

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESTUDOS DE PREVENÇÃO DA CORROSÃO DE REFRAATÓRIOS  
UTILIZADOS EM CARRO-TORPEDO**

Sérgio Murilo Justus

São Carlos  
2004



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESTUDOS DE PREVENÇÃO DA CORROSÃO DE REFRAATÓRIOS  
UTILIZADOS EM CARRO-TORPEDO**

Sérgio Murilo Justus

Tese apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia  
de Materiais como requisito parcial à  
obtenção do título de DOUTOR EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Elson Longo da Silva  
Co-orientador: Dr. Edson Roberto Leite  
Agência Financiadora: FAPESP

São Carlos  
2004

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

J96ep

Justus, Sérgio Murilo.

Estudos de prevenção da corrosão de refratários utilizados em carro-torpedo / Sérgio Murilo Justus. -- São Carlos : UFSCar, 2016.  
224 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2004.

1. Corrosão. 2. Materiais refratários. 3. Carro torpedo. 4. Ferro gusa. I. Título.

CDD: 620.11223 (20<sup>a</sup>)



## **DEDICATÓRIA**

Aos Meus Pais, Nelson e Marlene, Irmãos, Celso e Álvaro, Cunhada, Neusa, Sobrinhos, Bárbara e Nicolas por constituirmos uma verdadeira família.

## **VITAE DO CANDIDATO**

Engenheiro de Materiais pela Universidade Estadual de Ponta Grossa (1996).  
Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (1999). Engenheiro de Processos da Saint Gobain Cerâmicas – Divisão Refratários (2002). Engenheiro de Pesquisa & Desenvolvimento da Saint Gobain Cerâmicas – Divisão Refratários (2004)

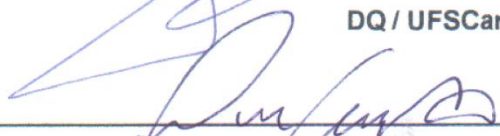


MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE  
SÉRGIO MURILO JUSTUS  
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, 13 DE AGOSTO DE 2004.

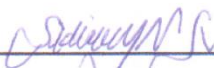
**BANCA EXAMINADORA**



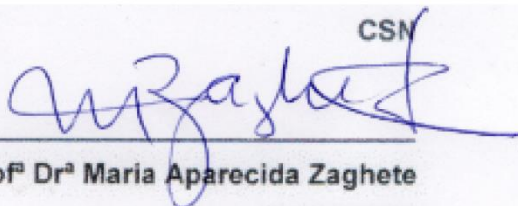
Prof. Dr. Elson Longo  
DQ / UFSCar



Prof. Dr. João Baptista Baldo  
DEMA / UFSCar



Dr. Sidiney Nascimento Silva



Profª Drª Maria Aparecida Zaghete  
IQ / UNESP



Prof. Dr. Mário Cilense  
IQ / UNESP



## AGRADECIMENTOS

Ao meu grande amigo e colega de trabalho, Fernando Vernilli Jr. pela grande amizade e participação direta no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Dr. Sidiney Nascimento Silva pela amizade, orientação, apoio e viabilização dos trabalhos junto à Companhia Siderúrgica Nacional.

Ao Prof. Dr. Elson Longo pela amizade, orientação e confiança em mim depositado durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. João Baptista Baldo, Prof. Dr. Edson Roberto Leite e Prof. José Arana Varela pelas valiosas discussões e sugestões.

Aos colegas MSc. Ricardo Magnani Andrade, Técnico Alex Mazine, MSc. Sérgio da Silva Cava, MSc. José Wilson Gomes, Eng. Marcelo Guerra, Químico Humberto Leonardo de Oliveira Brito, MSc. Luiz Edmundo Bastos Soledade pelo companheirismo e espírito de equipe durante nossas atividades.

A todo Corpo Técnico do Centro Multidisciplinar de Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos – CMDMC e Centro de Pesquisas da CSN, em especial a Francisco Rangel, João Gonzalez, Inês, Reginaldo Toledo Gomes, Heitor João Bosco Nogueira, Juliano Serra, Amir, Fernando, Carlos Rodrigues Dias, Wilson Murilo Azevedo, David e Renato pela boa vontade e disposição na realização dos trabalhos de caracterização, simulação laboratorial e testes industriais.

Em especial, à Secretária Daniela S. C. Armelin pela amizade, eficiência e colaboração no desenrolar das atividades de secretaria.

Aos Funcionários do PPG-CEM Geraldo G. Gomes e Oceânia M. C. Crnkovic pela atenção dispensada e a todos amigos e colegas que direta ou indiretamente contribuíram na realização deste trabalho.

Muito Obrigado!

*“Iluminemo-nos de Dentro para Fora  
para que Nossa Luz Não Projete  
Sombras”.*

Joanna de Angelli

## RESUMO

A elevada competitividade introduzida pelo Cenário Siderúrgico Mundial tem conduzido as Usinas Siderúrgicas Integradas a buscarem de forma incessante o aumento da eficiência dos processos de pré-tratamento de refino, conduzindo a necessidade da dessulfuração de Ferro Gusa em Carros Torpedos. Como efeito colateral, o revestimento refratário empregado nestes equipamentos tem sido submetido a condições operacionais cada vez mais severas conduzindo ao aumento da taxa de desgaste. Estudos *Post Mortem* do revestimento refratário de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}/\text{C}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (ASCM) empregados em Carros Torpedos da CSN foram realizados com o objetivo de determinar o mecanismo de corrosão desenvolvido durante a aplicação industrial. Concluiu-se que a escória rica em alumino-silicatos de cálcio, interage com a microestrutura refratária promovendo a corrosão do material. Como principal resultado deste estudo foi identificada a introdução de mecanismo concorrente de incorporação alcalina, decorrente da combinação da fase  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  com o  $\text{Na}_2\text{O}$ , resultando na produção da fase  $\text{NaMg}_2\text{Al}_{15}\text{O}_{25}$ , adicional à transformação do Corundum em Beta-alumina e à oxidação do SiC por  $\text{Na}_2\text{O}$ , concorrendo para maior proteção do Grafite, e conseqüentemente, para o acréscimo na vida útil do revestimento refratário. Visando prevenir à corrosão dos revestimentos refratários à base de ASCM, foi desenvolvida uma nova tecnologia a partir do emprego da Técnica de Impregnação de Solução Portadora de Cério – *ISP/Ce*, baseada no emprego de uma solução aquosa portadora de cério capaz de ocupar parcialmente a porosidade aberta da microestrutura do refratário, resultando em aumento da resistência à corrosão e incremento das suas propriedades termo-mecânicas. O mecanismo de proteção foi equacionado mediante a realização de ensaios de escorificação e de energia de fratura, seguidos de caracterização da microestrutura refratária utilizando-se das técnicas de microscopia eletrônica de varredura acoplada à microsonda eletrônica, difração de raios-X e porosimetria de mercúrio. Outra nova tecnologia de proteção do revestimento refratário de Carros Torpedos foi desenvolvida mediante a Formação de Camada Protetora – *FCP*. A Técnica

consiste na saturação da escória do processo, resultando em aumento da resistência ao desgaste do revestimento refratário de Carro Torpedo. Foram realizadas Simulações Laboratoriais preliminares visando otimizar a concentração de dopantes na escória, seguido de testes em forno rotativo simulando a molhabilidade do refratário de Carro Torpedo pela escória saturada. Como consequência foi implantada a Tecnologia de *FCP* em escala industrial resultando na proteção do revestimento refratário de Carro Torpedo da CSN. Tomando-se a microestrutura refratária de refratários à base ASCM, observa-se que os sítios de corrosão concentram-se na fração fina do material (matriz). Em adição, é na matriz onde se localiza o sistema de ligação primário à base de resina fenólica, região onde são gerados poros adicionais aos intrínsecos à microestrutura, decorrentes da degradação da resina durante aquecimento dos Carros Torpedos. Desta forma, foi estudado o efeito da Dopagem do Sistema de Ligação sobre as propriedades termomecânicas e de resistência à corrosão. Como resultando foram obtidos aumentos expressivos de ambas propriedades sinalizando a viabilidade do emprego da Técnica de Dopagem do Sistema de Ligação – DSL/CeO<sub>2</sub>.



## CORROSION PREVENTION STUDY OF $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}/\text{C}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ REFRACTORIES USED IN TORPEDO CAR

### ABSTRACT

The high competitiveness generated by the world metallurgical scenery has been taking the Integrated Steelworks to look for an incessant way the increase of the efficiency of the refine pre-treatment processes, especially Pig Iron Hot Metal Desulfurization at Torped Car. As collateral effect, the refractory lining used in these equipment has been submitted to operational conditions more and more severe leading to an increasing the wear rate. In this sense, the Post Mortem Study of a based  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}/\text{C}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$  refractory lining (ASCM) used at CSN Torped Cars was carried out. It was concluded that a slag containing a big amount of calcium aluminum-silicate, interacts with the refractory microstructure promoting the corrosion. It was also identified a concurrent mechanism by alkaline incorporation, besides corundum to beta-alumina transformation and SiC oxidation by  $\text{Na}_2\text{O}$  resulting in better conditions to the graphite of protection, and consequently, improving the refractory lining campaign. In order to prevent the corrosion of the Torped Car Refractory Lining, a new technology was developed by using a Impregnation Technique of the Cerium Solution *SIT/Ce*, which the Cerium Solution is able to fill up partially the opened porous of the ASCM microstructure, improving the corrosion resistance and thermal-mechanical properties. The protection mechanism was identified carrying out dynamic slag test and fracture energy test, followed by microstructure characterization by using of the Scanning Electronic Microscopy (SEM), X-Ray Diffraction and Mercury Porosimeter. Another New Protection Technology of Torped Car Refractory Lining was also developed based on Protecting Layer Formation - *FPL*. This technique consists of changing the Slag Composition, resulting in an improved wear resistance. Preliminary simulations were carried out in order to optimize the dopant concentration at the slag, followed by tests in rotative oven simulating the wettability refractory material by doped slag. As consequence the Technology of *FPL* was implemented at

Industrial Scale resulting in an additional Protection Mechanism of CSN Torped Car Refractory Lining. By taking account the ASCM refractory lining microstructure, it was observed that main corrosion spots are located in the material fine fraction (matrix). Besides, the matrix which includes the primary bonding system, additional pores are generated to the existing ones as consequence of the resin oxidation during Torped Car heating up. Therefore, it was evaluated the effect of the Doping Bonding System in relation to the thermal and mechanical properties and corrosion resistance. It was achieved an improvement of both indicating the feasibility of The Doping Technique of the Bonding System – *DBS/CeO<sub>2</sub>*.

## PUBLICAÇÕES

- JUSTUS, S. M., RESENDE, W. S., STOLL, R. M., MAGNANI, R. A., LONGO, E., VARELA, PASKOCIMAS, C. A., J. A., BALDO, J. B., SOLEDADE, L. E. B., ***Alumina/Magnesia/Carbon Refractories for Ladles Application***, Journal of the European Ceramic Society, 20, p. 1419-1427, January, 2000.
- JUSTUS, S.M., SILVA, S. N., MAGNANI, R., MARQUES, O. R., SANTOS, I. M. G., CAVA, S. S., SOLEDADE, L. E. B., LONGO, E., BALDO, J. B., VARELA, J. A., ***Saving Money in the Iron and Steel Industry Through Better Understanding of Refractory Linings Corrosion Mechanisms***, Iron and Steelmaker, Vol. 28, N° 6, p. 9-16, June, 2001.
- JUSTUS, S.M., SILVA, S. N., MAGNANI, R., MARQUES, O. R., SOLEDADE, L. E. B., LONGO, E., BALDO, J. B., VARELA, J. A., LEITE, E.R., ***Wear Mechanism of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC/Graphite Refractories Under the Action of a Dessulfurizing Agent Based on a Mixture Containing CaO and Powdered Aluminum Dross***, Interceram, Vol. 51, N° 1, p.14-20, January, 2002.
- JUSTUS, S.M., VERNILLI Jr., SILVA, S. N., MARQUES, O. R., F., SILVA, H.R., MAGNANI, R., LONGO, E., BALDO, J. B., VARELA, J., BRITO, H.L.O., SCHIMMELPFENG, G., ***Conservação de Energia em Carros Torpedos***, Anais XXXIII Seminário de Fusão, Refino e Solidificação de Metais Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais , Maio, 2002.
- JUSTUS, S.M., VERNILLI Jr., SILVA, S. N., MARQUES, O. R., MAGNANI, R., LONGO, E., BALDO, J. B., VARELA, J., TOLEDO, R., BRITO, H.L.O., ***Estudo Post Mortem do Revestimento Refratário à Base Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC/C/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Empregado em Carros Torpedo da CSN***, Anais XXXIII Seminário de Fusão, Refino e Solidificação de Metais Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais , Maio, 2002.
- JUSTUS, S.M., VERNILLI Jr., SILVA, S. N., MARQUES, O. R., MAGNANI, R., LONGO, E., BALDO, J. B., VARELA, J., SERRA, J.G., BRITO, H.L.O., ***Prevenção da Corrosão de Refratários de Carros***

**Torpedos Mediante Técnica de Impregnação de Solução Portadora de Cério – ISP/Ce**, Anais XXXIII Seminário de Fusão, Refino e Solidificação de Metais Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais , Maio, 2002.

- SILVA, S. N., JUSTUS, S.M., VERNILLI Jr., MARQUES, O. R., F., SILVA, H.R., MAGNANI, R., LONGO, E., BALDO, J. B., VARELA, J. , SCHIMMELPFENG, G., **Isolamento Térmico de Carros Torpedos**, Anais XXXI Congresso da Alafar-Associação Latino Americana de Fabricantes de Refratário, Outubro, 2002.
- JUSTUS, S.M., VERNILLI Jr., SILVA, S. N., MARQUES, O. R., MAGNANI, R., LONGO, E., BALDO, J. B., VARELA, J., **Prevenção da Corrosão de Refratários de Carros Torpedos Mediante Técnica de Formação de Camada Protetora - FCP**, Anais XXXIII Seminário de Fusão, Refino e Solidificação de Metais Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, Maio, 2003.
- JUSTUS, S.M., VERNILLI Jr., SILVA, S. N., MARQUES, O. R., MAGNANI, R., LONGO, E., BALDO, J. B., VARELA, J., **Prevenção da Corrosão de Refratários de Carros Torpedos Mediante Técnica de Dopagem do Sistema de Ligação - DSL**, Anais XXXIII Seminário de Fusão, Refino e Solidificação de Metais Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, Maio, 2003.
- SILVA, S. N., VERNILLI Jr., JUSTUS, S.M., MARQUES, O. R., MAGNANI, R., MAZINE, A., LONGO, E., BALDO, J. B., VARELA, J., **Wear Mechanism for Blast Furnace Hearth Refractory Lining**, Carbon, May, 2004.\*
- VERNILLI Jr., SILVA, S. N., JUSTUS, S.M., MAZINE, A., LONGO, E., BALDO, J. B., VARELA, J., **Corrosion Behavior in Graphite Refractories Impregnated with ZrO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub> Carrying Solutions**, Metallurgical and Materials Transactions, May, 2004.\*
- VERNILLI Jr., SILVA, S. N., JUSTUS, S.M., MAZINE, A., LONGO, E., BALDO, J. B., VARELA, J., **Hot Metal Corrosion Behavior for**

***Graphite Refractory Impregnated with TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> Carrying Solutions, Materials Chemistry & Physics, May, 2004.\****

- JUSTUS, S.M., VERNILLI Jr., SILVA, S. N., MAZINE, A., LONGO, E., BALDO, J. B., VARELA, J., ***Post Mortem Study of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC/C/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Ceramic Lining Used in Torped Car, Ceramics Internacional, July, 2004.\****
- Pedido de Patente INPI, 15/03/2004, Protocolo N<sup>o</sup> 002429 – ***Processo para Prevenção da Corrosão de Refratários à Base de Alumina – Carbetto de Silício – Carbono – Espinélio de Alumínio e Magnésio, Instalados em Carros Torpedos, Mediante Formação de Camada Protetora – FCP.***
- Pedido de Patente INPI, 15/03/2004, Protocolo N<sup>o</sup> 002430 – ***Processo para Prevenção da Corrosão de Refratários à Base de Alumina – Carbetto de Silício – Carbono – Espinélio de Alumínio e Magnésio, Empregados em Carros Torpedos, Mediante Impregnação por Solução Portadora de Cério – ISP.***
- ***Prêmio Intendente Câmara – USIMINAS, Associação Brasileira de Metalurgia & Materiais, ABM, Rio de Janeiro-RJ, 2003, Conservação de Energia em Carros Torpedos.***



## SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA..	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES .....	ix
SUMÁRIO .....	xiii
ÍNDICE DE TABELAS .....	xvii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xix
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Considerações Gerais .....	1
1.2 Objetivo .....	2
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Processo de Tratamento de Refino por Injeção Pneumática de Agente Dessulfurante .....	3
2.2 Agentes Dessulfurantes.....	3
2.3 Emprego de Refratários nos Processos de Pré-tratamento de Refino .....	4
2.4 Influência da Fonte de $Al_2O_3$ sobre o Desempenho .....	5
2.5 Refratários Contendo $MgO$ , $Al_2O_3$ , $MgAl_2O_4$ e C .....	9
2.6 Reações de Alumínio e Compostos de Alumínio em Refratários Contendo Carbono .....	18
2.6.1 Mecanismo Inibidor da Oxidação e Aumento da Resistência a Alta Temperatura de Refratários Contendo Carbono com a Adição de Alumínio.....	20
2.7 Cobertura Refratária Utilizando Sopros de Nitrogênio – Slag Splashing ..	31
3 ESTUDO POST MORTEM DO REVESTIMENTO REFRAATÁRIO .....	33
3.1 Materiais e Métodos .....	33
3.1.1 Análise Química .....	40
3.1.2 Porosimetria de Mercúrio.....	41
3.1.3 Picnometria de Hélio.....	41
3.1.4 Difração de Raios-X.....	41
3.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura e Microsonda .....	42

3.2	Resultados e Discussão.....	43
3.2.1	Análise Química.....	43
3.2.2	Análise Térmica Gravimétrica e Diferencial.....	48
3.2.3	Dilatometria.....	54
3.2.4	Porosimetria de Mercúrio e Picnometria de Hélio.....	56
3.2.5	Difração de Raios-X.....	67
3.2.6	Microscopia Eletrônica de Varredura Acoplada à Microsonda Eletrônica.. .....	74
3.2.7	Módulo de Ruptura à Quente.....	82
3.3	Conclusão.....	82
4	DESENVOLVIMENTO DA PREVENÇÃO DA CORROSÃO MEDIANTE IMPREGNAÇÃO POR SOLUÇÕES PORTADORAS DE CÉRIO E ZIRCÔNIO – ISP.....	85
4.1	Materiais e Métodos.....	86
4.1.1	Eficiência da Impregnação versus Ciclos de Impregnação.....	86
4.1.2	Evolução da Porosidade do Material Antes e Após Impregnação.....	87
4.1.3	Avaliação da Resistência à Escorificação por Gusa e Escória.....	88
4.1.4	Avaliação da Interação dos Depósitos Oriundos da Impregnação com a Microestrutura Refratária.....	89
4.1.5	Evolução da Composição Mineralógica Resultante da Impregnação.....	90
4.1.6	Avaliação da Impregnação versus Coeficiente de Expansão Térmica....	91
4.1.7	Avaliação da Energia de Fratura $\gamma$ WOF Resultante da Impregnação....	91
4.1.8	Avaliação do Módulo de Ruptura à Quente Resultante da Impregnação .....	92
4.2	Resultados e Discussão.....	92
4.2.1	Eficiência da Impregnação versus Ciclos de Impregnação.....	92
4.2.2	Evolução da Porosidade do Material Antes e Após Impregnação.....	94
4.2.3	Avaliação da Resistência à Escorificação por Gusa e Escória.....	95
4.2.4	Avaliação da Interação dos Depósitos Oriundos da Impregnação com a Microestrutura Refratária.....	98
4.2.5	Evolução da Composição Mineralógica Resultante da Impregnação ...	121
4.2.6	Avaliação da Impregnação versus Coeficiente Expansão Térmica.....	136



4.2.7 Avaliação da Energia de Fratura $\gamma$ WOF Resultante da Impregnação ..	139
4.2.8 Avaliação do Módulo de Ruptura à Quente Resultante da Impregnação .....	142
4.3 Conclusão.....	144
5 DESENVOLVIMENTO DA TÉCNICA DE PREVENÇÃO DA CORROSÃO MEDIANTE FORMAÇÃO DE CAMADA PROTETORA – FCP .....	145
5.1 Materiais e Métodos .....	146
5.1.1 Dopagem da Escória de Alto Forno com Óxido de Magnésio .....	146
5.1.2 Caracterização de Matéria Prima Rica em Óxido de Magnésio para Dopagem da Escória em Escala Industrial.....	147
5.1.3 Fluides da Escória Dopadas com Óxido de Magnésio .....	147
5.1.4 Evolução Mineralógica e Microestrutural das Fases Desenvolvidas Mediante Dopagem da Escória de AF com Óxido de Magnésio .....	148
5.1.5 Desenvolvimento de Simulação Laboratorial que Reproduza as Condições de Molhamento da Escória Dopada sobre o Refratário .....	149
5.1.6 Avaliação da Interface da Escória Dopada com Óxido de Magnésio com o Revestimento Refratário de Carro Torpedo.....	150
5.2 Resultados e Discussão .....	151
5.2.1 Caracterização de Matéria Prima Rica em Óxido de Magnésio para Dopagem da Escória em Escala Industrial.....	151
5.2.2 Fluides da Escória Dopada com Óxido de Magnésio .....	153
5.2.3 Evolução Mineralógica e Microestrutural das Fases Desenvolvidas Mediante Dopagem da Escória de AF com Óxido de Magnésio .....	155
5.2.4 Simulação Laboratorial de Molhamento da Escória Dopada sobre o Refratário .....	158
5.2.5 Avaliação da Interface da Escória Dopada com Óxido de Magnésio com o Revestimento Refratário de Carro Torpedo.....	162
5.3 Conclusão.....	165
6 DESENVOLVIMENTO DA PREVENÇÃO DA CORROSÃO MEDIANTE FORMAÇÃO DE CAMADA PROTETORA – FCP / TESTES INDUSTRIAIS..	167
6.1 Materiais e Métodos .....	167
6.1.1 Equacionamento da Formação de Cascão em Carros Torpedos.....	167

6.1.2 Isolamento Térmico dos Carros Torpedos .....	168
6.1.2.1 Tampa para Boca de Carros Torpedos .....	170
6.1.2.2 Sílica Microporosa para Isolamento Térmico de Carros Torpedos .....	172
6.1.3 Realização de Testes Industriais - FCP .....	174
6.2 Resultados e Discussão.....	176
6.2.1 Equacionamento do Mecanismo de Formação de Cascão em Carros Torpedos .....	176
6.2.2 Isolamento Térmico dos Carros Torpedos .....	180
6.2.2.1 Tampa de Fibra Cerâmica para Boca dos Carros Torpedos .....	181
6.2.2.2 Sílica Microporosa para Isolamento dos Carros Torpedos .....	183
6.2.3 Realização dos Testes Industriais de Formação de Camada Protetora – FCP .....	189
6.2.3.1 Caracterização dos Refratário Após Testes Industriais - FCP .....	196
6.3 Conclusão .....	197
7 DESENVOLVIMENTO DA PREVENÇÃO DA CORROSÃO MEDIANTE DOPAGEM DO SISTEMA DE LIGAÇÃO – DSL.....	199
7.1 Materiais e Métodos.....	202
7.2 Resultados e Discussão.....	203
7.2.1 Análise Termogravimétrica e Diferencial da Resina Pura e Dopada com CeO <sub>2</sub> .....	203
7.2.2 Porosimetria de Hg das Formulações Sem e Com Dopagem da Resina Fenólica com CeO <sub>2</sub> .....	205
7.2.3 Energia de Fratura das Formulações Sem e Com Dopagem da Resina Fenólica com CeO <sub>2</sub> .....	207
7.2.4 Resistência à Escorificação - Finger Test das Formulações Sem e Com Dopagem da Resina Fenólica com CeO <sub>2</sub> .....	209
7.3 Conclusão .....	212
8 CONCLUSÃO .....	213
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	217

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 Características dos Tijolos Refratários Usados no Revestimento de Carro Torpedo. ....	34
Tabela 3.2 Características dos Concretos Utilizados no Revestimento da Boca de Carro Torpedo. ....	35
Tabela 3.3 Característica da Argamassa de Alta Alumina, Utilizada para Assentamento de Tijolos em Carro Torpedo. ....	36
Tabela 3.4 Dados da Campanha e Índice de Dessulfuração do Carro Torpedo #8. ....	37
Tabela 3.5 Principais Técnicas Empregadas na Caracterização da Composição Química dos Principais Constituintes do Sistema $Al_2O_3/SiC/C$ . ....	40
Tabela 3.6 Análise Química das Amostras Coletadas do CT#08. ....	43
Tabela 3.7 Avaliações da Perda de Massa (% em peso) em função dos intervalos de temperatura para diferentes regiões estudadas. ....	49
Tabela 3.8 Resultados de Porosimetria de Mercúrio e Picnometria de Hélio. ...	57
Tabela 3.9 Composição Mineralógica em função da profundidade das amostras do Estudo Post Mortem. ....	67
Tabela 3.10 Composição Mineralógica e Estrutura Cristalina da Matéria-Prima de $MgAl_2O_4$ Anterior e Posterior ao Ataque Alcalino Comparadas às Fases....	71
Derivadas do $MgAl_2O_4$ oriundo dos Refratários do estudo Post Mortem. ....	
Tabela 3.11 Módulo de Ruptura à Quente (1400°C). ....	82
Tabela 4.1 Taxa de Desgaste dos Cadinhos Sem Impregnação, Cadinhos Impregnados com Cério e Zircônio. ....	97
Tabela 4.2 Composição Mineralógica e Estrutura dos Depósitos de Ce e Zr. ....	123
Tabela 4.3 Composição Mineralógica das Misturas Refratário:Óxidos de Cério e Zircônio Comparadas com Material Sem Uso. ....	125
Tabela 5.1 Evolução da Composição Química da Escória de Alto Forno a Coque Dopada com 8% de $MgO$ . ....	159
Tabela 6.1 Especificação Técnica da Sílica Microporosa. ....	172
Tabela 6.2 Condições e Resultados das Simulações Numéricas de Transferência de Calor. ....	184

Tabela 6.3 Cálculo da Quantidade de Sucata Refratária para Carregamento em Carro Torpedo.....	195
Tabela 7.1 Porosimetria de Hg das Formulações F#1 e F#2 Prensadas a Frio e a Quente. ....	206
Tabela 7.1 Resultados de $\Delta_{\text{WOF}}$ das Formulações F#1 e F#2 Prensadas à Frio e à Quente. ....	207
Tabela 7.3 Resultados de Finger Test das Formulações F#1 e F#2 Prensadas à Frio e à Quente. ....	210

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Mudança do Alumínio e Compostos de Alumínio sob Coexistência com C, CO e N <sub>2(g)</sub> Durante Aquecimento .....	20
Figura 3.1 Localização das Amostras Coletadas do Revestimento Refratário do Carro Torpedo #8 da CSN para Estudo <i>Post Mortem</i> .....	33
Figura 3.2 Plano de Amostragem das Amostras Coletadas para Estudo Post Mortem.....	34
Figura 3.3 Composição Química em %Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> das Diferentes Regiões Estudadas em função da Profundidade. ....	44
Figura 3.4 Composição Química em %MgO das Diferentes Regiões Estudadas em função da Profundidade. ....	45
Figura 3.5 Composição Química em %SiC das Diferentes Regiões Estudadas em função da Profundidade. ....	45
Figura 3.6 Composição Química em %C das Diferentes Regiões Estudadas em função da Profundidade. ....	45
Figura 3.7 Composição Química em % SiO <sub>2</sub> das Diferentes Regiões Estudadas em função da Profundidade. ....	46
Figura 3.8 Composição Química em % Na <sub>2</sub> O das Diferentes Regiões Estudadas em função da Profundidade. ....	46
Figura 3.9 Composição Química em %Fe Total das Diferentes Regiões Estudadas em função da Profundidade. ....	46
Figura 3.10 Composição Química em %CaO das Diferentes Regiões Estudadas em função da Profundidade. ....	47
Figura 3.11 Sobreposição das curvas de Análise Térmica Gravimétrica da Linha de Escória em função da profundidade.....	50
Figura 3.12 Sobreposição das curvas de Análise Térmica Gravimétrica da Zona de Impacto em função da profundidade.....	50
Figura 3.13 Sobreposição das curvas de Análise Térmica Gravimétrica da Abóbada em função da profundidade. ....	51
Figura 3.14 Sobreposição das curvas de Análise Térmica Gravimétrica do Cilindro Central em função da profundidade.....	51

Figura 3.15 Sobreposição das curvas de Análise Térmica Gravimétrica do Cone em função da profundidade. ....	51
Figura 3.16 Sobreposição das curvas de Análise Térmica Diferencial da Linha de Escória em função da profundidade. ....	52
Figura 3.17 Sobreposição das curvas de Análise Térmica Diferencial da Zona de Impacto em função da profundidade. ....	52
Figura 3.18 Sobreposição das curvas de Análise Térmica Diferencial da Abóbada em função da profundidade. ....	53
Figura 3.19 Sobreposição das curvas de Análise Térmica Diferencial do Cilindro Central em função da profundidade. ....	53
Figura 3.20 Sobreposição das curvas de Análise Térmica Diferencial do Cone em função da profundidade. ....	53
Figura 1.1 Curvas de Dilatometria da Linha de Escória submetidas ao Estudo Post Mortem .....	54
Figura 1.2 Curvas de Dilatometria da Zona de Impacto submetidas ao Estudo Post Mortem .....	54
Figura 3.23 Curvas de Dilatometria da Abóbada submetidas ao Estudo Post Mortem. ....	55
Figura 3.24 Curvas de Dilatometria do Cilindro Central submetido ao Estudo Post Mortem. ....	55
Figura 3.25 Curvas de Dilatometria do Cone submetido ao Estudo Post Mortem. ....	55
Figura 3.26 Densidade Real em função da Profundidade para as Amostras das 5 regiões em Estudo. ....	57
Figura 3.27 Densidade Aparente em função da Profundidade para as Amostras das 5 regiões em Estudo. ....	59
Figura 3.28 Densidade Estrutural em função da Profundidade para as Amostras das 5 regiões em Estudo. ....	60
Figura 3.29 Porosidade de Poro Fechado % em função da profundidade para as amostras das cinco regiões em estudo. ....	61
Figura 3.30 Porosidade Aparente % em função da Profundidade para as Amostras das 5 Regiões em Estudo. ....	62

Figura 3.31 Distribuição de Tamanho de Poro da “Linha de Escória – Incremental” do Estudo Post Mortem.....	62
Figura 3.32 Distribuição de Tamanho de Poro da “Linha de Escória – Acumulada” do Estudo Post Mortem.....	63
Figura 3.33 Distribuição de Tamanho de Poro da “Zona de Impacto – Incremental” do Estudo Post Mortem.....	63
Figura 3.34 Distribuição de Tamanho de Poro da “Zona de Impacto – Acumulada” do Estudo Post Mortem.....	63
Figura 3.35 Distribuição de Tamanho de Poro da “Abóbada – Incremental” do Estudo Post Mortem.....	64
Figura 3.36 Distribuição de Tamanho de Poro da “Abóbada – Acumulada” do Estudo Post Mortem.....	64
Figura 3.37 Distribuição de Tamanho de Poro do “Cilindro Central – Incremental” do Estudo Post Mortem.....	64
Figura 3.38 Distribuição de Tamanho de Poro do “Cilindro Central – Acumulada” do Estudo Post Mortem.....	65
Figura 3.39 Distribuição de Tamanho de Poro do “Cone – Incremental” do Estudo Post Mortem.....	65
Figura 3.40 Distribuição de Tamanho de Poro do “Cone – Acumulada” do Estudo Post Mortem.....	65
Figura 3.41 Diâmetro Médio de Poro do Sistema ASCM do Estudo Post Mortem.....	66
Figura 3.42 Diâmetro Médio de Poro do Sistema ASC do Estudo Post Mortem. ....	67
Figura 3.43 Sobreposição dos Espectros de Difração de Raios-X da Linha de Escória do Estudo Post Mortem em função da Profundidade.....	72
Figura 3.44 Sobreposição dos Espectros de Difração de Raios-X da Zona de Impacto do Estudo Post Mortem em função da Profundidade. ....	73
Figura 3.45 Sobreposição dos Espectros de Difração de Raios-X da Abóbada do Estudo Post Mortem em função da Profundidade.....	73
Figura 3.46 Sobreposição dos Espectros de Difração de Raios-X do Cilindro Central do Estudo Post Mortem em função da Profundidade. ....	73

Figura 3.47 Sobreposição dos Espectros de Difração de Raios-X do Cone do Estudo Post Mortem em função da Profundidade. ....	73
Figura 3.48 Imagens de Composição por Elétrons Retroespalhados (BSE) da Face Quente do Refratário coletado na Região da Abóbada do Carro Torpedo – Visão Geral da Microestrutura. ....	75
Figura 3.49 Imagens de Composição por Elétrons Retroespalhados (BSE) da Face Quente do Refratário coletado na Região da Abóbada do Carro Torpedo – Detalhe do grão de $MgAl_2O_4$ junto à Face de Trabalho. ....	75
Figura 3.50 Imagens de Composição por Elétrons Retroespalhados (BSE) da Face Quente do Refratário coletado na Região da Abóbada do Carro Torpedo – Detalhe da Matriz Junto à Frente de Reação. ....	76
Figura 3.51 Imagens de Composição por Elétrons Retroespalhados (BSE) da Face Quente do Refratário coletado na Região da Abóbada do Carro Torpedo – Detalhe do Consumo da Matriz pela ação do banho Gusa/Escória. ....	76
Figura 3.52 Espectro EDS da região b1 detalhada pela Imagem de Composição da Figura 3.49 .....	77
Figura 3.53 Mapeamento de Raios-X da Região b1 da Abóbada Face Quente Ilustrada pela Imagem de Composição da Figura 3.49 .....	78
Figura 3.54 Imagens de Composição por Elétrons Retroespalhados (BSE) da Zona Intermediária à 50mm da Face Quente do Refratário coletado na Região da Abóbada do Carro Torpedo - Visão Geral da Microestrutura. ....	79
Figura 3.55 Imagens de Composição por Elétrons Retroespalhados (BSE) da Zona Intermediária à 50mm da Face Quente do Refratário coletado na Região da Abóbada do Carro Torpedo - Detalhe da interface da matriz composta de SiC e C com o grão de $MgAl_2O_4$ .....	79
Figura 3.56 Imagens de Composição por Elétrons Retroespalhados (BSE) da Zona Intermediária à 50mm da Face Quente do Refratário coletado na Região da Abóbada do Carro Torpedo - Detalhe da Fração Fina da Matriz.....	80
Figura 3.57 Espectro de EDS da região c2 Detalhada pela Figura 3.56 .....	80
Figura 3.58 Mapeamento de Raios-X da Região c2 da Abóbada à 50mm da Face Quente Ilustrada pela Imagem de Composição da Figura 3.56.....	81



Figura 4.1 Montagem do Ensaio de Escorificação Dinâmico em Forno Tammann.....	89
Figura 4.2 Gráfico da Eficiência da Impregnação versus Ciclos de Impregnação. ....	93
Figura 4.3 Distribuição de Tamanho de Poro dos Cp's Após Impregnação de Cério e Zircônio Comparados com Material Sem Impregnação.....	94
Figura 4.4 Aspecto da Seção Longitudinal dos Cadinho sem Impregnação. ...	95
Figura 4.5 Aspecto da Seção Longitudinal dos Cadinho Impregnado com Cério. ....	96
Figura 4.6 Aspecto da Seção Longitudinal dos Cadinho Impregnado com Zircônio. ....	96
Figura 4.7 Imagens de Composição do Refratário de ASCM Sem Impregnação. ....	99
Figura 4.8 Imagens de Composição do Refratário de ASCM Impregnado com Cério, ilustrando uma Distribuição Homogênea deste Elemento nos Poros do Refratário. ....	100
Figura 4.9 Mapeamento de Raios-X dos Elementos Mg, Al, Si, Ca e Ce - Ampliação de 100x -do Refratário de ASCM Impregnado com Cério. ....	101
Figura 4.10 Mapeamento de Raios-X dos Elementos Mg, Al, Si, Ca e Ce da Ampliação de 1000x do Refratário de ASCM Impregnado com Cério, que Caracteriza uma Distribuição Homogênea na Matriz. ....	101
Figura 4.11 Imagens de Composição do Refratário de ASCM Impregnado com Zircônio. ....	102
Figura 4.12 Mapeamento de Raios-X dos Elementos Mg, Al, Si e Zr da Ampliação de 500x do Refratário de ASCM Impregnado com Zircônio. ....	102
Figura 4.13 Imagens de Composição do Cadinho Sem Impregnação Após Escorificação.....	103
Figura 4.14 Mapeamento de Raios-X dos Elementos Mg, Al, Si, Ca e Ti do Cadinho Sem Impregnação Após Escorificação – Ampliação 50x.....	104
Figura 4.15 Ampliação 50x .....	105
Figura 4.16 Mapeamento de Raios-X em Linha dos Elementos Mg, Al, Si, Ca e Ti do Cadinho Sem Impregnação Após Escorificação – Ampliação 50x.....	105

Figura 4.17 Mapeamento de Raios-X dos Elementos Mg, Al, Si, Ca, Ti e Fe do Cadinho Sem Impregnação Após Escorificação – Ampliação 500x. ....	106
Figura 4.18 Mapeamento de Raios-X dos Elementos Mg, Al, Si, Ca, Ti e Fe do Cadinho Sem Impregnação Após Escorificação – Ampliação 1000x. ....	106
Figura 4.19 Imagens de Composição do Cadinho Impregnado com Cério – Linha de Escória Após Escorificação, ilustrando a Proteção realizada por este Elemento no Refratário.....	107
Figura 4.20 Mapeamento de Raios-X dos Elementos Mg, Al, Si, Ca, Ce e Fe do Cadinho Impregnado com Cério – Linha de Escória Após Escorificação – Ampliação 32x. ....	108
Figura 4.21 Ampliação 32x.....	108
Figura 4.22 Mapeamento de Raios-X em Linha dos Elementos Mg, Al, Si, Ca e Ce do Cadinho Impregnado com Cério – Linha de Escória Após Escorificação – Ampliação 32x. ....	109
Figura 4.23 Mapeamento de Raios-X dos Elementos Mg, Al, Si, Ca e Ce do Cadinho Impregnado com Cério – Linha de Escória Após Escorificação – Ampliação 100x . ....	110
Figura 4.24 Ampliação 100x.....	110
Figura 4.25 Mapeamento de Raios-X em Linha dos Elementos Mg, Al, Si, Ca e Ce do Cadinho Impregnado com Cério – Linha de Escória Após Escorificação – Ampliação 100x. ....	111
Figura 4.26 Mapeamento de Raios-X dos Elementos Mg, Al, Si, Ca e Ce do Cadinho Impregnado com Cério – Linha de Escória Após Escorificação – Ampliação 1000x . ....	111
Figura 4.27 Ampliação 1000x.....	112
Figura 4.28 Mapeamento de Raios-X em Linha dos Elementos Mg, Al, Si, Ca e Ce do Cadinho Impregnado com Cério – Linha de Escória Após Escorificação – Ampliação 1000x. ....	112
Figura 4.29 Imagens de Composição do Cadinho Impregnado com Zircônio – Linha de Escória Após Escorificação. ....	114

Figura 4.30 Mapeamento de Raios-X dos Elementos Mg, Al, Si, Zr e Ca do Cadinho Impregnado com Zircônio – Linha de Escória Após Escorificação – Ampliação 100x.....	115
Figura 4.31 Ampliação 100x .....	116
Figura 4.32 Mapeamento de Raios-X em Linha dos Elementos Mg, Al, Si, Zr e Ca do Cadinho Impregnado com Zircônio – Linha de Escória Após Escorificação – Ampliação 100x. ....	116
Figura 4.33 Mapeamento de Raios-X dos Elementos Mg, Al, Si, Zr e Ca do Cadinho Impregnado com Zircônio – Linha de Escória Após Escorificação – Ampliação 1000x .....	117
Figura 4.34 Imagem de Composição do Cadinho Impregnado com Zircônio – LM FQ. ....	118
Figura 4.35 Imagem de Composição do Cadinho Impregnado com Zircônio – LM FQ. ....	118
Figura 4.36 Imagem de Composição do Cadinho Impregnado com Zircônio – LM FQ. ....	119
Figura 4.37 Imagem de Composição do Cadinho Impregnado com Zircônio – LM FQ. ....	119
Figura 4.38 Imagem de Composição do Cadinho Impregnado com Zircônio – LM FQ. ....	120
Figura 4.39 Mapeamento de Raios-X dos Elementos Mg, Al, Si, Zr e Ca do Cadinho Impregnado com Zircônio – Linha de Metal Após Escorificação – Ampliação 1000x.....	120
Figura 4.40 Mapeamento de Raios-X dos Elementos Mg, Al, Si, Zr e Ca do Cadinho Impregnado com Zircônio – Linha de Metal Após Escorificação – Ampliação 1000x.....	121
Figura 4.41 Difratoograma dos Depósitos de Cério obtidos mediante queima a 1200°Cx4hs.....	122
Figura 4.42 Difratoograma dos Depósitos de Zircônio obtidos mediante queima a 1200°Cx4hs.....	123
Figura 4.43 Difratoograma da Mistura de Refratário de ASCM :Óxido de Cério. ....	124

Figura 4.44 Difratoograma da Mistura de Refratário de ASCM :Óxido de Zircônio. .....	125
Figura 4.45 Difratoograma da Amostra do Cadinho Impregnado com Cério – Linha de Escória Comparado com a Amostra do Cadinho Sem Impregnação Face Fria. ....	128
Figura 4.46 Difratoogramas da Amostra do Cadinho Impregnado com Zircônio – Linha de Escória Comparados com a Amostra do Cadinho Sem Impregnação Face Fria. ....	129
Figura 4.47 Aspecto das Misturas de Escória com $\text{CeO}_2$ após Fusão a $1400^\circ\text{C}\times 10\text{min}$ . ....	131
Figura 4.48 Aspecto das Misturas de Escória com $\text{ZrO}_2$ após Fusão a $1400^\circ\text{C}\times 10\text{min}$ . ....	131
Figura 4.49 Imagem de Composição da Mistura de EGAF Dopada com $8\%\text{CeO}_2$ Após Fusão a $1400^\circ\text{C}\times 10\text{minutos}$ . ....	132
Figura 4.50 Imagem de Composição da Mistura de EGAF Dopada com $8\%\text{CeO}_2$ Após Fusão a $1400^\circ\text{C}\times 10\text{minutos}$ . ....	133
Figura 4.51 Espectro de Energia Dispersiva (EDS) da Amostra de EGAF Dopada com $8\%\text{CeO}_2$ Após Fusão a $1400^\circ\text{C}\times 10\text{minutos}$ – Ampliação 200x. ....	133
Figura 4.52 Mapeamentos de Raios-X dos Elementos Mg, Al, Si, Ca, Ti, Ce e Fe da Amostra EGAF Dopada $8\%\text{CeO}_2$ – Ampliação 200x.....	134
Figura 4.53 Espectro de Energia Dispersiva (EDS) da Amostra de EGAF Dopada com $8\%\text{CeO}_2$ Após Fusão a $1400^\circ\text{C}\times 10\text{minutos}$ – Ampliação 1000x. .....	134
Figura 4.54 Mapeamentos de Raios-X dos Elementos Mg, Al, Si, Ca, Ti, Ce e Fe da Amostra EGAF Dopada $8\%\text{CeO}_2$ – Ampliação 1000x.....	135
Figura 4.55 Difratoograma da Região da Nova Fase Desenvolvida na Amostra EGAF Dopada $8\%\text{CeO}_2$ Após Fusão à $1400^\circ\text{C}\times 10\text{Minutos}$ . ....	136
Figura 4.56 Dilatometria das Amostras do Estudo da Eficiência de Impregnação.....	137
Figura 4.57 Dilatometria das Amostras dos Cadinhos Sem Impregnação e Impregnados com Cério e Zircônio.....	138

Figura 4.58 Trabalho de Fratura dos Corpos de Prova Impregnados com Cério Comparados com os Corpos de Prova Sem Impregnação. ....	139
Figura 4.59 Trabalho de Fratura dos Corpos de Prova Impregnados com 117Zircônio Comparados com os Corpos de Prova Sem Impregnação. ....	140
Figura 4.60 Energia de Fratura dos Corpos de Prova Impregnados Comparados com os Corpos de Prova Sem Impregnação. ....	140
Figura 4.61 Ganho Percentual da Energia de Fratura dos Corpos de Prova Impregnados Comparados com os Corpos de Prova Sem Impregnação. ....	141
Figura 4.62 Módulo de Ruptura à Quente (1400°C) dos CP's Sem Impregnação, Impregnados com Cério e Zircônio Comparados com a Especificação da FDT. ....	143
Figura 5.1 Montagem do Forno Rotativo para Ensaio de Molhamento da Escória Dopada com MgO. ....	149
Figura 5.2 Reator de Refratário ASCM para Realização do Ensaio de Aderência da Escória Dopada com MgO com Substrato Refratário. ....	150
Figura 5.3 Análise Granulométrica da Sucata Refratária de MgO após Beneficiamento. ....	151
Figura 5.4 Difração de Raios-X da Amostra Global de Sucata Refratária de MgO. ....	152
Figura 5.5 Superposição dos Espectros de Difração de Raios-X das Frações Granulométricas Retidas da Amostra de Sucata Refratária de MgO. ....	152
Figura 5.6 Aspecto das Amostras de Escória Dopada com MgO – Ensaio de Fluidez à 1400°Cx10min .....	154
Figura 5.7 Superposição dos Espectros de Difração de Raios-X das Amostras de Escória de AF Dopadas com MgO - Ensaio de Fluidez à 1400°Cx10min. ....	155
Figura 5.8 Imagens de Composição Acoplada ao Mapeamentos de Raios-X dos Elementos Ca, Si, Mg e Al da Amostra de Escória Dopada com 4%MgO. ....	156
Figura 5.9 Imagens de Composição Acoplada ao Mapeamentos de Raios-X dos Elementos Ca, Si, Mg e Al da Amostra de Escória Dopada com 6%MgO. ....	157
Figura 5.10 Visão da Escória Dopada com 8% MgO oriunda da Sucata Refratária de MgO, Fundida a 1450°C em Forno Rotativo.....	158

Figura 5.11 Diagrama de Fase Pseudo-Ternário CaO-MgO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) [80].	160
Figura 5.12 Imagem de Composição da Amostra de Refratário do Ensaio de Molhabilidade pela Escória Dopada com 8%MgO – Interface Escória-Refratário.	161
Figura 5.13 Mapeamento de Raios-X da amostra de Refratário do Ensaio de Molhabilidade pela Escória Dopada com 8%MgO – Interface Escória-Refratário.	161
Figura 5.14 Imagens de Composição da Interface da Escória Dopada com 4% de MgO.	162
Figura 5.15 Imagens de Composição da Interface da Escória Dopada com 6% de MgO.	163
Figura 5.16 Dilatometria das Amostras da Interface da Escória Dopada com 2,4,6 e 8% MgO com o Refratário do Reator.	164
Figura 6.1 Queda de Temperatura do Gusa Durante Transporte em Carros Torpedos entre os Altos Fornos e a Aciaria da CSN.	169
Figura 6.2 Projeto da Tampa para Boca de Carros Torpedos da CSN.	170
Figura 6.3 Sistema de Colocação e Retirada das Tampas dos Carros Torpedos.	171
Figura 6.4 Posicionamento da Tampa na Boca do Carro Torpedo.	171
Figura 6.5 Detalhe da Instalação das Placas de Sílica Microporosa.	174
Figura 6.6 Detalhe da Embalagem usada para Acondicionamento da Sucata Refratária de MgO/C.	175
Figura 6.7 Espectro de EDS do Cascão dos Carros Torpedos da CSN.	176
Figura 6.8 Análise Química do Cascão dos Carros Torpedos da CSN.	177
Figura 6.9 Distribuição de Tamanho de Poros do Cascão de Carro Torpedo da CSN.	178
Figura 6.10 Simulação Laboratorial de “Fervura” do Gusa.	179
Figura 6.11 Ciclo Típico dos Carros Torpedos da CSN.	180
Figura 6.12 Temperatura do Gusa no Carro Torpedo ao longo do Trajeto entre os Altos Fornos e a Aciaria em Função do Tempo de Ciclo.	181

Figura 6.13 Queda de Temperatura do Gusa no Carro Torpedo ao Longo do Trajeto entre os Altos Fornos e a Aciaria Parametrizada com o Tempo de Ciclo. .....	182
Figura 6.14 Temperatura das Interfaces do Revestimento no Início da Campanha.....	186
Figura 6.15 Temperatura das Interfaces do Revestimento no Fim da Campanha.....	186
Figura 6.16 Carro Torpedo # 19- Sem Sílica.....	187
Figura 6.17 Carro Torpedo # 17 – Com Sílica.....	188
Figura 6.18 Posicionamento da Ponte Rolante .....	189
Figura 6.19 Retirada do Retentor de Escória .....	189
Figura 6.20 Suspensão do Bag Contendo Sucata Refratária de MgO .....	190
Figura 6.21 Aspecto da Escória In Natura .....	191
Figura 6.22 Momento do Carregamento de Sucata .....	191
Figura 6.23 Aspecto da Escória Após Carregamento de Sucata Refratária de MgO .....	192
Figura 6.24 Saída do Carro Torpedo da EG* .....	192
Figura 6.25 Posicionamento das Tampas.....	193
Figura 6.26 Colocação da Tampa sobre a Boca do Carro Torpedo.....	193
Figura 6.27 Chegada do Carro Torpedo na ECE .....	194
Figura 6.28 Descarte do Excesso de Escória Após Rotação.....	194
Figura 6.29 Foto do Revestimento Refratário do CT#12 – Cilindro.....	196
Figura 6.3 Detalhe da Interface da Camada Protetora Formada com o Concreto Usado no Reparo Localizado .....	197
Figura 7.1 Aspecto dos CP's das Formulações #1 e #2 Prensadas à Frio e à Quente. ....	203
Figura 7.2 Aspecto das Pastilhas de Resina Fenólica Dopadas com CeO <sub>2</sub> ...	204
Figura 7.3 TG/DTA da Resina Fenólica Pura e Dopada com 50%CeO <sub>2</sub> .....	205
Figura 7.4 Porosimetria de Hg das Formulações #1 e #2 Prensadas a Frio e a Quente. ....	206
Figura 7.5 Aspecto da Seção dos CP's Após Fratura das Formulações #1 e #2 Prensadas à Frio e à Quente. ....	209

Figura 7.6 ASCM – Convencional x F#1 – PF x F#1 – PQ. Aspecto dos CP's da Formulação #1 Prensada à Frio e à Quente Após Ensaio de Finger Test. ....	211
Figura 7.7 ASCM – Convencional x F#2 – PF x F#2 – PQ. Aspecto dos CP's da Formulação #2 Prensada à Frio e à Quente Após Ensaio de Finger Test. ....	211



# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Considerações Gerais

Até então a prática operacional dos Altos Fornos das Usinas Siderúrgicas Integradas a Coque no Brasil tem visado a máxima redução do teor de enxofre do ferro gusa, o que implica num maior volume e maior basicidade da escória, maior consumo de redutor e menor produção do Alto Forno. Todavia, com a eminência da elevada competitividade introduzida como reflexo do novo mercado globalizado, esta prática vem sendo alterada à medida de que os Altos Fornos já instalados serão obrigados a garantir as necessidades de ferro gusa impostas pelas aciarias instaladas, em virtude do aumento da produtividade.

