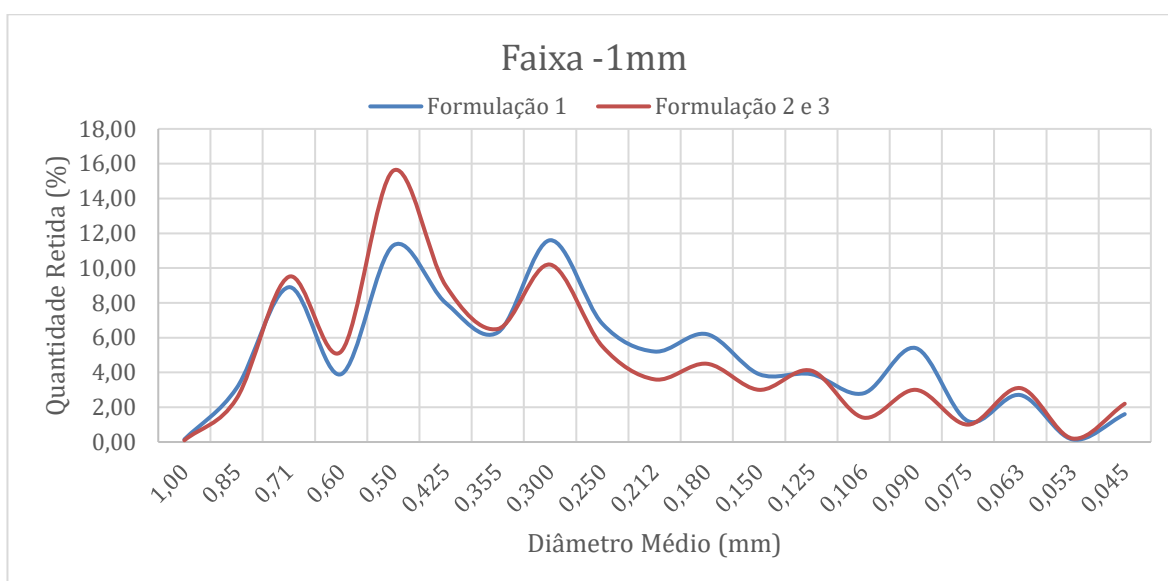


Figura 4.2: Quantidade retidas de MgO (%) em função do diâmetro médio de partículas (mm) para as faixas -1mm e -0,3mm.

Além disso, a fim de complementar os dados obtidos, curvas granulométricas acumuladas também são apresentadas na Figura 4.3.

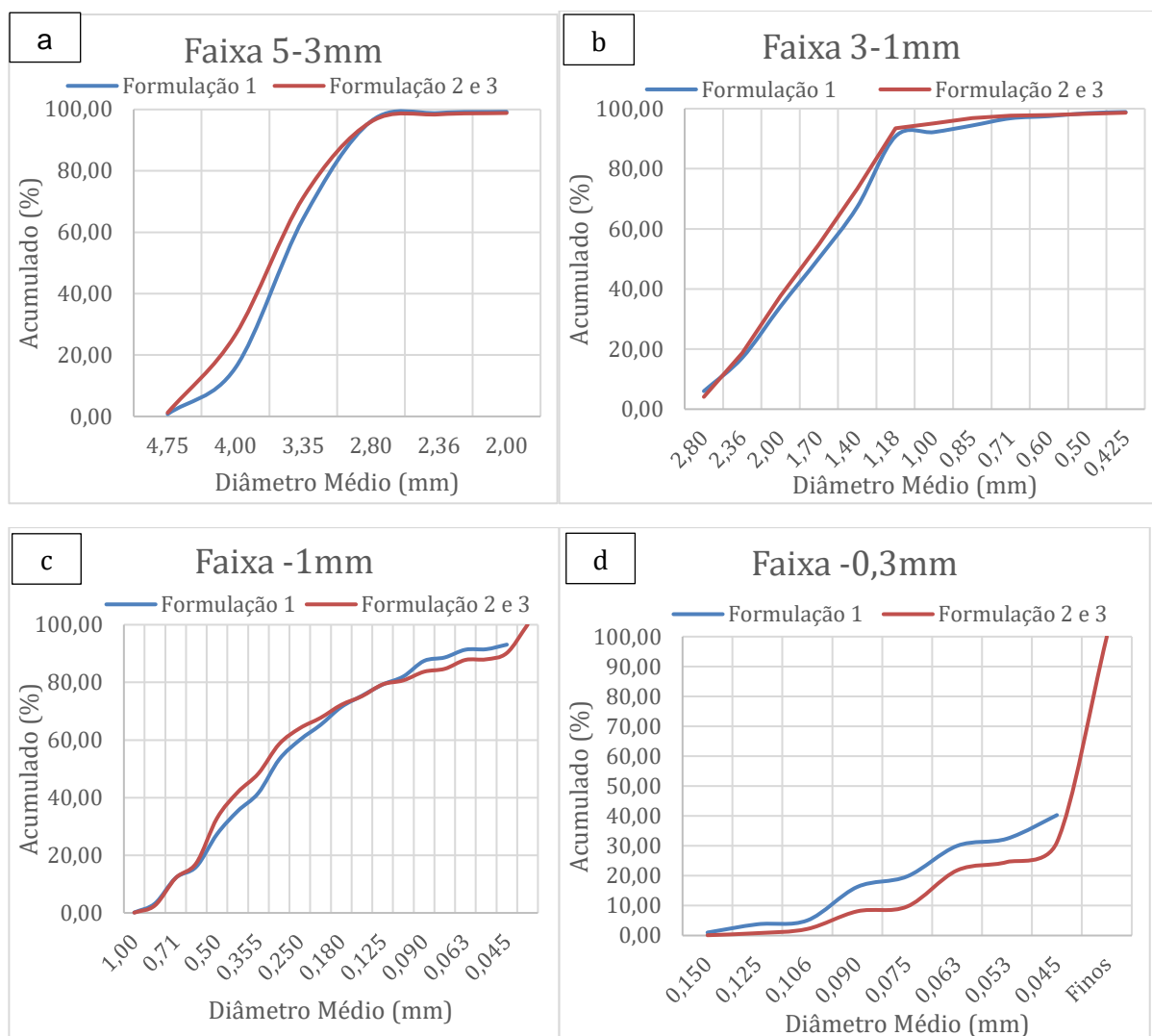


Figura 4.3: Curvas granulométricas acumuladas obtidas para os óxidos de magnésio com tamanhos de partículas entre (a) 5-3mm, (b) 3-1mm, (c) -1mm e (d) -0,3mm.