Desta forma um novo conceito para reduzir o custo operacional e aumentar a produtividade dos Altos Fornos vem sendo introduzido nas usinas siderúrgicas integradas, transferindo grande parte da remoção do teor de enxofre para processos de dessulfuração externos[1].

Até o início de 1999, durante o transporte do ferro gusa do Alto Forno para a Aciaria da CSN, incluindo-se o processo de dessulfuração no Carro Torpedo, havia uma queda de temperatura do metal líquido superior a 100°C. Com a instalação de uma camada isolante à base de sílica microporosa no revestimento refratário aliada ao uso de tampa na boca do Carro Torpedo foi possível reduzir o *coke rate* do Alto Forno em 3Kg/t.gusa bem como diminuir a queda de temperatura do metal líquido para 46°C. Este fato resultou em um fluxo de caixa positivo para os cinco primeiros anos da ordem de US\$ 3,4 milhões[2].

Como reflexo das novas diretrizes impostas em benefício da produtividade, há de ser ressaltada a importância do desenvolvimento de técnicas de prevenção da corrosão de revestimentos refratários de carros torpedo, capazes de garantir a introdução de novas alternativas de pré-

tratamento de refino do ferro gusa, suficientes para atender o aumento da produtividade, respeitando os requisitos de qualidade interna exigidos pelo aço.

## 1.2 Objetivo

Determinar o mecanismo de corrosão sofrido pelo revestimento refratário de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}/\text{C}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (ASCM) diante do ataque do banho de gusa/escória de Carro Torpedo.

Desenvolver novos métodos de prevenção à corrosão de revestimentos refratários de ASCM mediante impregnação com solução portadora de elementos que promovam incremento das propriedades físicas e químicas do material e formação de camada protetora através de adequação da escória do processo siderúrgico.

Desenvolver simulações laboratoriais que reproduzam com fidelidade às condições operacionais de molhamento do refratário pela escória do processo, bem como permitam determinar suas principais propriedades do ponto de vista científico e tecnológico.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Processo de Tratamento de Refino por Injeção Pneumática de Agente Dessulfurante**

Dentre os processos de pré-tratamento de refino empregados na dessulfuração de metal líquido, a técnica de injeção pneumática de agente dessulfurante merece atenção especial, uma vez que consiste no principal método de dessulfuração empregado em carros torpedo. Segundo dados da literatura, há mais de trinta anos esta técnica vem sendo empregada em carros torpedo, apresentando resultados de dessulfuração com CaO, equivalentes aos resultados obtidos durante o tratamento com CaO em painéis de transferência por impulsor rotativo sólido tipo Rheital[3].

O princípio de introdução de sólidos no metal líquido pelo processo de injeção pneumática de dessulfuração é relativamente simples. O sólido é arrastado por um gás inerte sob um sistema de transporte adequado, conduzindo o agente dessulfurante a níveis inferiores ao da superfície do ferro gusa, possibilitando que a reação sólido-metal seja efetuada à medida que o reagente suba até a interface metal-escória. Nesta etapa, os produtos de reação formados entre o agente dessulfurante e metal líquido deverão apresentar elevada afinidade com a escória para que sejam facilmente incorporados, sendo a eficiência deste efeito fortemente afetada pela viscosidade da escória a qual é dependente da composição e quantidade dos compostos que a constituem.

### **2.2 Agentes Dessulfurantes**

Há um número considerável de dessulfurantes propostos e utilizados, alguns pouco usuais como a soda cáustica que mostra-se ser mais efetiva que

a barrilha, porém apresenta os mesmos problemas de contaminação ambiental e corrosão de revestimentos refratários, e a cianamida cálcica, que quando introduzida no banho de metal líquido, forma sulfeto de cálcio, carbeto de cálcio e libera nitrogênio promovendo agitação do banho e aceleração da cinética de reação, com um custo relativamente inferior ao do carbeto de cálcio.

Atualmente, são em número de cinco os agentes dessulfurantes mais utilizados nos processos de dessulfuração por injeção pneumática: barrilha ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), cal ( $\text{CaO}$ ), carbeto de cálcio ( $\text{CaC}_2$ ), magnésio ( $\text{Mg}$ ) e siliceto de cálcio. Segundo Saxena[4] e Riboud[5], durante a maior parte da reação de dessulfuração, o agente dessulfurante e o sulfeto formado são encontrados num estado praticamente puro com exceção do magnésio.

### 2.3 Emprego de Refratários nos Processos de Pré-tratamento de Refino

As novas técnicas de pré-tratamento de refino do gusa consistem na dessiliciação, desfosforação e dessulfuração[6]. Os revestimentos refratários normalmente empregados em carros torpedo são constituídos de refratários de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}/\text{C}$  não queimados, ligados por resina fenólica e refratários de  $\text{MgO}/\text{C}$ , ou seja, refratários à base de alumina e de magnésia contendo grafite. Tais refratários são largamente utilizados devido às suas superiores propriedades em termos de resistência ao choque térmico e resistência à corrosão, cujas constituições baseiam-se em:

- i) Alumina e magnésia como matéria-prima principal, as quais apresentam alta resistência ao desgaste por fluxos de pré-tratamento de refino e são resistentes à erosão; e
- ii) Grafite, que é resistente ao “*spalling*” e à penetração de escória.

A adição de carbono e carbeto de silício a uma matriz de córindon eletrofundido proporciona aos refratários de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}/\text{C}$ , um aumento na

resistência ao ataque por escórias, além de melhorar a resistência ao choque térmico[7].

Como ligante primário, utiliza-se uma resina fenólica tipo novolaca. Esta é uma resina termo-rígida, que pode ser curada por aquecimento, proporcionando uma boa fonte de carbono, desde que utilizada sob condições redutoras.

Como fonte de carbono complementar é utilizado o grafite, que aumenta consideravelmente a resistência ao choque térmico do material, embora tenha como ponto negativo a baixa resistência à oxidação. Para minimizar os efeitos do grafite e do carbetto de silício, são utilizados agentes metálicos, tais como, Si, Fe-Si, Al e Al-Si, que reagem preferencialmente, protegendo o carbono e o carbetto de silício.

A definição do agente anti-oxidante e sua concentração são de vital importância sobre o desempenho, exercendo forte influência na velocidade das reações químicas que processam-se sobre o material (cinética de corrosão).

## **2.4 Influência da Fonte de $Al_2O_3$ sobre o Desempenho**

Matsuo[8] produziu refratários não queimados de  $Al_2O_3/SiC/C$ , utilizando diferentes fontes de matéria prima de alumina (andalusita, alumina calcinada, alumina queimada e alumina sintética), e os submetem a um teste de escorificação em forno de indução de alta frequência. Foi observado que a taxa de desgaste do refratário correlaciona-se altamente ao teor de  $SiO_2$ . Essa taxa de desgaste cresce quando o teor de  $SiO_2$  aumenta. Na face quente dos refratários de  $Al_2O_3/SiC/C$ , as partículas de agregado, com alto teor de  $SiO_2$ , são erodidas pela escória ao longo da matriz, e a superfície de trabalho é amolecida. Segundo ainda esses autores[8], a taxa de desgaste aumenta com a relação  $SiO_2 / (Al_2O_3 + SiO_2)$  no refratário, porque está relacionada à produção de fase líquida, devido ao contato com a escória.

Outra observação importante relacionada a este estudo é a ocorrência de trincas. Este problema era restrito aos refratários com teor de sílica de 11 % ou mais, os quais apresentavam andalusita ou argila de alumina calcinada como fonte de  $Al_2O_3$ . Os refratários fabricados com alumina sintética ( $SiO_2 = 3$  a 7%) não apresentavam trinca. A sinterização desses refratários, não queimados, com altos teores de  $SiO_2$ , ocorre durante o aquecimento em serviço, progredindo a partir da face quente, tornando esta região mais densa e resultando em grande mudança nas propriedades físicas, o que parece ser a causa das trincas. Portanto, o desgaste é acelerado por trincas ou *spalling* térmico, que ocorre quando a andalusita ou argila calcinada é usada, as quais têm grande variação de propriedades físicas como consequência do aquecimento.

Em resumo, foi encontrado em refratários com altos teores de  $SiO_2$  (acima de 10%), a presença de desgaste ou lascamento devido às diferenças nas propriedades físicas causadas pela sinterização, quando em uso.

Caballero[9] estudou o efeito do óxido de potássio sobre o comportamento mecânico de refratários bauxíticos a base de  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  e  $Fe_2O_3$  sob alta temperatura. Análises de DRX de diversas amostras com diferentes concentrações de potássio apontaram o aumento do conteúdo de fase líquida associado a redução da concentração da fase mulita, enquanto que o teor de alumina permaneceu constante. Quanto ao comportamento mecânico, observou-se que o máximo carregamento suportado pelos corpos de prova apresentou uma queda linear com o aumento do teor de  $K_2O$  até 0,6% em massa, seguido de um comportamento assintótico até valores de 1,0% em massa de  $K_2O$ .

A fase líquida gerada devido à presença de  $K_2O$  apresentou um alto grau de molhabilidade e penetração entre as fases sólidas como consequência de um baixo valor do ângulo diedral.

Sato[10] estudou os efeitos do ataque alcalino por potássio sob o comportamento de refratários sintéticos à base de grafite/antracito/SiC utilizados no revestimento refratário de altos fornos. A partir de simulações laboratoriais sob atmosfera de argônio e vapor de potássio com controle do

gradiente de temperatura (400 – 1200°C) sobre o corpo de prova, foi concluído que o potássio líquido tem influência direta sobre a desintegração de tijolos refratários sintéticos à base de grafite/antracito/SiC. No entanto, há pouca influência do vapor de potássio sob isotermas de elevada temperatura (acima de 1100°C). Impurezas intrínsecas do refratário à base de alumina-sílica reagem com o vapor de potássio formando alumina silicatos de potássio resultando na degradação por expansão de volume (caliofilita e leucita).

Warman[11] observou que em refratários com alto teor de alumina, acima da composição da mulita, a escória penetra mais profundamente, causando severa degradação sobre o material. Por outro lado, Kappemeyer[12,13] relata, que embora os agregados dos refratários de alta alumina sejam de alta refratariedade, o seu desempenho é limitado pela composição mineralógica da matriz. Assim sendo, Baker[14] enfatizou a importância da utilização de matérias primas de elevada pureza, para a obtenção de propriedades desejáveis em serviço durante a aplicação em painéis de aço. Em função do exposto deve-se ressaltar que os álcalis tornam-se fundentes mais poderosos e produzem uma grande quantidade de fase líquido, segundo Nadachowski[15]

Nameishi[16] citou em seus estudos que refratários de  $Al_2O_3/SiC/C$  são os melhores para uso em carro torpedo, mas a alta condutividade térmica do refratário, leva a maiores temperaturas na couraça, a menos que um refratário isolante seja instalado para minimizar este problema.

Chin-Pan[17], estudando refratários de alta alumina para carro torpedo à base de bauxita, observou que alguns dos refratários apresentavam uma grande variação linear positiva após aquecimento (+1,41 a +1,94%), e associou esse fato à redução do ataque sobre as juntas dos refratários, causada pela penetração da escória. Em adição a essa variação linear após reaquecimento, a porosidade era aumentada enquanto a densidade e a resistência à corrosão eram diminuídas.

Todas essas mudanças nas propriedades dos refratários foram relacionadas, ao crescimento dos grãos de mulita durante o aquecimento, o

que é refletido nos resultados de difração de raios-X antes e após aquecimento.

Aparentemente, o crescimento de mulita é acompanhado de uma queda na massa específica aparente, aumento na porosidade aparente, redução na resistência à flexão a frio e, em particular, um aumento na variação linear após reaquecimento. Estes estudos, indicaram também, que a simples adição de mulita sinterizada e córindon eletrofundido ao refratário de alta alumina, não melhora necessariamente a sua qualidade. Testes de escorificação adicionais em forno rotativo, confirmaram que o crescimento de mulita diminui a resistência ao ataque por escória, uma vez que o crescimento da mulita é acompanhado por um aumento da porosidade.

Olds[18] observou que 3 - 4% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , em fibras de alumino-silicatos, podem promover crescimento de mulita. As fibras consistiam de 63% de mulita e 37% de cristobalita, após serem sinterizados à 1468 °C por 25 horas. Da mesma forma, Chin-Pan[17], constatou um considerável crescimento de mulita em refratários aluminosos após reaquecimento a 1500°C, particularmente na presença de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (3%), explicando assim a variação linear positiva após reaquecimento.

Em uma investigação de *creep*, Chien[19] determinou que o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , presente em refratários aluminosos, era bem dissolvido e distribuído na matriz, sugerindo que a matriz (ligante) apresentava uma viscosidade mais elevada devido ao seu constituinte  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Além disso, os agregados eram principalmente minerais contendo córindon, revestidos com uma substância de cor rubi (uma solução sólida de  $\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Tais soluções sólidas apresentavam pontos de fusão mais altos do que o do córindon, de acordo com o sistema binário  $\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Estes fatos, segundo Chien[19], explicam porque refratários aluminosos, contendo 3% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , têm uma resistência superior ao ataque por escória.

Zhao-You[20] examinou a corrosão eletroquímica de refratários contendo carbono na interface metal-líquido e escória. A força eletromotriz (F.E.M.) de diversas células com diferentes escórias fundidas: C | escória fundida | Fe para elevadas temperaturas foram medidas utilizando-se de um



potenciômetro, em que os valores medidos variaram de 250 a 450 mV. Foi determinado que o eletrodo de carbono nestas células é o ânodo e quando uma F.E.M. contrária é aplicada externamente na célula, a corrosão local será eliminada completamente. Desta forma pode ser demonstrado que a corrosão local dos refratários contendo carbono na interface metal-escória ocorre principalmente devido aos mecanismos de corrosão eletroquímica. A partir do uso destes mecanismos eletroquímicos, alguns fenômenos e resultados obtidos por outros pesquisadores podem ser explicados.

Em células contendo escória de pré-tratamento de refino de metal líquido, a reação eletroquímica poderá ser de acordo com a equação abaixo:



Uma vez que a corrosão eletroquímica exercerá um importante papel na corrosão local de refratários contendo carbono na interfaces de metal líquido-escória fundida, medidas contrárias serão sugeridas para reduzir o efeito da corrosão:

1º) Adição de elementos metálicos em refratários contendo carbono que apresentem menor potencial de eletrodo que o carbono ( $E_M < E_C$ ).

2º) Os refratários contendo carbono deverão ser conectados diretamente a um polo negativo D.C..

3º) Materiais que podem aumentar a resistência elétrica dos refratários contendo carbono devem ser adicionados.

4º) Agentes de formação de escória que aumentem razoavelmente a resistência elétrica devem ser adicionados.

## 2.5 Refratários Contendo MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e C

O espinélio de magnésio alumínio é um material refratário de elevado potencial com excelentes propriedades mecânicas a altas temperaturas,

químicas e térmicas. Comercialmente são classificados em três categorias: rico em magnésia, estequiométrico e rico em alumina[21]. O tipo de espinélio rico em magnésia é largamente utilizado em refratários de magnésia empregados em fornos de cimento, o que permite a melhora da resistência ao dano por choque térmico como reflexo da produção de microtrincas dentro da matriz do refratário. O tipo estequiométrico é utilizado para várias aplicações, seguindo as rotas de aplicação dos tijolos de espinélio ricos em magnésia. O espinélio consiste de um material de elevada dureza o qual exibe forte resistência à corrosão e à erosão, conforme resultados da aplicação de concretos a base de alumina para painéis no Japão, alcançando 19000 toneladas em 1990[22]. Enquanto que o tipo de espinélio rico em alumina tem sido largamente estudado em concretos a base de alumina, onde tem sido observada melhora da resistência a penetração de escória[23,24].

O desenvolvimento de refratários com emprego de  $MgAl_2O_4$  começou por volta do começo do século 20<sup>(25)</sup>, porém o uso destes materiais como refratários tornou-se pouco utilizado devido ao alto custo de produção. Tijolos de  $MgAl_2O_4$  foram primeiramente aplicados nas regiões de queima e transição de fornos rotativos para produção de cimento[26]. Refratários de periclásio-espinélio mostram boas propriedades de resistência a  $CO$ ,  $SO_2$ ,  $SO_3$  e atmosfera alcalina e tem alta resistência ao choque térmico quando empregados em substituição aos tijolos de magnésia-cromita[27].

Esforços tem sido realizados no desenvolvimento de espinélio de magnésio alumínio de composição estequiométrica a partir de magnésia da água do mar e variedades puras de alumina calcinada. Estudos realizados por Sarkar[28] evidenciaram o efeito da área superficial das matérias primas na espinelização e densificação na faixa de temperatura de  $1500^{\circ}C$  a  $1600^{\circ}C$ . A taxa de queima mostrou ser um importante parâmetro no estudo, onde 99% de densificação da fase espinélio com respeito à densidade teórica foi obtido sob sinterização a  $1550^{\circ}C$  com uma taxa de queima lenta - tempo total de queima de 1355 minutos. No estudo foi observada a influência da qualidade da magnésia da água do mar com respeito a diferentes concentrações de  $B_2O_3$ . Análises dos resultados de módulo de ruptura a quente a  $1250^{\circ}C$  sinalizaram o

efeito deletério do aumento do teor de  $B_2O_3$  de 0 a 0,15% com uma redução de 34% do MRQ, efeito este associado à produção de fases de baixo ponto fusão, desenvolvidas a partir do  $B_2O_3$ .

Grosh[29] estudou o desempenho de tijolos de magnésia/espínélio de magnésio alumínio sinterizado empregados na zona de transição de fornos de cimento rotativos, onde fôra observada elevada resistência à corrosão por óleos e cinzas depositadas. Como conseqüência, baixa expansão térmica, alta resistência ao dano por choque térmico, bom desempenho sob mudança da atmosfera do forno.

Por outro lado, observa-se um baixo conteúdo de óxidos secundários que resultam em mínima alteração da estrutura na face quente do refratário, elevado módulo de ruptura a quente, elevada resistência ao ataque alcalino.

Desta forma, pode-se eliminar a cromita permitindo diminuir o impacto ambiental oriundo do posterior rejeito de refratário de cromita ao final de campanha.

Chon[30] estudou a resistência ao dano por choque térmico e resistência à corrosão de várias matérias primas à base de magnésia para uso refratário. Magnésia da água do mar sinterizada com densidade aparente de  $3,45 \text{ g.cm}^{-3}$  mostrou súbita degradação da resistência mecânica após resfriamento brusco de  $600^\circ\text{C}$  à  $22^\circ\text{C}$  em óleo sob vácuo. O melhoramento da densidade aparente de  $3,45$  para  $3,53 \text{ g.cm}^{-3}$  possibilitou o aumento da temperatura crítica de resfriamento de  $600^\circ\text{C}$  para  $700^\circ\text{C}$ , enquanto que monocristais de magnésia apresentaram alta resistência à corrosão sob contato com escória comparada com a magnésia sinterizada. Todavia foi observado que a densidade aparente e o tamanho do grão são os mais importantes fatores que afetam a resistência à corrosão no caso de fontes de magnésia com pureza acima de 98%.

Jitsumori[31] estudou o efeito das características iniciais das matérias primas sobre a microestrutura e propriedades de refratários de magnésia-carbono quanto à resistência mecânica e resistência à oxidação. Tijolos de magnésia-grafite-alumínio com teores de Alumínio acima de 5% em peso apresentaram satisfatório efeito de resistência à oxidação, todavia pelo método de recobrimento da fração grossa de magnésia com alumínio, o efeito

equivalente foi obtido com 3% de Al, além do que para menores tamanhos de partícula de alumínio, o efeito é melhorado. A técnica de pré-mistura do Al com grafite apresentou similar e comum efeito de prevenção à oxidação perante a mistura uniforme da magnésia, grafite e alumínio metálico. A adição de alumina na matriz levou à formação de espinélio, mas o efeito de prevenção à oxidação não foi obtido.

Williams[32] estudou o mecanismo de formação de camada desenvolvido em refratários de Alumina/Magnésia/Carbono para revestimento de painéis de aço. Em seus estudos laboratoriais, foi observada a formação de espinélio de magnésio alumínio em temperaturas acima de 1050°C, alcançando elevado desenvolvimento da fase ao redor de 1600°C. Sob condições de atmosfera neutra, a fase espinélio se desenvolve na forma da reação da magnésia ao redor das partículas de alumina. Reações de expansão são absorvidas pelo desenvolvimento da porosidade aberta do produto. Sob condições de atmosfera oxidante, a alumina e a fase espinélio mostram evidente recristalização a partir da presença de fase parcialmente líquida com simultânea precipitação das fases alumina e espinélio, o que permite a formação de uma camada monolítica de proteção. Durante este estágio, uma parcela do carbono presente no sistema é oxidada, promovendo a liberação de CO gasoso na interface parcialmente líquida, responsável pelo incremento acima de 9% dos níveis de expansão térmica linear em relação à temperatura ambiente, acompanhado do aumento da porosidade aberta acima de 34%.

Os efeitos de quantidades variadas de magnésia adicionadas em refratários de Alumina/Magnésia/Carbono para painéis de aço foram estudados por Miglani[33]. Foi observada para misturas de maior teor de magnésio uma maior variação linear permanente correspondente a uma quantidade proporcional de fase espinélio produzida, sendo o efeito amplificado com o aumento da temperatura de exposição e número de ciclos de tratamento térmico. Na matriz, a reação entre a magnésia e alumina produzindo espinélio, resulta na formação de uma estrutura do tipo *swiss cheese*. O aumento da concentração de magnésia é refletido em aumento da resistência à corrosão por escórias à base de CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Basicidade Binária CaO/SiO<sub>2</sub> BB: 1,35) e

CaO-SiO<sub>2</sub> (BB:1,14), sendo o fluxo de escória à base de CaO-SiO<sub>2</sub> o mais corrosivo sobre os sistemas refratários. Microanálises realizadas a partir da técnica de EPMA, sinalizaram que a cálcia proveniente da escória à base de CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reage com a alumina para formar aluminato de cálcio e guelenita. A escória à base de CaO-SiO<sub>2</sub> reage com a magnésia para formar a monticelita, a qual apresenta fusão incongruente à 1487°C, e outra fase, a anortita, de baixo ponto de fusão, é obtida pela reação entre a escória e a alumina do tijolo.

Comparações dos sistemas refratários à base de MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C (MAC) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO/C (AMG) sob exposição a um banho de aço e escória de basicidade binária igual a 1 foram realizadas por Nam[34], visando selecionar o revestimento refratário de melhor desempenho sob as condições operacionais desenvolvidas em painéis de aço. No estudo foram investigados os efeitos das quantidades de grafite e alumina adicionadas no tijolo sobre o comportamento do refratário, bem como a distribuição granulométrica das matérias primas e aditivos utilizados. Seis concepções de refratários de MAC e AMG foram concebidas com valores do parâmetro q (equação 2) iguais a 0,3; 0,4 e 0,5 para tamanhos máximos de partícula D<sub>max</sub> de 3 e 5mm respectivamente, seguindo a equação de Andreasen (2) para definição da distribuição granulométrica, onde P é a percentagem acumulada das partículas de tamanho inferior a D<sub>p</sub>.

$$P = \left( \frac{D_p}{D_{max}} \right)^q \cdot 100 \quad (2.2)$$

Como resultado das avaliações do módulo de ruptura a frio e a quente, resistência à oxidação, expansão térmica residual, resistência ao dano por choque térmico e resistência à escorificação em forno rotativo, foi otimizada a concentração de grafite entre 7 e 10% em peso, com o intuito de melhorar a resistência mecânica e a resistência ao dano por choque térmico. Máxima resistência mecânica e ao desgaste foram observadas para tijolos de partículas de tamanho máximo igual a 3mm e de coeficiente q igual 0,4. As concentrações de alumina que asseguraram expansão térmica contínua

giraram em torno de 20 a 30% em peso. Tais resultados foram ratificados pelos resultados obtidos em testes industriais, onde o sistema MAC revelou superior desempenho quando comparado ao sistema AMG.

Sasajima[35] estudou o efeito da composição e tamanho das partículas de magnésia em refratários de Alumina/Magnésia/Carbono. Em seus estudos foi abordada a variação linear permanente (VLP) com o objetivo de prevenir a erosão das juntas, onde o comportamento VLP ideal é definido por incrementos gradativos e não por aumentos súbitos da dimensão do refratário. Comparações das VLP dos sistemas refratários estudados evidenciaram o melhor desempenho dos refratários de Alumina/Magnésia/Carbono quanto à resistência à erosão das juntas, uma vez que o efeito de espinelização *in situ* gradativa do espinélio de magnésio alumínio, gerado de acordo com os ciclos térmicos, seja a melhor contribuição para a variação linear permanente após o rearranjo estrutural obtido apenas no primeiro ciclo de aquecimento, seguido do sistema Alumina/Carbono, Magnésia/Carbono e Alta Alumina, respectivamente de acordo com o *ranking*. Concentrações de 30% de magnésia sinalizaram a máxima VLP, visto que tais teores correspondem a estequiometria ideal para formação da fase espinélio.

Quanto ao efeito do tamanho de partícula sobre a VLP, foi observado que faixas de tamanho de partículas finas exibiam uma elevada VLP inicial, aproximada do valor máximo da VLP, muito mais rápido do que para amostras de tamanho de partícula grosseiro, o que segundo os autores está relacionado com a maior superfície específica das partículas de magnésia e alumina, o que permite completa conversão em  $MgAl_2O_4$ . Os resultados obtidos concluem que a alteração do revestimento de alta alumina não queimado para refratários de  $Al_2O_3/MgO/C$  proporciona o aumento da vida útil do revestimento em 25%.

Estudos desenvolvidos por Tsuchiya[36] demonstraram que tijolos de  $MgO/C$  sem adição de agentes antioxidantes quando expostos a atmosferas redutoras de pressões da ordem de 450 Torr apresentam maior perda de massa quando comparados a sistemas de  $MgO/C$  com a adição de agentes antioxidantes devido às pressões de magnésio e monóxido de carbono dentro do refratário serem maiores que as  $P_{CO}$  e  $P_{Mg}$  fora do refratário, levando à

difusão do CO e  $Mg_{(g)}$  para a atmosfera externa no sentido de equilíbrio, desgastando o refratário. Todavia em tijolos de MgO/C com a adição de agentes antioxidantes como  $MgB_2$  e  $CaB_6$  é criada dentro do refratário uma condição de menor  $P_{CO}$  e maior  $P_{Mg}$  perante as pressões de CO e Mg externas, levando à difusão de  $Mg_{(g)}$  do interior para a face quente do material, o qual combina com o CO que difunde-se no sentido inverso, promovendo a precipitação de uma barreira secundária de MgO. Baixa perda de massa também foi confirmada para refratários de  $MgAl_2O_4/C$ .

Estudos comparativos de refratários de  $Al_2O_3/MgO$  não queimados e refratários de  $MgAl_2O_4/C$  empregados em painéis de aço realizados por Tao[37], demonstraram uma menor taxa de desgaste para os refratários da linha  $MgAl_2O_4/C$ . Todavia, o desgaste deste sistema é controlado pelo processo de descarbonetação e ataque pela escória.

Testes de escorificação em forno rotativo a temperatura de  $1500^\circ C$  por 4 horas foram realizados sobre 6 concepções de refratários à base de magnésia (sinterizada e eletrofundida), espinélio de magnésio alumínio e grafite, ligados por resina fenólica com adição de elementos metálicos (antioxidantes) apresentaram melhores resultados quanto à resistência a corrosão de refratários com 40% de magnésia, 40%  $MgAl_2O_4$  e 20% Carbono, uma vez que segundo Toledo et al. [38], a escória reage com a magnésia formando a fase espinélio, o que associado ao uso de agentes antioxidantes melhoram o desempenho do refratário quanto ao ataque por escória.

Shuju[39] estudou o mecanismo de corrosão de refratários de  $MgAl_2O_4$  por escórias de convertedor rica em CaO. Devido ao efeito de dissolução da magnésia e espinélio de magnésio alumínio pela escória, os autores propuseram um refratário à base de  $MgAl_2O_4$  com a adição de cromita, no sentido de elevar a viscosidade da escória em contato, e em paralelo, utilizaram-se da introdução de  $ZrO_2$ , para que junto com o CaO oriundo da escória, possibilitasse a produção de  $CaZrO_3$ , o que permitiu maior resistência a corrosão pelo ataque por escória.

Estudos realizados por Eschner[40] quanto ao comportamento de tijolos de alumina calcinada, concretos de alumina-espinélio, tijolos de bauxita,

dolomita e magnésia-cromita utilizados em painéis de aço mostraram, sob testes laboratoriais, os melhores resultados de resistência à corrosão e à penetração de escória para tijolos de alumina-espínélio com uma combinação de agregados de espínélio sinterizado vinculados à espínelização *in situ*. Foi observado o melhor desempenho do espínélio para escórias com elevado conteúdo de alumina e magnésia, sendo que variações da composição da escória devido a diferentes qualidades de aço produzido apresentaram menor influência na campanha de revestimentos refratários de panela à base de alumina-espínélio quando comparados com os sistemas acima mencionados. Investigações quanto ao mecanismo de desgaste de tijolos de alumina-espínélio identificaram a formação de uma camada protetora devido à solubilização dos óxidos de magnésio e ferro provenientes da escória em solução sólida da fase espínélio.

No intuito de selecionar tijolos com elevada durabilidade para revestimentos refratários de painéis de refino de aço, Sasaki[41] estudou materiais de magnésia-espínélio usando MgO rico em espínélio ( $MgO/Al_2O_3 = 70/30$ ), composto por grãos consistindo de periclásio fino envolto em uma matriz de espínélio, apresentando pequenos vazios oriundos da diferença entre os coeficientes de expansão térmica do periclásio e espínélio de magnésio alumínio. Tais refratários apresentaram maior resistência à corrosão sem degradação da resistência ao *spalling* térmico quando comparados aos tijolos de magnésia-espínélio usando espínélio estequiométrico e tijolos de magnésia-cromita. A resistência ao *spalling* térmico e estrutural em tijolos de magnésia-espínélio foi melhorada com o aumento do teor de espínélio, enquanto que a resistência à corrosão foi deteriorada com o aumento demasiado do teor de espínélio de magnésio alumínio.

Estudos Post Mortem de concretos de Alumina/Espínélio empregados na abóbada de fornos à arco realizados por Zamboni et. Al[42], evidenciaram o desgaste do revestimento mediante reação de finas partículas de cal, oriundas do sistema de aspiração, com a alumina do material e a sílica proveniente da escória (*splashing*), formando produtos de baixo ponto fusão à base de alumino-silicatos de cálcio ( $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$  e  $Ca_2SiO_4$ ), resultando na



diminuição da refratariedade, e conseqüentemente, na deterioração do concreto. De acordo com os estudos de Zamboni et. al. [42], a adição de finas partículas de  $MgAl_2O_4$  à matriz do concreto promove o aumento da resistência à corrosão, enquanto que a adição de agregados de  $MgAl_2O_4$  resultam no aumento da resistência ao dano por choque térmico.

De acordo com os estudos do comportamento de refratários de Alta Alumina, Alumina/Magnésia/Grafite e Magnésia/Grafite empregados nas paredes de painéis de aço, realizados por Vanola et al. [43], concluiu-se que os refratários de Alumina/Magnésia/Grafite (AMG) apresentaram menor oxidação e corrosão da matriz associada ao melhor comportamento termomecânico, além da menor taxa de desgaste observada em três diferentes usinas siderúrgicas. Durante o uso e após o final de campanha dos revestimentos refratários de AMG das painéis de uma das Usinas, foi observado baixo ataque de junta, aspecto uniforme do revestimento, ausência de lascamento (spalling), pequenas alterações na face quente e nenhuma penetração de metal. Tais resultados se devem ao crescimento progressivo da fase espinélio ( $MgAl_2O_4$ ) dentro da microestrutura refratária ao longo da campanha da painél, oriundo da reação entre o  $MgO$  e  $Al_2O_3$ . A formação da fase espinélio resulta em uma barreira de proteção contra a penetração da escória na face quente do tijolo.

Mishra, B. et al. [44], citam em seus trabalhos o mau comportamento do revestimento refratário de Alta Alumina empregado em painéis de aço da Usina Indian Steel, oriundo do desgaste prematuro por termoclase estrutural associado ao elevado ataque de junta. Subseqüentemente, foram usados tijolos à base de Magnésia/Cromia que apresentaram leve melhora da vida das painéis, porém, com sérios problemas de termoclase térmica e estrutural, aliados à restrição imposta por leis ambientais diante do uso de refratários contendo cromo e aos problemas de expansão, oriundos da hidratação de tijolos à base de dolomita devido à operação intermitente e longa campanha das painéis. O uso de tijolos de Magnésia/Carbono empregados na linha de metal das painéis resistiu às diferentes condições operacionais mas, devido ao alto custo e a algumas vezes ser atribuído como responsável pela elevação do

teor de carbono durante a fabricação de aços de baixo teor de carbono, além de sua elevada condutividade térmica responsável por reduzir a temperatura do aço na panela e causar problemas operacionais no lingotamento contínuo, foi optado pela alternativa de substituição do revestimento.

Diante dos deméritos das diferentes qualidades de tijolos aplicados em panelas, foram desenvolvidos refratários de Alumina/Magnésia/Carbono (AMC) e sua performance foi avaliada na linha de metal para fornos panela de 300 toneladas de capacidade. De acordo com os testes industriais, no 35º aquecimento foi encerrada a campanha do forno panela devido a erosão dos tijolos de Magnésia/Carbono. A condição do revestimento de AMC estava uniforme e com estrutura homogênea, apresentando espessura residual de 110 - 120 mm, resultando em uma taxa de desgaste de 0,9 – 1,1 mm/aquecimento, uma vez que a espessura original do tijolo foi de 150mm. Tais resultados refletiram para o refratário de AMC em um potencial de campanha de 65 a 75 aquecimentos, enquanto que os tijolos convencionais de Magnésia/Cromo usualmente empregados na linha de metal não superavam a campanha de 20 a 25 aquecimentos devido à termoclase estrutural. O superior desempenho do revestimento refratário de AMC se deve à densificação da face quente devido à completa espinelização do agregado de corundum. Todavia na face quente é revelada a ausência do carbono. Segundo os autores este defeito pode ser melhorado mediante adequação da composição do tijolo visando a uma maior vida do revestimento.

## **2.6 Reações de Alumínio e Compostos de Alumínio em Refratários Contendo Carbono**

Quando um refratário contendo carbono é submetido a condições nas quais a  $Al_2O_3$  é termodinamicamente estável, pode ser esperado que o Al

adicionado ao refratário reaja com C, CO ou  $N_{2(g)}$ , mudando finalmente para  $Al_2O_3$ .

Na prática, é observado que o AlN é produzido pela reação com o  $N_{2(g)}$  do ar, sugerindo então que os efeitos de  $N_{2(g)}$  não podem ser negligenciados. Além disso, é observada a formação de *whiskers* (fibras de um simples cristal com estrutura cristalina próxima de um cristal perfeito, que atua como uma fase compósita de reforço de elevada resistência) de compostos de alumínio em refratários contendo carbono e alumínio, e, nota-se também que as reações no estado gasoso desempenham um importante papel.

Yamaguchi[45] analisou pós compactados de AlC e MgO, após serem queimados por 1h sob várias temperaturas na faixa de 600-1500°C. Quando os pós compactados de AlC foram aquecidos acima de 700°C, foram produzidos AlN,  $Al_4C_3$  e  $Al_2O_3$ .

Resultados semelhantes foram obtidos para o compactado de Al.MgO.C. Nas amostras tratadas acima de 1100°C, uma camada modificada de 1 a 3 mm de espessura foi observada próxima à superfície, podendo ser observada a olho nu. Nenhuma mudança foi observada abaixo de 600°C, e a partir de 700°C,  $Al_4C_3$  e AlN começaram a ser produzidos.

O teor de Al apresentou uma rápida queda a partir de 800°C e desapareceu a 900°C. A formação de  $Al_4C_3$  foi observada de 700°C a 1300°C, mas não foi detectada acima de 1400°C. Em contrapartida, a formação de AlN aumentava à medida que a temperatura era aumentada. Todavia, próximo da superfície, a formação de AlN foi pequena e quase toda transformada em  $MgAl_2O_4$ .

O processo de reação do Al, com o aumento de temperatura ou do período de aquecimento, pode ser expresso de acordo com a Figura 2.1.

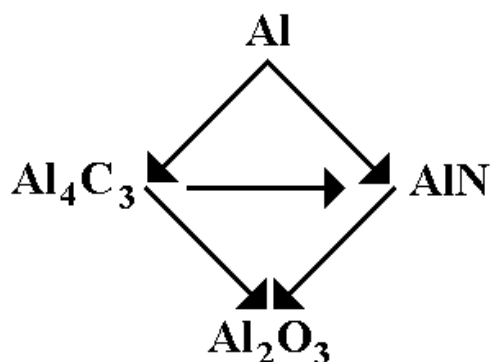


Figura 2.1 Mudança do Alumínio e Compostos de Alumínio sob Coexistência com C, CO e N<sub>2(g)</sub> Durante Aquecimento.

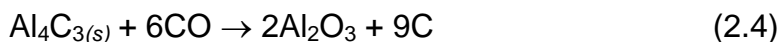
Deve ser ressaltado que o processo de reação ilustrado na Figura 2.1, fornece apenas um exemplo de mudança do Al, porque os refratários são também afetados pela quantidade de Al adicionada e seu tamanho de partícula, ou pelas condições de reação, tais como, temperatura, atmosfera e duração. Micrografias da superfície fraturada de compactados de compostos de AlC, aquecidos por 3h a 1400° C, ilustraram a formação de inúmeros *whiskers* de AlN e de cristais tipo plaquetas de Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>. A relação de *whiskers* para cristais, difere de acordo com o tamanho inicial de partícula de Al.

### 2.6.1 Mecanismo Inibidor da Oxidação e Aumento da Resistência a Alta Temperatura de Refratários Contendo Carbono com a Adição de Alumínio

O Al adicionado a refratários contendo carbono reage através do Al<sub>4</sub>C<sub>3(s)</sub> e AlN<sub>(s)</sub> para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O processo total de Al<sub>(l)</sub> para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e os mecanismos inibindo a oxidação devem ser discutidos sob os seguintes aspectos:

1. A reação onde o Al<sub>(l)</sub> muda através de Al<sub>4</sub>C<sub>3(s)</sub> para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

De  $Al_{(l)}$  para  $Al_4C_{3(s)}$ , a reação ocorre conforme expresso pela equação 2.3, e de  $Al_4C_{3(s)}$  para  $Al_2O_{3(s)}$ , a reação é efetuada de acordo com a equação 2.4:

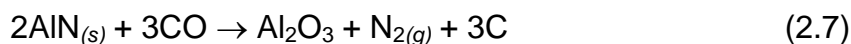


Quando combinadas estas duas equações, a seguinte expressão é obtida:



2. A reação onde o  $Al_{(l)}$  muda através de  $AlN_{(s)}$  para  $Al_2O_3$ .

De  $Al_{(l)}$  para  $AlN_{(s)}$ , a reação ocorre conforme expresso pela equação 2.6, e de  $AlN_{(s)}$  para  $Al_2O_{3(s)}$ , a reação é efetuada de acordo com a equação 2.7:



Quando combinadas as equações 2.6 e 2.7, a equação 2.5 é novamente obtida, apesar dos diferentes caminhos. Isto significa que o  $Al_{(l)}$  reduz o CO e forma C, contribuindo para aumentar a concentração de C na porosidade aberta do refratário. Simultaneamente, o  $Al_{(l)}$  muda para  $Al_2O_3$  estável, com expansão de volume. Como consequência, há a formação de uma estrutura densa. A penetração de escória e oxigênio é então inibida, e o desgaste do refratário é reduzido. Dessa forma, as mudanças de  $Al_4C_{3(s)}$  e  $AlN_{(s)}$  para  $Al_2O_3$  são as reações que reduzem o CO para C, conforme expresso nas equações 2.4 e 2.7. Portanto, acredita-se que estas reações contribuam para inibir a oxidação de carbono.