Os ensaios foram realizados em dias distintos, sendo que as formulações 2 e 3 foram preparadas a partir do mesmo lote de matérias-primas. Por esta razão, realizou-se apenas um peneiramento equivalente para ambas as formulações e uma única curva é mostrada nas Figuras 4.1 a 4.3 para estes dois refratários.

Ao se variar o lote das frações de MgO usados nas composições estudadas, verificou-se algumas diferenças nas curvas apresentadas. É perceptível que as Formulações 2 e 3 apresentaram partículas maiores que a Formulação 1. Diferenças mais visíveis foram identificadas para a fração correspondente a tamanhos de -1 mm (Figura 4.2 e 4.3c), onde a Formulação 1 continha partículas mais finas (menor % retida). Tal característica pode influenciar posteriormente as propriedades dos

refratários estudados alterando o rearranjo e empacotamento destes materiais durante a etapa de conformação.

4.2 MORFOLOGIA E CARACTERÍSTICAS DOS GRAFITES ANALISADOS

Dois tipos de grafite foram incorporados as composições estudadas. A Figura 4.4 mostra algumas imagens obtidas via microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos dois grafites utilizados. Observou-se diferenças significativas das características e tamanhos das partículas (que se apresentavam no formato de flakes) do grafite 1 (Fig. 4.4a) e grafite 2 (Figura 4.4b), sendo que ambas as imagens foram obtidas com aumento de 70x. O grafite utilizado nas Formulações 2 e 3 (grafite 1, Fig. 4.4a) possui formato mais bem definido e nitidamente partículas maiores (de até 1 mm), enquanto o grafite 2 (Fig. 4.4b) usado na Formulação 1 (este refratário possui a mistura entre os dois grafites aqui estudados) se apresenta mais refinado e com tamanhos menores do que 200 μm (Figura 4.4c).

4.3 ANÁLISE DO EMPACOTAMENTO DE PARTÍCULAS DAS FORMULAÇÕES

Após o cadastro dos dados da distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas usadas nos refratários MgO-C no software EMMA, realizou-se uma série de simulações visando identificar qual seria o módulo de distribuição (q) mais adequado e que resultaria num melhor ajuste entre a formulação pré-definida dos refratários com o modelo teórico de empacotamento de Alfred. A variação do parâmetro q permite alterar a proporção entre agregados e partículas finas contidas na composição, sendo que valores menores de q representam composições com maiores quantidades de componentes finos. Por outro lado, valores elevados deste parâmetro indicam que prevalece uma maior quantidade de agregados e reduzido teor de finos na composição.

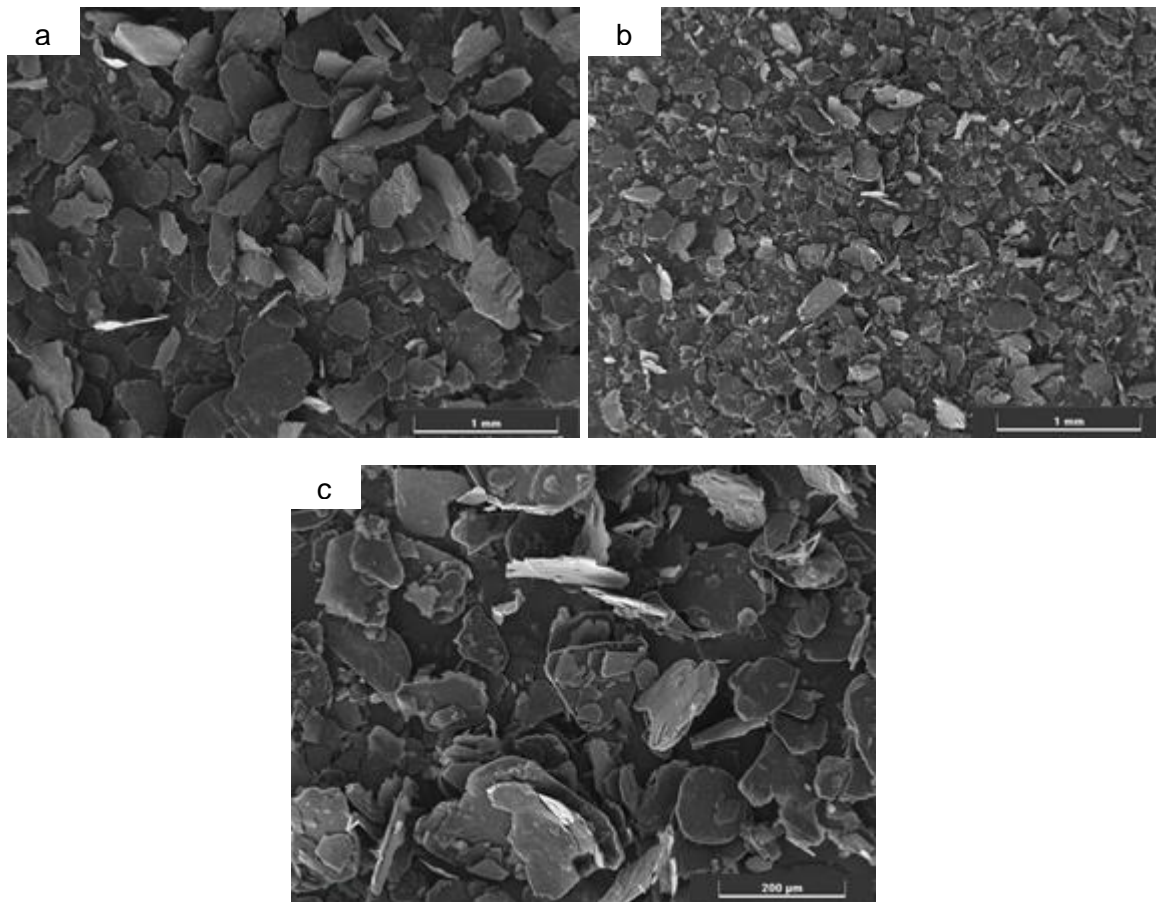


Figura 4.4: Micrografias dos grafites utilizados nas formulações dos refratários MgO-C. Aumento de 70x: (a) grafite 1 e (b) grafite 2. (c) Ampliação (200x) obtida para a amostra do grafite 2.

Verificou-se que, quando utilizado um $q = 0,30$, as curvas azuis experimentais se ajustaram mais adequadamente as curvas teóricas, conforme indicado na Figura 4.5. De acordo com o modelo de Alfred, o máximo empacotamento possível de composições particuladas é previsto para $q = 0,37$ (Ortega et al., 1997). Portanto, os refratários elaborados não devem atingir o melhor empacotamento teórico possível, mas a escolha das quantidades das matérias-primas parece adequada e deverá permitir a minimização do número de poros e vazios na microestrutura compactada.

Dentre as três formulações estudadas, a Formulação 1 parece ser aquela que melhor se aproxima do ajuste teórico ideal (Figura 4.5). Destaca-se que a Formulação 3 apresenta uma mudança na proporção usada das frações do MgO, o que resultou num refratário com maior quantidade de agregados grosseiros quando comparado com a Formulação 2.

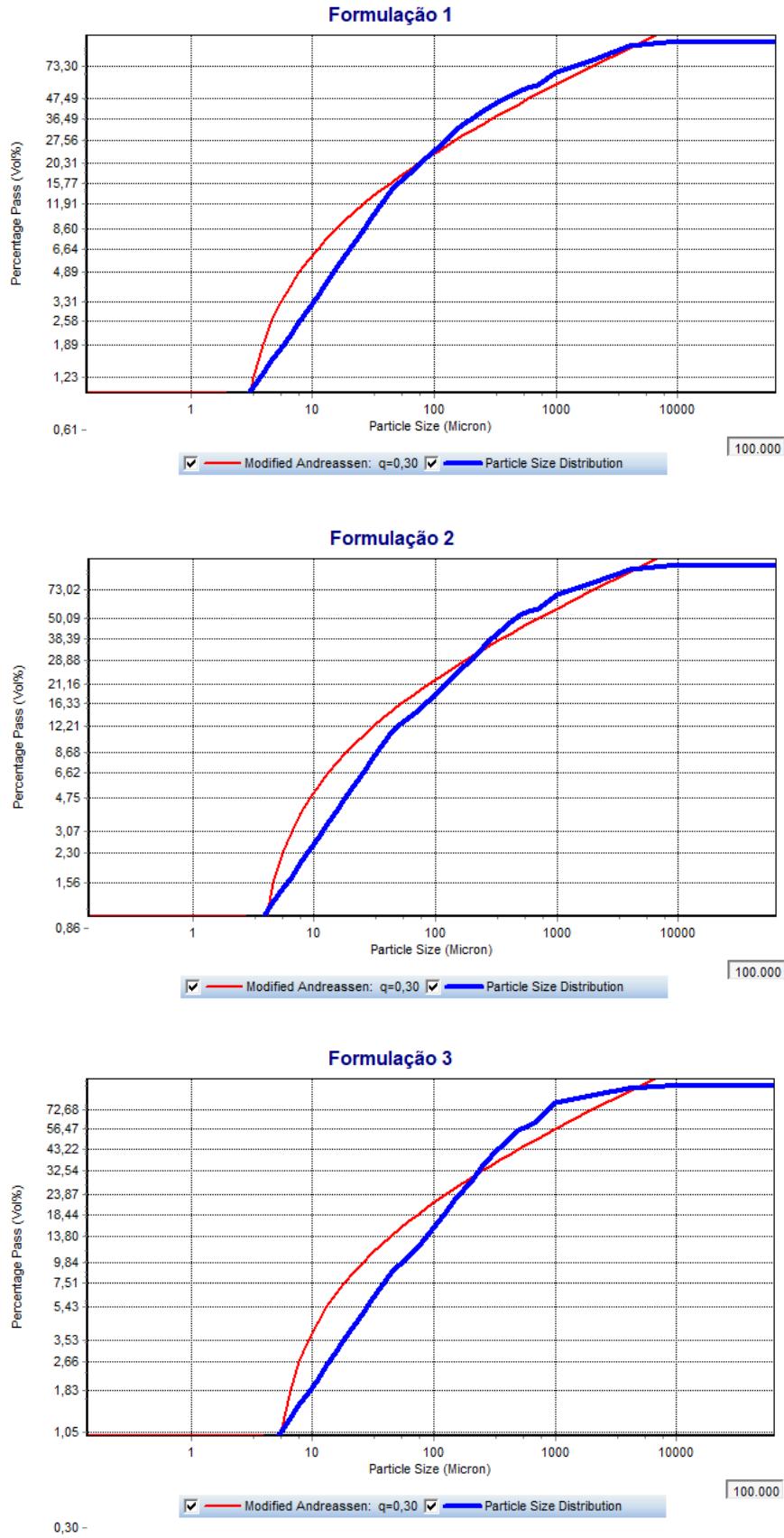


Figura 4.5: Comparação das curvas de distribuição de tamanho de partículas real (azul) e teórica (vermelha – modelo de Alfred) dos refratários analisados.

4.4 COMPORTAMENTO DE COMPACTAÇÃO DOS REFRAATÓRIOS MgO-C

A Figura 4.6 apresenta o comportamento de compactação dos refratários a partir da correlação entre a pressão de prensagem aplicada (kN/cm^2) e a densidade geométrica à verde (g/cm^3) das peças obtidas. Foram aplicadas pressões durante a conformação que variavam dentro do intervalo de 14-20 kN/cm^2 . Nestas condições, observou-se que uma melhor compactação foi obtida para a Formulação 1, visto que em todos os valores de pressão analisados este refratário foi o que apresentou peças com maiores densidades. Em contrapartida, as outras duas formulações tiveram comportamento inferior, sendo a de #3 aquela com pior desempenho.