3. A adição de Al a refratários contendo carbono, conforme dito anteriormente, aumenta a resistência a alta temperatura. A cada estágio da reação onde o  $Al_{(l)}$  é transformado para  $Al_2O_3$ , através de  $Al_4C_{3(s)}$  e de  $AlN_{(s)}$ , uma reação de fase gasosa ocorre, envolvendo as várias espécies gasosas contendo um componente de Al. Esta reação de fase gasosa é confirmada pela

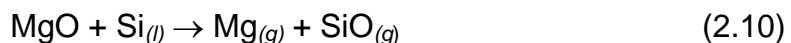
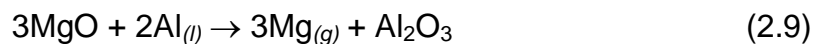
formação de *whiskers* de  $\text{AlN}_{(s)}$ . A reação que acompanha essas fases gasosas pode ocorrer em qualquer parte do refratário. Como consequência, a formação de compostos de Al pode ser observada em qualquer localização. Assim, acredita-se que os compostos de Al formados a partir da reação de fase gasosa, particularmente *whiskers* de  $\text{AlN}_{(s)}$  e cristais tipo plaquetas de  $\text{Al}_4\text{C}_{3(s)}$ , contribuam para o aumento da resistência a alta temperatura.

A forma como os sistemas MgO/C - pós metálicos se comportam quanto ao desgaste é conhecida na literatura, mas o mecanismo de proteção dos sistemas, como a formação da camada densa, as diversas reações e a influência das condições operacionais, ainda não são bem explicadas.

Trabalhos realizados por Corrêa [46] e Castro[47] determinaram em escalas laboratorial e industrial, que os refratários constituídos de MgO/C sofrem variação no mecanismo de proteção e corrosão em função dos aditivos (Al, Si, mistura de Al, Si e liga eutética). Em resumo, os resultados obtidos por Corrêa [46] foram os seguintes:

Nos refratários utilizados em panela de aço na Usiminas foi observada a formação de uma camada densa bastante fina e permeável, constituída de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , e em condições de laboratório,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  e MgO secundário.

Os experimentos com Al e Si como aditivos apresentaram a formação de mais de 2 tipos de camadas densas: Forsterita ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) e espinélio ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ). Nas condições laboratoriais também foi obtida a camada densa de MgO e os mecanismos de sua formação foram caracterizados como sendo:



O magnésio gasoso reage com a região oxidante da superfície do refratário, resultando em MgO secundário, na forma de cristais cúbicos, agulhas ou bastonetes, dependendo das condições superficiais.

O espinélio como camada densa pode ser formado quando existir alta concentração de alumina na escória em contato com o refratário. A Forsterita

formará camada densa quando houver alta concentração de Si como constituinte do refratário. Em regiões de heterogeneidade pode ocorrer, preferencialmente, a formação de compostos que podem permanecer no sistema ou podem servir como reagentes, para desencadear outras reações, tais como:  $\text{Al}_4\text{C}_{3(s)}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_4\text{SiC}_{4(s)}$ .

Por outro lado, em estudos realizados por Castro[47] em escala semi-industrial, foram constatadas algumas variações nos dados obtidos por Corrêa[46], uma vez que Castro enfatizou em seu trabalho as propriedades mecânicas dos refratários. Em síntese, as conclusões foram as seguintes:

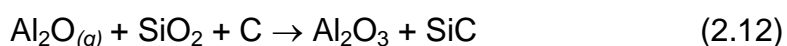
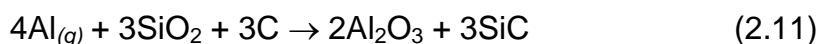
- A adição de metais do tipo Al, Si, liga eutética (AlSi) e mistura (Al.Si) com composição eutética, na forma de pó, melhoram as propriedades físicas dos materiais, dependendo do teor de metal adicionado.

- A adição de liga eutética em refratários de MgO/C mostrou ser mais efetiva na melhoria das propriedades físicas, bem como sua ativação em função da temperatura. Foi constatado que o teor ideal de liga eutética a ser adicionado é em torno de 6% em peso.

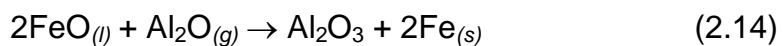
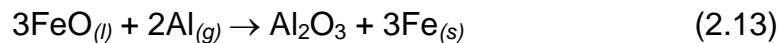
- A ativação das propriedades mecânicas pela adição de metais e tratamento térmico é devido à formação de fases secundárias, tais como,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Al}_4\text{C}_3$ , AlN,  $\text{SiO}_2$  e SiC. Estas fases são responsáveis pela impermeabilização da microestrutura, melhorando a resistência à oxidação.

- A exposição ao ar do refratário de MgO/C, contendo Al metálico em sua composição, leva à degradação do material devido, principalmente, à reação de hidratação do  $\text{Al}_4\text{C}_3$ . Esta degradação é mais intensa com o aumento do teor de Al e minimizada em presença de SiO.

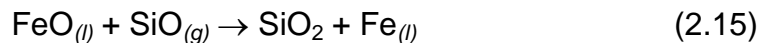
Estudos quanto à formação de camada protetora próxima à superfície de refratários de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{C}$  com a adição de Al metálico foram realizados por Sato[48]. Foi concluído que para baixa pressão de CO, o  $\text{SiO}_{2(s)}$  é mais instável que o SiC e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , conduzindo às equações 2.11 e 2.12 no sentido direto da reação, tornando mais densa a textura do refratário:



Na superfície de trabalho foi observada a formação de uma camada protetora composta de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_{(s)}$  devido às pressões de equilíbrio do  $\text{Al}_{(g)}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_{(g)}$  serem menores que as pressões de  $\text{Al}_{(g)}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_{(g)}$  dentro do refratário, o que causa a difusão de  $\text{Al}_{(g)}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_{(g)}$  para dentro da face quente, conduzindo às reações das equações 2.13 e 2.14 no sentido direto:



Na ausência de Al metálico como aditivo é assumido que o  $\text{SiO}_{(g)}$  será difundido próximo da superfície, proporcionando sua combinação com  $\text{FeO}_{(l)}$ , resultando na precipitação de  $\text{SiO}_2$  de acordo com a equação 2.15:



Com o excesso de  $\text{FeO}_{(l)}$  será muito provável a produção de compostos  $\text{FeO-SiO}_2$  que promoverão a aceleração do desgaste do refratário.

Estudos realizados por Kawakami[49] ilustram a obtenção de *whiskers* de SiC dentro dos poros de refratários de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$  durante o processo de coqueificação do grafite, a partir da adição de finas partículas de silício metálico, o que proporciona a diminuição do tamanho dos poros, aumento da resistência mecânica e menor perda por abrasão. Em contraste, a adição de SiC tem pouco efeito nas propriedades dos refratários comparadas com a adição de silício metálico, uma vez que o SiC é muito estável e pouco reativo em presença de carbono.

De acordo com os estudos realizados por Yamaguchi[50], a presença de SiC em refratários ASC contribui para suprimir a oxidação do carbono até temperaturas próximas de  $1525^\circ\text{C}$ . O SiC é preferencialmente oxidado por CO produzindo  $\text{SiO}_{(g)}$  e  $\text{C}_{(s)}$ , que é precipitado junto aos grãos de SiC, conforme a equação 2.16. A produção de 2 moles de C para cada 1 mol de SiC decomposto, proporciona a reposição de igual volume de C.





O  $\text{SiO}_{(g)}$  produzido na reação 2.16 é reduzido pelo  $\text{CO}_{(g)}$  produzindo  $\text{SiO}_{2(s)}$  e  $\text{C}_{(s)}$  de acordo com a equação 2.17:



A partir da somatória das reações 2.18 e 2.19, têm-se que:



Assumindo-se que a  $\text{SiO}_{2(s)}$  produzida trata-se de quartzo (densidade=2,37g.cm<sup>-3</sup>), o balanço final de volume envolvido na reação 2.18 evidencia um aumento de volume da ordem de 3,36 vezes. Esta expansão tornará o material menos permeável, suprimindo a oxidação do carbono e oxidação do SiC devido à ocupação da porosidade aberta do material, densificando o material.

Segundo Yamaguchi[50], o alumínio metálico também atua no sentido de suprimir a oxidação do carbono à temperaturas de até 2000°C. O mecanismo de supressão da oxidação do C baseia-se na redução do  $\text{CO}_{(g)}$  com a precipitação de  $\text{C}_{(s)}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$ , conforme a equação 2.19:



A expansão acompanhada da obtenção dos produtos de reação da equação 2.19 é em torno de 2,4 vezes maior que o volume inicial, promovendo a ocupação da porosidade aberta da microestrutura, resultando na atenuação da oxidação do C.

Estudos realizados por Zhang [51,52] e Yamaguchi[53] ilustraram os efeitos da adição de Al, Si e  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  sobre as propriedades de refratários de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ . Foi observado que o diâmetro médio de poro abertos nos refratários

de AC foi reduzido pela adição de Al, Si e  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ , porém para a adição de  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ , a redução do tamanho médio de poro foi mais efetiva. A resistência à oxidação do material com a adição de  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  foi pouco melhor que com a adição de Al e pouco pior quando o Si foi adicionado ao refratário. A resistência a flexão do material com adição de Al foi maior que no refratário contendo Si, porém menor que a resistência a flexão obtida no refratário com a adição de  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ .

De acordo com estudos realizados por Ohishi[54] a atmosfera que compõem o interior dos carros torpedos durante a desfosforação não é essencialmente composta por CO, mas sim por  $\text{CO}_2$  e  $\text{O}_2$  que são gerados durante o curso de pré-tratamento de refino, criando uma atmosfera oxidante, responsável por degradar a microestrutura de refratários ASC, a partir da oxidação do grafite.

Estudos sobre o comportamento da microestrutura e resistência ao desgaste por escória em refratários de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{SiC}/\text{C}$  usando como aditivos Al, Si,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , BN,  $\text{B}_2\text{O}_3$  e  $\text{B}_4\text{C}$  foram realizados por Chan[55] a partir de avaliações microscópicas e termodinâmicas. Foi concluído que o conteúdo de carbono é o principal parâmetro de controle da resistência à penetração de escória e a viscosidade das fases líquidas presentes no sistema, provavelmente, afetam a penetração de escória quando o teor de carbono é encerrado em atmosfera redutora. O Si metálico e  $\text{Si}_3\text{N}_4$  apresentam um efeito negativo quanto a resistência à penetração de escória devido à oxidação indireta do carbono para a forma de SiC. O  $\text{B}_4\text{C}$  e  $\text{B}_2\text{O}_3$  como aditivos apresentam um efeito negativo quanto à resistência à penetração de escória devido à formação de fase líquida muito fluida contendo boro, em especial para a adição de  $\text{B}_4\text{C}$ . Observou-se que não é significativo o efeito deletério da adição de 5% em peso de Al e 5% em peso de BN quanto à resistência à penetração de escória. O carbono e o BN dificilmente reagem com a escória e o SiC reage parcialmente com a escória levando a deposição de carbono, ao passo que o córindon é facilmente dissolvido pela escória.

Sunayama[56] estudou o efeito da adição de  $\text{B}_4\text{C}$  perante a resistência à oxidação de refratários  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}/\text{C}$ . Com a adição de 1,0 a 1,5% em

massa de  $B_4C$  nos refratários de AC e ASC, respectivamente, a taxa de descarbonetação foi diminuída devido ao tamanho dos poros ter sido reduzido de 7 a  $10\mu m$ . A formação de  $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$  nos poros do refratário de AC e formação de  $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ ,  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  e fases vítreas contendo  $B_2O_3$  nos poros do refratário de ASC contribuem para a redução da taxa de descarbonetação. Especulações foram admitidas no sentido de que a taxa de descarbonetação foi controlada por reações químicas no refratário de AC enquanto que nos refratários de ASC a taxa de descarbonetação foi controlada pela transferência de massa na região de descarbonetação.

Lagacé[57] estudou o comportamento quanto à resistência à oxidação e corrosão por escória de refratários de  $Al_2O_3/BN$  associados aos aditivos  $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $Y_2O_3$  e  $Nd_2O_3$ . Os testes de resistência à oxidação mostraram que todos os sistemas, com exceção do  $Nd_2O_3$ , apresentaram um novo composto obtido a partir da sinterização com o  $B_2O_3(l)$  associado a uma redução da perda de massa. Estes novos compostos também reduzem a profundidade da camada oxidada, provavelmente, através da formação de fase líquida. Com  $Nd_2O_3$  esta camada de proteção não estará presente e será observado no material uma camada oxidada mais espessa. Quanto à resistência à corrosão por escória, observou-se que com a utilização de sílica como aditivo haverá a produção de uma quantidade adicional de fase sólida ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) e de fase vítrea (provavelmente boratos vítreos). A concentração de mulita na superfície da amostra reduz a porosidade, diminuindo o caminho livre para passagem de  $O_2$ , levando a uma menor oxidação e a um aumento da resistência mecânica. Por mais que seja benéfica a formação de fase vítrea em relação a resistência a oxidação, sua contribuição será deletéria perante a resistência a corrosão. São observados semelhantes comportamentos de corrosão e oxidação entre os sistemas com a adição de  $SiO_2$  e  $CaO$ , contudo os produtos de reação para o sistema com  $CaO$  serão diferentes como  $CaO \cdot 6Al_2O_3$  e  $5CaO \cdot 3Al_2O_3$  e fases vítreas ricas em  $Ca$ . Para o óxido de ítria o mesmo comportamento será visualizado. O sólido específico formado será  $Y_3Al_5O_{12}$  e estará associado à fase líquida rica em ítria e boro. A zona de escória é caracterizada por uma fase vítrea de aproximadamente  $30\mu m$  de espessura e muito dos produtos

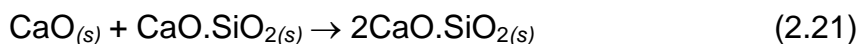
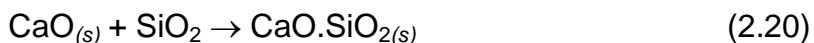
formados são  $Y_3Al_5O_{12}$ , com uma pequena quantidade de  $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ . Grãos muito pequenos se fazem presentes para que a porosidade seja parcialmente fechada. A pequena quantidade de fase vítrea associada à sua estrutura compacta são provavelmente responsáveis pelo bom comportamento deste material tanto à corrosão quanto à oxidação. Todavia, por mais que o aumento da concentração de ítria diminua a corrosão e a molhabilidade do material perante a escória, foi observada uma sensível redução na resistência ao dano por choque térmico. No caso do  $Nd_2O_3$ , as fases obtidas durante a oxidação são todas sólidas  $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$  e  $NdBO_3$ . Todavia, este material não é protegido da oxidação. No teste de corrosão, as fases sólidas detectadas foram  $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ ,  $NdBO_3$  e  $NdAl_3(BO_3)_4$ . Contudo, os resultados de análise química deste material revelaram a presença Al, N e B sinalizando a presença de fase líquida. Como as fases vítreas compostas por nitrogênio são, em geral, mais viscosas que os óxidos vítreos, a presença destas fases líquidas ricas em nitrogênio poderão melhorar a resistência corrosão.

O efeito da adição de fritas com aproximadamente 25% de  $B_2O_3$  e 15% de  $Na_2O$ , com 75% das partículas com tamanho inferior a  $74\mu m$ , em refratários de ASC foi estudado por Bum[58]. Os resultados de resistência à oxidação sinalizaram que a utilização de fritas é efetiva perante a oxidação. Os ensaios de corrosão em forno rotativo evidenciaram que a resistência a corrosão aumenta com a adição de frita até teores da ordem de 1,5%, e diminui para teores superiores. A pobre resistência à corrosão das espécies com mais de 1,5% de frita é causada pela formação de fases de baixo ponto de fusão.

Na investigação dos efeitos da composição da escória sobre o comportamento de oxidação de refratários de SiC realizada por Hendrajaya[59], foi determinado que sob uma atmosfera oxidativa controlada ( $Ar/O_2$ ), o SiC é oxidado formando uma camada protetora de  $SiO_2$  na superfície, de forma que a taxa de oxidação é controlada. Entretanto, a presença de CaO causa mudanças na estrutura cristalina da camada de proteção de sílica devido ao raio iônico do  $Ca^{+2}$  ser suficientemente grande para quebrar o arranjo cristalino da sílica, provocando o aumento da taxa de oxidação. As interações da escória com a sílica tornam a camada de proteção

de sílica instável. Portanto, as escórias influenciam fortemente a oxidação do SiC, sendo a camada de proteção fortemente influenciada pela composição da escória. Sob condições de ar atmosférico, o SiC é oxidado pelo CaO e forma silicatos de cálcio. O SiC não é molhado pela escória líquida, mas está sujeito a reação de oxidação.

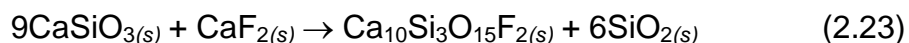
Estudos realizados por Nascimento Silva [60] sobre o ataque de escória em refratários de alta alumina usados em carros torpedos, evidenciaram o intenso desgaste do revestimento refratário de alta alumina, através do consumo das fases  $3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pelo ataque de escórias com componentes alcalinos. A escória rica em sílica reage com o óxido de cálcio formando o silicato de cálcio (pseudowolastonita), de ponto de fusão igual a  $1544^\circ\text{C}$ , conforme a equação 2.20, a qual torna a reagir com o óxido de cálcio, formando um composto de alto ponto de fusão (equação 2.21):



A escória rica em silicato de cálcio entrará em contato com a sílica e mulita intrínseca do refratário formando anortita de ponto de fusão igual a  $1553^\circ\text{C}$  de acordo com a equação 2.22:



Novamente a escória rica em silicato de cálcio poderá reagir com o fluoreto de cálcio de acordo com a equação 2.23:



O composto produzido pela equação 2.23 poderá reagir com a alumina formando a fase guelenita, de ponto de fusão igual a  $1593^\circ\text{C}$  de acordo com a equação 2.24:



A pseudowolastonita obtida pela reação 2.20 reage com a mulita produzindo a anortita. Esta nova fase poderá formar uma camada protetora que melhorará o comportamento de resistência ao dano por choque térmico, e subseqüentemente, elevará a resistência ao desgaste por escória. Entretanto, estas três fases formadas pseudowolastonita, anortita e guelenita, de elevado ponto de fusão, quando em equilíbrio apresentam um baixo ponto eutético da ordem de 1265°C. Considerando que o revestimento refratário dos carros torpedo operam numa faixa de temperatura da ordem de 800 a 1500°C, haverá a formação de fase líquida, que penetrará pela porosidade aberta do refratário. A solidificação deste líquido eutético promoverá tensões na matriz que causarão o lascamento dos tijolos refratários.

Justus et al.[61] estudaram o comportamento de refratários de Alumina/Magnésia/Carbono (AMC) mediante emprego de diferentes tipos de agregados para diferentes concentrações de carbono. Utilizando-se de diferentes composições de escória, variando-se a basicidade binária ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ), foram realizados ensaios de escorificação pelo método dinâmico, buscando avaliar a influencia dos teores de alumina, carbono, magnésia e sílica sobre o desempenho das formulações desenvolvidas. Como resultado dos estudos foi concluído que maiores concentrações de grafite na matriz conduzem a melhores propriedades termo-mecânicas e melhor resistência à corrosão pelo ataque de escória, devido à sua excelente condutividade térmica, elevada refratariedade e baixa molhabilidade pela escória.

Baixa concentração da fase mulita na microestrutura será desejada, uma vez que resultará em menor produção de alumino-silicatos de cálcio responsáveis pela formação da composição eutética anortita-guelenita-pseudowolastonita, ao redor de 1265°C, resultando em menor desgaste pelo efeito de termoclase estrutural. Elevadas relações das fases Periclásio/Mulita refletem em alto consumo da mulita devido à sua reação com o periclásio, produzindo as fases forsterita e alumina. Esta alumina precipitada altamente reativa é capaz de combinar com o excesso de periclásio, formando

inicialmente aluminato de magnésio e, posteriormente, espinélio de magnésio alumínio. O efeito combinado destas reações na microestrutura refratária promovem a produção de barreiras na porosidade aberta, resultando na geração de mecanismos concorrentes de proteção.

## 2.7 Cobertura Refratária Utilizando Sopro de Nitrogênio – Slag Splashing

A tecnologia de *slag splashing* desenvolvida originalmente pela Praxair junto à Divisão Great Lakes da National Steel, patenteada em meados de 1983, vem sendo aplicada na fabricação dos aços em convertedores LD[62]. Segundo dados recentes de usinas americanas, a campanha do revestimento refratário dos convertedores aumentou em cinco vezes após a utilização desse processo.

O processo baseia-se na projeção de escória retida após vazamento sobre o revestimento refratário de Converteedor LD mediante uso de sopro de nitrogênio com alta pressão e vazão. A escória projetada cobre o revestimento refratário, resfriando, solidificando e criando um camada que funciona como refratário consumível [63-64].

A adesão desta camada de escória promove: a redução do consumo de refratário do convertedor com conseqüente aumento da campanha do revestimento; redução do consumo de massa de projeção; maior disponibilidade do convertedor; e conseqüentemente, a redução de custos operacionais.

Todavia, as condições operacionais para aplicação do processo de *slag splashing* são controladas por três parâmetros-chave [65]:

Nitrogênio Disponível: o qual está relacionado ao projeto da lança através da vazão de sopro e pressão durante o processo;

Condição da Escória de Projeção: que consiste ainda de uma variável subjetiva do processo, controlada pela visualização da viscosidade da escória

mediante experiência do operador. A adequação da qualidade da escória para aplicação, encontra-se ainda sob estágio inicial mediante introdução de condicionadores como sucata refratária de MgO, calcário calcítico e dolomítico e coque. Porém tais intervenções são consideradas fora da rotina de responsabilidade do operador.

Consistência de Operação: encontra-se firmado na comunicação entre a gerência e operação, devendo fazer parte da rotina operacional para execução do tempo e frequência de tratamento ou projeção de escória.

Pesquisas vem sendo propostas para examinar os efeitos da geometria da lança, localização, espessura e volume da camada de escória projetada[66]. Porém, estudos que permitam prever a evolução das propriedades físicas e químicas da escória mediante saturação por condicionadores sinalizam elevada contribuição para o desenvolvimento da técnica de cobertura refratária por escória sintética.



### 3 ESTUDO POST MORTEM DO REVESTIMENTO REFRAATÁRIO

#### 3.1 Materiais e Métodos

Amostras de cinco diferentes regiões (linha de escória, zona de impacto, cone, abóbada e cilindro central) do revestimento refratário do Carro Torpedo #8 da CSN foram coletadas para que com o auxílio das técnicas de caracterização (Análise Química, Análise Térmica Gravimétrica e Diferencial, Dilatometria, Porosimetria de Mercúrio, Picnometria de Hélio, Módulo de Ruptura à Quente, Difratomia de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) Acoplada a Microsonda Eletrônica (EDS)), fosse possível equacionar o mecanismo de corrosão estabelecido mediante uso.

A Figura 3.1 apresenta o projeto de revestimento dos carros torpedos da CSN e a localização das amostras coletadas. As especificações dos materiais refratários empregados estão ilustradas nas Tabelas 3.1, 3.2 e 3.3.

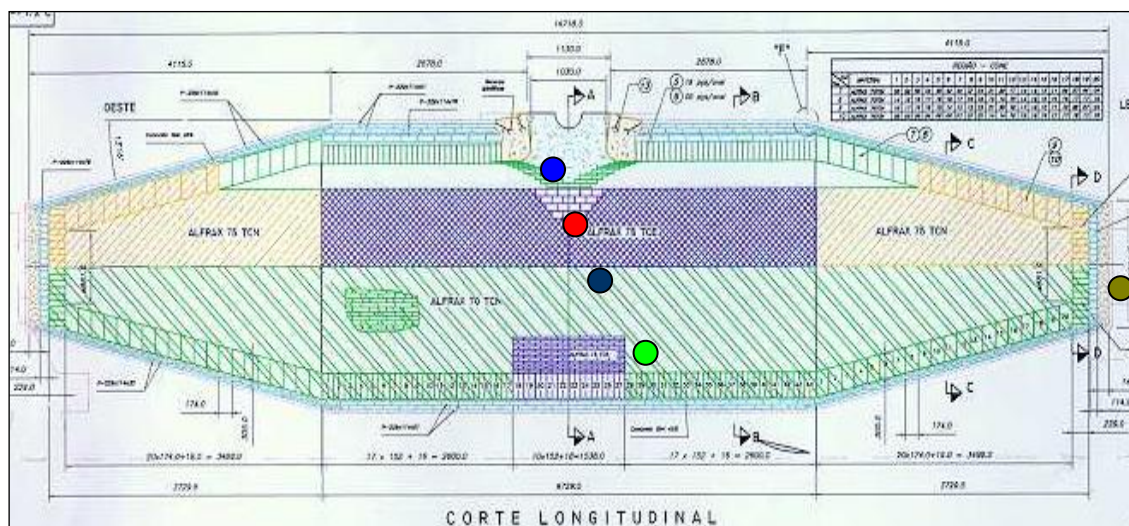


Figura 3.1 Localização das Amostras Coletadas do Revestimento Refratário do Carro Torpedo #8 da CSN para Estudo *Post Mortem*.

Uma vez coletadas as amostras de tijolos para o estudo *Post Mortem*, foi aplicado um plano de amostragem caracterizado por três regiões: 0mm (Face Quente), 50mm e 100mm, conforme ilustrado na Figura 3.2.

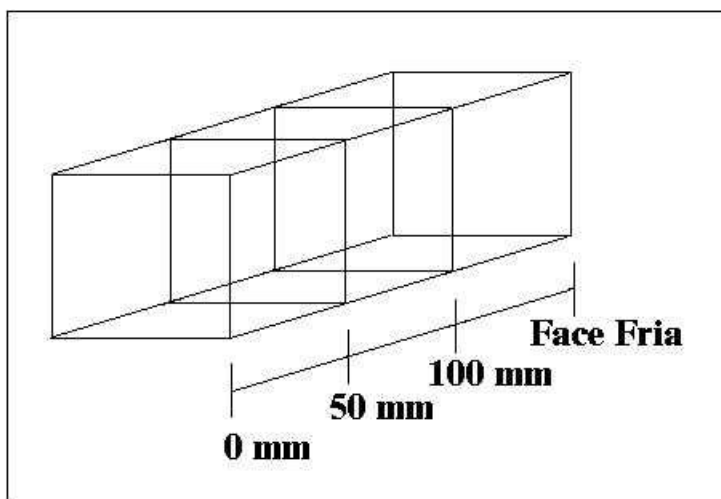


Figura 3.2 Plano de Amostragem das Amostras Coletadas para Estudo Post Mortem.

Tabela 3.1 Características dos Tijolos Refratários Usados no Revestimento de Carro Torpedo.

<b>Composição Química (%)</b>			
<b>Constituinte</b>	<b>ALFRAX 70-TCN (ASC)</b>	<b>ALFRAX 75-TCN (ASC)</b>	<b>ALFRAX 75-TCE (ASCM)</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>74,0</b>	<b>82,0</b>	<b>77,0</b>
<b>MgO</b>	<b>Isento</b>	<b>Isento</b>	<b>6,5</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>5,5</b>	<b>1,0</b>	<b>Isento</b>
<b>SiC</b>	<b>6,5</b>	<b>6,5</b>	<b>6,5</b>
<b>Carbono (%)</b>	<b>8,0</b>	<b>8,0</b>	<b>8,0</b>
<b>Propriedades Físicas</b>			
	<b>ALFRAX 70-TCN</b>	<b>ALFRAX 75-TCN</b>	<b>ALFRAX 75-TCE</b>
<b>Densidade Aparente (g. cm<sup>-3</sup>)</b>	<b>2,88</b>	<b>3,09</b>	<b>3,03</b>
<b>RCTA (MPa)</b>	<b>65</b>	<b>64</b>	<b>55</b>

<b>Composição Química (%)</b>			
<b>RFTA (MPa)</b>	<b>22</b>	<b>24</b>	<b>19</b>
<b>MRQ (MPa)</b>	<b>1,8</b>	<b>1,8</b>	<b>1,8</b>
<b>Coefficiente de Dilatação Térmica (°C<sup>-1</sup>)</b>	<b>5,7 x 10<sup>-6</sup></b>	<b>6,1 x 10<sup>-6</sup></b>	<b>6,3 x 10<sup>-6</sup></b>
<b>Porosidade Aparente %</b>	<b>6,0</b>	<b>4,8</b>	<b>6,4</b>
<b>Condutividade Térmica (após Queima) (W/mK)</b>			
<b>600 °C</b>	<b>7,4</b>	<b>9,8</b>	<b>7,1</b>
<b>900 °C</b>	<b>7,9</b>	<b>10,4</b>	<b>9,8</b>
<b>1200 °C</b>	<b>8,2</b>	<b>10,9</b>	<b>10,2</b>
<b>1500 °C</b>	<b>8,6</b>	<b>11,3</b>	<b>10,6</b>
<b>Varição Linear Permanente (%)</b>	<b>0,14</b>	<b>0,31</b>	<b>0,2</b>

Tabela 3.2 Características dos Concretos Utilizados no Revestimento da Boca de Carro Torpedo.

<b>Composição Química (%)</b>		
<b>Constituinte</b>	<b>CASTFRAX S-25-FA</b>	<b>ALFRAX 185 FI</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b>	<b>69,0</b>	<b>86,6</b>
<b>SiO<sub>2</sub> (%)</b>	<b>3,0</b>	<b>7,6</b>
<b>SiC (%)</b>	<b>24,0</b>	<b>-</b>
<b>Carbono Fixo(%)</b>	<b>1,7</b>	<b>-</b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b>	<b>-</b>	<b>1,2</b>
<b>CaO (%)</b>	<b>-</b>	<b>1,8</b>
<b>Propriedades Físicas à 110 °C</b>		

<b>Composição Química (%)</b>		
<b>Densidade Aparente ( g. cm<sup>-3</sup> )</b>	<b>2,85</b>	<b>3,06</b>
<b>RCTA (MPa)</b>	<b>14,0</b>	<b>78,0</b>
<b>RFTA (MPa)</b>	<b>6,0</b>	<b>12,0</b>
<b>Porosidade Aparente (%)</b>	<b>- -</b>	<b>11,4</b>
<b>Propriedades Físicas à 1450 ° C</b>		
<b>Densidade Aparente ( g. cm<sup>-3</sup> )</b>	<b>2,86</b>	<b>3,07</b>
<b>RCTA (MPa)</b>	<b>30</b>	<b>101</b>
<b>RFTA (MPa)</b>	<b>7</b>	<b>23</b>
<b>Água para Aplicação</b>	<b>4,5 - 5,5</b>	<b>5,0 - 5,6</b>

(- -) - Não Especificado na Folha de Dados Técnicos.

Tabela 3.3 Característica da Argamassa de Alta Alumina, Utilizada para Assentamento de Tijolos em Carro Torpedo.

<b>Análise Química (%)</b>	
<b>Constituinte</b>	<b>ALFRAX TC-8 LS</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b>	<b>79,0</b>
<b>SiO<sub>2</sub> (%)</b>	<b>4,8</b>
<b>SiC (%)</b>	<b>6,4</b>
<b>Carbono Fixo (%)</b>	<b>8,5</b>
<b>Propriedades Físicas</b>	
<b>Densidade Aparente ( g. cm<sup>-3</sup> )</b>	<b>2,30</b>

<b>Análise Química (%)</b>	
<b>Módulo de Ruptura na Junta (MPa)</b> <b>(110 °C)</b>	<b>5,5</b>
<b>Módulo de Ruptura na Junta (MPa)</b> <b>(1450 °C)</b>	<b>4,3</b>
<b>Água para Aplicação (%)</b>	<b>12,0 - 14,0</b>

A título de nortear o estudo Post Mortem, foram coletados junto a Gerência de Distribuição e Dessulfuração de Gusa (GDG), os dados operacionais de índice de dessulfuração, agente dessulfurante empregado e observações quanto a mudança de agente dessulfurante, reparos localizados e parciais nas diferentes regiões do carro torpedo #8 da CSN durante toda a campanha conforme descrito na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 Dados da Campanha e Índice de Dessulfuração do Carro Torpedo #8.

<b>Mês</b>	<b>Índice de Dessulfuração %</b>	<b>Agente Dessulfurante</b>	<b>Observações</b>
<b>10/97</b>	<b>52,2%</b>	<b>94% CaO/ 6% Borra de Al</b>	<b>Início da Campanha</b>
<b>11/97</b>	<b>53,5%</b>	<b>94% CaO/ 6% Borra de Al</b>	
<b>01/98</b>	<b>53,3%</b>	<b>94% CaO/ 6% Borra de Al</b>	
<b>02/98</b>	<b>55,7%</b>	<b>94% CaO/ 6% Borra de Al</b>	
<b>03/98</b>	<b>54,2%</b>	<b>94% CaO/ 6% Borra de Al</b>	
<b>04/98</b>	<b>56,8%</b>	<b>90% CaO/ 10% Borra de Al</b>	<b>Mudança relação CaO/Borra</b>

<b>05/98</b>	<b>57,9%</b>	<b>90% CaO/ 10% Borra de Al</b>	
<b>06/98</b>	<b>58,5%</b>	<b>90% CaO/ 10% Borra de Al</b>	
<b>07/98</b>	<b>58,4%</b>	<b>90% CaO/ 10% Borra de Al</b>	
<b>08/98</b>	<b>59,3%</b>	<b>90% CaO/ 10% Borra de Al</b>	
<b>09/98</b>	<b>60,9%</b>	<b>90% CaO/ 10% Borra de Al</b>	
<b>10/98</b>	<b>61,4%</b>	<b>90% CaO/ 10% Borra de Al</b>	<b>Reparo Localizado na Zona de Impacto e Linha de Escória (161.485 t. gusa)</b>
<b>11/98</b>	<b>62,3%</b>	<b>90% CaO/ 10% Borra de Al</b>	
<b>12/98</b>	<b>64,6%</b>	<b>90% CaO/ 10% Borra de Al</b>	
<b>01/99</b>	<b>61,0%</b>	<b>90% CaO/ 10% Borra de Al e 34%CaC<sub>2</sub>/33,5% CaO 11%CaCO<sub>3</sub>/2%C livre</b>	<b>Mudança de Agente Dessulfurante * Reparo Parcial na Zona de Impacto e Linha de Escória (208.702 t.gusa)</b>
<b>02/99</b>	<b>64,4%</b>	<b>34%CaC<sub>2</sub>/33,5% CaO 11%CaCO<sub>3</sub>/2%C livre</b>	
<b>03/99</b>	<b>67,7</b>	<b>34%CaC<sub>2</sub>/33,5% CaO 11%CaCO<sub>3</sub>/2%C livre</b>	
<b>04/99</b>	<b>68,9</b>	<b>34%CaC<sub>2</sub>/33,5% CaO 11%CaCO<sub>3</sub>/2%C livre</b>	
<b>05/99</b>	<b>74,9</b>	<b>34%CaC<sub>2</sub>/33,5% CaO 11%CaCO<sub>3</sub>/2%C livre</b>	

<b>06/99</b>	<b>79,5</b>	<b>34%CaC<sub>2</sub>/33,5% CaO 11%CaCO<sub>3</sub>/2%C livre</b>	
<b>07/99</b>	<b>79,1</b>	<b>34%CaC<sub>2</sub>/33,5% CaO 11%CaCO<sub>3</sub>/2%C livre</b>	
<b>08/99</b>	<b>82,3</b>	<b>34%CaC<sub>2</sub>/33,5% CaO 11%CaCO<sub>3</sub>/2%C livre</b>	
<b>09/99</b>	<b>80,2</b>	<b>45%CaC<sub>2</sub>/23,5% CaO 11%CaCO<sub>3</sub>/2%C livre/2%Al<sup>o</sup></b>	
<b>10/99</b>	<b>80,3</b>	<b>48%CaC<sub>2</sub>/23,5% CaO 11%CaCO<sub>3</sub>/2%C livre/2%Al<sup>o</sup></b>	<b>Reparo Localizado da Zona de Impacto (340.371 t gusa)</b>
<b>11/99</b>	<b>80,8</b>	<b>52%CaC<sub>2</sub>/32,5% CaO 11%CaCO<sub>3</sub>/2%C livre/2%Al<sup>o</sup></b>	<b>Reparo Localizado da Abóbada (363.202 t gusa)</b>
<b>12/99</b>	<b>86,9</b>	<b>52%CaC<sub>2</sub>/32,5% CaO 11%CaCO<sub>3</sub>/2%C livre/2%Al<sup>o</sup></b>	<b>Final de Campanha / Reparo Geral (399.895 t gusa)</b>

*\* Índice de Dessulfuração = (Número de Corridas Dessulfuradas/Número Total de Corridas)*

Durante os procedimentos padrões de reparo localizado e parcial das regiões mencionadas acima, deve ser ressaltado que a substituição do tijolo desgastado é realizada mediante aplicação de refratário à base de ASCM, independente da região, conforme descrito pelo desenho técnico da Figura 3.1. Este procedimento explica o motivo pelo qual as amostras das regiões da Abóbada e Cilindro Central do estudo Post Mortem serem de procedência da linha de refratários de ASCM.

### 3.1.1 Análise Química

Devido as diferentes técnicas de análise química quantitativa apresentarem diferentes sensibilidades em função dos elementos a serem analisados, a utilização de duas ou mais técnicas de análise podem proporcionar a obtenção de melhores resultados. Para os metais alcalinos, observa-se que a sensibilidade da espectrometria de absorção atômica é melhor que a da fluorescência de raios X e menor que a sensibilidade da espectrometria de plasma. Todavia, outros fatores devem ser levados em consideração quanto à especificação da técnica de caracterização a ser adotada, como observado para a maioria dos compostos refratários onde certa complexidade associada a um tempo relativamente demorado é evidenciada para a preparação da amostra na técnica de absorção atômica quando comparada à técnica de fluorescência de raios X, além da precisão, consumo de amostra e efeitos de matriz[67,68].

O alumínio e o silício apresentam melhores resultados quando determinados pela técnica de espectrometria de plasma e fluorescência de raios X segundo Gomes[68], embora também possam ser determinados por espectrometria de absorção atômica e por espectrografia ótica de emissão[69].

Tabela 3.5 Principais Técnicas Empregadas na Caracterização da Composição Química dos Principais Constituintes do Sistema  $Al_2O_3/SiC/C$ .

Constituinte	Método	Equipamento
SiC, SiO <sub>2</sub>	Gravimétrico	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Si, Al, Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O	Via Instrumental	Espect. Absorção Atômica
C	Via Instrumental	Quimitron-Leco



### **3.1.2 Porosimetria de Mercúrio**

A técnica de Porosimetria de mercúrio foi empregada objetivando determinar a evolução da distribuição de tamanhos de poros sofrida pelas três regiões determinadas a partir do plano de amostragem, bem como determinar os valores de densidade aparente, densidade estrutural e porosidade aparente, utilizando-se um porosímetro de mercúrio Marca Micromeritics Poro Sizer 9310.

### **3.1.3 Picnometria de Hélio**

A técnica de Picnometria de Hélio foi empregada em substituição à técnica de Picnometria convencional por realizar a medida de densidade real com precisão de quatro casas decimais, permitindo a obtenção de resultados mais precisos quando comparados à técnica convencional. O emprego desta técnica visa além da determinação da densidade real em conjunto com as informações obtidas pela técnica Porosimetria de Hg, permitir a obtenção da percentagem de poros fechados contidas nas amostras, informação esta, de primordial importância no estudo da evolução da microestrutura refratária.

### **3.1.4 Difração de Raios-X**

O fenômeno de difração de raios X por cristais resulta de um processo em que os raios X são dispersos por elétrons dos átomos sem mudança de comprimento de onda (dispersão coerente ou de Bragg)[70]. Um feixe difratado

é produzido por dispersão só quando algumas condições geométricas, expressas pela lei de Bragg, são satisfeitas.

A difração resultante de um cristal, compreendendo posições e intensidades das linhas de difração, é uma propriedade física fundamental de uma dada substância, servindo não só à identificação como também ao estudo de sua estrutura cristalina.

As análises de difração de raios X foram efetuadas com o objetivo de identificar as fases presentes no refratário e novas fases cristalinas oriundas da evolução mineralógica da microestrutura obtidas mediante reação do sistema refratário em contato com a atmosfera, banho de metal líquido e escória oriunda do processo.

### **3.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura e Microssonda**

O emprego da técnica de MEV teve por objetivo principal mapear a difusão de novos elementos estranhos à microestrutura refratária que possam ser responsáveis pelo desgaste do revestimento, tornando-se possível a identificação dos sítios de corrosão bem como quais elementos apresentarão comportamento deletério à microestrutura[71].

As observações foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura Marca Zeiss DSM 940 A com espectroscopia por dispersão de energia (EDS) acoplada, sobre amostras com recobrimento de elemento condutor (Au/Pd).

Para que as análises não fossem mascaradas, as amostras não foram embutidas em resina, visto que o procedimento de embutimento com resinas orgânicas comprometeria a veracidade dos resultados de caracterização, uma vez que o SiC e C constituem-se em matérias primas empregadas na fabricação dos tijolos de carro torpedo em estudo.

## 3.2 Resultados e Discussão

### 3.2.1 Análise Química

Na Tabela 3.6 e Figura 3.3 são apresentados os resultados de análise química das amostras coletadas nas diferentes regiões do Carro Torpedo#08 durante o reparo geral de janeiro/2000.

Tabela 3.6 Análise Química das Amostras Coletadas do CT#08.

%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiC	C	MgO	MgO livre	SiO <sub>2</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe total	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
<b>LE 0mm</b>	73,86	6,63	4,29	5,52	0,03	0,00	0,17	0,29	0,18	0,14	0,02
<b>LE 50mm</b>	73,89	6,26	4,02	5,62	0,03	0,00	0,15	0,15	0,24	0,11	0,01
<b>LE 100mm</b>	72,26	6,17	5,20	5,36	0,02	0,00	0,13	0,23	0,09	0,08	0,02
<b>LE Nova</b>	77,30	6,61	8,91	6,45	0,02	0,00	0,22	0,56	0,14	0,08	0,03
<b>Especific.</b>	77,00	6,50	8,00	6,50	-	-	-	-	-	-	-
<b>ZI 0mm</b>	72,86	6,49	4,66	5,23	0,06	0,00	0,12	0,31	0,10	0,03	0,01
<b>ZI 50mm</b>	74,41	6,70	4,28	4,82	0,07	0,00	0,14	0,31	0,11	0,03	0,02
<b>ZI 100mm</b>	73,82	6,64	4,24	5,47	0,03	0,00	0,16	0,33	0,11	0,04	0,02
<b>ZI Nova</b>	77,30	6,61	8,91	6,45	0,02	0,00	0,22	0,56	0,14	0,08	0,03
<b>Especific.</b>	77,00	6,50	8,00	6,50	-	-	-	-	-	-	-
<b>Cone 0mm</b>	78,54	6,14	5,38	0,07	0,01	1,03	0,17	0,17	0,25	0,09	0,02
<b>Cone 50mm</b>	80,41	5,87	3,93	0,09	0,01	0,66	0,28	0,29	0,80	0,08	0,02
<b>Cone 100mm</b>	79,31	6,88	4,61	0,08	0,01	1,47	0,11	0,08	0,09	0,15	0,03
<b>Cone Nova</b>	78,55	6,50	9,02	0,09	0,02	1,51	0,16	1,00	0,31	0,16	0,03
<b>Especific.</b>	82,00	6,50	8,00	-	-	1,00	-	-	-	-	-
<b>Abóbada</b>	72,19	6,19	4,39	4,97	0,02	0,00	0,18	0,27	0,08	0,08	0,01

<b>0mm</b>											
<b>Abóbada 50mm</b>	73,05	5,68	3,56	5,08	0,03	0,00	0,18	0,29	0,12	0,06	0,02
<b>Abóbada 100mm</b>	72,40	6,02	3,45	5,13	0,02	0,00	0,17	0,26	0,12	0,11	0,01
<b>Abóbada Nova</b>	77,30	6,61	8,91	6,45	0,02	0,00	0,22	0,56	0,14	0,08	0,03
<b>Especific.</b>	77,00	6,50	8,00	6,50	-	-	-	-	-	-	-
<b>Cilindro 0mm</b>	73,89	6,31	4,13	5,17	0,06	0,00	0,19	0,32	0,17	0,05	0,02
<b>Cilindro 50mm</b>	72,71	5,58	3,74	5,57	0,03	0,00	0,17	0,26	0,15	0,12	0,02
<b>Cilindro 100mm</b>	70,58	5,85	3,40	5,65	0,03	0,00	0,19	0,36	0,16	0,05	0,02
<b>Cilindro Nova</b>	77,30	6,61	8,91	6,45	0,02	0,00	0,22	0,56	0,14	0,08	0,03
<b>Especific.</b>	77,00	6,50	8,00	6,50	-	-	-	-	-	-	-

\* - O percentual de carbono para as amostras de refratário novo refere-se à soma do carbono oriundo do sistema de ligação (resina fenólica) e carbono fixo. Para o restante das amostras o %C refere-se ao carbono fixo.