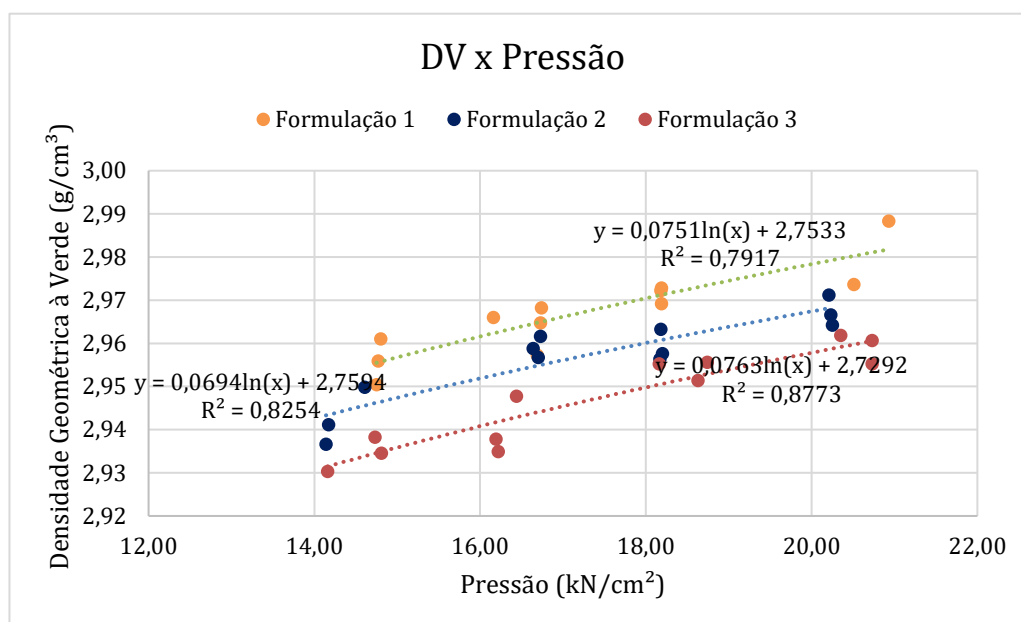


Figura 4.6: Curvas de compactação (pressão aplicada versus densidade das peças) dos refratários MgO-C analisados.

Este comportamento pode estar associado a distribuição de tamanho de partículas desta composição, pois como o previsto nas simulações usando o modelo de empacotamento de Alfred, este refratário foi o que menos se aproximou do empacotamento ideal teórico (Figura 4.5). Além disso, a Formulação 1 contém a mistura dos dois grafites estudados, em virtude das diferenças nos tamanhos e morfologia dos grafites 1 e 2 (Figura 4.4), estes componentes podem atuar

preenchendo melhor os espaços vazios entre as partículas do óxido de magnésio, proporcionando maiores densidades à verde dos compactos produzidos. Visualmente, os tijolos produzidos apresentaram uma superfície lisa e isenta de defeitos superficiais após o processo de prensagem (Figura 4.7).



Figura 4.7: Imagem de um dos tijolos MgO-C obtidos após o processo de prensagem. (foto: arquivo pessoal).

4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS REFRATÁRIOS MgO-C

A técnica de ultrassom (ensaio não destrutivo) foi utilizada para se identificar a qualidade e reprodutibilidade do processo de prensagem dos refratários produzidos. A Figura 4.8 apresenta a velocidade de propagação das ondas de ultrassom obtida para os 12 tijolos de cada tipo de refratário obtidos após a etapa de prensagem e cura.

O ensaio de ultrassom detecta defeitos e discontinuidades. Este teste é feito utilizando ondas mecânicas ou acústicas que se propagam no corpo compactado. A distância percorrida por unidade de tempo pela onda ultrassônica no compacto é nomeada velocidade de propagação. O acesso da energia acústica no meio faz com que as partículas que compõe esse meio oscilem em torno da posição de equilíbrio (Andreucci, 2014). Quanto maior a densidade do material (massa específica aparente), maior a velocidade. Entretanto, o ultrassom averigua falhas, trincas e

fissuras. A presença destes defeitos promove uma queda da velocidade devido a absorção e dispersão do pulso ultrassônico (Sarro et al., 2015).

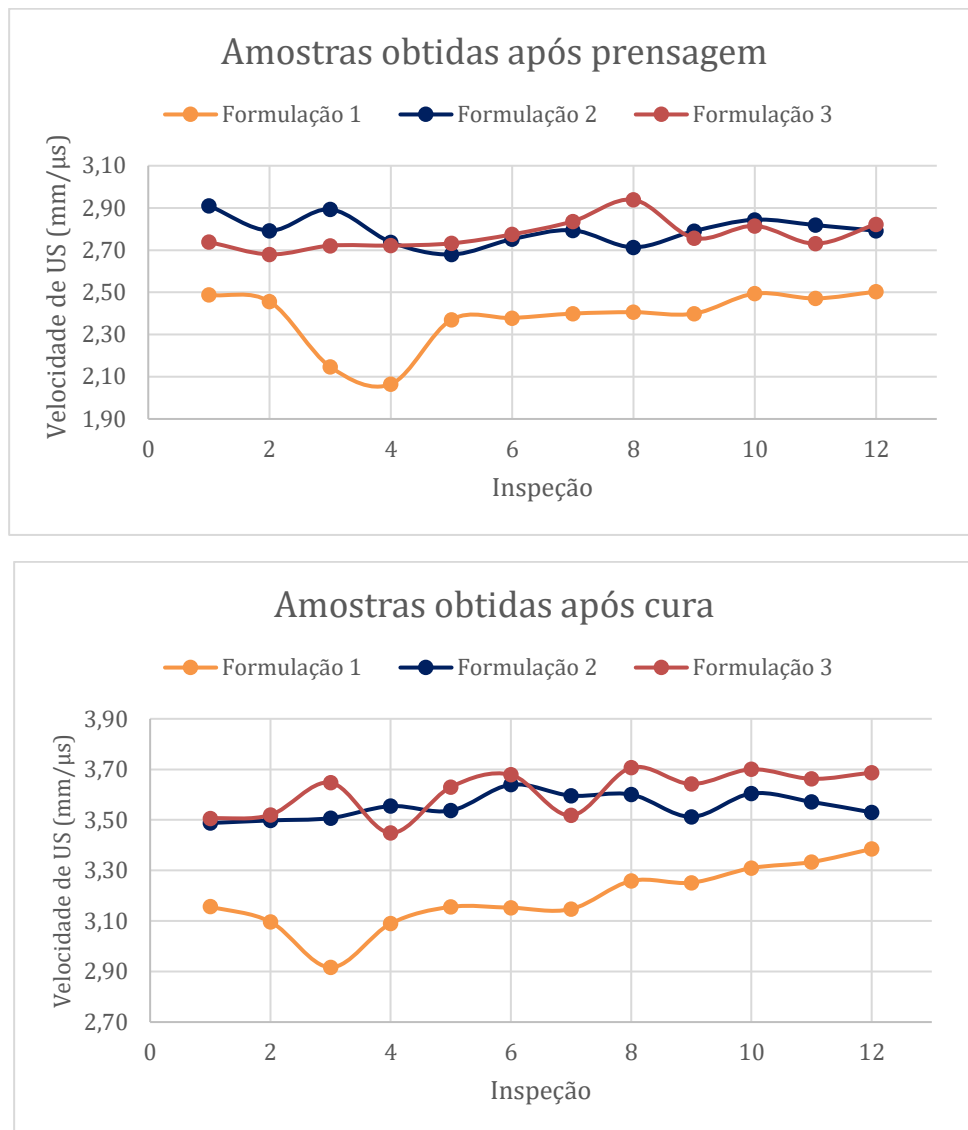


Figura 4.8: Velocidade da propagação da onda ultrassom em refratários MgO-C obtidos após prensagem (a verde) e após cura a 200°C por 12h.

Diferentemente do comportamento identificado na seção 4.4, aqui observa-se que as Formulações 2 e 3 apresentaram os maiores valores de velocidade de propagação nas duas condições avaliadas (a verde e após cura), o que indica que possivelmente um menor número de vazios e defeitos esteja presente na microestrutura destes refratários. A Formulação 1, por sua vez, além de apresentar a propagação mais lenta do ultrassom ao longo da seção dos tijolos, ainda demonstrou

uma maior variação dos dados coletados. Nota-se que as amostras 3 e 4 deste refratário possuem alguns defeitos significativos em sua microestrutura, resultando na queda acentuada da velocidade de ultrassom medida (Figura 4.8).

Uma outra maneira de se avaliar a qualidade dos refratários produzidos é a partir da correlação entre densidade geométrica dos tijolos a verde com a densidade das peças curadas (Figura 4.9). O melhor ajuste obtido foi para a Formulação 3, sendo o valor de R^2 mais próximo de 1 (0,814). Porém, este refratário foi o que apresentou resultados inferiores de densidade dentre as composições analisadas, mesmo quando aplicadas tensões da ordem de 20 KN/cm² durante sua preparação (Figura 4.6). Diferentemente do indicado nos ensaios de ultrassom, a Formulação 1 foi a que teve o melhor desempenho (maiores densidades, Figura 4.6), o que pode estar relacionado com o bom ajuste granulométrico verificado nas simulações e comparações com o modelo de Alfred (Figura 4.5).

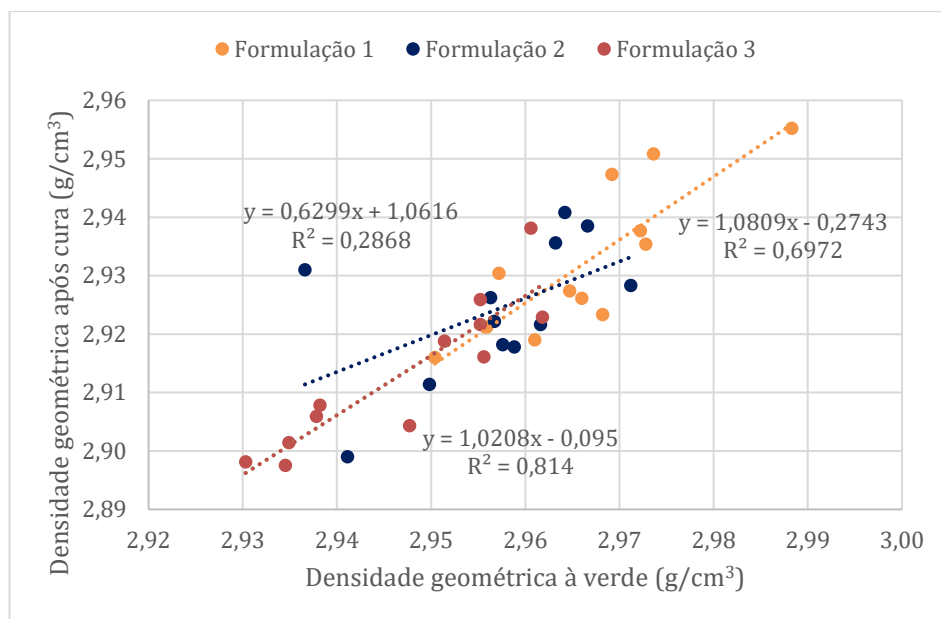


Figura 4.9: Correlação entre densidade geométrica à verde e densidade geométrica após cura dos tijolos MgO-C produzidos.