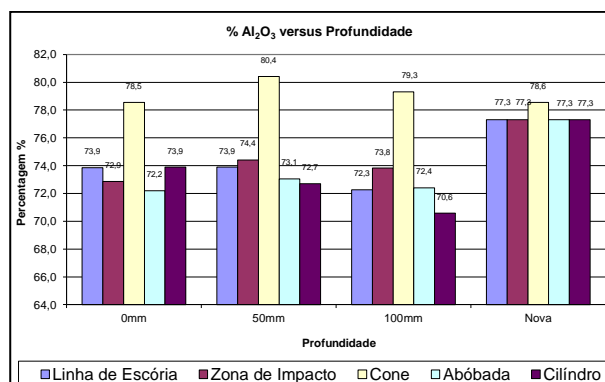


Figura 3.3 Composição Química em %Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> das Diferentes Regiões Estudadas em função da Profundidade.

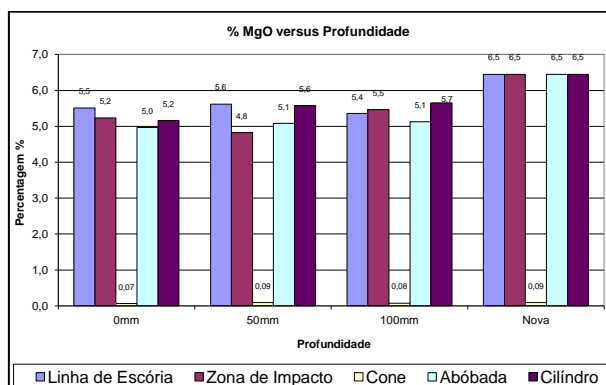


Figura 3.4 Composição Química em %MgO dasDiferentes Regiões Estudadas em função da Profundidade.

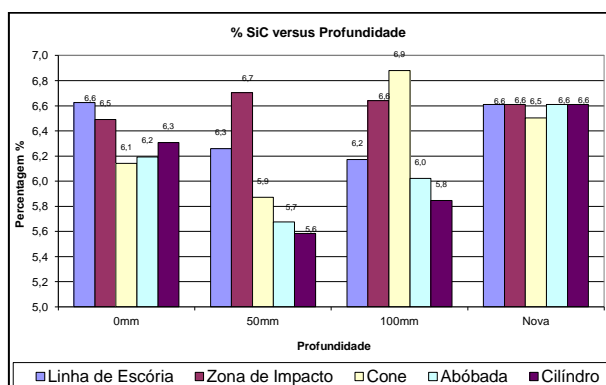


Figura 3.5 Composição Química em %SiC dasDiferentes Regiões Estudadas em função da Profundidade.

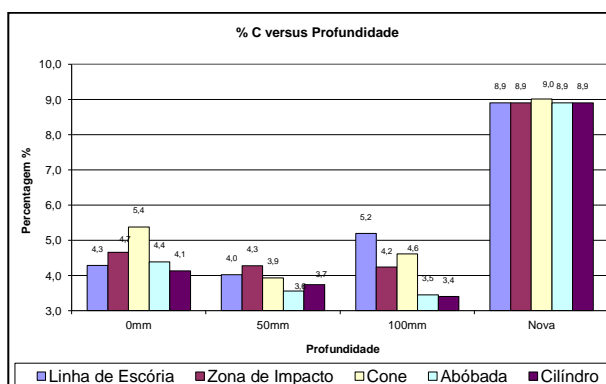


Figura 3.6 Composição Química em %C dasDiferentes Regiões Estudadas em função da Profundidade.

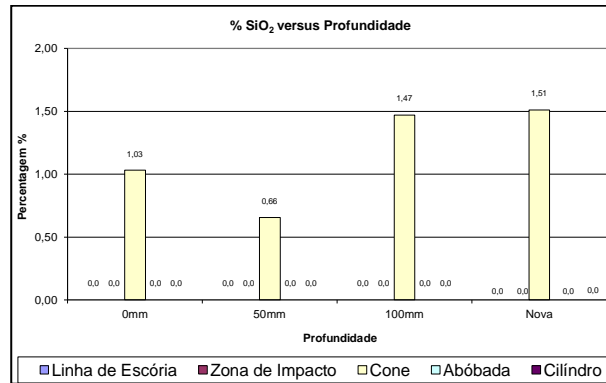


Figura 3.7 Composição Química em % SiO<sub>2</sub> das Diferentes Regiões Estudadas em função da Profundidade.

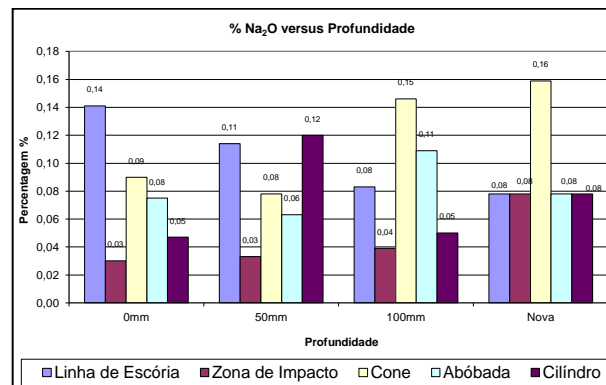


Figura 3.8 Composição Química em % Na<sub>2</sub>O das Diferentes Regiões Estudadas em função da Profundidade.

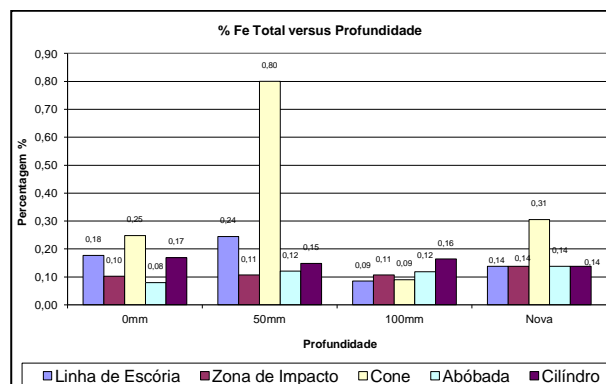


Figura 3.9 Composição Química em % Fe Total das Diferentes Regiões Estudadas em função da Profundidade.

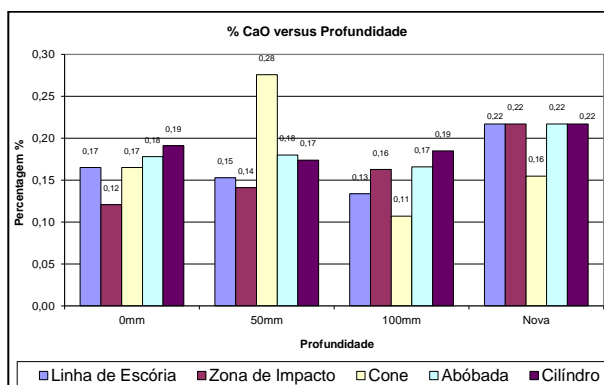


Figura 3.10 Composição Química em %CaO das Diferentes Regiões Estudadas em função da Profundidade.

Análises dos teores de óxido de alumínio para as diferentes profundidades indicam pouca alteração da composição. Todavia, maior diferença da composição de alumina é observada na amostra retirada do cone, entre a face quente e região a 50mm, sinalizando maior consumo da microestrutura pelo banho de gusa/escória. Este efeito é explicado pelo fato do material empregado no cone tratar-se da linha convencional de refratário ASC, constituído de mulita na matriz, isento de espinélio de magnésio-alumínio, o que propicia maior desgaste da matriz pela produção de fases de baixa densidade à base de alumino-silicatos de cálcio.

Os maiores teores de  $\text{SiO}_2$ , Fe total e CaO (em especial na profundidade de 50mm) são novamente observados para amostra retirada do cone, sinalizando a penetração do banho de gusa/escória em função da presença de mulita na matriz refratária.

Pouca variação dos teores de MgO é observada em função do óxido de magnésio encontrar-se combinado na forma de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , fase esta de elevada refratariedade e caracter anfótero promovendo maior resistência à corrosão, conforme será posteriormente discutido nos estudos de difração de raios-X.

Maiores teores de  $\text{Na}_2\text{O}$  são observados à medida de que se aproxima da face quente. Tal efeito se deve à presença de  $\text{Na}_2\text{O}$  na atmosfera e banho do carro torpedo. A origem deste componente alcalino se dá por meio das matérias primas que compõem a carga do Alto Forno (coque, sinter, minério de ferro, etc), bem como por sua presença na borra de alumínio utilizada como

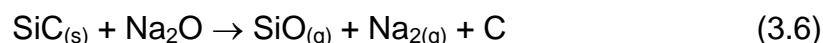
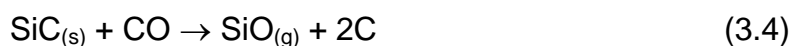
fonte de alumínio metálico para constituição dos agentes dessulfurantes empregados na EDG (CaO/Borra de Alumínio e  $\text{CaC}_2/\text{CaO}/\text{CaCO}_3/\text{Al}^0$ ).

Os menores teores de carbetos de silício e carbono observados na região de 50mm em relação à região de 0mm se devem aos mecanismos de oxidação do carbetos de silício e carbono que ocorrem preferencialmente no interior e face quente do refratário de acordo com as seguintes equações[50,72,73]:

Face quente do refratário:



Interior do refratário:



### 3.2.2 Análise Térmica Gravimétrica e Diferencial

Os mecanismos de oxidação acima descritos são ratificados pelos estudos de análise térmica gravimétrica e diferencial, os quais sinalizam a maior concentração de SiC na face de trabalho (0mm), conforme ilustram as curvas de ATG (Figuras 3.11 até 3.15), demonstrando significativa diferença dos valores de perda de massa das amostras da região 0mm em relação à região de 50mm por volta de 800 a 1000°C (temperatura de início da oxidação do SiC). Após 1000°C observa-se a estabilização da variação de massa seguida de ganho. Este efeito é explicado pelo balanço de massa oriundo da



decomposição do SiC seguido da precipitação de SiO<sub>2</sub> (Relação SiO<sub>2</sub>/SiC = 1,50).

Avaliações das curvas de ATG – Tabela 3.7 - das amostras de material novo, indicam, em média, perda inicial de massa da ordem de 4,4% até 500° C, seguido da perda de 4,0% para o intervalo de 500 a 850°C. O primeiro intervalo refere-se a perda do solvente do sistema de ligação (resina fenólica) enquanto que o segundo intervalo refere-se essencialmente à oxidação do carbono fixo.

Tabela 3.7 Avaliações da Perda de Massa (% em peso) em função dos intervalos de temperatura para diferentes regiões estudadas.

<b>Perda de Massa (% em peso) - Intervalo de 25 a 500°C</b>					
<b>Região</b>	<b>Linha de Escória</b>	<b>Zona de Impacto</b>	<b>Cone</b>	<b>Abóbada</b>	<b>Cilindro Central</b>
<b>0mm</b>	0	0	0	0	0
<b>50mm</b>	0	0	0	0	0
<b>100mm</b>	0	0	0	0	0
<b>Nova</b>	4,78	4,56	4,72	4,19	3,96
<b>Perda de Massa (% em peso) – Intervalo de 500 a 1000°C*</b>					
<b>Região</b>	<b>Linha de Escória</b>	<b>Zona de Impacto</b>	<b>Cone</b>	<b>Abóbada</b>	<b>Cilindro Central</b>
<b>0mm</b>	7,42	7,20	7,23	7,58	6,62
<b>50mm</b>	6,49	6,71	7,88	6,97	5,86
<b>100mm</b>	6,43	6,52	5,63	7,16	6,32
<b>Nova*</b>	4,48	4,35	4,30	3,61	3,39

\* Avaliações para o intervalo de 500 a 850°C (Apenas para as Amostras Novas)

Como resultado das avaliações de perda de massa para o intervalo de 500 a 1000°C em função da profundidade, é observado o aumento da perda de massa a medida de que se aproxima da face quente do refratário, ratificando as afirmações anteriores.

Deve ser levado em consideração que durante o aquecimento do material novo, há a reação do Alumínio Metálico intrínseco do material com Nitrogênio e Carbono, obtendo-se inicialmente como produtos de reação o AlN e  $Al_4C_3$ , respectivamente. Em segunda etapa, ambos produtos de reação serão convertidos à  $Al_2O_3$  mediante oxidação por monóxido de carbono[46].

**Verde - Amostra Nova; Vermelho - Amostra 0mm**  
**Azul - Amostra 50mm; Roxo - Amostra 100mm**

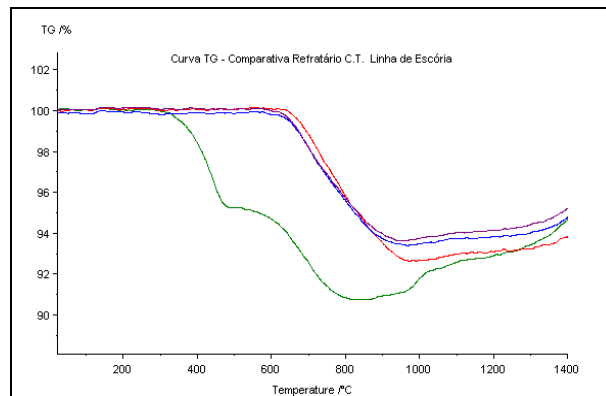


Figura 3.11 Sobreposição das curvas de Análise Térmica Gravimétrica da Linha de Escória em função da profundidade.

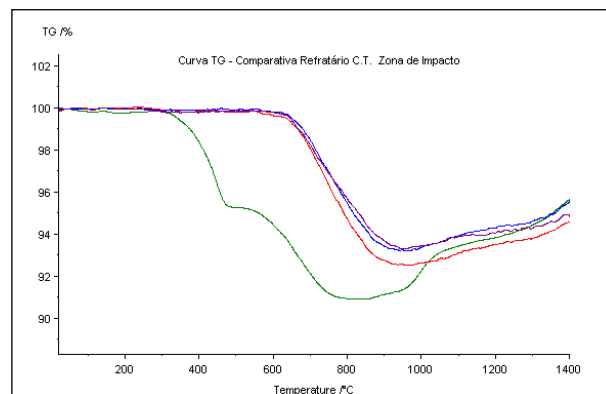


Figura 3.12 Sobreposição das curvas de Análise Térmica Gravimétrica da Zona de Impacto em função da profundidade.

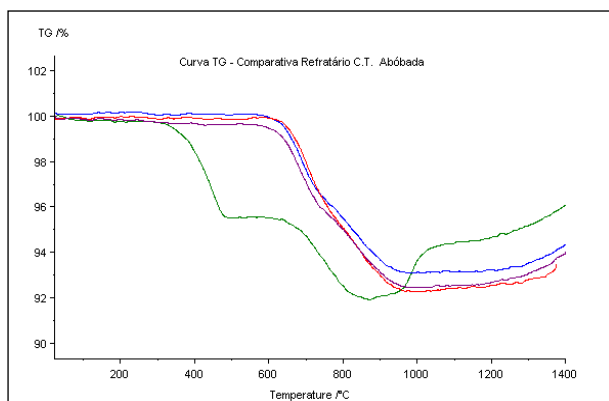


Figura 3.13 Sobreposição das curvas de Análise Térmica Gravimétrica da Abóbada em função da profundidade.

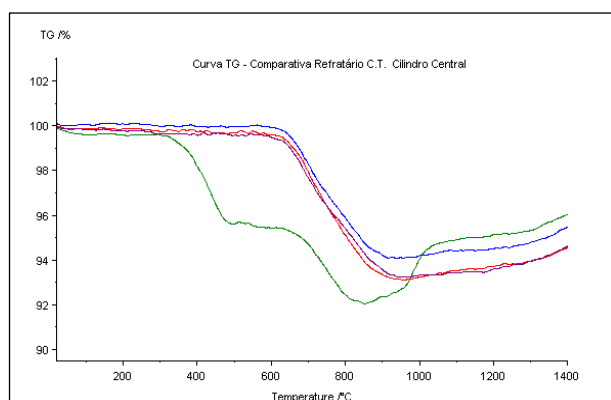


Figura 3.14 Sobreposição das curvas de Análise Térmica Gravimétrica do Cilindro Central em função da profundidade.

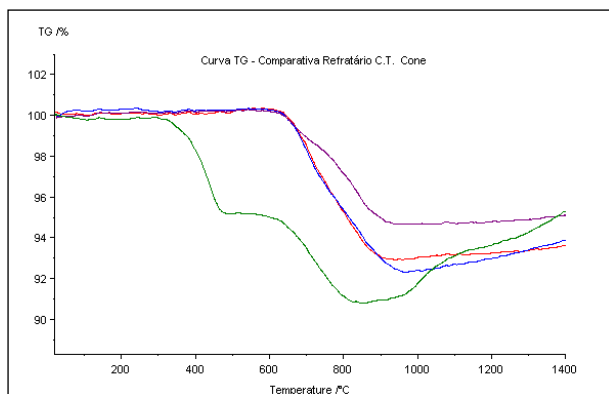


Figura 3.15 Sobreposição das curvas de Análise Térmica Gravimétrica do Cone em função da profundidade.

Os estudos de Análise Térmica Diferencial – Figura 6 - indicam para o material novo um pico endotérmico por volta da temperatura de 650°C, ratificado pelos estudos de difração de raios-X como sendo a fase AlN, e confirmado pelas citações da literatura [46,47].

Verde - Amostra Nova; Vermelho - Amostra 0mm;  
Azul - Amostra 50mm; Roxo - Amostra 100mm

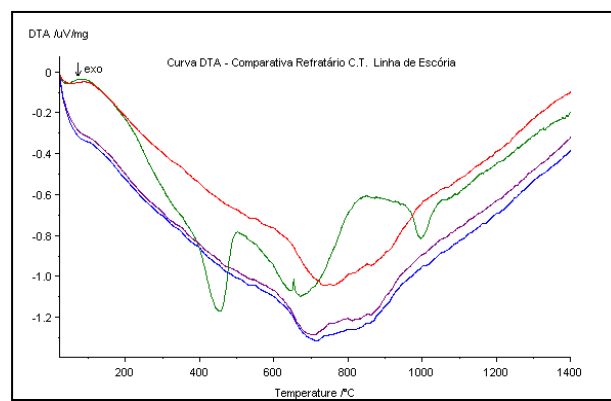


Figura 3.16 Sobreposição das curvas de Análise Térmica Diferencial da Linha de Escória em função da profundidade.

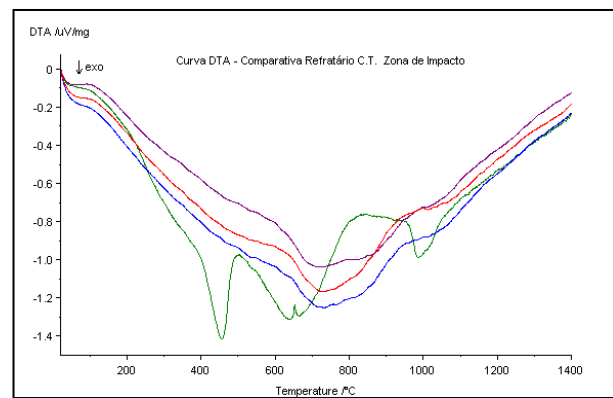


Figura 3.17 Sobreposição das curvas de Análise Térmica Diferencial da Zona de Impacto em função da profundidade.

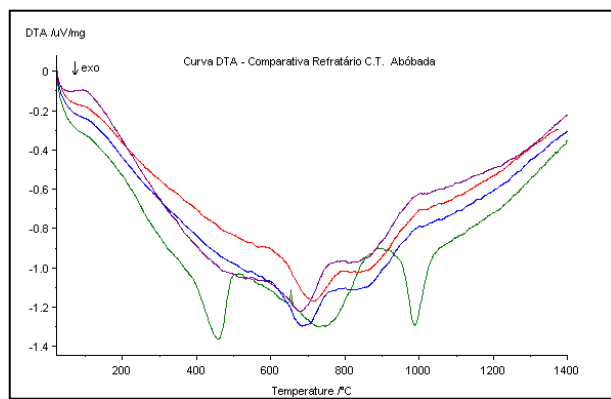


Figura 3.18 Sobreposição das curvas de Análise Térmica Diferencial da Abóbada em função da profundidade.

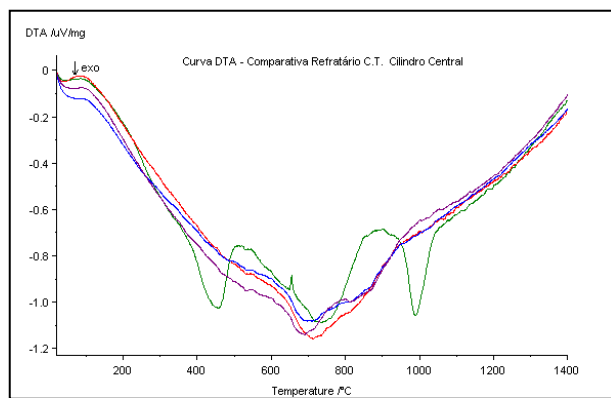


Figura 3.19 Sobreposição das curvas de Análise Térmica Diferencial do Cilindro Central em função da profundidade.

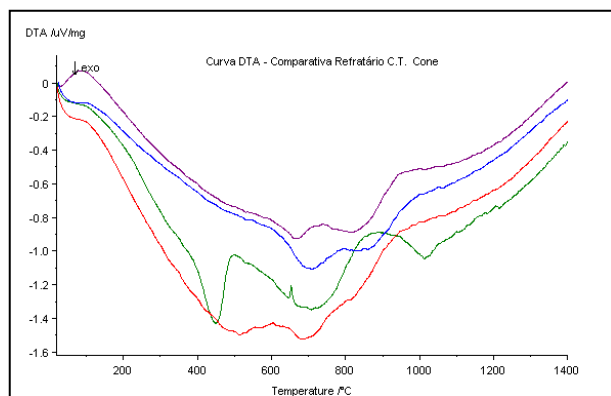


Figura 3.20 Sobreposição das curvas de Análise Térmica Diferencial do Cone em função da profundidade.

### 3.2.3 Dilatometria

Estudos de dilatometria da temperatura ambiente à temperatura de trabalho do carro torpedo (1400 °C) foram realizados conforme ilustra as Figuras 3.21 até 3.25.

**Verde - Amostra Nova; Vermelho - Amostra 0mm;**  
**Azul - Amostra 50mm; Roxo - Amostra 100mm**

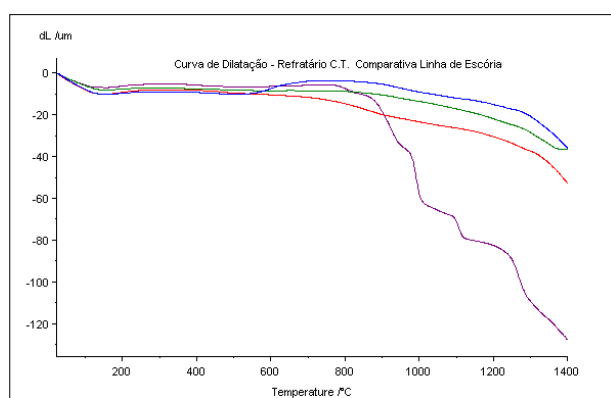


Figura 3.21 Curvas de Dilatometria da Linha de Escória submetidas ao Estudo Post Mortem.

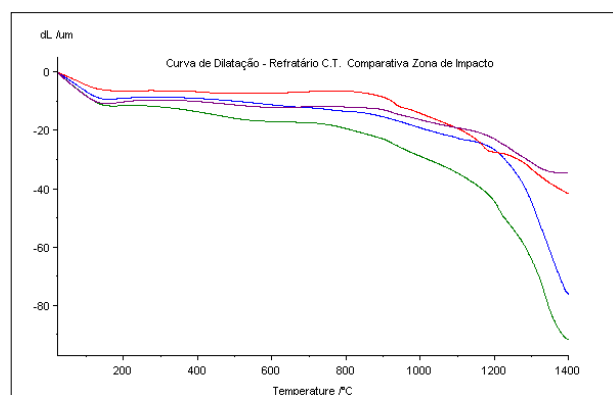


Figura 3.22 Curvas de Dilatometria da Zona de Impacto submetidas ao Estudo Post Mortem.

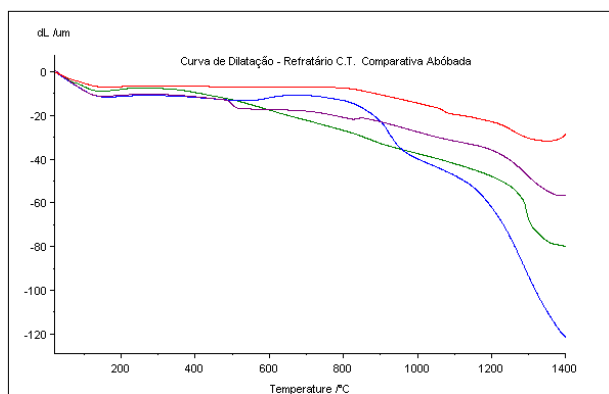


Figura 3.23 Curvas de Dilatometria da Abóbada submetidas ao Estudo Post Mortem.

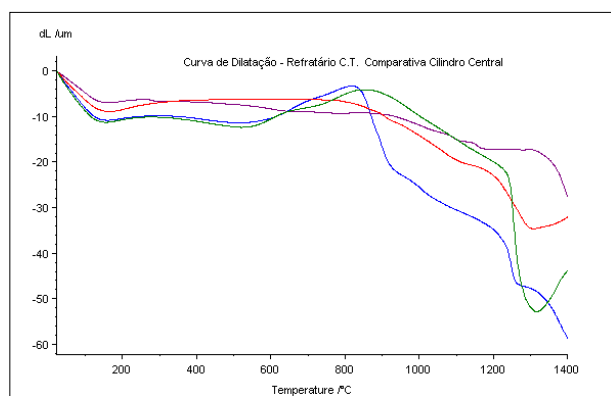


Figura 3.24 Curvas de Dilatometria do Cilindro Central submetido ao Estudo Post Mortem.

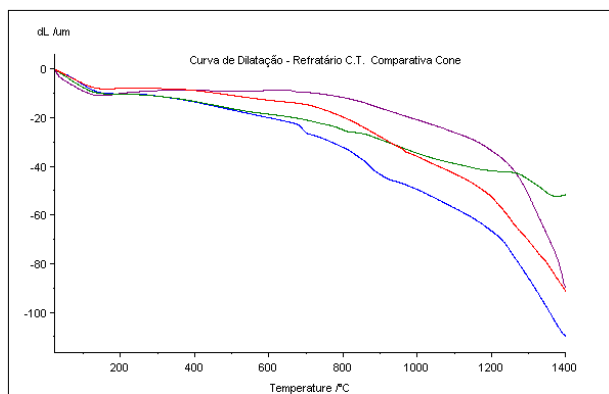


Figura 3.25 Curvas de Dilatometria do Cone submetido ao Estudo Post Mortem.

Análises das Figuras 3.21 até 3.25 sinalizam para a temperatura ao redor de 850 a 900°C expansão acentuada, conforme ilustram as curvas de dilatométrica na profundidade de 50mm, em especial nas amostras da região do abóbada e cilindro. Conforme dados da literatura [74], na temperatura de 873°C há a transformação reconstitutiva do alto quartzo em alta tridimita. Considerando-se as densidade do quartzo igual  $2,65 \text{ g.cm}^{-3}$  e a densidade da tridimita igual  $2,26 \text{ g.cm}^{-3}$ , haverá uma expansão volumétrica da ordem de 17% durante a transformação.

De acordo com os mecanismos de oxidação apresentados anteriormente, no interior do refratário (região de 50mm) ocorrerá a oxidação preferencial do SiC, resultando na precipitação de sílica, responsável pela expansão durante a transformação reconstitutiva acima citada.

#### **3.2.4 Porosimetria de Mercúrio e Picnometria de Hélio**

A Tabela 3.8 apresenta os resultados de Porosimetria de Mercúrio e Picnometria de Hélio para as diferentes amostras em estudo.

Análises dos resultados da Tabela 3.8 sinalizam maiores valores de densidade real para a região de 50mm, indicando a produção de novas fases de maior densidade real – Figura 3.26. Tais resultados concordam com as afirmações a respeito do balanço de massa oriundo da decomposição do SiC seguido da precipitação de  $\text{SiO}_2$  citado anteriormente.



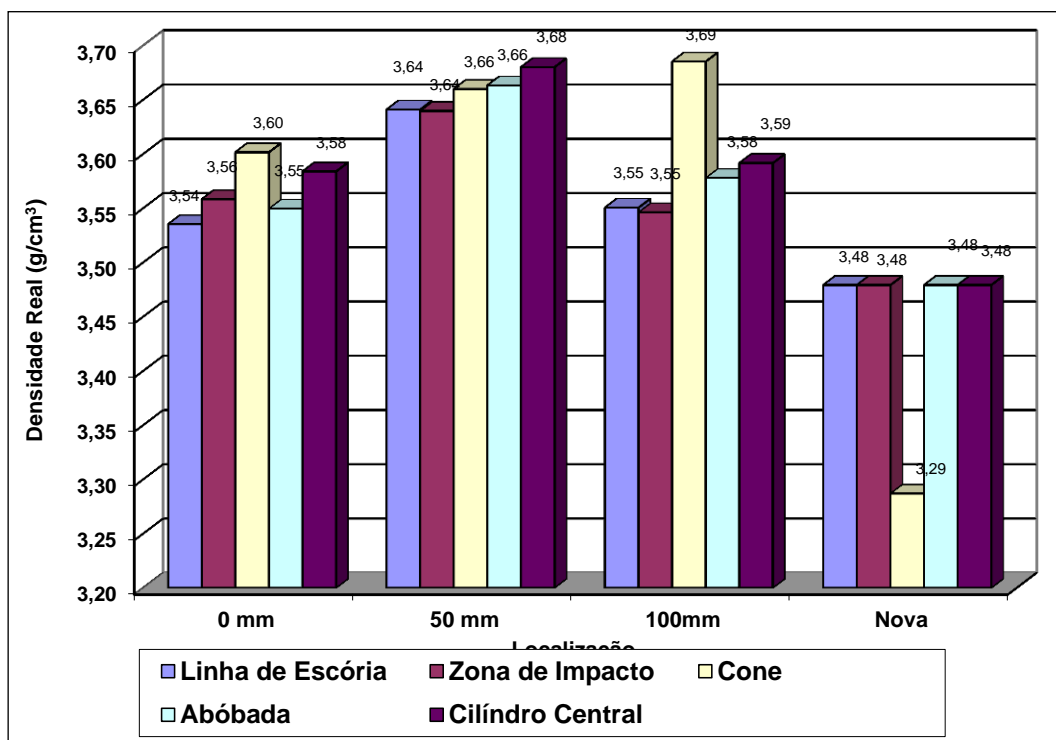


Figura 3.26 Densidade Real em função da Profundidade para as Amostras das 5 regiões em Estudo.

Tabela 3.8 Resultados de Porosimetria de Mercúrio e Picnometria de Hélio.

Região	Densidade Aparente g/cm <sup>3</sup>	Densidade Estrutural g/cm <sup>3</sup>	Densidade Real g/cm <sup>3</sup>	Porosidad e Aparente %	Porosidad e de Poro Fechado %	Diâmetro Médio de Poro µm
LE 0mm	3,1008	3,4866	3,5354	11,07	1,23	0,0503
LE 50mm	3,0183	3,4064	3,6410	11,39	5,71	0,3214
LE 100mm	3,0908	3,4590	3,5506	10,64	2,31	0,6289
LE Nova	3,1025	3,3072	3,4793	6,19	4,64	0,1595
Especific .	3,0300	-	-	-	-	-
ZI 0mm	3,0210	3,4232	3,5584	11,75	3,35	0,1182
ZI 50mm	3,0520	3,4715	3,6396	12,08	4,06	0,1606
ZI 100mm	3,0188	3,4493	3,5463	12,48	2,39	0,1202

<b>ZI Nova</b>	3,1025	3,3072	3,4793	6,19	4,64	0,1595
<b>Especific</b>	3,0300	-	-	-	-	-
<b>Cone 0mm</b>	3,1000	3,4173	3,6017	9,29	4,64	0,1318
<b>Cone 50mm</b>	3,0661	3,3708	3,6599	9,04	7,19	0,3026
<b>Cone 100mm</b>	3,0043	3,5496	3,6853	15,36	3,12	0,1865
<b>Cone Nova</b>	2,9207	3,1197	3,2871	6,38	4,77	0,4396
<b>Especific</b>	3,0900	-	-	-	-	-
<b>Abóbada 0mm</b>	3,0207	3,3315	3,5497	9,33	5,57	0,1968
<b>Abóbada 50mm</b>	3,0244	3,3769	3,6632	10,44	7,00	0,1362
<b>Abóbada 100mm</b>	3,0016	3,3811	3,5780	11,22	4,89	0,0675
<b>Abóbada Nova</b>	3,1025	3,3072	3,4793	6,19	4,64	0,1595
<b>Especific</b>	3,0300	-	-	-	-	-
<b>Cilindro 0mm</b>	3,0436	3,3818	3,5840	10,00	5,08	0,4147
<b>Cilindro 50mm</b>	3,0413	3,4428	3,6801	11,66	5,70	0,6605
<b>Cilindro 100mm</b>	3,0879	3,4344	3,5917	10,09	3,94	0,4670
<b>Cilindro Nova</b>	3,1025	3,3072	3,4793	6,19	4,64	0,1595
<b>Especific</b>	3,0300	-	-	-	-	-

Os maiores valores de densidade aparente e densidade estrutural em direção à face quente se devem à ocupação dos poros pelo banho de gusa/escória, conforme ilustram as Figuras 3.27 e 3.28.

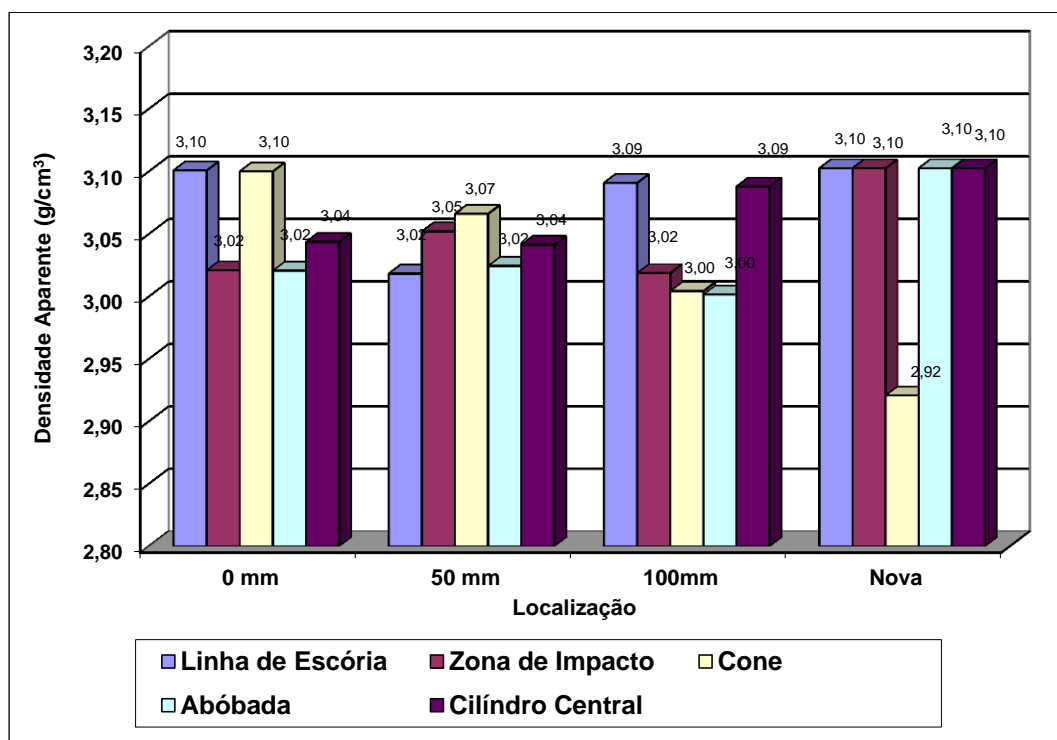


Figura 3.27 Densidade Aparente em função da Profundidade para as Amostras das 5 regiões em Estudo.

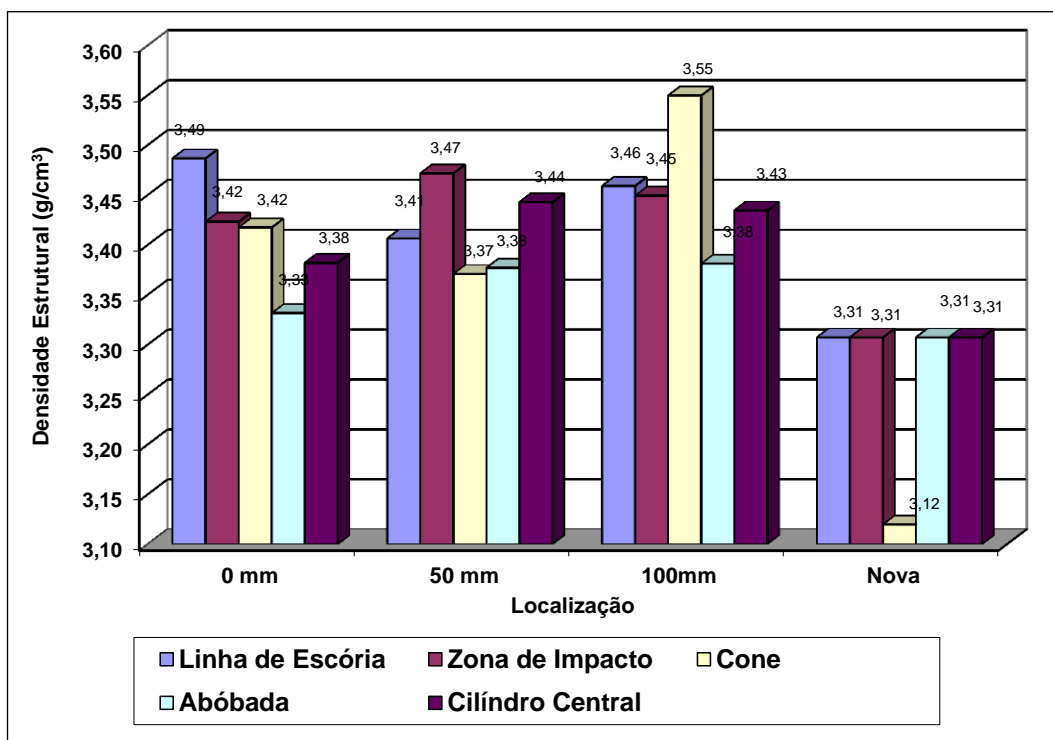


Figura 3.28 Densidade Estrutural em função da Profundidade para as Amostras das 5 regiões em Estudo.

De forma análoga aos resultados de densidade real, avaliações da porosidade de poro fechado confirmam o aumento dos valores para a profundidade de 50mm, resultando na alteração da microestrutura, ratificando os mecanismos de oxidação citados anteriormente.

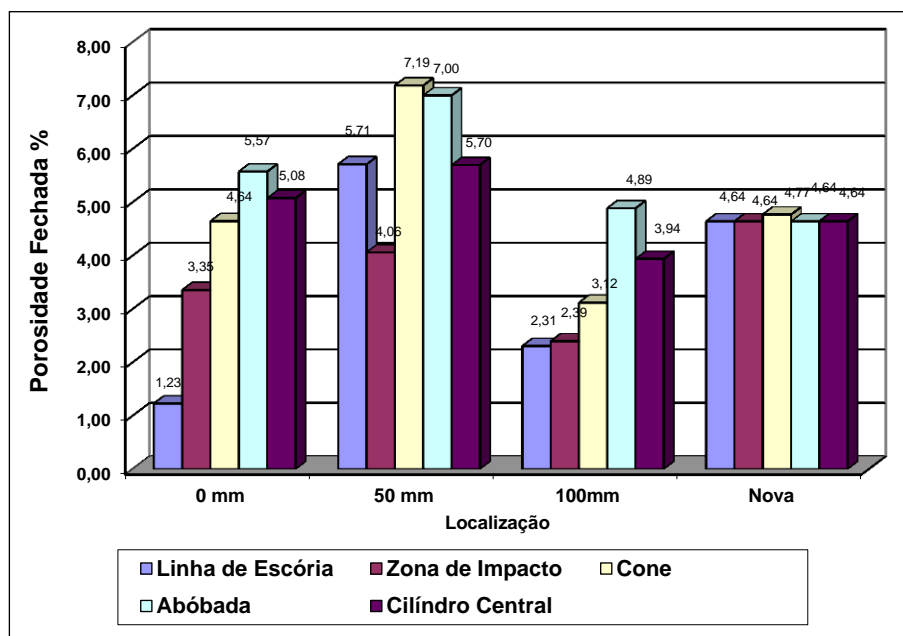


Figura 3.29 Porosidade de Poro Fechado % em função da profundidade para as amostras das cinco regiões em estudo.

Análises da Figura 3.29, indicam o aumento da porosidade aparente de 6,0 (material novo) para 12% (100mm da face quente) à medida que o refratário é colocado sob condições de serviço. Avaliações da porosidade aparente em função profundidade – Figura 3.30 - sinalizam leve redução da porosidade aparente à medida de que se aproxima da face de trabalho. Isto é explicado em função da ocupação da porosidade aberta pelos produtos de oxidação da microestrutura ( $\text{SiC}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ) bem como pela penetração de gusa e escória.

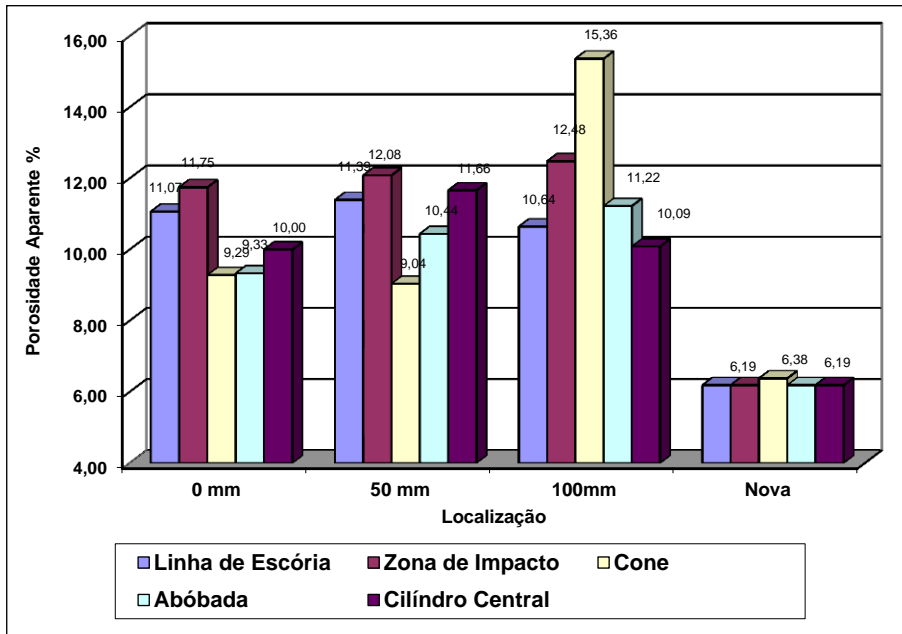


Figura 3.30 Porosidade Aparente % em função da Profundidade para as Amostras das 5 Regiões em Estudo.

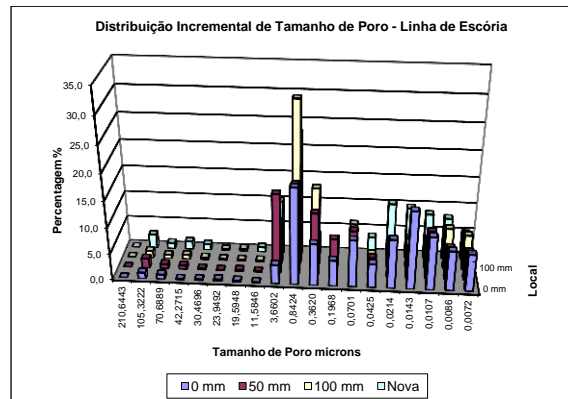


Figura 3.31 Distribuição de Tamanho de Poro da “Linha de Escória – Incremental” do Estudo Post Mortem.

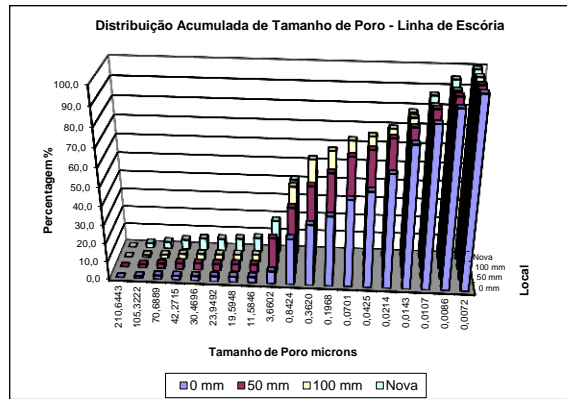


Figura 3.32 Distribuição de Tamanho de Poro da “Linha de Escória – Acumulada” do Estudo Post Mortem.