A Figura 4.10 ilustra a relação entre densidade aparente (DA), porosidade aparente (PA) e a pressão aplicada (kN/cm²) durante a prensagem dos tijolos MgO-C. Em geral, observou-se a tendência esperada para estes materiais, ou seja, quando maior a pressão aplicada, menor a percentagem de poros contidos na microestrutura,

resultando no aumento proporcional da densidade aparente das peças. A Formulação 1, embora tenha apresentado as maiores densidades geométrica à verde, ainda resultou em amostras com porosidade aparente de até 5,58% quando aplicada a menor pressão de prensagem escolhida (12 KN/cm², Figura 4.10). No outro extremo, os refratários da Formulação 3 exibiram baixas porosidades aparente (até 2,29%) quando os tijolos foram preparados com pressão de 20 KN/cm².

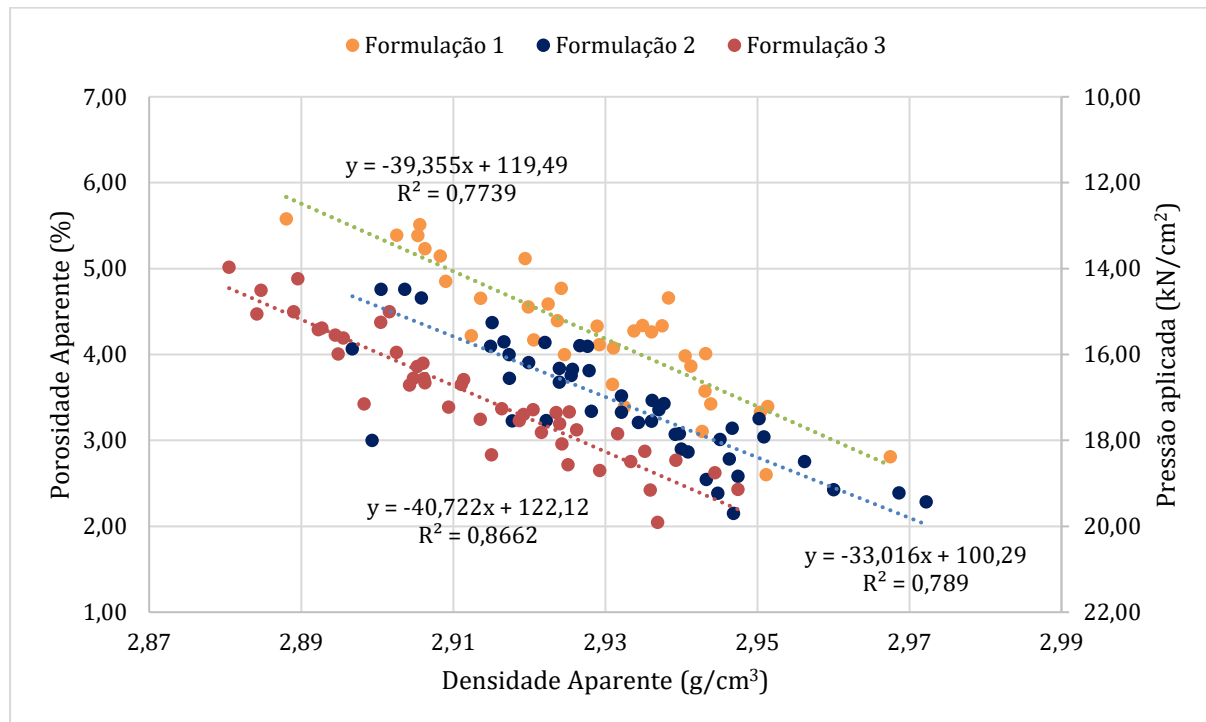


Figura 4.10: Densidade aparente em função da porosidade aparente e da pressão aplicada durante a prensagem dos tijolos MgO-C.

Os dados apresentados na Figura 4.10 parecem estar em sintonia com os resultados dos testes de ultrassom, visto que os corpos de prova com maiores porosidades (Formulação 1) foram os que apresentaram menor velocidade de propagação das ondas de ultrassom (Figura 4.8). Portanto, verificou-se que apesar dos bons resultados da Formulação 1 (que possuía a mistura de dois tipos de grafite) quando considerada a densidade geométrica dos tijolos após prensagem (Fig. 4.6), a possibilidade de uso de apenas uma única fonte de grafite nas demais formulações analisadas pode vir a ser uma boa opção, como indicado nos ensaios conduzidos após a etapa de cura (Fig. 4.10). O uso do grafite 1 e a alteração na proporção dos

agregados de MgO (e, conseqüentemente, da granulometria desta fração dos componentes da composição) na Formulação 3 resultou em refratários com reduzida porosidade (Figura 4.10) nas condições escolhidas. Além disso, as amostras obtidas da Formulação 3 apresentaram menores densidades aparentes, o que pode ser positivo pensando no peso final da estrutura dos revestimentos aplicados nos equipamentos industriais.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho analisou o efeito da variação do tipo de grafite e a influência da variação granulométrica de formulações do tipo MgO-C no comportamento de prensagem e nas propriedades destes materiais. Baseado nos dados coletados e condições avaliadas, as seguintes conclusões podem ser destacadas:

- Os grafites analisados apresentaram a morfologia de flakes, porém com tamanhos de partículas variados, onde G1 continha partículas de até 1mm e o G2 menores do que 200 μm . A combinação destes dois tipos de grafite na Formulação 1 resultou em tijolos com maior densidade geométrica após prensagem, menor velocidade de propagação de ultrassom (indicando a presença de defeitos na microestrutura) e maior porosidade aparente após cura, mesmo quando feita a variação da pressão usada na prensagem (entre 15-20 kN/cm^2).
- O uso de um único tipo de grafite (com partículas de até 1 mm) na Formulação 3, aliado ao ajuste da distribuição de tamanho de partículas da fração do MgO, contribuiu para a obtenção de tijolos com microestrutura mais homogênea (constatado pela maior velocidade de propagação de ultrassom nas peças) e com menores níveis de porosidade aparente após a cura. Destaca-se que quando aplicadas pressões entre 18-20 kN/cm^2 foram obtidos tijolos com porosidades inferiores à 3%, feito não alcançado pelas demais formulações. Portanto, para a aplicação destinada aos convertedores LD, que exige baixas porosidades, esta é a melhor opção dentre as três avaliadas.
- Apesar da Formulação 1 ter apresentado melhor ajuste granulométrico nas simulações quanto comparado com o modelo de empacotamento de Alfred, ressalta-se aqui que os cálculos teóricos se baseiam em partículas esféricas exclusivamente. Porém, como visto nas imagens de microscopia, os grafites utilizados apresentavam morfologia de flakes. Tal característica influencia a acomodação das partículas na microestrutura final. Desta forma, isto pode explicar o motivo da Formulação 3 (que não apresentava o melhor ajuste a curva teórica) ainda assim apresentar o melhor resultado na prática.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigar o efeito do tipo e do tamanho das partículas de grafite na corrosão dos materiais refratários.
- Analisar a distribuição dos poros na microestrutura dos tijolos MgO-C aqui avaliados após o processo de queima e seu efeito nas propriedades destes materiais, visando identificar as variações microestruturais decorrentes do tratamento térmico e sua influência no desempenho dos refratários.
- Avaliar outras propriedades importantes, como: resistência ao choque térmico, resistência mecânica a frio e a quente, entre outras.
- Averiguar a influência da resina na compactação dos tijolos MgO-C.