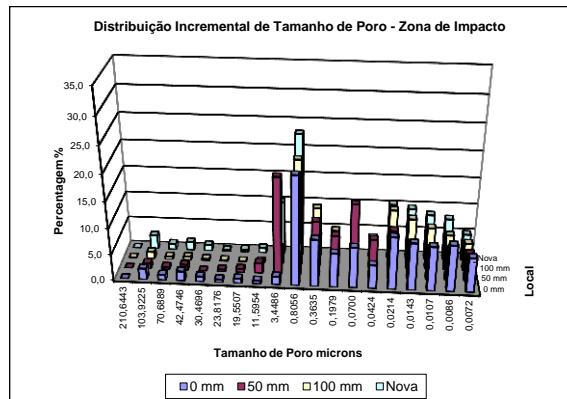


Figura 3.33 Distribuição de Tamanho de Poro da “Zona de Impacto – Incremental” do Estudo Post Mortem.

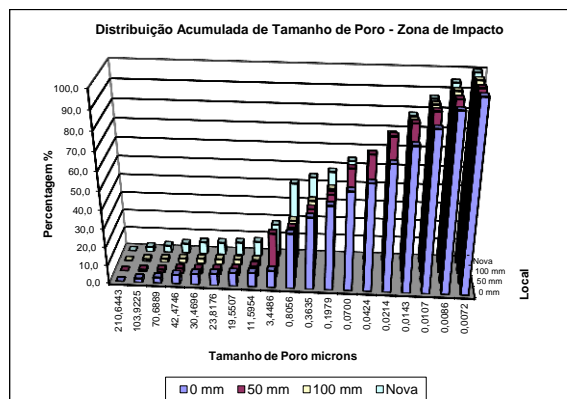


Figura 3.34 Distribuição de Tamanho de Poro da “Zona de Impacto – Acumulada” do Estudo Post Mortem.

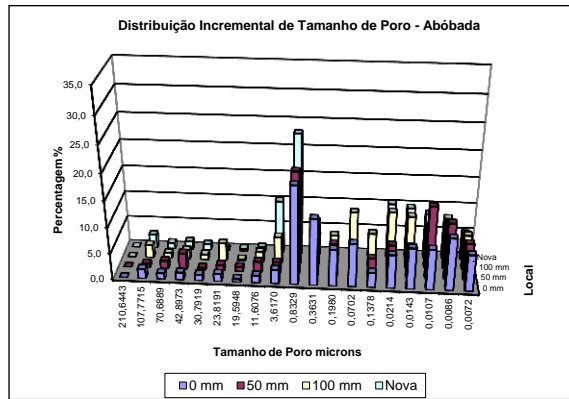


Figura 3.35 Distribuição de Tamanho de Poro da “Abóbada – Incremental” do Estudo Post Mortem.

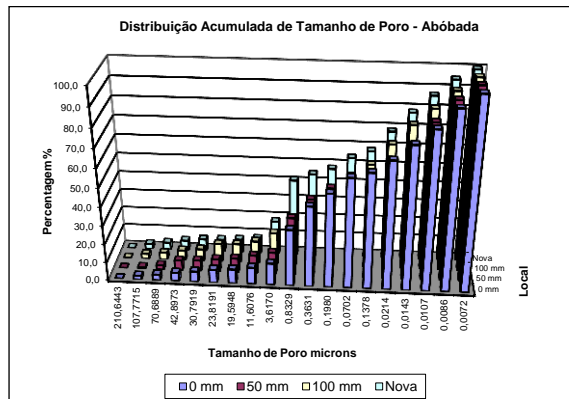


Figura 3.36 Distribuição de Tamanho de Poro da “Abóbada – Acumulada” do Estudo Post Mortem.

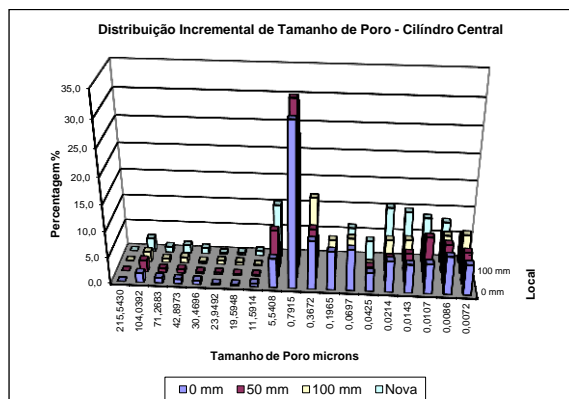


Figura 3.37 Distribuição de Tamanho de Poro do “Cilindro Central – Incremental” do Estudo Post Mortem.



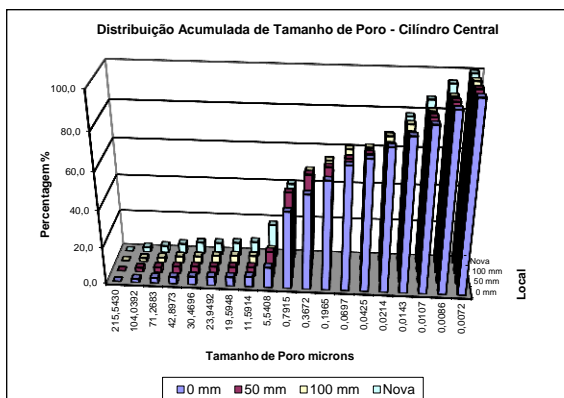


Figura 3.38 Distribuição de Tamanho de Poro do “Cilindro Central – Acumulada” do Estudo Post Mortem.

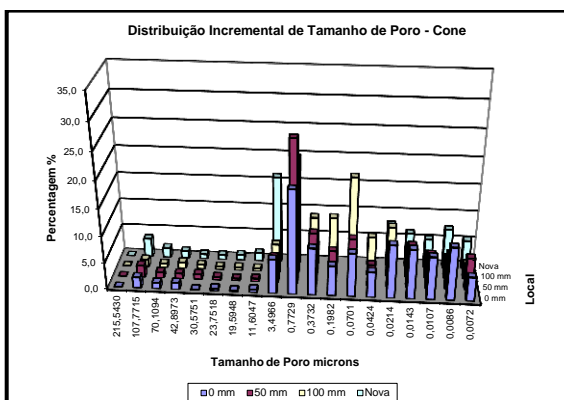


Figura 3.39 Distribuição de Tamanho de Poro do “Cone – Incremental” do Estudo Post Mortem.

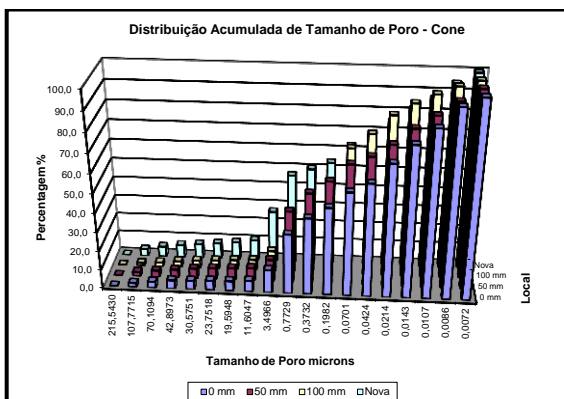


Figura 3.40 Distribuição de Tamanho de Poro do “Cone – Acumulada” do Estudo Post Mortem.

Avaliações das distribuições de tamanho de poro incremental e acumulada das diferentes regiões em estudo em função da profundidade sinalizam o aumento da percentagem de poros de tamanho de 3 a 5  $\mu\text{m}$  para a região de 50mm de profundidade a partir da face quente, conforme ilustram as Figuras 3.31, 3.33, 3.35 e 3.37. Tais resultados se devem à oxidação do SiC e C resultando em aumento da permeabilidade da microestrutura refratária.

Levando em consideração os resultados da análise química de Ferro total da amostra retirada da Região do Cone, juntamente aos resultados de distribuição de tamanho de poros da Figura 3.39, conclui-se que a porosidade aberta da microestrutura a 50 mm foi ocupada por metal líquido, sinalizando superior desempenho do sistema ASCM diante do revestimento convencional ASC.

Nas Figuras 3.41 e 3.42 é ilustrado o diâmetro médio de poro das diferentes regiões, sinalizando aumento do diâmetro médio de poro da profundidade de 50mm a partir da face quente seguido de decréscimo à medida que se aproxima da profundidade de 100mm. Observa-se que a composição refratária à base ASCM - Figuras 3.41 e 3.42 - apresenta inicialmente (material novo) menor diâmetro médio de poro quando comparada ao sistema convencional de ASC, refletindo em menor permeabilidade aos fluidos oriundos da atmosfera e banho do carro torpedo, e conseqüentemente, menor taxa de desgaste.

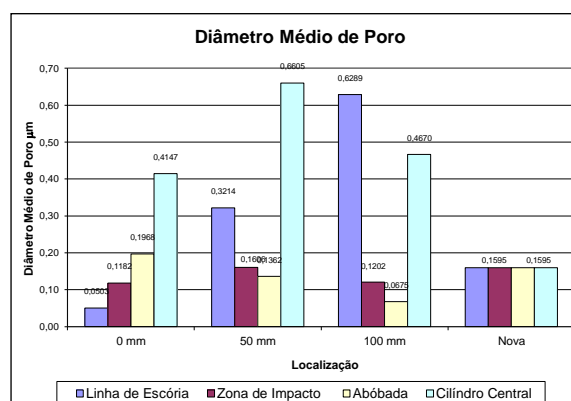


Figura 3.41 Diâmetro Médio de Poro do Sistema ASCM do Estudo Post Mortem.

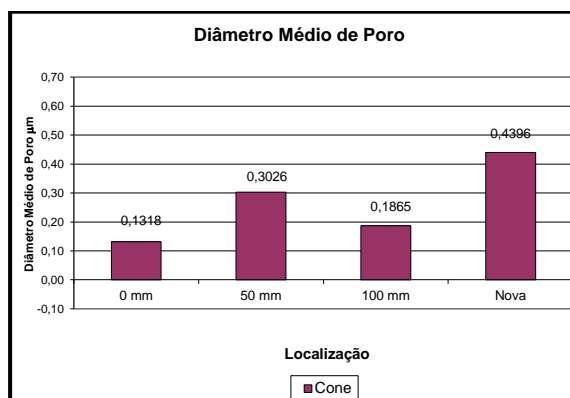


Figura 3.42 Diâmetro Médio de Poro do Sistema ASC do Estudo Post Mortem.

### 3.2.5 Difração de Raios-X

Exames de difração de raios-X foram realizados nas amostras sob estudo Post Mortem objetivando avaliar a evolução mineralógica ao longo da profundidade para cada uma das regiões selecionadas.

Na Tabela 3.9 é apresentada a composição mineralógica em função da profundidade detalhando as fases intrínsecas do refratário e produtos de reação oriundos da exposição do revestimento às condições operacionais.

Tabela 3.9 Composição Mineralógica em função da profundidade das amostras do Estudo Post Mortem.

Localização	Composição Mineralógica	
Linha de Escória – 0mm	$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; Grafite; SiC; $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ; AlN; $\text{MgAl}_2\text{O}_3$ - $\gamma$ ; $\text{NaMg}_2\text{Al}_{15}\text{O}_{25}$ $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	Agregado Matriz Produto de Reação Produtos de Reação Produto de Reação
Linha de Escória – 50mm	$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; Grafite; SiC; $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ; 	Agregado Matriz

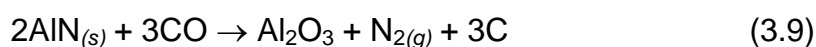
	AlN; Mg-Al-O; NaMg <sub>2</sub> Al <sub>15</sub> O <sub>25</sub>	Produto de Reação Produtos de Reação
Linha de Escória – 100mm	$\alpha$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Grafite; SiC; MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ; AlN; MgAl <sub>2</sub> O <sub>3-<math>\gamma</math></sub>	Agregado Matriz Produto de Reação Produto de Reação
Linha de Escória – Nova	$\alpha$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Grafite; SiC; MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ; Al <sup>0</sup> ; Al <sub>3,21</sub> .Si <sub>0,47</sub>	Agregado Matriz Anti-Oxidantes
Zona de Impacto – 0mm	$\alpha$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Grafite; SiC; MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ; AlN; MgAl <sub>2</sub> O <sub>3-<math>\gamma</math></sub> ; NaMg <sub>2</sub> Al <sub>15</sub> O <sub>25</sub> Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub>	Agregado Matriz Produto de Reação Produtos de Reação Produtos de Reação
Zona de Impacto – 50mm	$\alpha$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Grafite; SiC; MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ; AlN; MgAl <sub>2</sub> O <sub>3-<math>\gamma</math></sub> ; NaMg <sub>2</sub> Al <sub>15</sub> O <sub>25</sub>	Agregado Matriz Produto de Reação Produtos de Reação
Zona de Impacto – 100mm	$\alpha$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Grafite; SiC; MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ; AlN; MgAl <sub>2</sub> O <sub>3-<math>\gamma</math></sub>	Agregado Matriz Produto de Reação Produto de Reação
Zona de Impacto – Nova	$\alpha$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Grafite; SiC; MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ; MgSiO <sub>3</sub> Al <sup>0</sup> ; Al <sub>3,21</sub> .Si <sub>0,47</sub>	Agregado Matriz Anti-Oxidantes
AB – 0mm	$\alpha$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Grafite; SiC; MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ;	Agregado Matriz

	AlN; MgAl <sub>2</sub> O <sub>3-γ</sub> ; NaMg <sub>2</sub> Al <sub>15</sub> O <sub>25</sub> Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub>	Produto de Reação Produtos de Reação Produto de Reação
AB – 50mm	α - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Grafite; SiC; MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ; MgAl <sub>2</sub> O <sub>3-γ</sub> ; NaMg <sub>2</sub> Al <sub>15</sub> O <sub>25</sub>	Agregado Matriz Produtos de Reação
AB – 100mm	α - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Grafite; SiC; MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ; AlN; MgAl <sub>2</sub> O <sub>3-γ</sub>	Agregado Matriz Produto de Reação Produto de Reação
AB – Nova	α - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Grafite; SiC; MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ; Al <sup>0</sup> ; Al <sub>3,21</sub> ·Si <sub>0,47</sub>	Agregado Matriz Anti-Oxidantes
Cilindro – 0mm	α - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Grafite; SiC; MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ; AlN; MgAl <sub>2</sub> O <sub>3-γ</sub> ; NaMg <sub>2</sub> Al <sub>15</sub> O <sub>25</sub> Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub>	Agregado Matriz Produto de Reação Produtos de Reação Produto de Reação
Cilindro – 50mm	α - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Grafite; SiC; MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ; AlN; MgAl <sub>2</sub> O <sub>3-γ</sub> ; NaMg <sub>2</sub> Al <sub>15</sub> O <sub>25</sub> Al <sub>1,4</sub> Si <sub>0,3</sub> O <sub>2,7</sub>	Agregado Matriz Produto de Reação Produtos de Reação Produto de Reação
Cilindro – 100mm	α - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Grafite; SiC; MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ; AlN; MgAl <sub>2</sub> O <sub>3-γ</sub>	Agregado Matriz Produto de Reação Produto de Reação
Cilindro – Nova	α - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Grafite; SiC; MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ;	Agregado Matriz

	$Al^0; Al_{3,21}.Si_{0,47}$	Anti-Oxidantes
Cone – 0mm	$\alpha - Al_2O_3;$ Grafite; SiC; $3Al_2O_3.2SiO_2;$ AlN; $Ca_2Al_2SiO_7$	Agregado Matriz  Produto de Reação Produto de Reação
Cone – 50mm	$\alpha - Al_2O_3;$ Grafite; SiC; $3Al_2O_3.2SiO_2;$ AlN; $Ca_2Al_2SiO_7$	Agregado Matriz  Produto de Reação Produto de Reação
Cone – 100mm	$\alpha - Al_2O_3;$ Grafite; SiC; $3Al_2O_3.2SiO_2$	Agregado Matriz
Cone – Nova	$\alpha - Al_2O_3;$ Grafite; SiC; $3Al_2O_3.2SiO_2;$ $Al^0$	Agregado Matriz  Anti-Oxidante

De acordo com os resultados da Tabela 3.9, observa-se nas amostras do estudo Post Mortem a formação da fase AlN. Tais resultados são ratificados pelos estudos de análise térmica diferencial das amostras novas, que demonstram pico endotérmico por volta da temperatura de 650°C.

A presença desta fase se deve à reação do  $Al_{(l)}$  com o  $N_{2(g)}$ . Posteriormente o  $AlN_{(s)}$  é transformado para  $Al_2O_3$ , conforme descrevem as equações abaixo:



Como resultado, é obtida a precipitação do AlN na porosidade aberta seguido da formação de  $Al_2O_3$  e Carbono mediante consumo de CO, auxiliando no fortalecimento do sistema de ligação do refratário, bem como criando

barreiras na porosidade aberta responsáveis por dificultar a percolação dos fluídos oriundos da atmosfera e banho do carro torpedo.

Avaliações das amostras de refratário ASCM, indicam deslocamento do pico da fase  $MgAl_2O_4$  para maiores valores de  $2\theta$  para todas as regiões estudadas, à exceção da amostra do cone, que se trata de revestimento convencional à base de ASC isento de  $MgAl_2O_4$ . Este efeito é observado com maior intensidade na face de trabalho (0mm) tornando-se menos pronunciado à medida que se avança em direção à face fria do material, conforme ilustrado na Figuras 3.43 até 3.47. Este resultado, associado aos maiores teores de álcalis observados nas regiões de 0mm e 50mm, e posteriormente validados pelos estudos de microscopia eletrônica de varredura acoplados a microsonda eletrônica, sinalizam a formação da fase  $MgAl_2O_{3-\gamma}$  seguida da produção da fase  $NaMg_2Al_{15}O_{25}$ .

A título de comprovar a combinação do sódio com a fase  $MgAl_2O_4$ , foi preparada uma mistura  $MgAl_2O_4:Na_2CO_3$ , relação 1:1 em peso, mediante emprego da matéria prima espinélio de magnésio – alumínio utilizada na matriz do refratário de ASCM, seguida de aquecimento até à temperatura média de operação do Carro Torpedo  $1400^\circ C$ , sendo mantida durante 6 horas sob atmosfera normal, seguido de resfriamento natural do forno. A amostra foi preparada para caracterização por DRX, obtendo-se as fases descritas na Tabela 3.10.

Tabela 3.10 Composição Mineralógica e Estrutura Cristalina da Matéria-Prima de  $MgAl_2O_4$  Anterior e Posterior ao Ataque Alcalino Comparadas às Fases Derivadas do  $MgAl_2O_4$  oriundo dos Refratários do estudo Post Mortem.

<b>Situação</b>	<b>Composição Mineralógica</b>	<b>Estrutura Cristalina</b>
<b>Anterior ao Ataque Alcalino</b>	$MgAl_2O_4$	Cúbica
<b>Posterior ao Ataque Alcalino</b>	$Na_2MgAl_{10}O_{17}$ ; $Na_{1,67}Mg_{0,67}Al_{10,33}O_{17}$	Romboédrica (Hexagonal)

<b>Fases Derivadas do <math>\text{MgAl}_2\text{O}_4</math> oriundo dos Refratários do Estudo Post Mortem</b>	$\text{MgAl}_2\text{O}_{3-\gamma}$	Monoclínica
	$\text{NaMg}_2\text{Al}_{15}\text{O}_{25}$	Hexagonal

Observa-se que foram obtidos como produtos de reação, fases com maior fração molar de sódio quando comparados à fase obtida pelo estudo Post Mortem. Tal fato é explicado pela severidade do teste de ataque alcalino introduzida pelo emprego de 50% em peso de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Todavia, tais resultados ratificam a possibilidade de formação de aluminatos de magnésio – sódio a partir da estrutura espinélio.

Como resultado, a substituição da fase mulita pela fase espinélio de magnésio – alumínio do revestimento refratário além de eliminar o desgaste da matriz pela rota de formação de alumino-silicatos de cálcio (eutético anortita - guelenita - pseudowolastonita :  $1265^\circ\text{C}$ )[60], permite a criação de mecanismo concorrente de incorporação alcalina, adicional à transformação do corundum em beta-alumina e à oxidação do SiC por  $\text{Na}_2\text{O}$ [73], resultando em maior proteção do grafite.

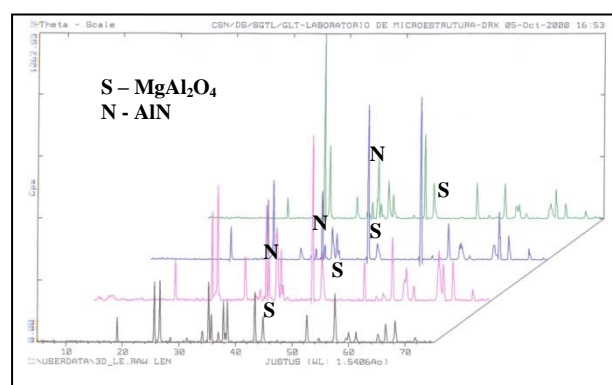


Figura 3.43 Sobreposição dos Espectros de Difração de Raios-X da Linha de Escória do Estudo Post Mortem em função da Profundidade.



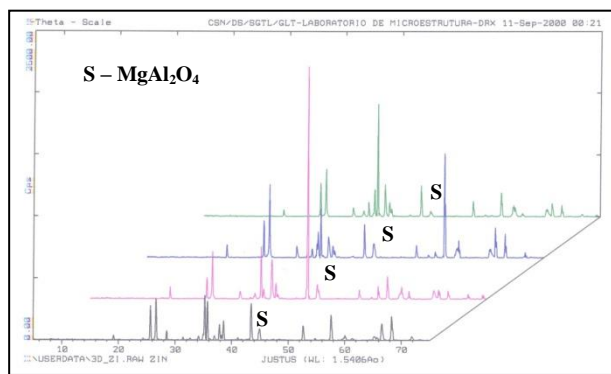


Figura 3.44 Sobreposição dos Espectros de Difração de Raios-X da Zona de Impacto do Estudo Post Mortem em função da Profundidade.

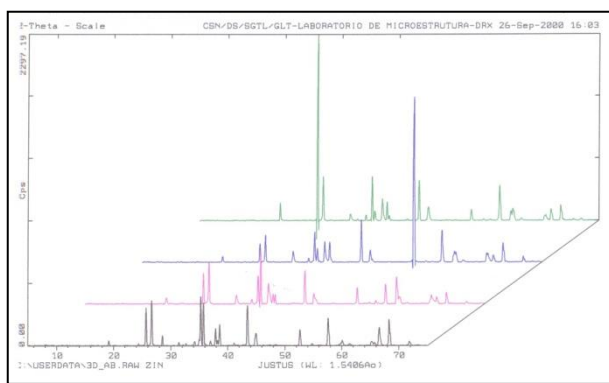


Figura 3.45 Sobreposição dos Espectros de Difração de Raios-X da Abóbada do Estudo Post Mortem em função da Profundidade.

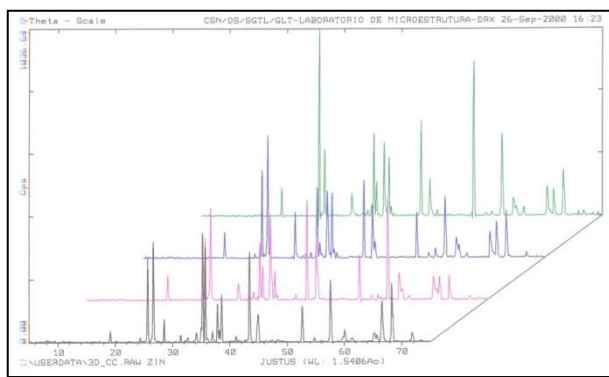


Figura 3.46 Sobreposição dos Espectros de Difração de Raios-X do Cilindro Central do Estudo Post Mortem em função da Profundidade.

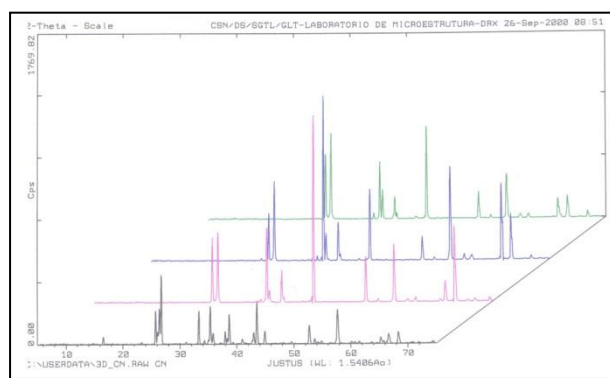


Figura 3.47 Sobreposição dos Espectros de Difração de Raios-X do Cone do Estudo Post Mortem em função da Profundidade.

### 3.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura Acoplada à Microsonda Eletrônica

Tomando-se as análises das amostras da Abóbada e Cilindro Central selecionadas para o estudo de microscopia eletrônica de varredura acoplada à microsonda eletrônica (EDS), novamente foram constatadas as afirmações do estudo de difração de raios-X.

Na Figuras 3.48 até 3.51 é ilustrada a imagem de composição da região a 0mm (face quente) sob visão global da microestrutura (a), detalhando posteriormente em outras três micrografias (3.49, 3.50 e 3.51), três regiões indicadas pelas setas, b1, b2 e b3, respectivamente.

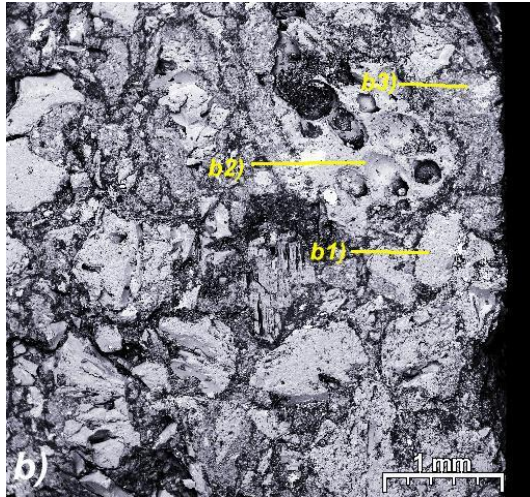


Figura 3.48 Imagens de Composição por Elétrons Retroespalhados (BSE) da Face Quente do Refratário coletado na Região da Abóbada do Carro Torpedo – Visão Geral da Microestrutura.

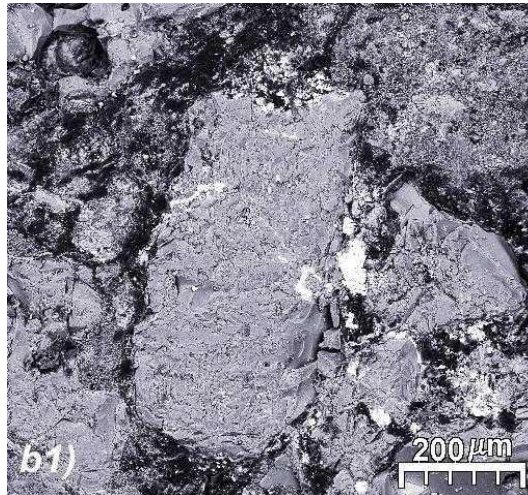


Figura 3.49 Imagens de Composição por Elétrons Retroespalhados (BSE) da Face Quente do Refratário coletado na Região da Abóbada do Carro Torpedo – Detalhe do grão de  $MgAl_2O_4$  junto à Face de Trabalho.

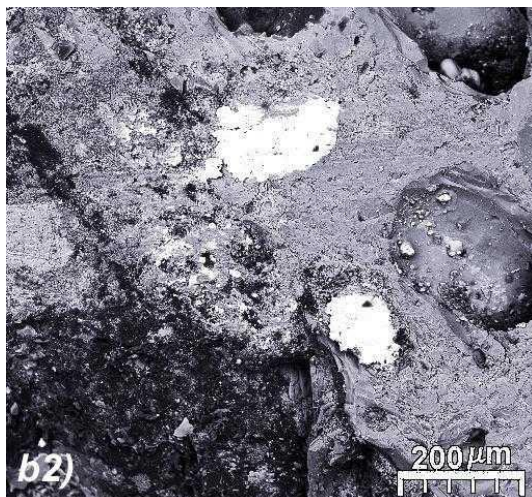


Figura 3.50 Imagens de Composição por Elétrons Retroespalhados (BSE) da Face Quente do Refratário coletado na Região da Abóbada do Carro Torpedo – Detalhe da Matriz Junto à Frente de Reação.

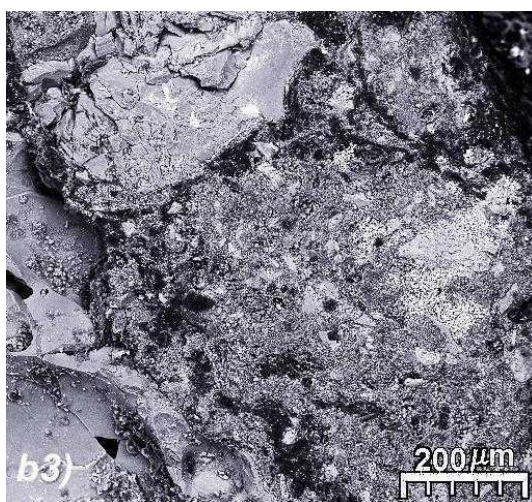


Figura 3.51 Imagens de Composição por Elétrons Retroespalhados (BSE) da Face Quente do Refratário coletado na Região da Abóbada do Carro Torpedo – Detalhe do Consumo da Matriz pela ação do banho Gusa/Escória.

Observa-se que o grão de  $MgAl_2O_4$  ilustrado nas Figuras 3.48 e 3.49 apresenta-se levemente alterado diante da ação da escória, funcionando como barreira à frente de corrosão.

Exames complementares mediante emprego da microsonda eletrônica, permitiram detalhar a composição qualitativa – Figura 3.52 - e a distribuição dos principais elementos que compõem a imagem de composição da Figura

3.49, mediante construção do mapeamento de raios-X - Figura 3.53 - dos elementos identificados a partir do EDS obtido.

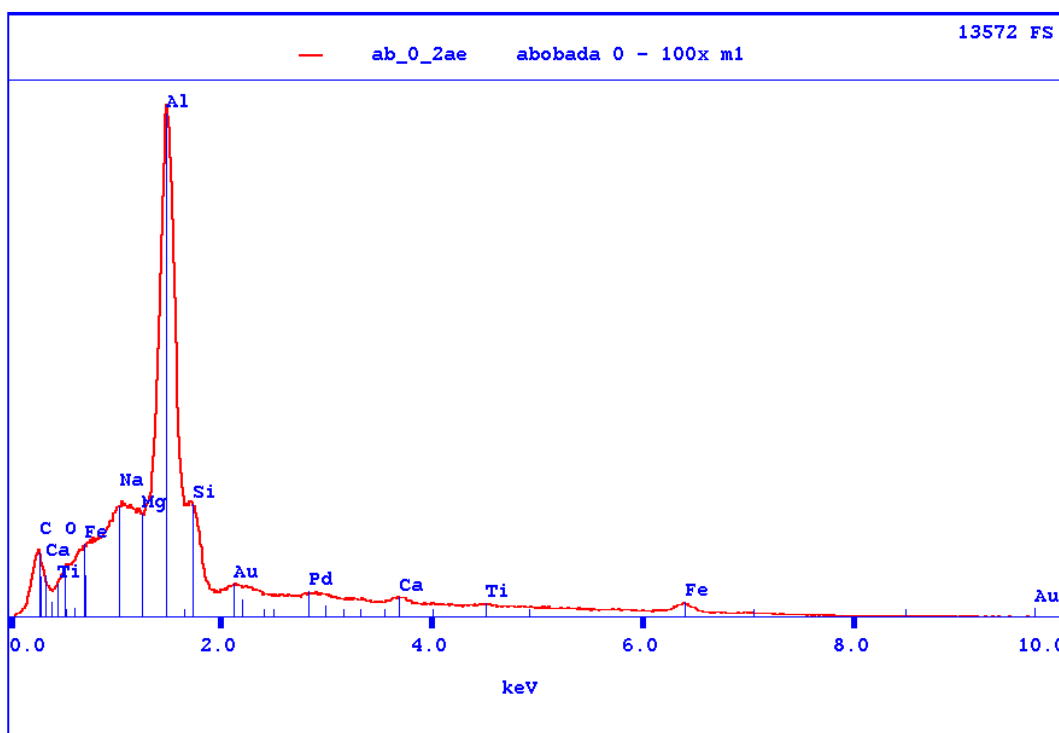


Figura 3.52 Espectro EDS da região b1 detalhada pela Imagem de Composição da Figura 3.49.

De acordo com o espectro de EDS da região b1 – Figura 3.52 – observa-se que além dos principais elementos intrínsecos do material (Al, Si, C, Mg, O, Ti), acentuada intensidade da contagem para a linha do Sódio. O mapeamento de raios-X resultante da microanálise – Figura 3.53 - confirma a coexistência dos elementos Na, Mg, Al e O, corroborando com os resultados de difração de raios-X que conduzem à transformação da rede cristalina da fase  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  em direção as fases  $\text{MgAl}_2\text{O}_{3-\gamma}$  e  $\text{NaMg}_2\text{Al}_{15}\text{O}_{25}$ .



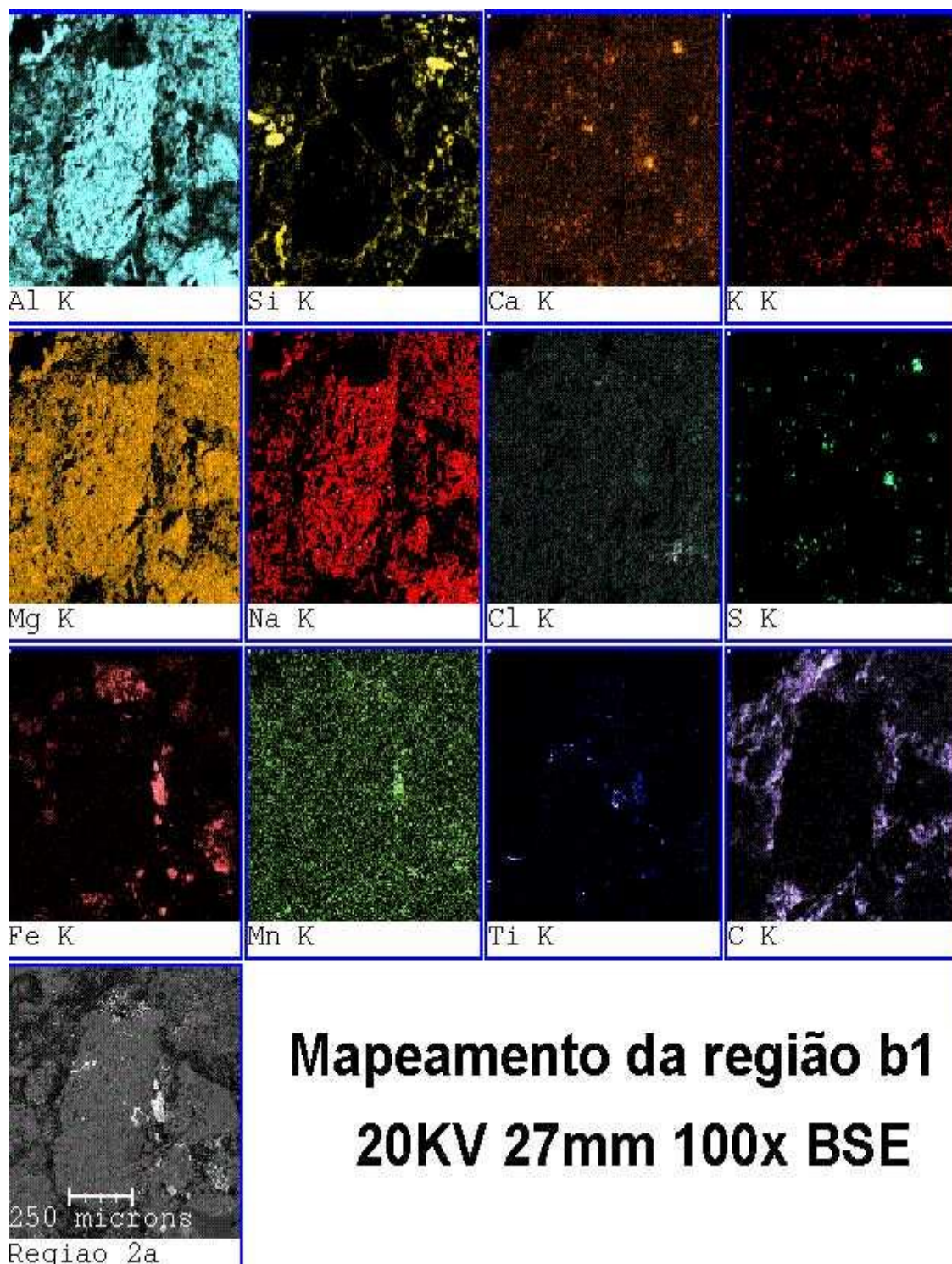


Figura 3.53 Mapeamento de Raios-X da Região b1 da Abóbada Face Quente  
 Ilustrada pela Imagem de Composição da Figura 3.49.

A título de avaliar a penetração dos elementos extrínsecos à microestrutura refratária oriundos da atmosfera/banho do carro torpedo, foi examinada a profundidade de 50mm da amostra da Abóbada de forma análoga às análises de MEV realizadas na face quente (0 mm).

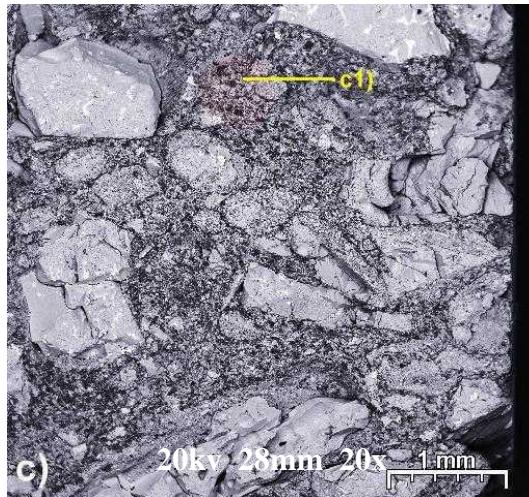


Figura 3.54 Imagens de Composição por Elétrons Retroespalhados (BSE) da Zona Intermediária à 50mm da Face Quente do Refratário coletado na Região da Abóbada do Carro Torpedo - Visão Geral da Microestrutura.

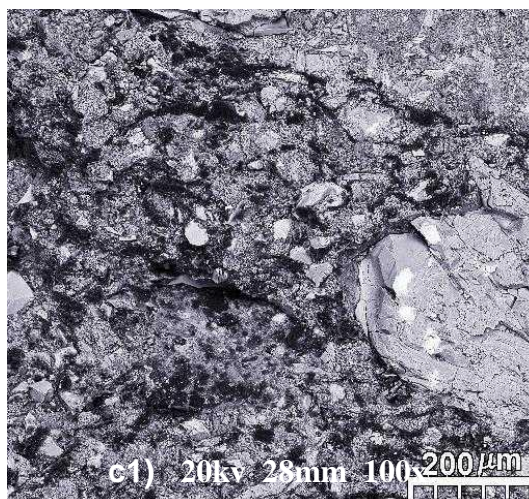


Figura 3.55 Imagens de Composição por Elétrons Retroespalhados (BSE) da Zona Intermediária à 50mm da Face Quente do Refratário coletado na Região da Abóbada do Carro Torpedo - Detalhe da interface da matriz composta de SiC e C com o grão de  $MgAl_2O_4$ .



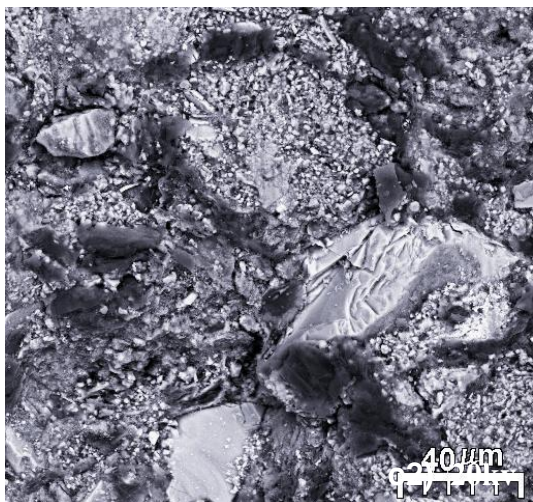


Figura 3.56 Imagens de Composição por Elétrons Retroespalhados (BSE) da Zona Intermediária à 50mm da Face Quente do Refratário coletado na Região da Abóbada do Carro Torpedo - Detalhe da Fração Fina da Matriz.

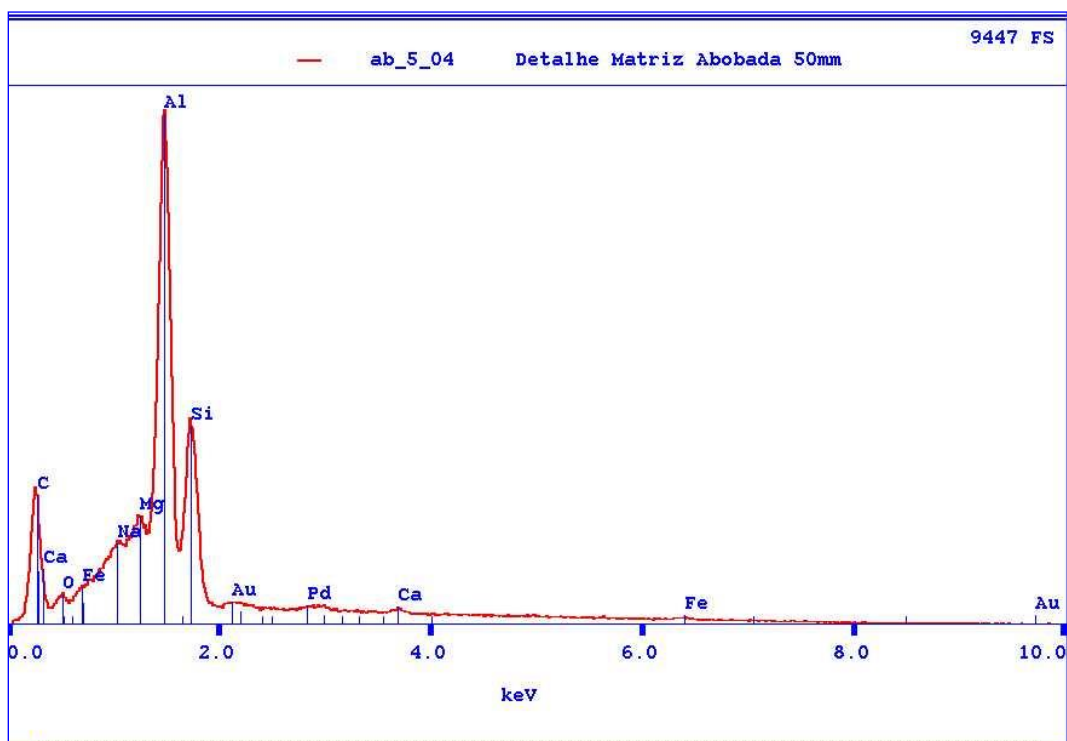


Figura 3.57 Espectro de EDS da região c2 Detalhada pela Figura 3.56.

Comparações entre os espectros de EDS das regiões b1 - Face Quente – Figura 3.49 - e c2 – Região a 50mm da FQ - Figura 3.56 – sinalizam para a região a 50 mm de profundidade, menor contagem das linhas relativas ao Na,



Fe e Ca e maior contagem para as linhas de Si e C. Isto se deve à realização da microanálise na fração fina da matriz, rica em SiC e Grafite.

Todavia, a menor leitura do elemento Na, não deve ser desprezada, visto que o mapeamento de raios-X da região em questão, ilustra a preferencial coexistência do elemento Na com os elementos Mg, Al e O, protegendo o grafite conforme comparação dos mapas de C e Na ilustrados na Figura 3.58, ratificando novamente as afirmações do estudo de difração de raios-X.