REFERÊNCIAS

ABCERAM, Associação Brasileira de Cerâmica. **Informações Técnicas – Definição e Classificação:** Materiais Refratários. Disponível em: <<https://abceram.org.br/definicao-e-classificacao/>>. Acesso em: 15 fev. 2024.

AECWEB, Material de Construção. **Refratário Conformado Alumínio.** Disponível em: <<https://www.aecweb.com.br/produto/refratario-conformado-aluminio/40107>>. Acesso em: 26 dez. 2023.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C71: Standard terminology relating to refractories. Estados Unidos, 2018. 5 p.

AMORÓS ALBARO, J. L. A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial Parte I: O Preenchimento das Cavidades do Molde. **Cerâmica Industrial**, Valência, v.5, n.1, set./out. 2000, p. 23-28. Disponível em: <https://www.ceramicaindustrial.org.br/article/587657087f8c9d6e028b462f>. Acesso em: 30 nov. 2023.

AMORÓS ALBARO, J. L. A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial Parte II: A Compactação. **Cerâmica Industrial**, Castellón, v.5, n.1, nov./dez. 2000, p. 14-20. Disponível em: <https://www.ceramicaindustrial.org.br/journal/ci/article/587657097f8c9d6e028b4634>. Acesso em: 30 nov. 2023.

AMORÓS ALBARO, J. L. A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial. Parte IV: Extração da Peça e Resistência Mecânica a Verde. **Cerâmica Industrial**, Castellón, v.6, mar./abr. 2001, p. 46-50. Disponível em: <https://www.ceramicaindustrial.org.br/article/5876570c7f8c9d6e028b4645>. Acesso em: 30 nov. 2023.

AMORÓS ALBARO, J. L. A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial. Parte V: Descrição da Etapa de Prensagem. **Cerâmica Industrial**, Castellón, v.6, mai./jun. 2001, p. 26-32. Disponível em: <https://www.ceramicaindustrial.org.br/article/5876570c7f8c9d6e028b4649>. Acesso em: 30 nov. 2023.

ANDREUCCI, R. Ensaio por ultrassom. **Abendi**, São Paulo, SP, v.1, n.1, mai. 2014, p. 4-12. Disponível em: [https://www.abendi.org.br/abendi/Upload/file/US_maio-2014%20\(1\).pdf](https://www.abendi.org.br/abendi/Upload/file/US_maio-2014%20(1).pdf). Acesso em: 29 dez. 2023.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10237: Materiais refratários – Classificação. Rio de Janeiro, 2019. 9 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 16805: Ensaio não destrutivo — Ultrassom — Caracterização de painéis por velocidade de propagação de onda ultrassônica. Rio de Janeiro, 2020. 7 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 16661: Materiais refratários densos conformados - Determinação do volume aparente, volume aparente da parte sólida, densidade de massa aparente, densidade aparente da parte sólida, porosidade aparente e absorção. Rio de Janeiro, 2022. 5 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6946: Materiais refratários - Determinação granulométrica por peneiramento de matérias-primas refratárias e materiais refratários não conformados. Rio de Janeiro, 2019. 7 p.

BITENCOURT, C. S.; PANDOLFELLI, V. C. Refratários contendo carbono: propriedades, características e variáveis em sua composição. **Cerâmica**, São Carlos, SP, v.59, n.1, mar. 2013, p. 84-114. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/ce/a/GYG5tG5fTcsPYp4JwJ4R9hM/abstract/?lang=pt>. Acesso em: 06 fev. 2024.

BORTZMEYER, D. Dry pressing of ceramic powders. In: TERPSTRA, R.A.; PEX, P.P.A.C; DE VRIES, A.H. **Ceramic Processing**. 1. ed. Grã-Bretanha: Springer-Science+Business Media, B.V., 1995. cap. 4, p. 102-146.

BRAGANÇA, S. R. Corrosão de refratários utilizados na siderurgia. Parte I: Propriedades microestruturais. **Cerâmica**, Porto Alegre, RS, v.58, n.1, set. 2012, p. 280-285. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/ce/a/tpqSmYbmrV77jrz6TjVkzDK/?lang=pt>. Acesso em: 30 nov. 2023.

BRANDALEZE, E.; TORRESI, U.; SANTINI, L. A refractory wear predictive model developed for BOF converters. **Scholars Journal of Engineering and Technology (SJET)**, India, jan. 2018, p. 7-13. Disponível em: <https://ri.conicet.gov.ar/handle/11336/101571>. Acesso em: 30 nov. 2023.

BRASIL MINERAL, Minérios. **Economia mundial ainda sofre efeitos da pandemia**. Disponível em: <<https://www.brasilmineral.com.br/noticias/economia-mundial-ainda-sofre-efeitos-da-pandemia>>. Acesso em: 02 jan. 2024.

CALLISTER JR., W. D. Estruturas e Propriedades das Cerâmicas. In: CALLISTER JR., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais Uma Introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda., 2008. cap. 12, p. 302-332.