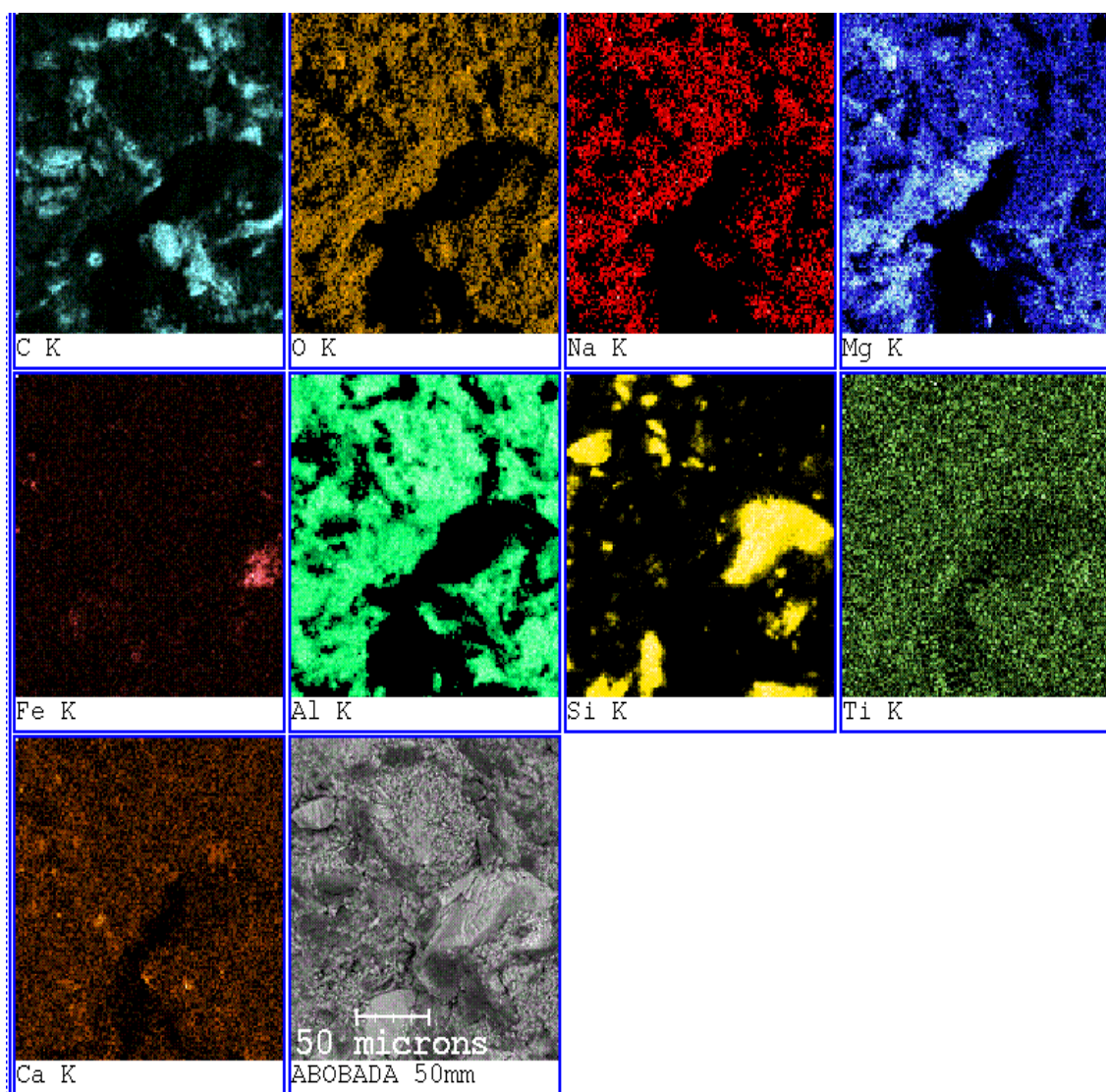


Figura 3.58 Mapeamento de Raios-X da Região c2 da Abóbada à 50mm da Face Quente Ilustrada pela Imagem de Composição da Figura 3.56.

### 3.2.7 Módulo de Ruptura à Quente

Na Tabela 3.11 é ilustrado os resultados de módulo de ruptura à quente na temperatura de 1400°C do material à base de ASCM.

Tabela 3.11 Módulo de Ruptura à Quente (1400°C).

CP	b (mm)	h (mm)	P (N)	L (mm)	E (MPa)
1	25,16	24,88	625	125	7,52
2	25,16	25,00	625	125	7,45
3	25,16	24,98	700	125	8,36
4	25,16	25,16	525	125	6,18
5	25,16	25,16	625	125	7,36
Média					7,37

Posteriormente, estes dados servirão de referência aos estudos de impregnação com soluções portadoras de Ce e Zr.

### 3.3 Conclusão

A substituição do revestimento refratário de ASC convencional das regiões da linha de escória e zona de impacto por refratários de ASCM isentos de mulita, permitiram à CSN durante o emprego da mistura CaO/Borra de Alumínio, com índice de dessulfuração médio da ordem de 55%, aumentar a campanha dos carros torpedo de 250 a 400 mil toneladas de gusa transportado.

Todavia, com o aumento do teor de Borra de Alumínio na mistura de 6% para 10% a partir do mês de abril/98 juntamente com o emprego de novos agentes dessulfurantes à base de  $\text{CaC}_2/\text{CaCO}_3/\text{CaO}/\text{Al}^0$  aliado ao aumento do índice de dessulfuração para valores da ordem de 80%, levaram

ao desgaste prematuro do revestimento tornando necessário um maior número de reparos localizados visando garantir a campanha de 400 mil toneladas de gusa.

Diante dos resultados obtidos a partir do estudo *Post Mortem* do revestimento refratário da linha ASCM empregado no Carro Torpedo#8 conclui-se o seguinte:

A escória rica em alumino-silicatos de cálcio contendo frações de elementos alcalinos terrosos intrínsecos das matérias primas do Alto Forno e oriundos das misturas dessulfurantes utilizadas (Borra de Alumínio – fonte de Al<sup>0</sup>), interage com a microestrutura refratária promovendo a oxidação do SiC pela ação do Na<sub>2</sub>O<sub>(l)</sub>, conduzindo à precipitação de SiO<sub>2(s)</sub>.

O Na<sub>2(g)</sub> gerado é volatilizado e rapidamente oxidado na atmosfera do Carro Torpedo formando Na<sub>2</sub>O<sub>(s)</sub> o qual precipitará sobre banho passando à forma líquida Na<sub>2</sub>O<sub>(l)</sub>.

Parcela do Na<sub>2</sub>O<sub>(l)</sub> oriundo do mecanismo de oxidação e recirculação alcalina, combinará com a fase espinélio de magnésio alumínio conduzindo às reações, inicialmente, de formação da fase MgAl<sub>2</sub>O<sub>3-γ</sub> seguida da formação da fase NaMg<sub>2</sub>Al<sub>15</sub>O<sub>25</sub>. Como resultado deste efeito, é observada a introdução de mecanismo concorrente de incorporação alcalina, adicional à transformação do corundum em beta-alumina e à oxidação do SiC por Na<sub>2</sub>O[73], resultando em maior proteção do grafite, e conseqüentemente, permitindo o acréscimo na vida útil do revestimento refratário.

Tais afirmações são validadas pelos estudos de difração de raios-X e ratificadas pelas microanálises mediante emprego da microsonda eletrônica as quais sinalizaram a preferencial coexistência do elemento Na com os elementos Mg, Al e O, em relação ao Carbono.

Observações do grão de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> localizado junto à face de trabalho do revestimento refratário retirado da Abóbada indicaram leve alteração diante da ação da escória, funcionando como barreira à frente de corrosão.



#### **4 DESENVOLVIMENTO DA PREVENÇÃO DA CORROSÃO MEDIANTE IMPREGNAÇÃO POR SOLUÇÕES PORTADORAS DE CÉRIO E ZIRCÔNIO - ISP**

Conforme resultados obtidos durante o estudo Post Mortem do Revestimento Refratário de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}/\text{C}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$  empregado nos Carros Torpedo da Companhia Siderúrgica Nacional, observou-se que a porosidade aparente do material é sensivelmente aumentada (de 6% para 10%) pelo efeito da volatilização do solvente da resina fenólica (novalaca), empregada como sistema de ligação primário.

Tomando-se a microestrutura refratária, é evidenciado que os sítios de corrosão localizam-se de forma acentuada na fração fina do material (matriz), região onde as matérias-primas que compõem o refratário encontram-se com elevada área superficial quando comparadas à fração grossa (agregado). Em paralelo, é na matriz onde se localiza o sistema de ligação primário – resina fenólica – e conseqüentemente, onde serão criados os poros adicionais aos intrínsecos (a partir de  $350^\circ\text{C}$ ), durante o aquecimento do Carro Torpedo para início da campanha do equipamento.

Para que a resistência à corrosão do revestimento refratário seja melhorada é necessário que os caminhos que conduzem à penetração do banho (gusa/escória) sejam obstruídos ao máximo, sem comprometer a microestrutura diante de possíveis variações volumétricas resultantes de expansão térmica diferencial.

Desta forma, a técnica de prevenção da corrosão mediante impregnação de soluções portadoras de Cério e Zircônio surge como alternativa para que seja introduzido um mecanismo adicional de proteção contra o desgaste do revestimento refratário de Carro Torpedo.

## 4.1 Materiais e Métodos

Para desenvolvimento da técnica de ISP foram definidos os principais parâmetros para avaliação do efeito da prevenção da corrosão mediante impregnação:

- Eficiência de Impregnação das Soluções versus Ciclos de Impregnação.
- Evolução da Porosidade do Material Antes e Após Impregnação.
- Avaliação da Resistência à Escorificação pelo banho de gusa e escória de Carro Torpedo.
- Avaliação da Interação dos Compostos oriundos da deposição das soluções portadoras de Cério e Zircônio com a microestrutura refratária, quando expostos à temperatura de trabalho e banho de Carro Torpedo.
- Evolução da Composição Mineralógica do Material quando submetido à temperatura de trabalho e exposto ao banho de gusa e escória de Carro Torpedo.
- Avaliação do Efeito da Impregnação sobre o Coeficiente de Expansão Térmica do Material.
- Determinação do Incremento da Energia de Fratura  $\square$  WOF resultante do efeito da Impregnação.
- Determinação da Resistência Mecânica à Quente (Módulo de Ruptura à Quente) do Refratário na Temperatura de Trabalho dos Carros Torpedo (1400 °C) Antes e Após Impregnação.

### 4.1.1 Eficiência da Impregnação versus Ciclos de Impregnação

Foram preparadas seis soluções portadoras de Cério e Zircônio para avaliação da eficiência de impregnação:

1. Solução alcóolica de 70% em massa de Isopropóxido de Zircônio em álcool propílico;
2. Solução aquosa de Citrato de Zircônio (Método Pecchini);
3. Solução aquosa de Citrato de Cério (Método Pecchini);
4. Solução aquosa de 85% em massa de Nitrato de Cério em água destilada;
5. Solução aquosa de 40% em massa de Nitrato de Cério em álcool etílico;
6. Solução aquosa de 85% em massa de Nitrato de Cério em água destilada com adição de Ácido Cítrico na relação molecular 1  $Ce^{+3}$  :2 Ácido Cítrico.

Uma vez preparadas as soluções, foram confeccionados corpos de prova prismáticos 15x15x40mm do refratário à base de  $Al_2O_3/SiC/C/MgAl_2O_4$  (ASCM), seguidos de tratamento térmico à  $450^\circ C \times 4hs$  em moinha de coque para volatilização dos solventes da resina fenólica (novalaca). Foram realizados 6 ciclos de impregnação mediante 12 horas de imersão nas soluções, seguido de queima a  $400^\circ C \times 4hs$ , sendo medido a cada ciclo o incremento de massa resultante de cada ciclo de impregnação.

Após avaliação dos ciclos de impregnação, foram selecionadas as soluções portadoras de Cério e Zircônio que apresentaram melhor eficiência de impregnação.

#### **4.1.2 Evolução da Porosidade do Material Antes e Após Impregnação**

Definidas as soluções de maior eficiência de impregnação, foram realizados exames de porosimetria de mercúrio sobre os corpos de prova das soluções portadoras de Cério e Zircônio selecionadas após 6 ciclos de impregnação, para avaliação da evolução da distribuição de tamanho de poro antes e após impregnação.

### 4.1.3 Avaliação da Resistência à Escorificação por Gusa e Escória

Cadinhos de 50mm de diâmetro interno e 70mm de profundidade foram confeccionados a partir do refratário de ASCM, para realização dos ensaios de escorificação dinâmico em Forno Tammann, mediante rotação de 100 RPM do banho fundido de gusa e escória, por intermédio de haste de grafite de 25mmx15mm, imersa no banho de gusa e escória. Os ensaios foram realizados na temperatura máxima registrada nos Carros Torpedos, 1450°C, durante 8 horas em atmosfera de nitrogênio sob agitação contínua e rotação constante.

A relação de gusa:escória utilizada no carregamento dos cadinhos foi de 4:1 em massa, respectivamente. Visando reproduzir as condições operacionais foi adicionada à escória de carro torpedo, 16% em massa de Fluorita, empregada na mistura dessulfurante com a função de eliminar a formação de cascão. Tanto a escória, como a Fluorita, foram cominuídas abaixo da malha de 200mesh, para aumento da reatividade (elevação da superfície específica). Após realização dos ensaios, os cadinhos foram seccionados longitudinalmente, e fotografados, para determinação da taxa de desgaste (equação 4.2), mediante emprego de analisador de imagem, visando avaliar o desempenho dos Cadinhos Impregnados com as Soluções Portadoras de Cério e Zircônio comparados ao desempenho do cadinho Sem Impregnação.

$$TaxadeDesgate = \frac{(S_i - S_f)}{S_i} * 100 \quad (4.1)$$

onde :

$S_i$  : Área Inicial da secção do cadinho;

$S_f$  : Área Final da secção do cadinho após desgaste.

Após a documentação fotográfica dos cadinhos foi realizado um plano de amostragem caracterizado pelo preparo de amostras da região da linha de escória (LE) e linha de metal (LM), para as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Microsonda Eletrônica e Difração de Raios-X.



A montagem do sistema para realização do ensaio é ilustrada na Figura 4.1.



Figura 4.1 Montagem do Ensaio de Escorificação Dinâmica em Forno Tammann.

#### 4.1.4 Avaliação da Interação dos Depósitos Oriundos da Impregnação com a Microestrutura Refratária

Análises complementares empregando-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura acoplada à microsonda eletrônica permitiram visualizar os depósitos oriundos das impregnações durante os estudos da

eficiência das soluções portadoras de Cério e Zircônio, bem como avaliar a interação destes compostos com a microestrutura refratária e banho de gusa e escória, ao longo da face fria em direção à face quente dos cadinhos impregnados e sem impregnação, complementando os estudos de difração de raios-X.

#### **4.1.5 Evolução da Composição Mineralógica Resultante da Impregnação**

Após seleção das soluções portadoras de Cério e Zircônio foram obtidos pós mediante queima das soluções selecionadas à 1200°Cx4hs em cadinho de platina, para caracterização pela técnica de Difração de Raios-X, objetivando determinar a composição mineralógica dos produtos formados a partir da eliminação da matéria volátil e orgânica das soluções.

Em adição, foram efetuadas misturas dos óxidos formados a partir das soluções com o refratário ASCM em uma relação de 1:1 em massa, Óxido:Refratário, respectivamente, sob malha inferior a 200mesh. Foram preparadas pastilhas de  $\phi 20\text{mm} \times 10\text{mm}$  mediante prensagem uniaxial. Estas pastilhas foram queimadas a 1450°Cx4hs em moinha de coque, e posteriormente, cominuídas abaixo da malha de 200 mesh para realização de difração de raios-X. Tais amostras foram avaliadas visando revelar as fases produzidas como resultado da interação da microestrutura refratária com o material depositado nos poros, durante exposição na temperatura de trabalho dos Carros Torpedo.

Amostras da Face Quente e Face Fria das regiões da linha de escória e linha de metal dos cadinhos sem impregnação, impregnados com Cério e Zircônio foram caracterizadas pela técnica de difração de raios-X, para avaliação da evolução das fases desenvolvidas ao longo da Face Quente à Face Fria dos Cadinhos.

#### 4.1.6 Avaliação da Impregnação versus Coeficiente de Expansão Térmica

De acordo com a natureza e quantidade dos compostos depositados na microestrutura refratária é possível que seja alterado o coeficiente de expansão térmica do refratário, resultando na retração ou expansão demasiada, oferecendo riscos quanto ao dano das propriedades termomecânicas do material. Desta forma, o emprego da técnica de dilatométrica permitiu avaliar o efeito da impregnação das soluções diante das alterações volumétricas em função da temperatura. Foram caracterizadas amostras do estudo da eficiência de impregnação das soluções selecionadas, bem como amostras dos cadinhos após escorificação.

#### 4.1.7 Avaliação da Energia de Fratura $\gamma$ WOF Resultante da Impregnação

Foram realizados ensaios de  $\gamma$  WOF para avaliação do incremento da energia de fratura ( $J/m^2$ ) resultante da contribuição da microestrutura ( $\Delta\gamma$ ) formada a partir da interação dos depósitos com o material (equação 33). Foram preparados corpos de prova 40x40x160mm com entalhe em V (Chevron), e utilizada uma taxa de aplicação de carga de 0,05 mm/min para obtenção de propagação estável de trinca.

$$\gamma_{WOF} = \gamma_{eff} + \Delta\gamma \quad (4.2)$$

#### **4.1.8 Avaliação do Módulo de Ruptura à Quente Resultante da Impregnação**

Uma vez que os refratários de Carro Torpedo trabalham na faixa de Temperatura de 1400°C, foi planejada a avaliação do módulo de ruptura a quente dos refratários à base ASCM impregnados com Cério e Zircônio comparados ao material sem impregnação. Foram preparados 3 conjuntos de corpos de prova prismáticos de 25x25x150mm, sendo um conjunto, para ensaio sem impregnação, enquanto os dois conjuntos restantes foram submetidos a 3 ciclos de impregnação com as soluções portadoras de Cério e Zircônio selecionadas, respectivamente, seguidos de aquecimento à temperatura de 1400°C e rompimento sob flexão em 3 pontos.

### **4.2 Resultados e Discussão**

#### **4.2.1 Eficiência da Impregnação versus Ciclos de Impregnação**

Na Figura 4.2 é ilustrada a Eficiência da Impregnação das Soluções Portadoras de Cério e Zircônio formuladas perante os ciclos de impregnação através da avaliação do incremento de massa.

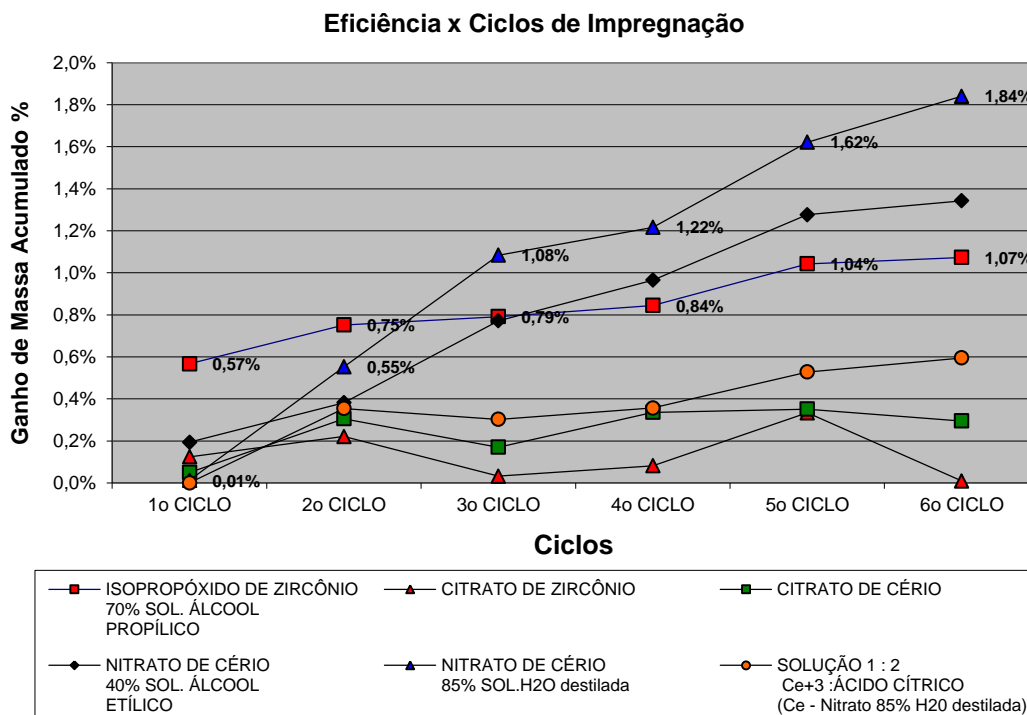


Figura 4.2 Gráfico da Eficiência da Impregnação versus Ciclos de Impregnação.

A partir da análise dos dados da Figura 4.2, observa-se que as soluções de maior eficiência de impregnação foram a solução aquosa de 85% em massa de nitrato de cério em água destilada para as soluções portadoras de cério e a solução alcóolica de 70% em massa de isopropóxido de zircônio em álcool etílico para as soluções portadoras de zircônio, resultando na seleção de ambas soluções para realização de 3 ciclos de impregnação sobre os corpos de prova descritos anteriormente, uma vez que a partir do 3º ciclo o incremento de massa resultante da impregnação torna-se mínimo do ponto de vista de aumento da ocupação dos poros, bem como injustificável do ponto de vista tecnológico, fatores estes que conduziram à determinação de 3 ciclos de impregnação.

#### 4.2.2 Evolução da Porosidade do Material Antes e Após Impregnação

Exames de porosimetria de mercúrio dos corpos de prova impregnados pelas soluções portadoras de Cério e Zircônio selecionadas após 6 ciclos de impregnação comparadas com o material sem impregnação após tratamento térmico a  $1000^{\circ}\text{C} \times 4\text{ horas}$  em moimha de coque, revelaram a alteração da distribuição de tamanho de poro conforme ilustra a Figura 4.3.

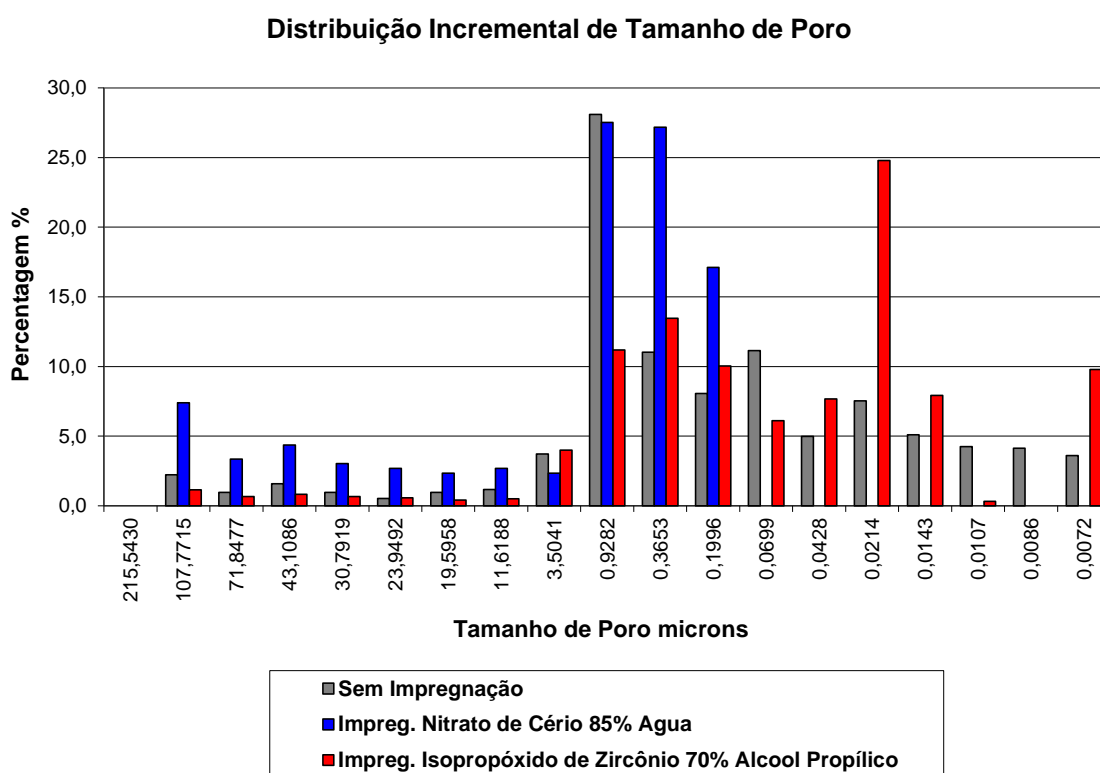


Figura 4.3 Distribuição de Tamanho de Poro dos Cp's Após Impregnação de Cério e Zircônio Comparados com Material Sem Impregnação.

De acordo com os resultados da Figura 4.3, observa-se que a estrutura de poros do material original é alterada, evidenciando-se para o cp da Solução Portadora de Cério Selecionada a ausência de poros abaixo de  $0,0699 \mu\text{m}$ , enquanto que para o cp da Solução Portadora de Zircônio é observada a ocupação parcial da família de poros de  $0,9282 \mu\text{m}$ , acompanhado do preenchimento total da família de poros de  $0,0086 \mu\text{m}$ , sinalizando a

incorporação da porosidade aberta pelos depósitos das soluções, conduzindo à distribuição para tamanhos de poro de maior tamanho.

#### 4.2.3 Avaliação da Resistência à Escorificação por Gusa e Escória

Após determinação das soluções de maior eficiência à impregnação, foram realizados ensaios de escorificação reproduzindo as condições operacionais dos carros torpedo da CSN, sobre cadinhos de ASCM sem impregnação e após três ciclos de impregnação das soluções portadoras de Cério e Zircônio,

Na Figuras 4.4 até 4.6 são ilustrados as seções longitudinais após corte dos cadinhos sem impregnação e impregnados com Cério e Zircônio, diante das mesmas condições de ensaio.

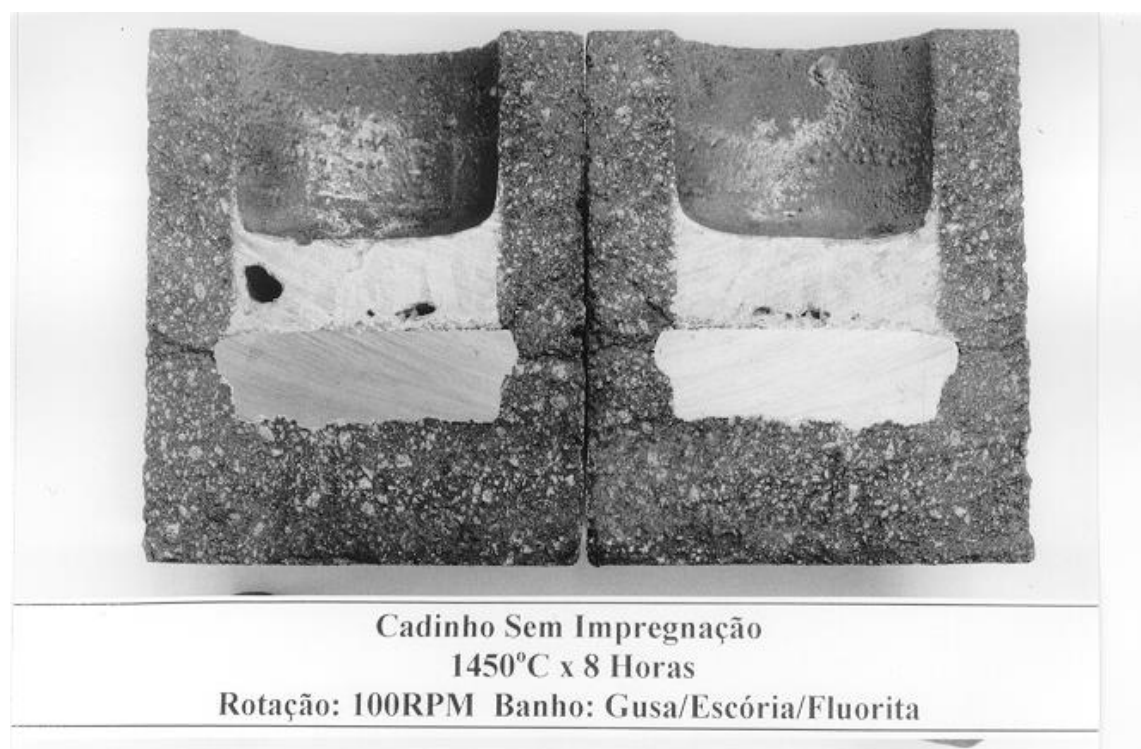


Figura 4.4 Aspecto da Seção Longitudinal dos Cadinho sem Impregnação.



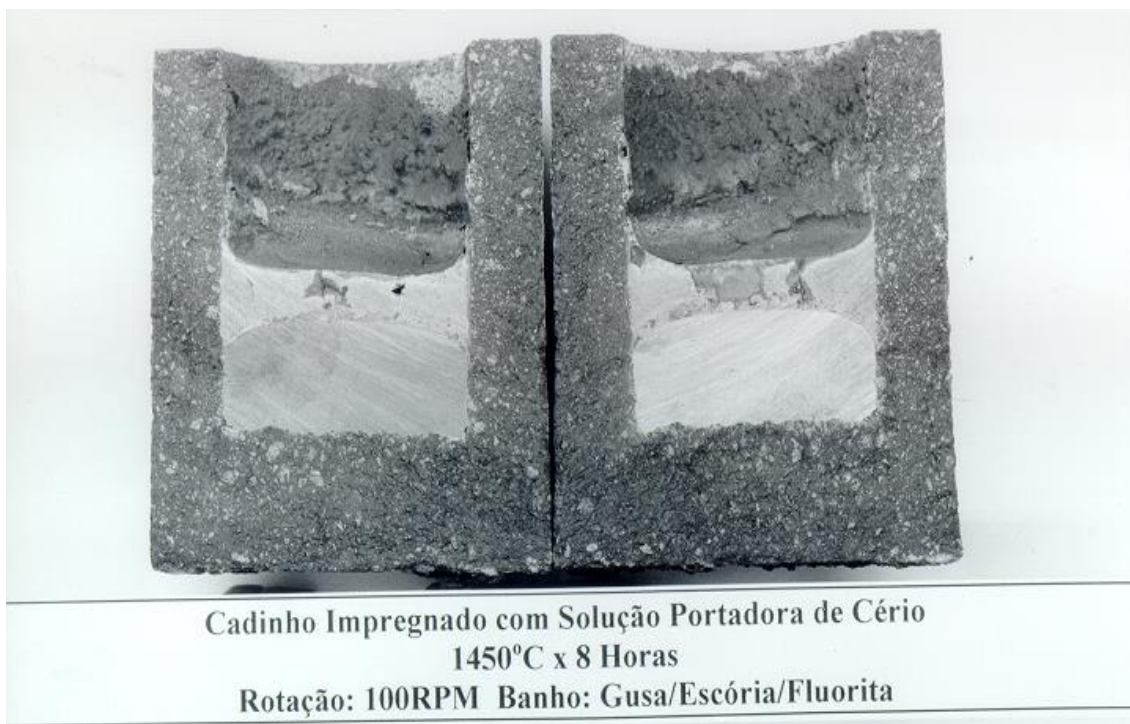


Figura 4.5 Aspecto da Seção Longitudinal dos Cadinho Impregnado com Cério.



Figura 4.6 Aspecto da Seção Longitudinal dos Cadinho Impregnado com Zircônio.



Avaliações das seções dos cadinhos ilustradas na Figuras 4.4 até 4.6, indicam acentuado desgaste na região de interface entre a linha de metal e linha de escória do cadinho sem impregnação quando comparado com a seção dos cadinhos impregnados com Cério e Zircônio. No caso especial do cadinho impregnado com Zircônio não é visualizado o desgaste do material, porém é visualizada uma estrutura repleta de fraturas, sinalizando possíveis transformações de fase deletérias à microestrutura refratária, que podem conduzir à degradação da resistência mecânica do material, assunto este que será abordado em detalhe posteriormente.

Em paralelo, foi mensurada a taxa de desgaste dos cadinhos impregnados com Cério comparada aquela do Cadinho Sem Impregnação conforme ilustra a Tabela 4.1. A avaliação da taxa de desgaste do cadinho impregnado com Zircônio foi descartada em função da obtenção da microestrutura fragilizada após ensaio. Desta forma, este estudo será centralizado na Impregnação com Solução Portadora de Cério.

Tabela 4.1 Taxa de Desgaste dos Cadinhos Sem Impregnação, Cadinhos Impregnados com Cério e Zircônio.

<b>Cadinho</b>	<b>Si (Área Inicial)</b> <b>mm<sup>2</sup></b>	<b>Sf (Área Final)</b> <b>mm<sup>2</sup></b>	<b>Taxa de Desgaste</b> <b>%</b>
<b>Sem Impregnação</b>	4310,2	3958,7	<b>8,16</b>
<b>Impregnado com Cério</b>	4265,3	4260,8	<b>0,11</b>

Os resultados de taxa de desgaste indicam que a impregnação do refratário com a solução portadora de Cério resulta no aumento da resistência à escorificação em 8 pontos percentuais quando comparado ao refratário sem impregnação. Tais resultados sinalizam o elevado desempenho da técnica de ISP quanto ao aumento da resistência ao desgaste.

Para um melhor entendimento da técnica de prevenção da corrosão, via ISP, serão abordados nos próximos itens os resultados de caracterização dos corpos de prova e cadinhos impregnados e sem impregnação, objetivando

equacionar os mecanismos de proteção introduzidos a partir do emprego da técnica de ISP.

#### **4.2.4 Avaliação da Interação dos Depósitos Oriundos da Impregnação com a Microestrutura Refratária**

Análises complementares dos corpos de prova submetidos aos ciclos de impregnação das soluções portadoras de Cério e Zircônio selecionadas comparadas ao material sem impregnação ilustram a eficiência da técnica de ISP.

Na Figura 4.7 é ilustrada a imagem de composição do refratário sem impregnação após tratamento térmico a  $1000^{\circ}\text{C} \times 4 \text{ hs}$  em moinha de coque.

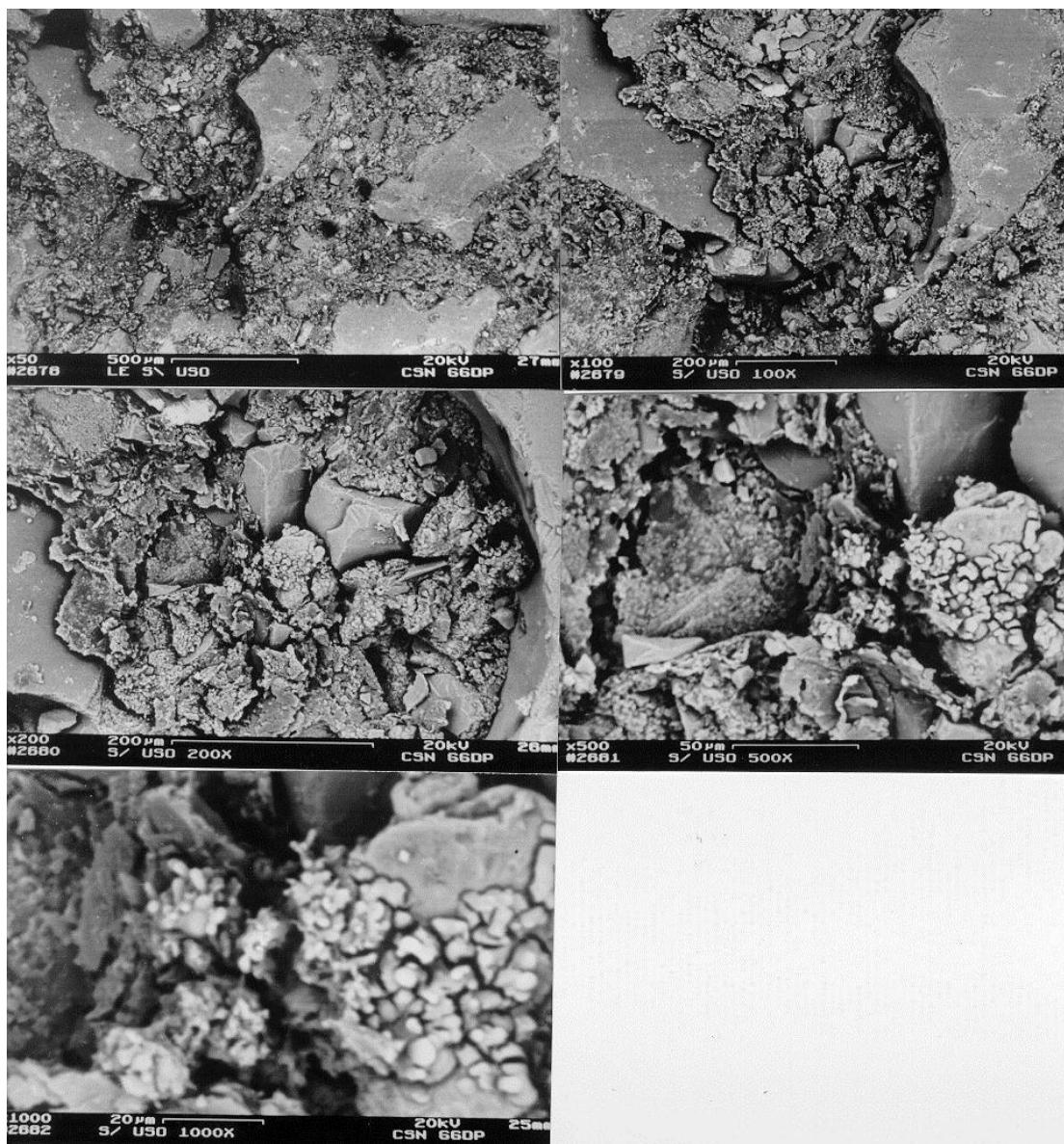


Figura 4.7 Imagens de Composição do Refratário de ASCM Sem Impregnação.

Observa-se com o aumento das ampliações do corpo de prova Sem Impregnação (referência) o desenvolvimento de uma microestrutura, composta por uma matriz repleta de poros intrínsecos do material após prensagem e cura da resina fenólica (empregada no sistema de ligação), juntamente com a evolução de poros criados a partir da volatilização do solvente da resina.

Na Figura 4.8 são ilustradas as imagem de composição do cp impregnado com Cério após tratamento térmico a  $1000^{\circ}\text{C} \times 4\text{hs}$  em moinha de coque juntamente com o mapeamento de raios-X das imagens, com

ampliações de 100 e 1000x, sinalizando os depósitos nos poros da matriz refratária (Figuras 4.9 e 4.10), mediante comparação ao cp sem impregnação.

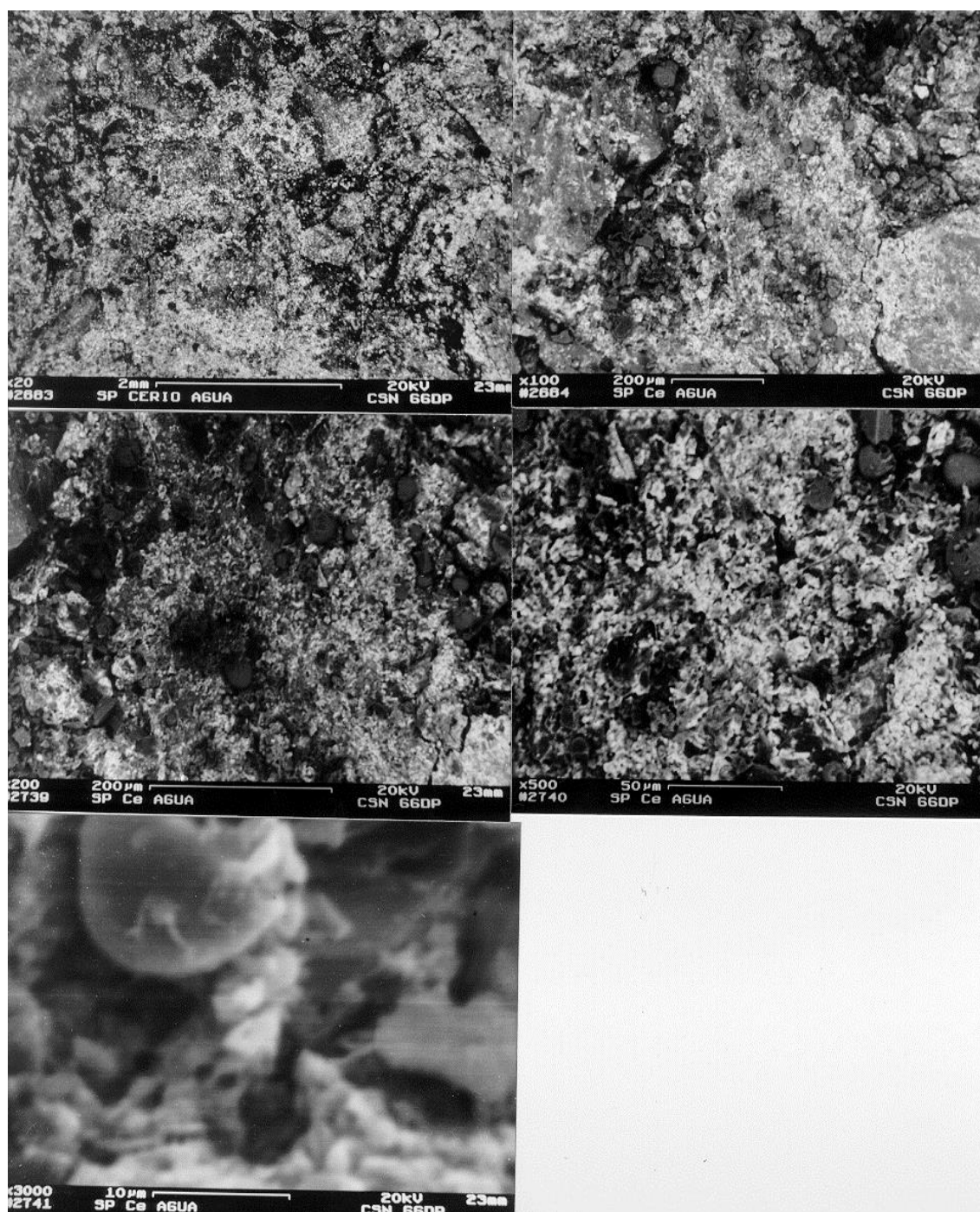


Figura 4.8 Imagens de Composição do Refratário de ASCM Impregnado com Cério, ilustrando uma Distribuição Homogênea deste Elemento nos Poros do Refratário.

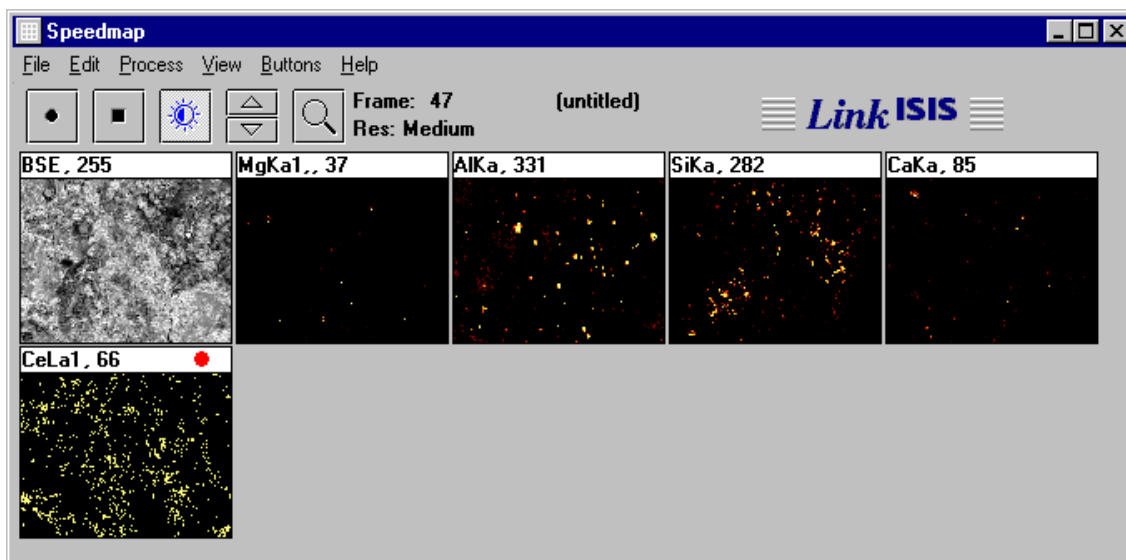


Figura 4.9 Mapeamento de Raios-X dos Elementos Mg, Al, Si, Ca e Ce - Ampliação de 100x -do Refratário de ASCM Impregnado com Cério.

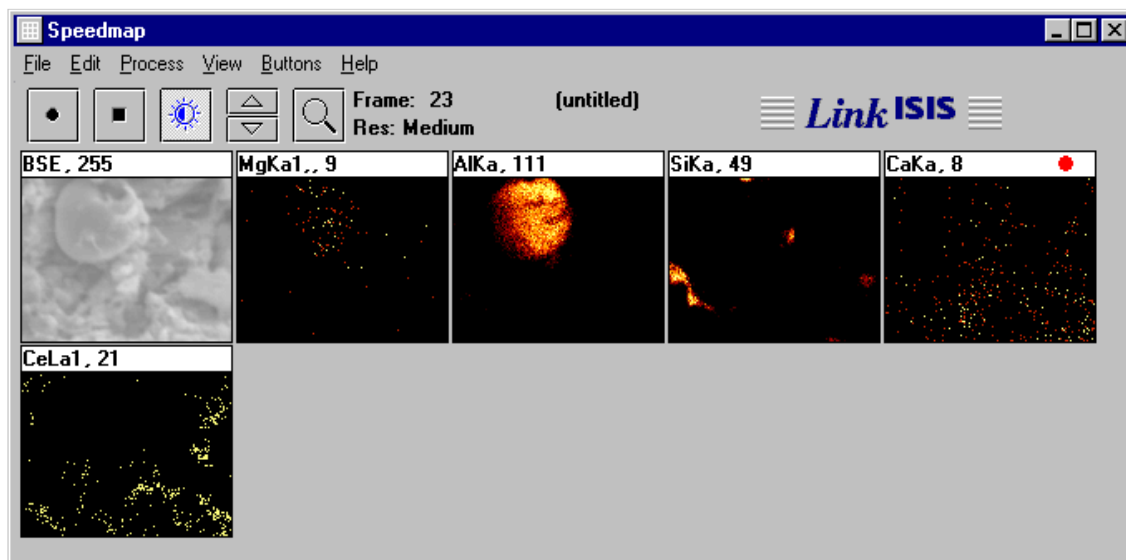


Figura 4.10 Mapeamento de Raios-X dos Elementos Mg, Al, Si, Ca e Ce da Ampliação de 1000x do Refratário de ASCM Impregnado com Cério, que Caracteriza uma Distribuição Homogênea na Matriz.

Observa-se em detalhe na Figura 4.10 a ocupação do poro pelo depósito de Cério envolvendo uma partícula de 16 $\mu$ m de Espinélio de Magnésio – Alumínio (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

Na Figura 4.11, são ilustradas as imagens de composição do corpo de prova após impregnação com a solução portadora de Zircônio, ilustrando de forma análoga ao cp impregnado com Cério, o depósito de Zircônio na microestrutura.

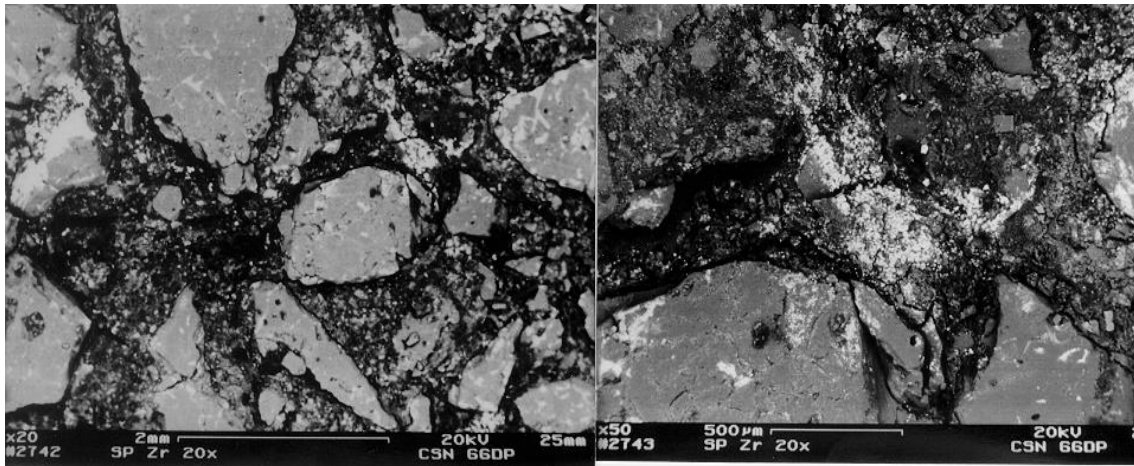


Figura 4.11 Imagens de Composição do Refratário de ASCM Impregnado com Zircônio.

Na Figura 4.12 são ilustrados os mapeamentos de raios-X da microestrutura indicada pela seta acima com ampliação de 500x, revelando a ocupação da porosidade aberta de forma análoga à deposição obtida pelo cp impregnado com Cério.

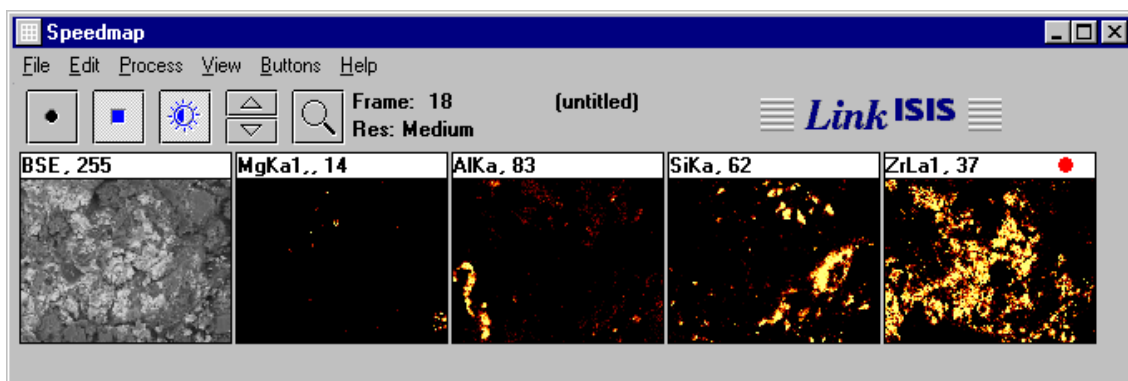


Figura 4.12 Mapeamento de Raios-X dos Elementos Mg, Al, Si e Zr da Ampliação de 500x do Refratário de ASCM Impregnado com Zircônio.



Após ensaios de Escorificação em Forno Tammann, foram realizadas microanálises das regiões da Linha de Escória e Linha de Metal da Face Fria em direção à Face Quente dos cadinhos impregnados com Cério e Zircônio comparados ao cadinho sem impregnação.

A Figura 4.13 ilustra um conjunto de imagens de composição da região da Linha de Metal – Face Quente do cadinho sem impregnação, revelando a penetração do banho de gusa e escória pela porosidade aberta, na região de desgaste acentuado ilustrada pela Figura 4.5.

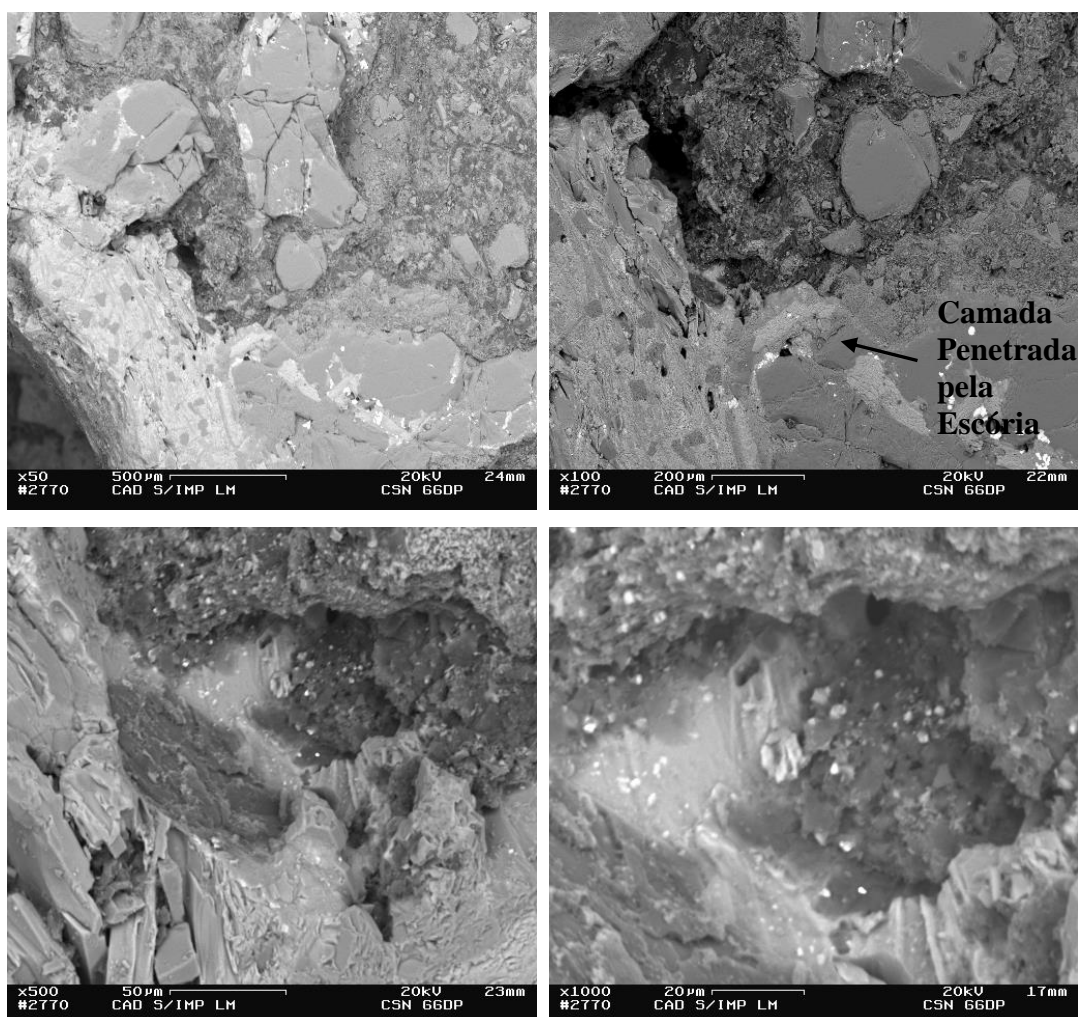


Figura 4.13 Imagens de Composição do Cadinho Sem Impregnação Após Escorificação.

Na Figura 4.14 são ilustrados os mapeamentos de raios-X da ampliação de 50x sinalizando a formação de uma camada de penetração da escória da ordem de 0,5 mm, conforme determinado pela contagem de raios-X do elemento Ca.

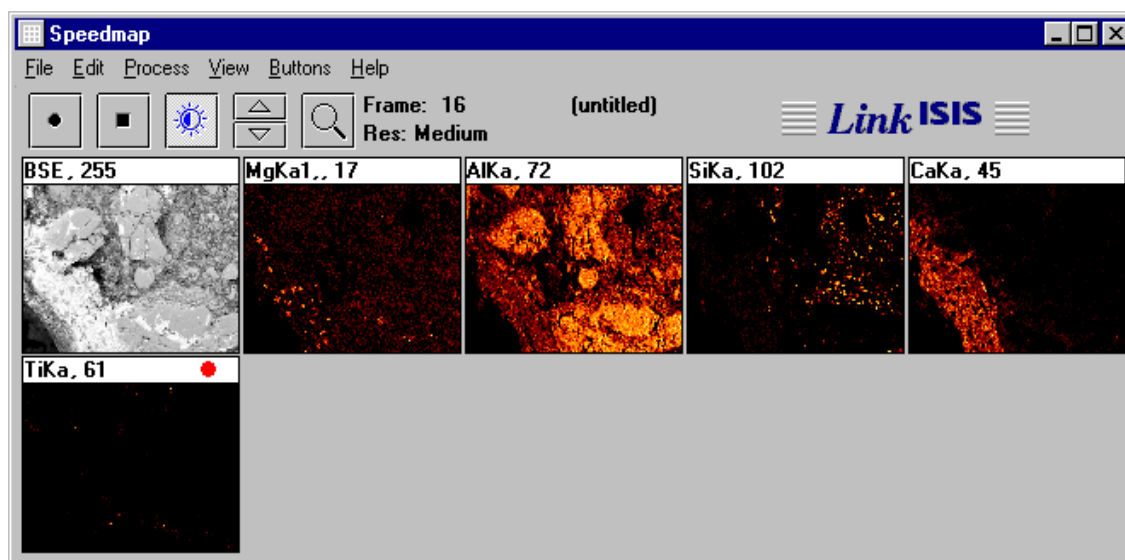


Figura 4.14 Mapeamento de Raios-X dos Elementos Mg, Al, Si, Ca e Ti do Cadinho Sem Impregnação Após Escorificação – Ampliação 50x.

Microanálises complementares utilizando-se da técnica de mapeamento de raios-X em linha foram empregadas visando ilustrar de forma clara e didática a penetração da escória diante da microestrutura do cadinho sem impregnação conforme detalha as Figuras 4.15 e 4.16.



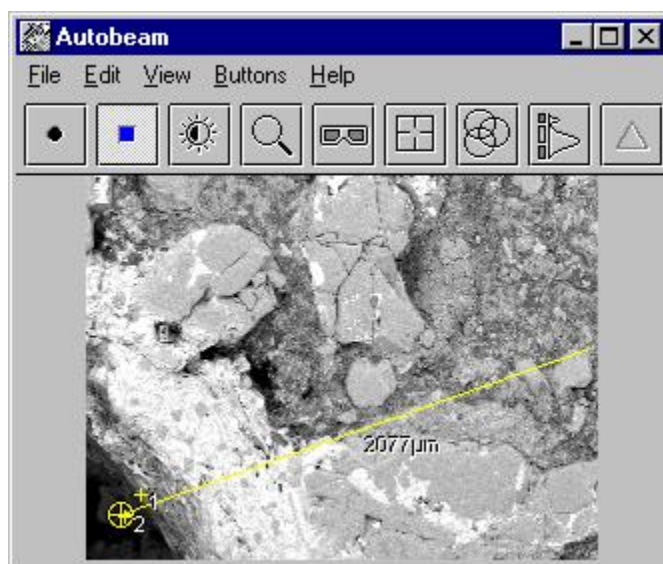


Figura 4.15 Ampliação 50x.

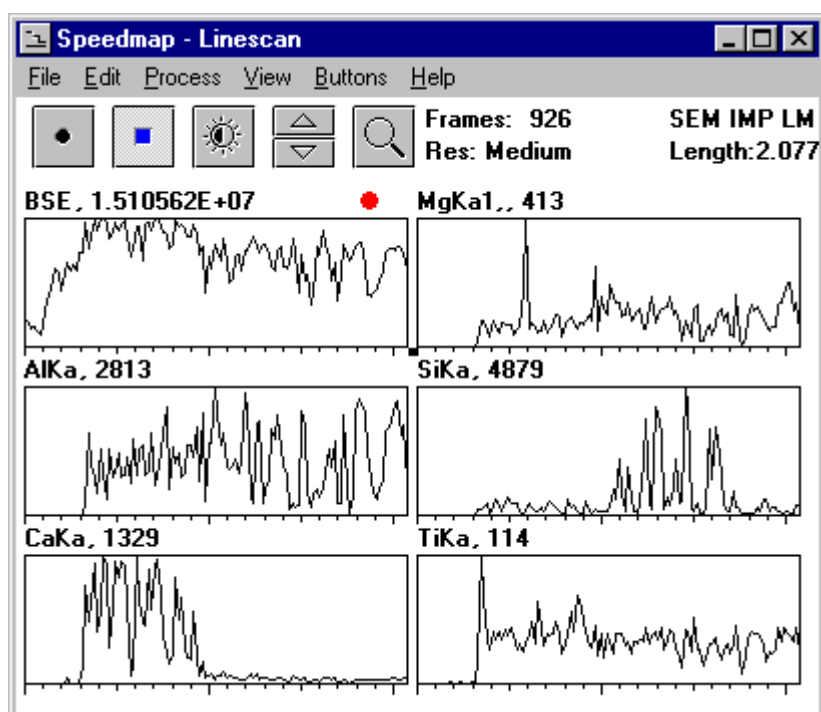


Figura 4.16 Mapeamento de Raios-X em Linha dos Elementos Mg, Al, Si, Ca e Ti do Cadinho Sem Impregnação Após Escorificação – Ampliação 50x.

Nas Figuras 4.17 e 4.18 são ilustrados os mapeamentos de raios-X sob ampliações de 500 e 1000x detalhando a ocupação da porosidade pela penetração da escória.

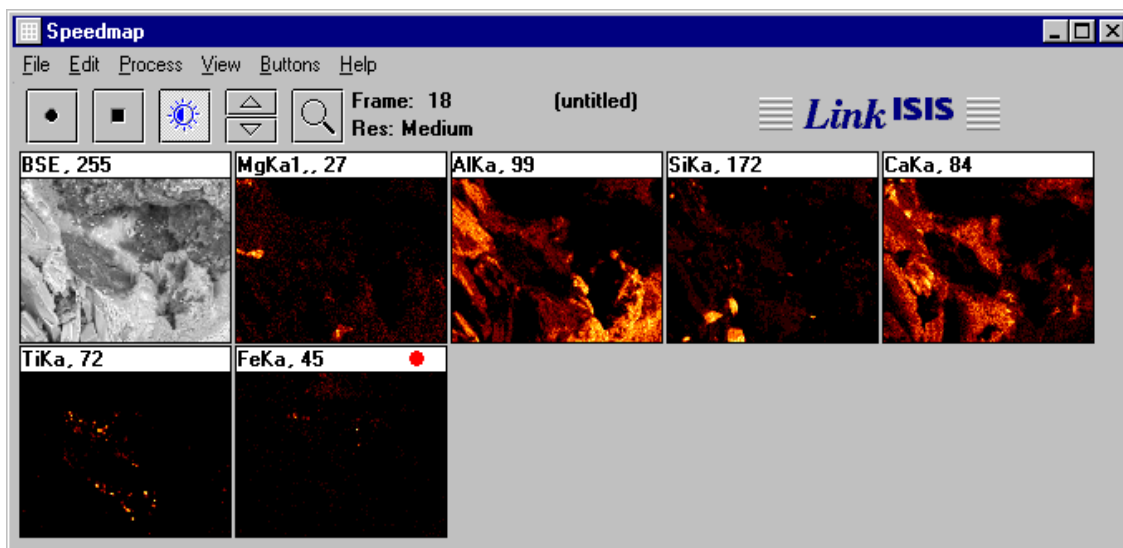


Figura 4.17 Mapeamento de Raios-X dos Elementos Mg, Al, Si, Ca, Ti e Fe do Cadinho Sem Impregnação Após Escorificação – Ampliação 500x.

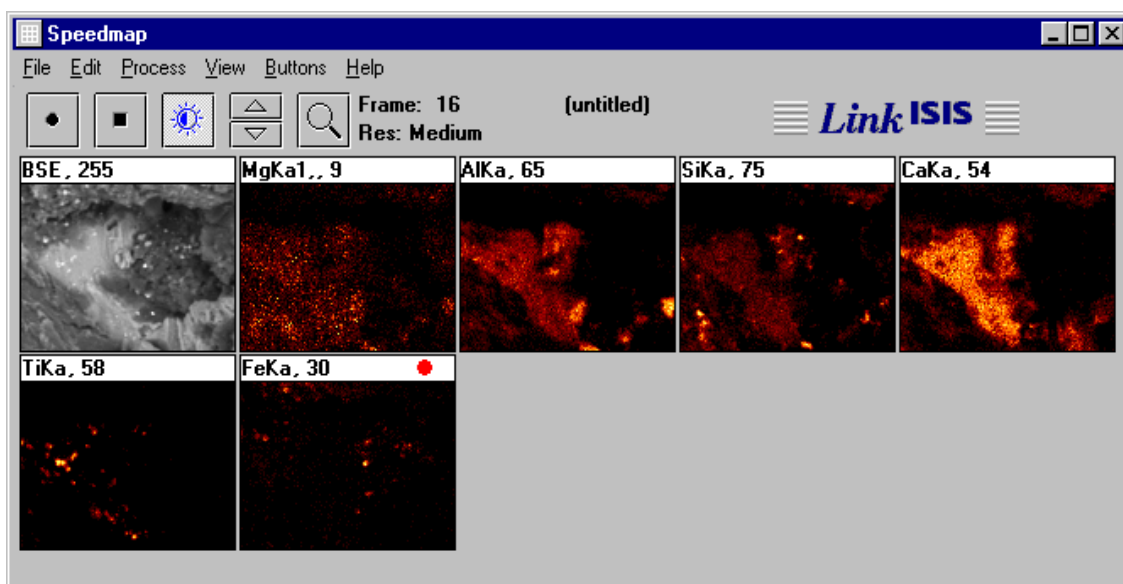


Figura 4.18 Mapeamento de Raios-X dos Elementos Mg, Al, Si, Ca, Ti e Fe do Cadinho Sem Impregnação Após Escorificação – Ampliação 1000x.

De forma análoga à caracterização do cadinho sem impregnação, foram efetuadas microanálises na superfície de trabalho (Face Quente) dos Cadinhos Impregnados com Cério e Zircônio.

Na Figura 4.19 é ilustrado o conjunto de imagens de composição da Linha de Escória – Face Quente do Cadinho Impregnado com Cério.

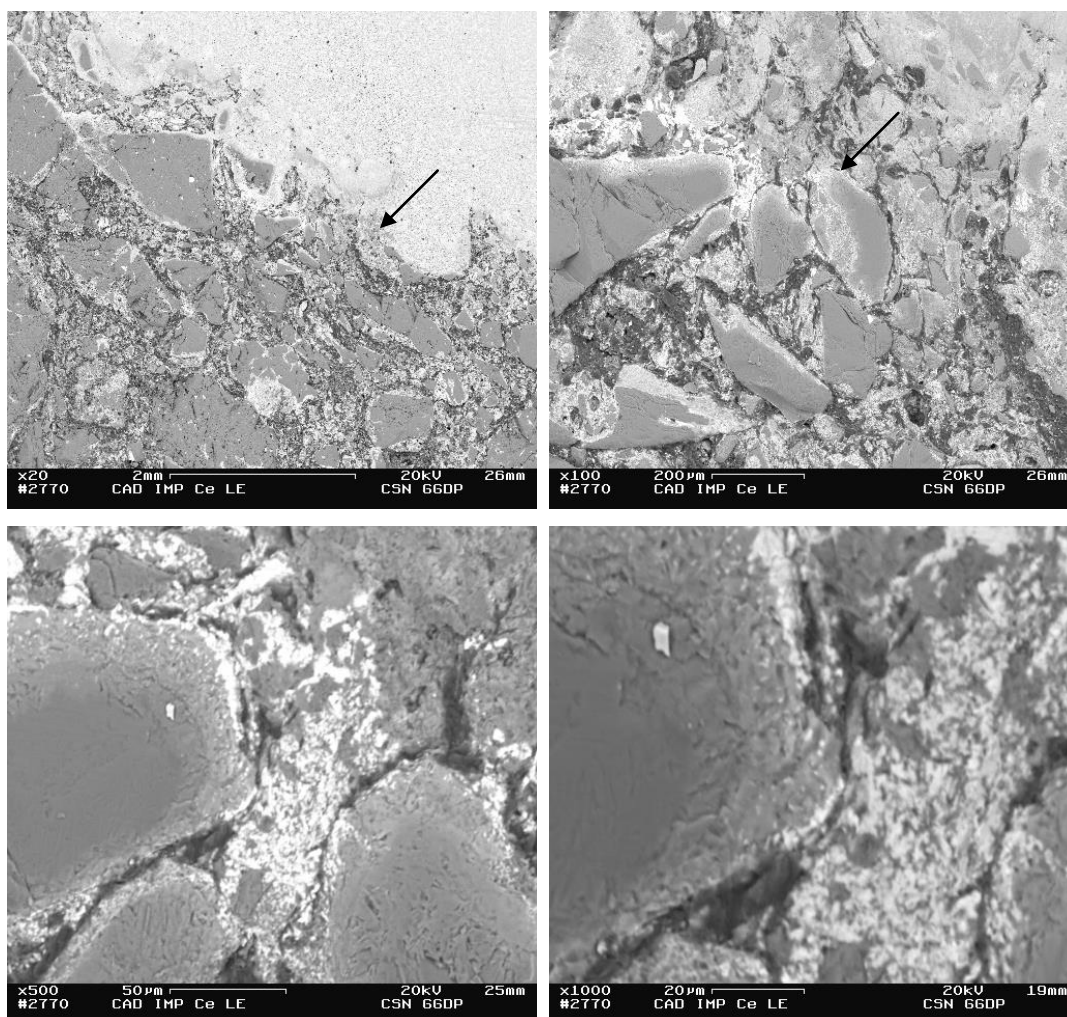


Figura 4.19 Imagens de Composição do Cadinho Impregnado com Cério – Linha de Escória Após Escorificação, ilustrando a Proteção realizada por este Elemento no Refratário.

Na Figura 4.20 são ilustrados os mapeamentos de raios-X na ampliação de 32x sinalizando a baixa concentração das leituras do elemento Ca coexistindo com o elemento Cério, o que indica a baixa molhabilidade do composto formado a partir do depósito de Cério com a escória rica em Cálcio.

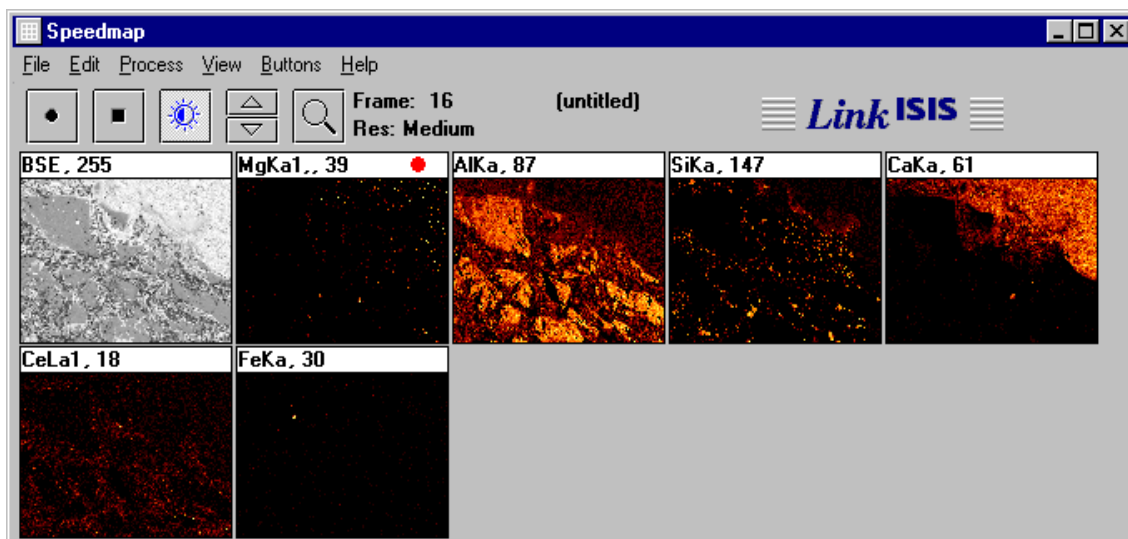


Figura 4.20 Mapeamento de Raios-X dos Elementos Mg, Al, Si, Ca, Ce e Fe do Cadinho Impregnado com Cério – Linha de Escória Após Escorificação – Ampliação 32x.

Microanálises complementares utilizando-se a técnica de mapeamento de raios-X em linha foram empregadas visando ilustrar de forma clara e didática a interação da escória com a microestrutura impregnada com Cério conforme detalha as Figuras 4.21 e 4.22.

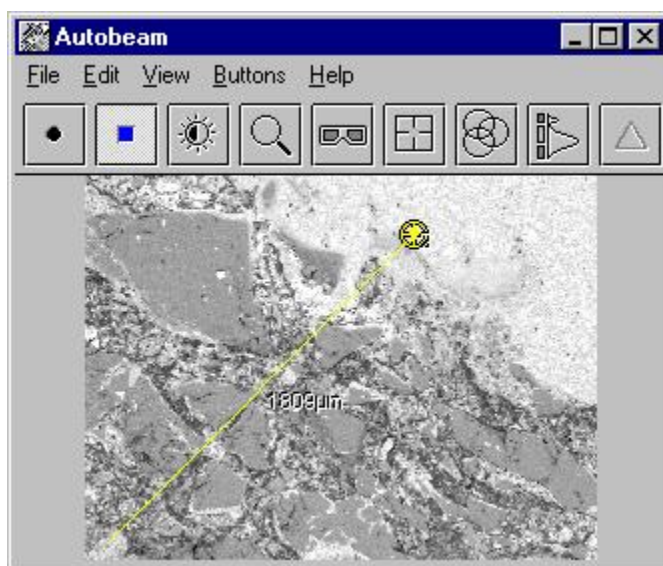


Figura 4.21 Ampliação 32x

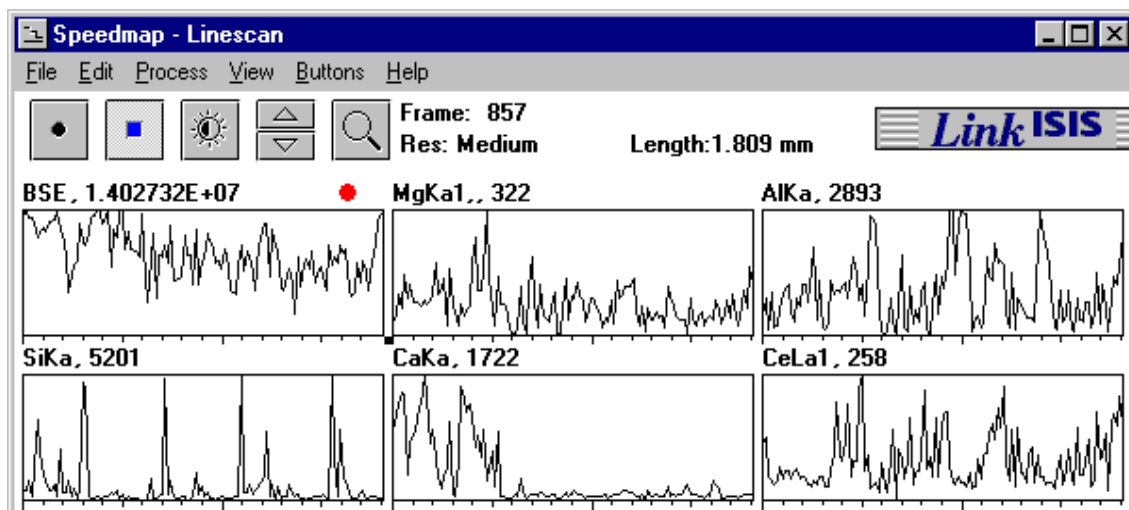


Figura 4.22 Mapeamento de Raios-X em Linha dos Elementos Mg, Al, Si, Ca e Ce do Cadinho Impregnado com Cério – Linha de Escória Após Escorificação – Ampliação 32x.

Comparações entre a intensidade dos espectros obtidos para os elementos Ca e Ce, ilustram de forma clara a criação de uma barreira impedindo a penetração da escória ao longo da microestrutura refratária, composta pelos depósitos de Cério. Nas Figuras 4.23 até 4.28 são ilustradas análises análogas às demonstradas pelas Figuras 4.20, 4.21 e 4.22, porém sob maiores ampliações.

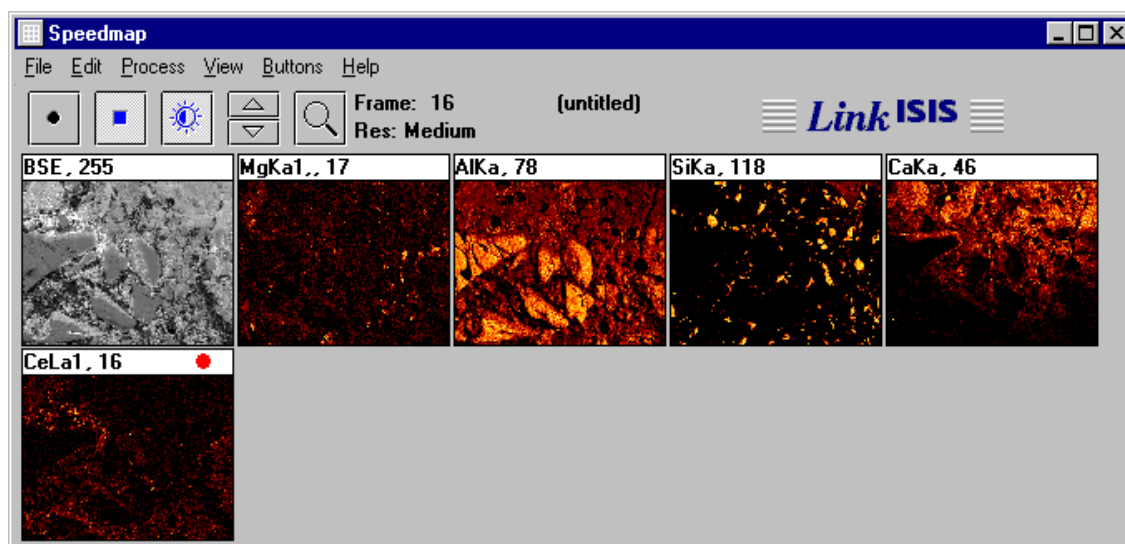


Figura 4.23 Mapeamento de Raios-X dos Elementos Mg, Al, Si, Ca e Ce do Cadinho Impregnado com Cério – Linha de Escória Após Escorificação – Ampliação 100x .

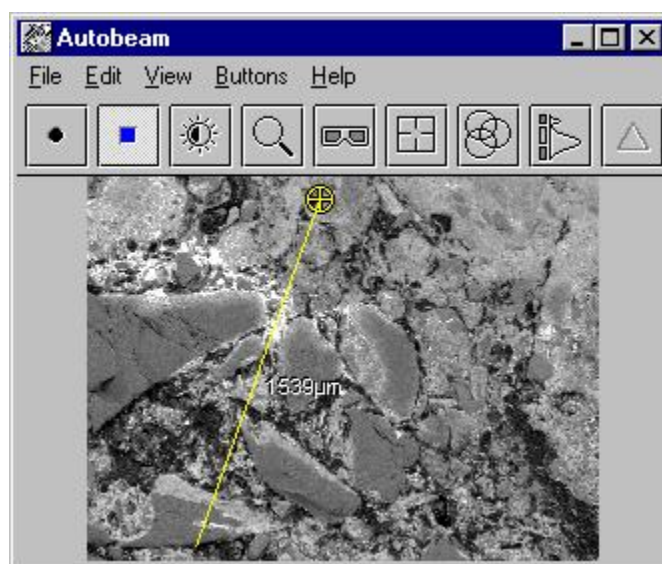


Figura 4.24 Ampliação 100x.



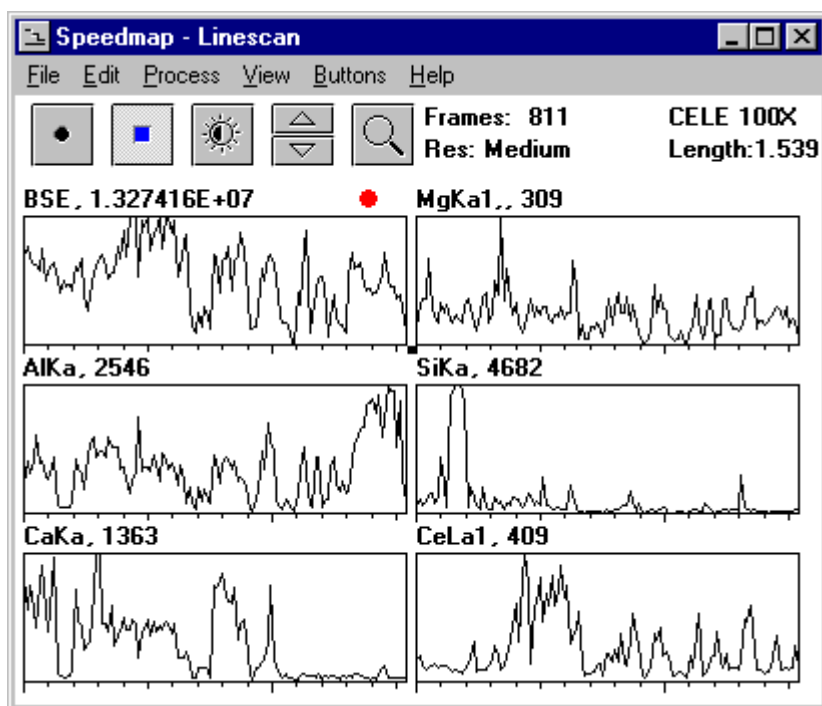


Figura 4.25 Mapeamento de Raios-X em Linha dos Elementos Mg, Al, Si, Ca e Ce do Cadinho Impregnado com Cério – Linha de Escória Após Escorificação – Ampliação 100x.

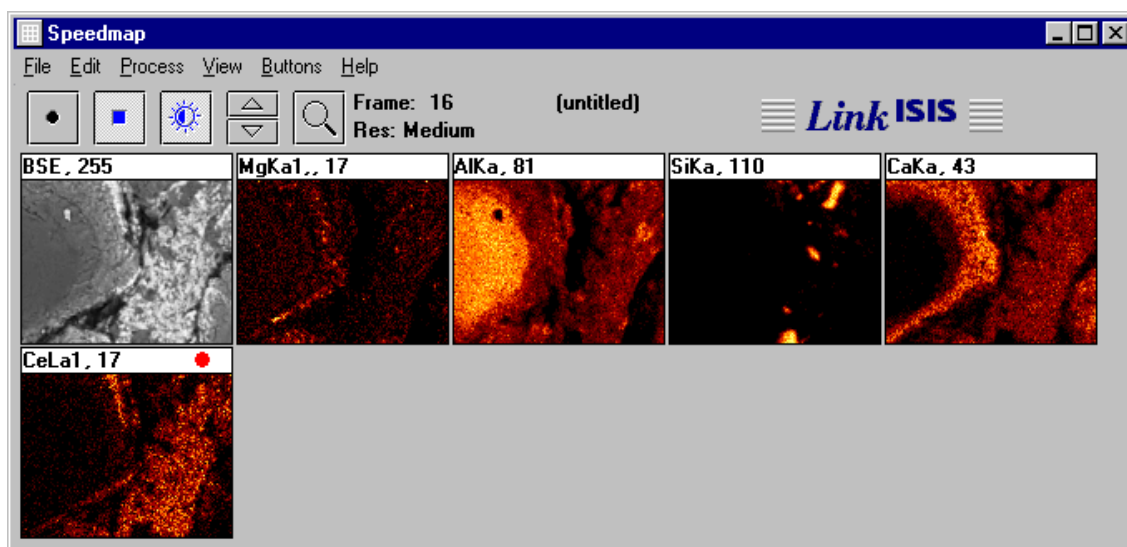


Figura 4.26 Mapeamento de Raios-X dos Elementos Mg, Al, Si, Ca e Ce do Cadinho Impregnado com Cério – Linha de Escória Após Escorificação – Ampliação 1000x .

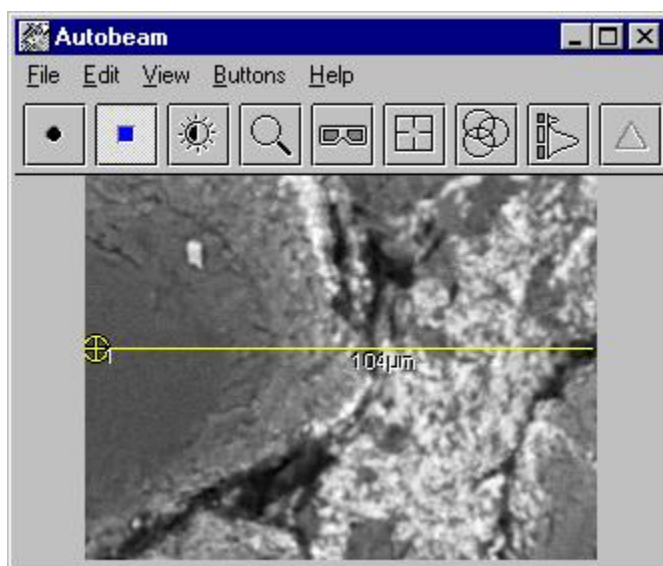


Figura 4.27 Ampliação 1000x.

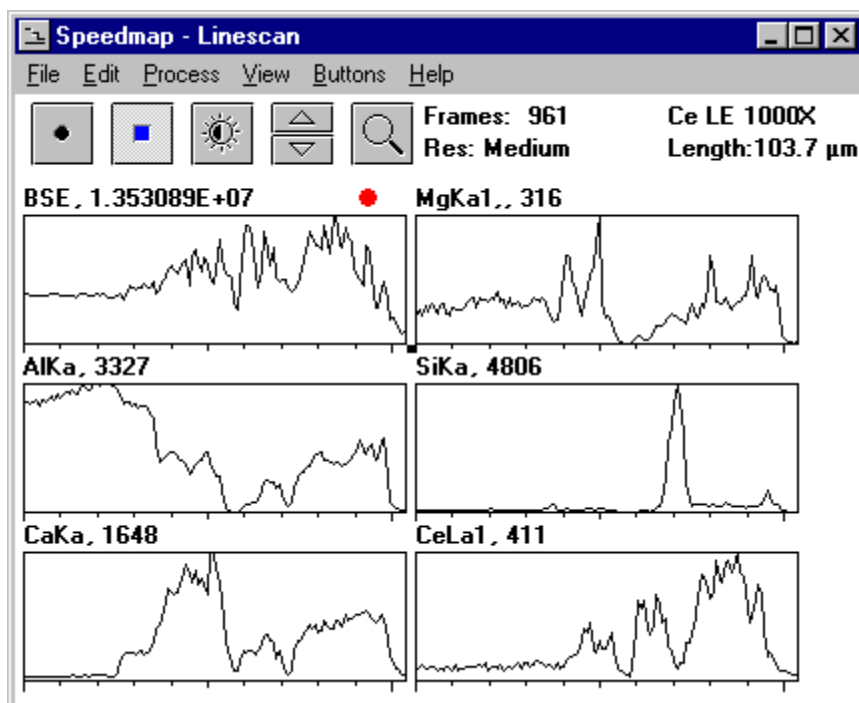


Figura 4.28 Mapeamento de Raios-X em Linha dos Elementos Mg, Al, Si, Ca e Ce do Cadinho Impregnado com Cério – Linha de Escória Após Escorificação – Ampliação 1000x.

Mediante análise detalhada dos mapeamentos de raios-X das Figuras 4.26, 4.27 e 4.28, evidencia-se que a presença do depósito de Cério na matriz refratária, localizada nas adjacências da superfície do agregado de corundum,



conduz a escória rica em alumino-silicatos de cálcio a atuar de forma mais intensa sobre a superfície do agregado, através do mecanismo de dissolução do agregado de alumina e renovação da escória. Este efeito leva à maior resistência ao desgaste do material, uma vez que a taxa de desgaste é proporcional ao consumo da matriz, onde localizam-se os principais sítios de corrosão da microestrutura refratária, devido à elevada área superficial das matérias primas que compõem a matriz em relação à fração grossa, o que explica a menor taxa de desgaste do cadinho impregnado com Cério quando comparado ao Cadinho Sem Impregnação, diante da submissão aos ensaios de escorificação.

Na Figura 4.29 é ilustrado o conjunto de imagens de composição da Linha de Escória – Face Quente do Cadinho Impregnado com Zircônio.

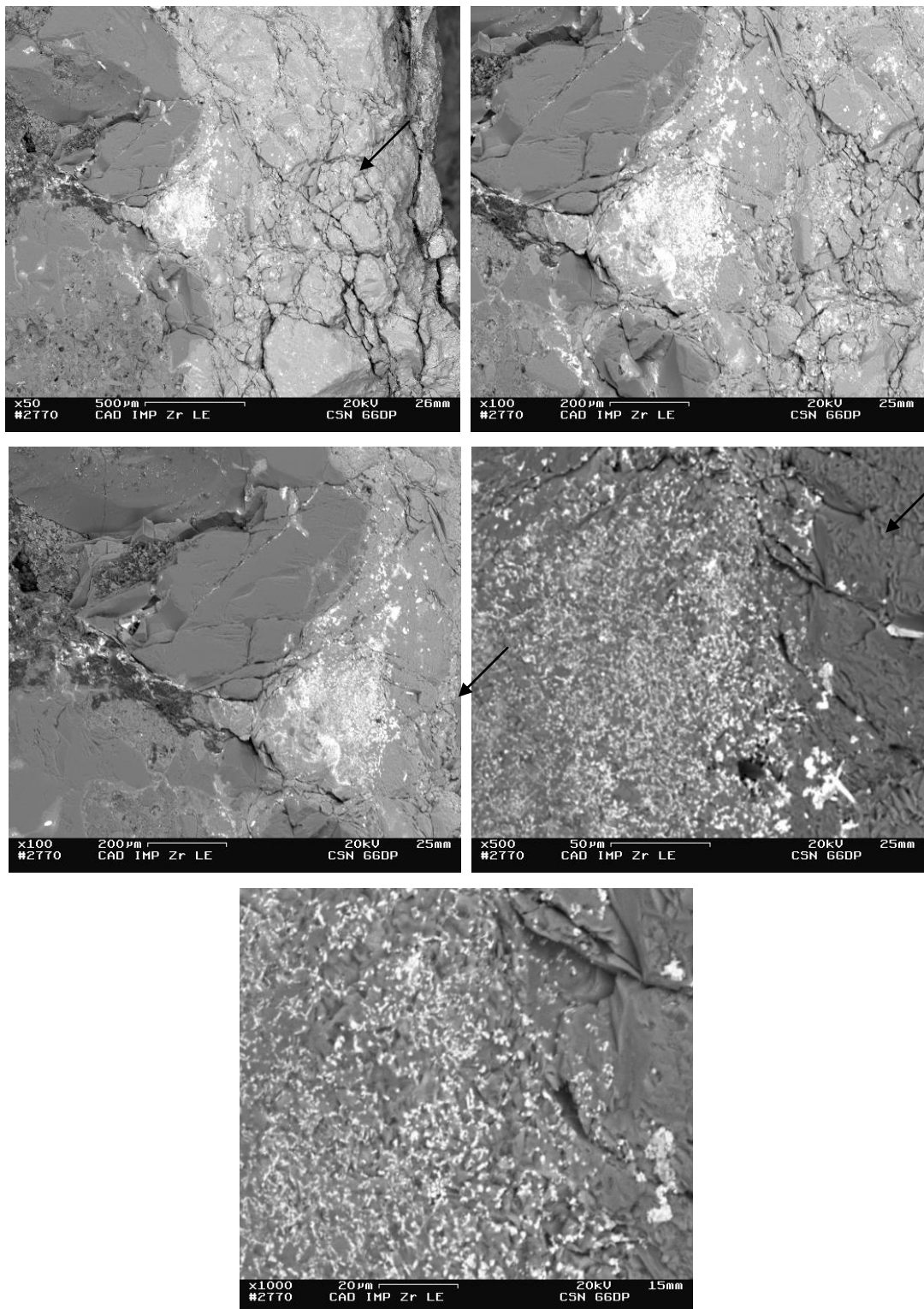


Figura 4.29 Imagens de Composição do Cadinho Impregnado com Zircônio –  
Linha de Escória Após Escorificação.

Observa-se nas imagens de ampliação 50 e 100x, a presença de trincas evoluindo na microestrutura ao redor dos depósitos de Zircônio.

Na Figura 4.30 são ilustrados os mapeamentos de raios-X, na ampliação de 50x, sinalizando a penetração da escória mediante contagem do elemento Ca. Todavia, na coexistência de Ca e Zr, a contagem de Ca é sensivelmente reduzida, sinalizando o efeito de obstrução da porosidade mediante ocupação pelos depósitos de Zr.