CANNIO, M.; HANUSKOVÀ, M. Os materiais refratários. **Cerâmica Informação**, Santa Gertrudes, SP, n. 63 , p. 24-29 , mar./abr. 2009.

CARVALHO, D. A. G. **Modelo de dissolução de fundentes no processo convertedor LD (BOF)**. 2015. 183f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2015.

COTTA, L. S.; RODRIGUES, C. G. Avaliação de revestimento refratário no processo

siderúrgico. **Exacta**, Belo Horizonte, MG, v.7, n.1, mai. 2014, p. 185-203. Disponível em: www.unibh.br/revistas/exacta/. Acesso em: 30 nov. 2023.

DAI, Y.; LI, J.; YAN, W.; SHI, C. Corrosion mechanism and protection of BOF refractory for high silicon hot metal steelmaking process. **Elsevier**, Beijing, v.9, n.3, fev. 2020, p. 4292-4308. Disponível em: www.sciencedirect.com. Acesso em: 30 nov. 2023.

FRESCHI, G. **Predição da Concentração de Fósforo em Aço Fundido Utilizando Redes Neurais**. 2015. 53f. Trabalho (Conclusão do Curso de Engenharia de Controle e Automação) – Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2015.

GOMES, D. A.; FRAGA, D. R.; MESQUITA, P. H.; SANTOS, J. B.; NEVES, L.; TEIXEIRA, R. L. P.; LIMA, G. F. Estudo da Substituição Total da Magnésia por Resíduos Refratários MgO-C em Refratários Conformados da Mesma Classe. In: ENEMET – ENCONTRO NACIONAL DE ESTUDANTES DE ENGENHARIA METALURGICA, DE MATERIAIS E DE MINAS, 15, 2015, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: ABM Week, 2015. p. 2831-2841.

LAEIS, Grupo SACMI. **HPF 2500**: Hydraulic double pressure press. Disponível em: <https://www.laeis.eu/en-US/Products/Presses/Presses-for-Refractories/HPF-2500>. Acesso em: 30 nov. 2023.

LEITE, F. C.; 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**, São Carlos, SP, v.60, n.1, set. 2014, p. 348-365. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/ce/a/SKGpswGHzLYwjG4KY75WNqx/abstract/?lang=pt>. Acesso em: 30 nov. 2023.

LENZ E SILVA, G. F. B. Refratários para Siderurgia. In: MOURÃO, M. B. (Coord.). **Introdução à Siderurgia**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2007. cap. 9, p. 257-301.

LOBATO, Emílio. **Desenvolvimento de estudos para elaboração do plano duodecenal (2010 - 2030) de geologia, mineração e transformação mineral**. Disponível em: http://www.jmendo.com.br/wp-content/uploads/2011/08/P45_RT71_Perfil_dos_Refratxrios.pdf. Acesso em: 30 nov. 2023.

MAIA, B. T. **Efeito da configuração do bico da lança na interação jato-banho metálico em convertedor LD**. 2007. 155f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2007.

MORDOR INTELLIGENCE, Inteligência e consultoria de mercado precisa. **Tamanho do mercado de refratários**. Disponível em: <https://www.mordorintelligence.com/pt/industry-reports/refractories-market>. Acesso em: 06 jan. 2024.

MOURÃO, M. B.; GENTILE, E. F. Visão Geral do Processo Siderúrgico. In: MOURÃO, M. B. (Coord.). **Introdução à Siderurgia**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2007. cap. 1, p. 1-20.

OLIVEIRA, I. R.; STUDART, A. R.; SILVA JUNIOR, F. A.; PANDOLFELLI, V. C. Estabilização de suspensões aquosas contendo grafite. **Cerâmica**, São Carlos, SP, v.46, n.1, dez. 2000, p. 186-195. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/26369513>. Acesso em: 30 nov. 2023.

ORTEGA, F. S.; PILEGGI, R. G.; SEPÚLVEDA, P.; PANDOLFELLI, V. C. Influência dos Modelos de Alfred e de Andreasen Sobre a Microestrutura e Densidade a Verde de Compactos Cerâmicos Obtidos por Colagem ou Prensagem. **Cerâmica**, São Carlos, SP, v.43, n.1, dez. 1997, p. 183-189. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/ce/a/TNFVQrFQwcBvzLMhYkPL7sj/?lang=pt>. Acesso em: 29 dez. 2023.

PAGLIOSA, C.; MADALENA, V.; SARDELLI, J. A.; BORGES, M.; PANDOLFELLI, V. C. Hot repairing MgO-C self-flow castable for BOF converter with zero fume emission. In: CONGRESSO ALAFAR, XLII, 2022, Foz do Iguaçu. **Anais...** São Carlos: UFSCar, 2022. p. 1–8.

RAAD, H. J. **Influência das Condições de Mistura e Moldagem na Permeabilidade de Concretos Refratários Aluminosos**. 2008. 151f. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) – Universidade Federal de Minas Gerais, Minas gerais, 2008.

RAHAMAN, M. N. Powder Consolidation and Forming of Ceramics. In: RAHAMAN, M. N. **Ceramic Processing and Sintering**. 2. ed. Nova York: New York: Taylor & Francis, 2003. cap. 6, p. 328-424.

REED, J. S. Pressing. In: REED, J. S. **Principles of Ceramic Processing**. 2. ed. Nova York: John Wiley & Sons, Inc. (US), 1995. cap. 22, p. 418-449.

SAKO, E. Y.; PANDOLFELLI, V. C. A relação entre a corrosão e a microestrutura: a chave para o desenvolvimento de concretos refratários espinelizados de alto desempenho. **Cerâmica**, São Carlos, SP, v.60, n.1, mar. 2014, p. 127-143. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/ce/a/dkszt9tpVRS5fB43PhFcS8x/abstract/?lang=pt>. Acesso em: 30 nov. 2023.

SARRO, W. S.; FERREIRA, G. C. dos S.; GALLETTO, A. Técnica de Ultrassom Aplicada na Inspeção de Edificações Construídas em Solo Compactado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 57^o, 2015, Bonito. **Anais...** Campinas: UNICAMP, 2015. p. 1-9.