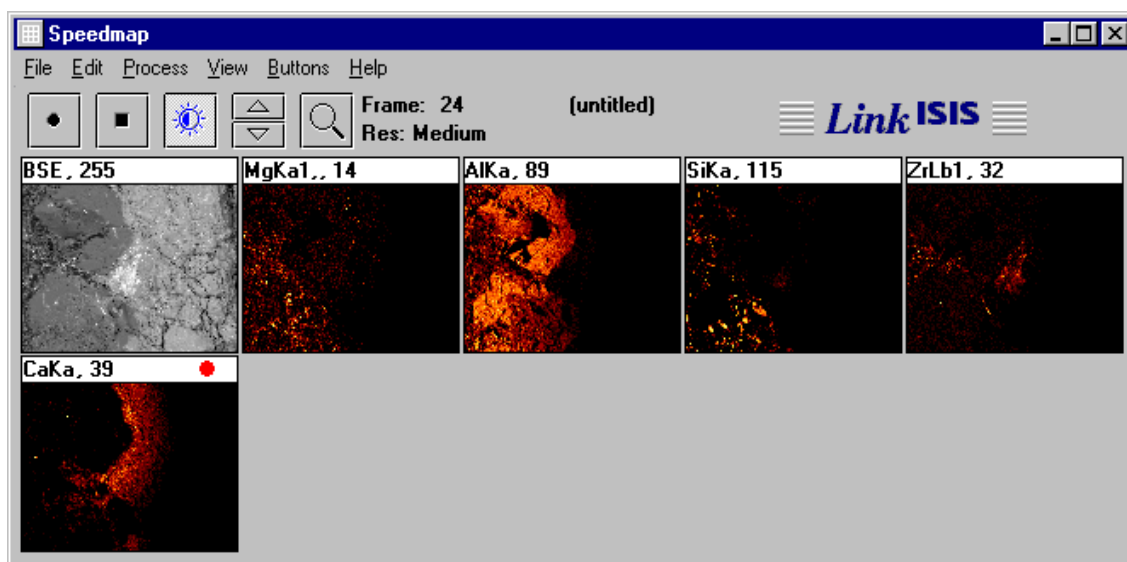


Figura 4.30 Mapeamento de Raios-X dos Elementos Mg, Al, Si, Zr e Ca do Cadinho Impregnado com Zircônio – Linha de Escória Após Escorificação – Ampliação 100x.

Exames complementares mediante emprego da técnica de mapeamento de raios-X em linha, permitiram detalhar com maior precisão a interação da escória com a microestrutura impregnada com Zircônio, conforme detalha as Figuras 4.31 e 4.32.



Figura 4.31 Ampliação 100x.

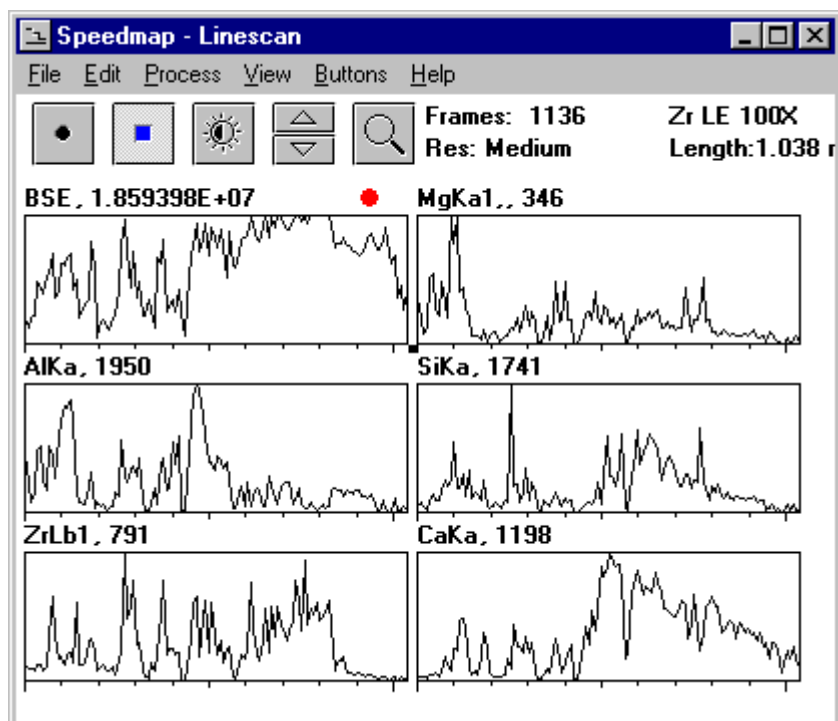


Figura 4.32 Mapeamento de Raios-X em Linha dos Elementos Mg, Al, Si, Zr e Ca do Cadinho Impregnado com Zircônio – Linha de Escória Após Escorificação – Ampliação 100x.

Comparações entre a intensidade dos espectros obtidos para os elementos Ca e Zr, ilustrados nas Figuras 4.31 e 4.32, sinalizam a coexistência

dos depósitos de Zr com a escória penetrada rica em Ca, indicando o início do processo de solubilização dos depósitos de Zircônio pela escória. Na Figura 4.33 são ilustradas microanálises análogas às demonstradas pela Figura 4.30, porém sob ampliação de 1000x.

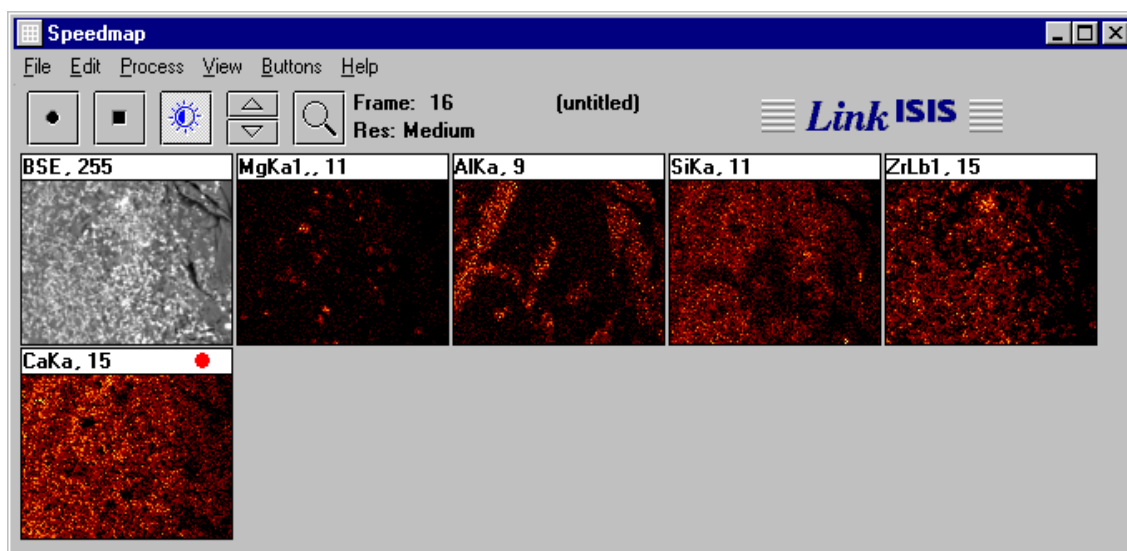


Figura 4.33 Mapeamento de Raios-X dos Elementos Mg, Al, Si, Zr e Ca do Cadinho Impregnado com Zircônio – Linha de Escória Após Escorificação – Ampliação 1000x .

Análises Complementares do Cadinho Impregnado com Zircônio foram realizadas objetivando esclarecer a nucleação e propagação de trincas, observadas ao longo da microestrutura.

Nas Figuras 4.34 até 4.38 é ilustrado um conjunto de imagens da amostra do Cadinho Impregnado com Zircônio da Linha de Metal - Face Quente.

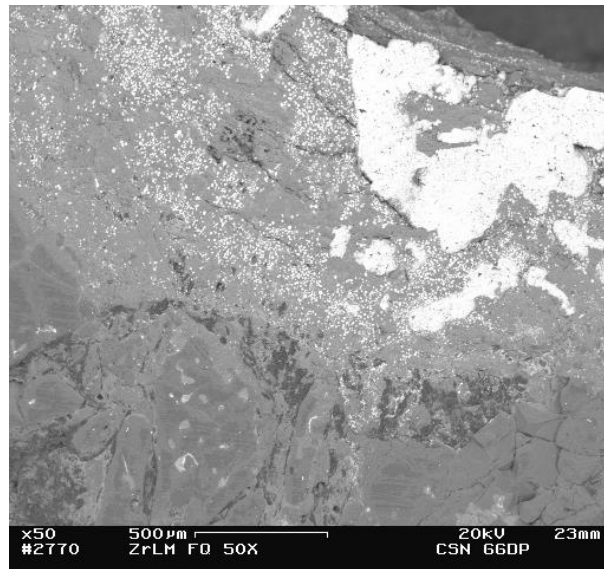


Figura 4.34 Imagem de Composição do Cadinho Impregnado com Zircônio –  
LM FQ.

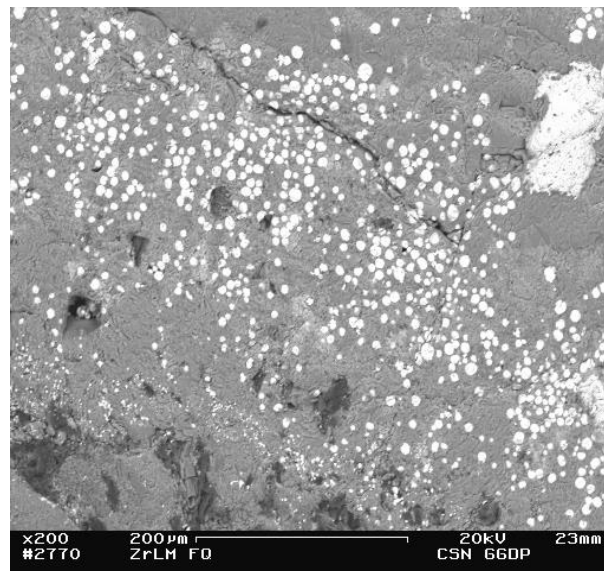


Figura 4.35 Imagem de Composição do Cadinho Impregnado com Zircônio –  
LM FQ.

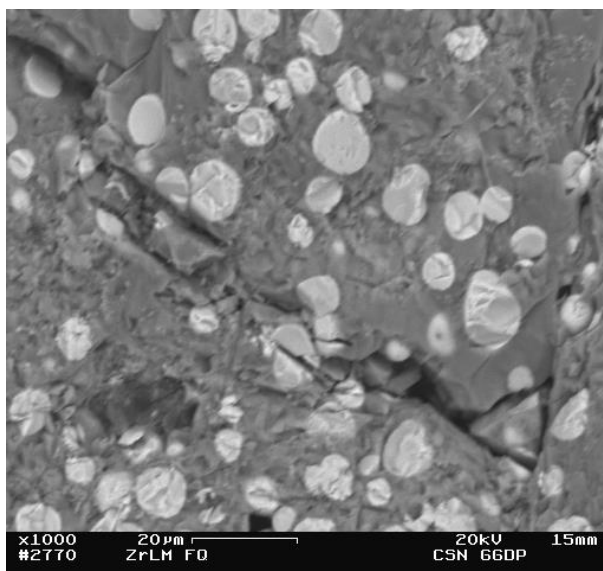


Figura 4.36 Imagem de Composição do Cadinho Impregnado com Zircônio –  
LM FQ.

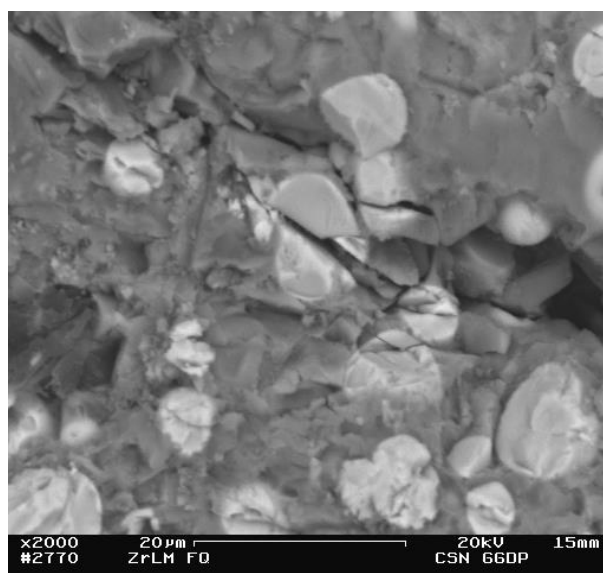


Figura 4.37 Imagem de Composição do Cadinho Impregnado com Zircônio –  
LM FQ.

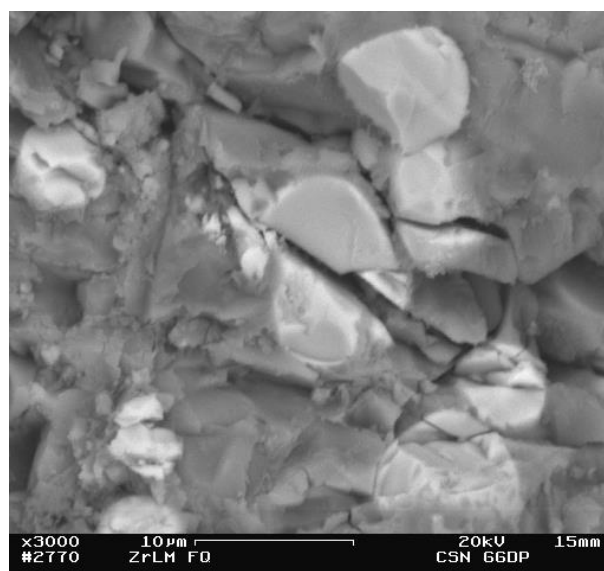


Figura 4.38 Imagem de Composição do Cadinho Impregnado com Zircônio – LM FQ.

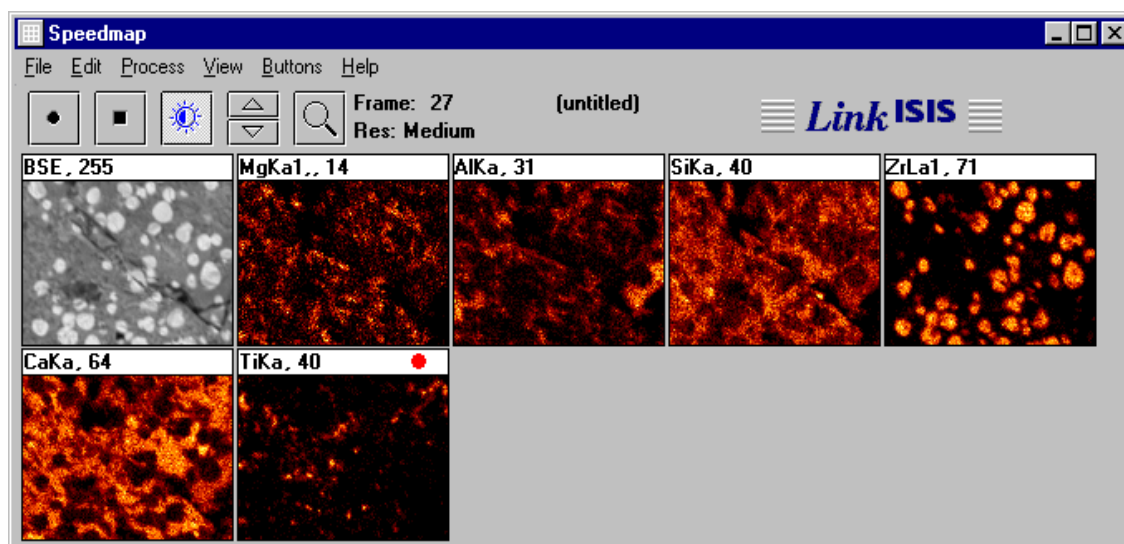


Figura 4.39 Mapeamento de Raios-X dos Elementos Mg, Al, Si, Zr e Ca do Cadinho Impregnado com Zircônio – Linha de Metal Após Escorificação – Ampliação 1000x.



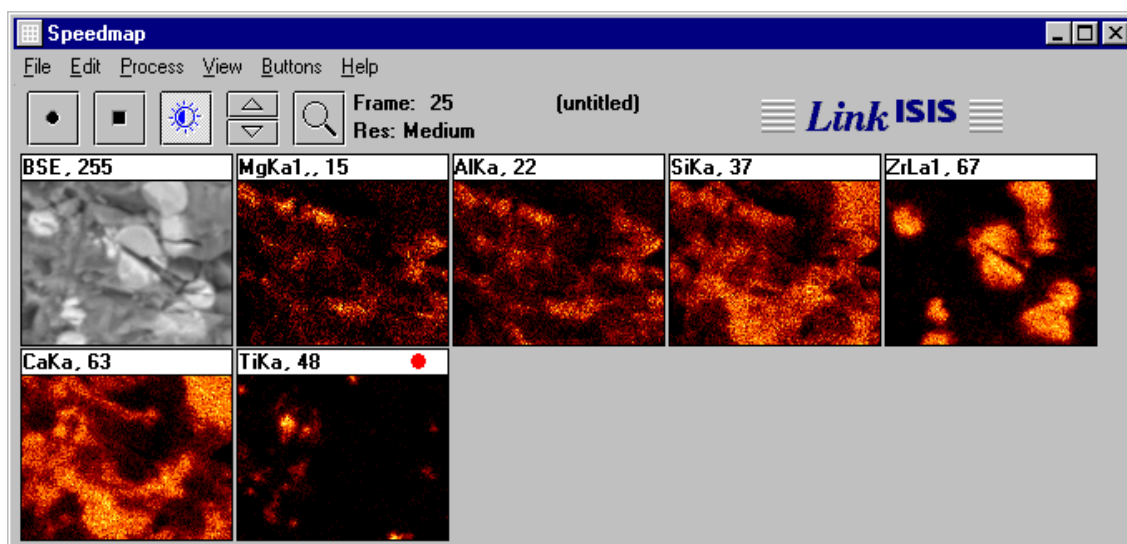


Figura 4.40 Mapeamento de Raios-X dos Elementos Mg, Al, Si, Zr e Ca do Cadinho Impregnado com Zircônio – Linha de Metal Após Escorificação – Ampliação 1000x.

De acordo com as imagens de composição, mapeamentos de raios-X das Figuras 4.34 até 4.40 e resultados de difração de raios-X da seção 6.2.5, conclui-se que os depósitos de Zircônio reagem em parte com a Cálcia da escória, produzindo a fase  $\text{CaZrO}_3$  (Ortorrômbica). A parcela restante da  $\text{ZrO}_2$  não reagida com a Cálcia da escória, sofrerá tensões durante o resfriamento do cadinho ao final do ensaio de escorificação, mediante transformação da fase tetragonal para fase monoclinica. Uma vez que as tensões provocadas nos depósitos de Óxido de Zircônio sejam superiores à tensão de fratura da  $\text{ZrO}_2$ , haverá a nucleação e propagação de trincas conforme ilustrado pelas imagens, conduzindo ao desgaste da microestrutura pelo efeito de termoclase estrutural.

#### 4.2.5 Evolução da Composição Mineralógica Resultante da Impregnação

Em adição à técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura Acoplada à Microsonda Eletrônica, foram realizados estudos quanto à evolução da

composição mineralógica da microestrutura refratária, impregnada com os depósitos de Ce e Zr, diante da submissão às condições operacionais do Carro Torpedo, simuladas em laboratório.

As Figuras 4.41 e 4.42 ilustram a composição mineralógica dos depósitos gerados a partir da decomposição ( $1200^{\circ}\text{C}\times 4\text{hs}$  em atmosfera normal) das soluções portadoras de Ce e Zr selecionadas.

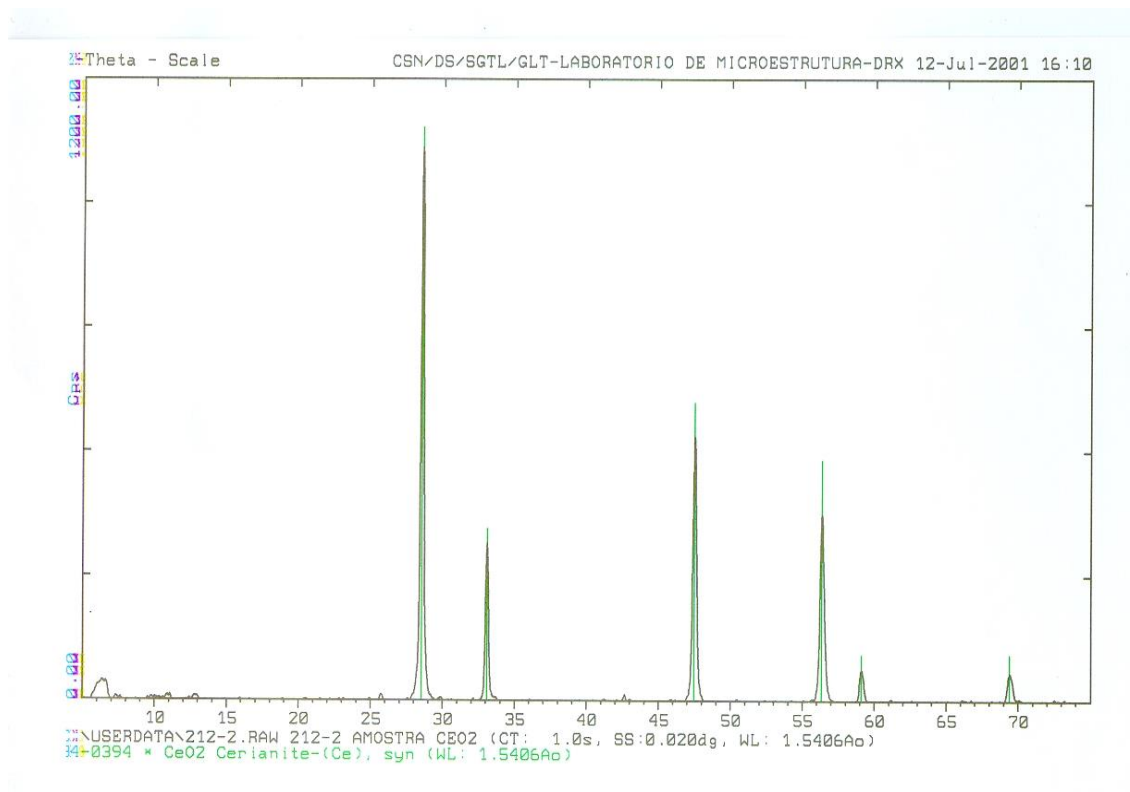


Figura 4.41 Difratoograma dos Depósitos de Cério obtidos mediante queima a  $1200^{\circ}\text{C}\times 4\text{hs}$ .

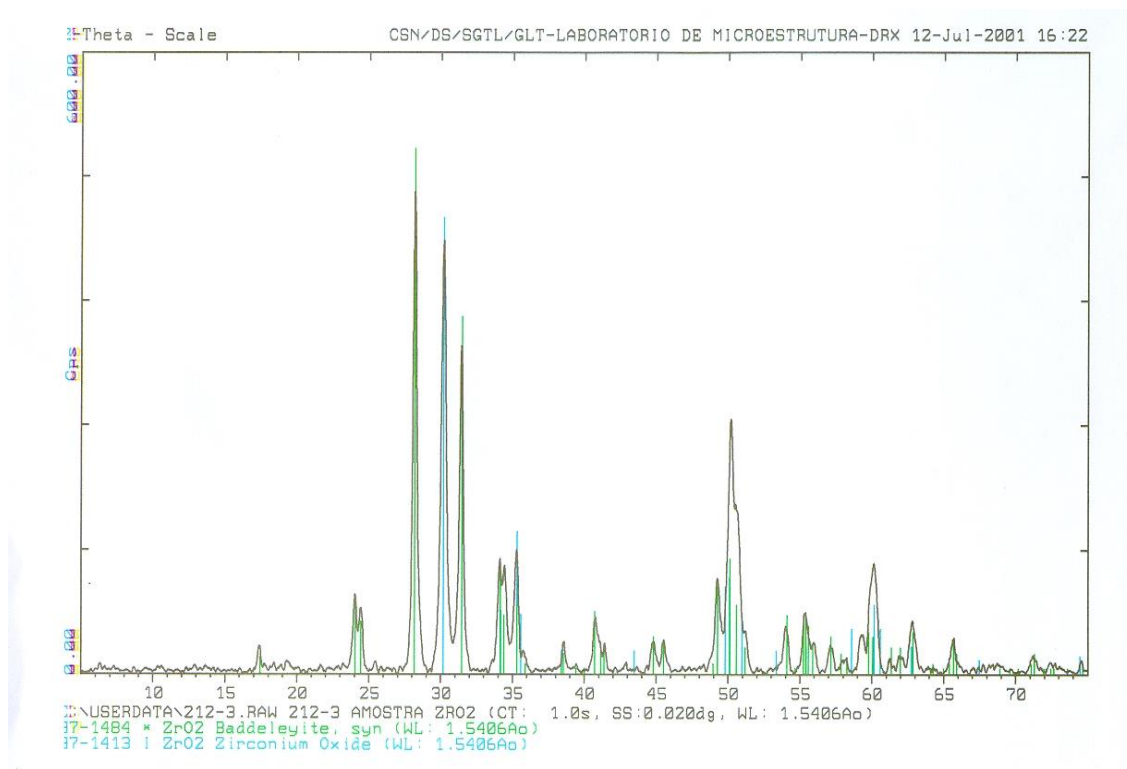


Figura 4.42 Difratoograma dos Depósitos de Zircônio obtidos mediante queima a  $1200^{\circ}\text{C} \times 4\text{hs}$ .

Na Tabela 4.2 é descrita as estruturas cristalinas das fases que compõem os depósitos de Ce e Zr.

Tabela 4.2 Composição Mineralógica e Estrutura dos Depósitos de Ce e Zr.

Depósitos	Composição Mineralógica	Estrutura Cristalina
Solução Portadora de Cério	$\text{CeO}_2$ (Cerianite)	Cúbica
Solução Portadora de Zircônio	$\text{ZrO}_2$ (Baddeleyite); $\text{ZrO}_2$ (Óxido de Zircônio);	Monoclínica Ortorrômbica

A título de nortear os estudos da evolução das fases desenvolvidas mediante deposição dos óxidos de Cério e Zircônio, foram caracterizadas por difração de raios-X misturas do refratário de ASCM com os óxidos acima

citados, na relação 1:1 em massa, abaixo da malha de 200mesh, após sinterização à 1450°Cx4hs em meio de moinha de coque.

As Figuras 4.43 e 4.44 ilustram as fases obtidas a partir das misturas de Refratário ASCM Sem Uso com Óxido de CeO<sub>2</sub> (1450°Cx4hs em moinha de coque).

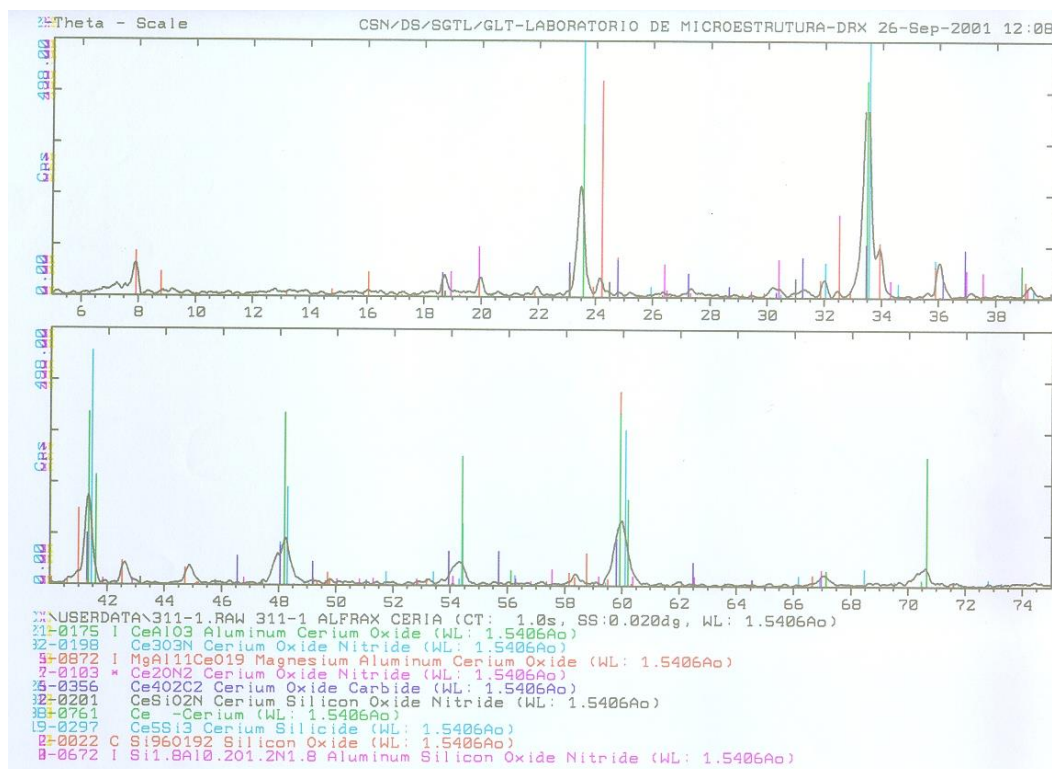


Figura 4.43 Difratograma da Mistura de Refratário de ASCM :Óxido de Cério.

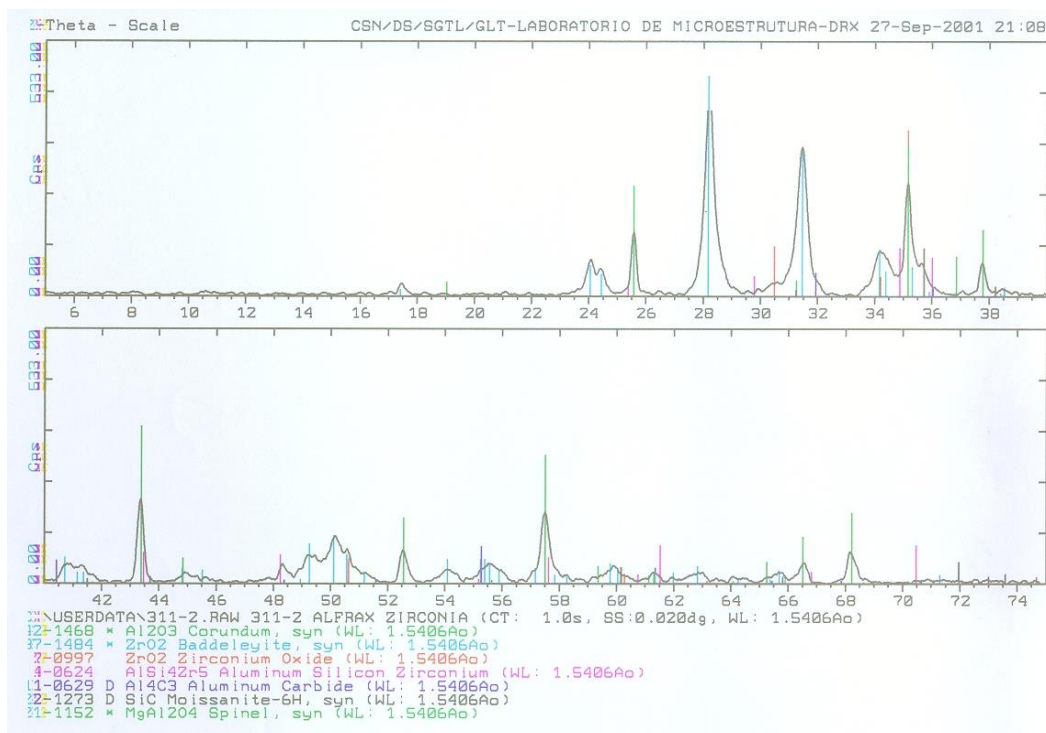


Figura 4.44 Difratoograma da Mistura de Refratário de ASCM :Óxido de Zircônio.

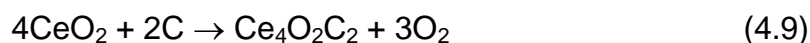
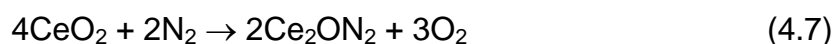
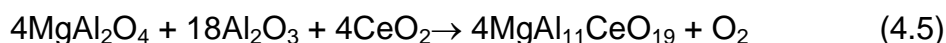
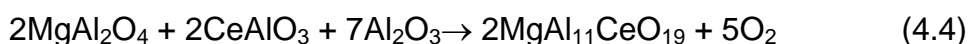
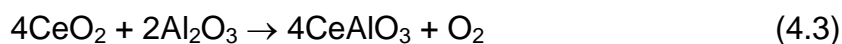
Na Tabela 4.3 é descrita a composição mineralógica das misturas do Refratário ASCM com os Óxidos de Cério e Zircônio, respectivamente, comparada com a composição típica do Refratário de ASCM Sem Uso, tratado à 1450°Cx4hs em moinha de coque.

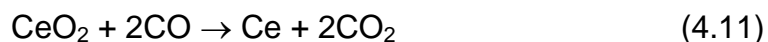
Tabela 4.3 Composição Mineralógica das Misturas Refratário:Óxidos de Cério e Zircônio Comparadas com Material Sem Uso.

Amostra	Composição Mineralógica	
Mistura Refratário	CeAlO <sub>3</sub> (Romboédrica)	Produto de Reação
ASCM:Óxido de Cério	MgAl <sub>11</sub> CeO <sub>19</sub>	Produto de Reação
(1450°Cx4hs Moinha de	(Hexagonal)	Produto de Reação
Coque)	Ce <sub>3</sub> O <sub>3</sub> N (Cúbica)	Produto de Reação
	Ce <sub>2</sub> ON <sub>2</sub> (Hexagonal)	Produto de Reação
	CeSiO <sub>2</sub> N (Hexagonal)	Produto de Reação
	Ce <sub>4</sub> O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> (Ortorrômbica)	Produto de Reação
	Ce (Ortorrômbica)	Produto de Reação

	$Ce_5Si_3$ (Tetragonal) $Si_{1,8}Al_{0,2}O_{1,2}N_{1,8}$ (Ortorrômbica) $Si_{96}O_{192}$ (Tetragonal)	Produto de Reação Intrínseco do Refratário
Mistura Refratário ASCM: Óxido de Zircônio (1450°Cx4hs Moinha de Coque)	$ZrO_2$ Baddeleyite (Monoclínica) $ZrO_2$ (Tetragonal) $AlSi_4Zr_5$ (Ortorrômbica) $\alpha - Al_2O_3$ (Romboédrica) $SiC$ (Hexagonal) $MgAl_2O_4$ (Cúbica) $Al_4C_3$	Intrínseco do Depósito Intrínseco do Depósito Produto de Reação Intrínseco do Refratário Intrínseco do Refratário Intrínseco do Refratário
Refratário Sem Uso (1450°Cx4hs Moinha de Coque)	$\alpha - Al_2O_3$ (Romboédrica) $SiC$ (Hexagonal) $MgAl_2O_4$ (Cúbica) Grafite (Romboédrico) $AlN$ (Hexagonal)	Intrínseco do Refratário Intrínseco do Refratário Intrínseco do Refratário Intrínseco do Refratário Intrínseco do Refratário

Depreende-se a partir dos resultados da Tabela 4.3, que sob elevada área superficial (alta reatividade), os depósitos à base de óxido de cério apresentam elevada capacidade em combinar com as matérias primas intrínsecas do refratário, conduzindo à produção de novas fases, conforme indicam as equações a seguir:



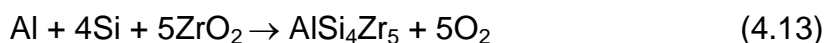


A seqüência de reações acima, ratifica os resultados de difração de raios-X da amostra de refratário : Óxido de Cério, 1:1 em massa, uma vez que, não foi detectado durante a difratometria as contagens referentes às fases Corundum, SiC, Grafite e  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , matérias primas que compõem a microestrutura refratária original.

As transformações das fases  $\alpha$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{CeO}_2$  em  $\text{CeAl}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgAl}_{11}\text{CeO}_{19}$  conforme sinalizam as equações 4.3, 4.4 e 4.5 são ratificadas pelas análises de microscopia eletrônica de varredura acoplada à microsonda eletrônica, da amostra do cadinho impregnado com Cério – Linha de Escória – Face Quente, ilustrada pela imagem de composição de ampliação 1000x juntamente com o mapeamento de raios-X (Figuras 4.20, 4.27 e 4.28).

Na Figura 4.26 é evidente a coexistência dos elementos Al, Mg e Ce na superfície do agregado de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  sinterizado, rico em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , conduzindo à produção de  $\text{CeAl}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgAl}_{11}\text{CeO}_{19}$ .

Avaliações do espectro de difração de raios-X da mistura de Refratário ASCM : Óxido de Zircônio, indicam o desenvolvimento da fase  $\text{AlSi}_4\text{Zr}_5$  mediante reação com a liga eutética de Al.Si, utilizada como agente antioxidante (equação 4.13):



Análises de difração de raios-X das amostras do Cadinho Impregnado com Cério da Linha de Escória após escorificação em Forno Tammann, comparadas ao padrão de difração de raios-X do Cadinho Sem Impregnação Face Fria são ilustradas pela Figura 4.45.

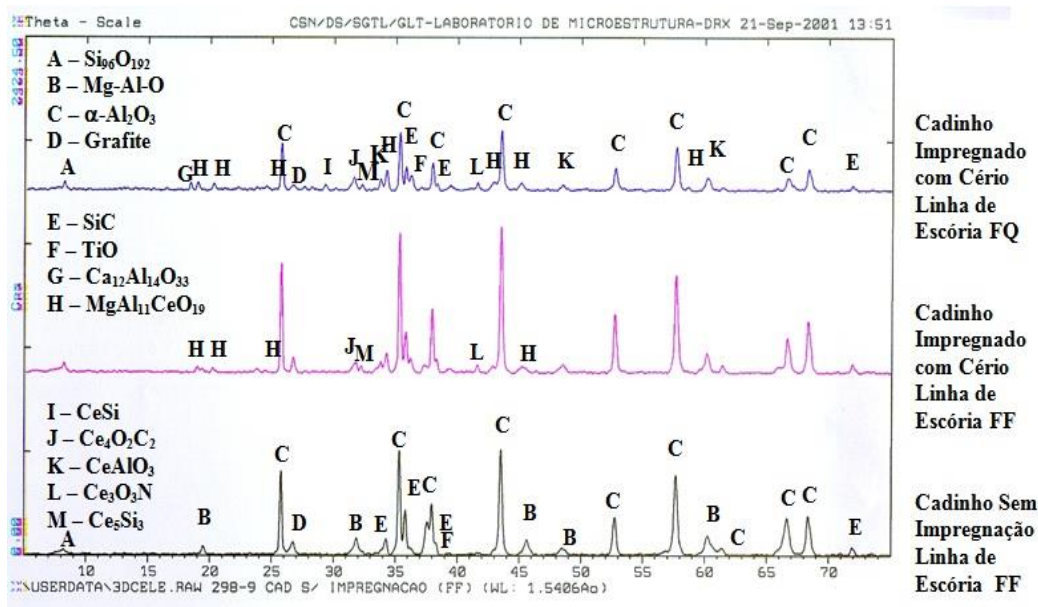


Figura 4.45 Difratoograma da Amostra do Cadinho Impregnado com Cério – Linha de Escória Comparado com a Amostra do Cadinho Sem Impregnação Face Fria.

Analisando em detalhe a superposição dos espectros de difração da Figura 4.45, conclui-se que a fase Mg-Al-O (fase desenvolvida à partir do  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) é convertida para a fase  $\text{MgAl}_{11}\text{CeO}_{19}$ , mediante reação com os depósitos de  $\text{CeO}_2$ , enquanto que parte da fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  é consumida pelo  $\text{CeO}_2$ , resultando na produção da fase  $\text{CeAlO}_3$ .

Para o SiC e Grafite, intrínsecos do material, foi também observada a redução da intensidade dos picos referentes a cada uma destas fases, sinalizando a partir dos depósitos de  $\text{CeO}_2$ , a produção do CeSi e  $\text{Ce}_3\text{Si}_5$  mediante consumo de parcela do SiC, bem como a formação de  $\text{Ce}_4\text{O}_2\text{C}_2$  mediante consumo de parcela do Grafite.

A produção destas fases propiciarão uma maior interação dos depósitos de  $\text{CeO}_2$  com as matérias primas da microestrutura refratária, sinalizando melhores propriedades termomecânicas, conforme será abordado posteriormente nos estudos de energia de fratura.

A presença da fase  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  no espectro de difração da amostra do cadinho impregnado com Cério da Linha de Escória Face Quente, se deve ao contato do refratário com a escória, ratificando os estudos de microscopia



eletrônica de varredura (Figuras 4.26, 4.27 e 4.28), quanto à proteção da matriz pela ocupação dos poros pelos depósitos de  $\text{CeO}_2$ , o que leva a dificultar a penetração da escória na fração fina da microestrutura, conduzindo à ação mais intensa e seletiva da escória rica em Cálcia, sobre o agregado de corundum, resultando na produção de aluminatos de cálcio.

De forma análoga ao Cadinho Impregnado com Cério, foram realizadas análises de difração de raios-X das amostras do Cadinho Impregnado com Zircônio da Linha de Escória após escorificação em Forno Tammann, comparadas ao padrão de difração de raios-X do Cadinho Sem Impregnação Face Fria, conforme ilustra a Figura 4.46.

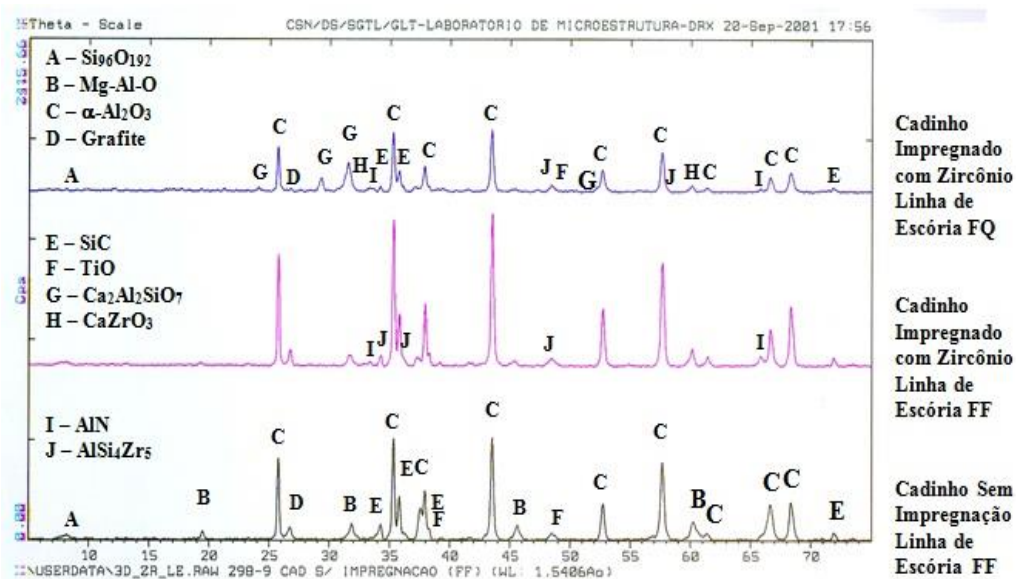


Figura 4.46 Difratoogramas da Amostra do Cadinho Impregnado com Zircônio – Linha de Escória Comparados com a Amostra do Cadinho Sem Impregnação Face Fria.

Analisando-se a superposição dos espectros de difração de raios-X da amostra do cadinho Impregnado com Zircônia da Linha Escória – Face Quente e Face Fria, conclui-se que os depósitos de Zircônio combinam com a escória formando  $\text{CaZrO}_3$ , bem como reagem com a liga eutética de alumínio-silício, empregada como elemento antioxidante, produzindo  $\text{AlSi}_4\text{Zr}_5$ .

Tomando a intensidade dos espectros obtidos pelas amostras do Cadinho Sem Impregnação e do Cadinho Impregnado com Zircônio Linha de Escória Face Fria como referência para a amostra do Cadinho Impregnado com Zircônio Linha de Escória Face Quente, observa-se a redução da detecção (cps) das fases  $\alpha$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC, Grafite e Mg-Al-O, intrínsecas do material, acompanhada da evolução da fase  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  (guelenita), sinalizando o consumo pela escória rica em cálcia da fase  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ , precipitada a partir da oxidação do SiC, para produção da fase  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ . Todavia, deve ser levado em consideração que o desenvolvimento da fase  $\text{CaZrO}_3$  leva, além da obstrução da porosidade, ao aumento da viscosidade da escória, resultando em maior dificuldade de penetração e dissolução do refratário pela escória.

A título de avaliar a interação dos depósitos de Cério e Zircônio em estudo, foram realizadas fusões a  $1400^\circ\text{C} \times 10$  minutos de misturas abaixo da malha de 200 mesh, compostas de escória granulada de alto forno (EGAF), com teores de 0 a 10% em massa dos óxidos de Cério e Zircônio, obtidos a partir das soluções portadoras de Cério e Zircônio selecionadas.

Nas Figuras 4.47 e 4.48 é ilustrado o aspecto das misturas de escória (EGAF) com Óxido de Cério e Óxido de Zircônio, respectivamente, após fusão em navículas de mulita.

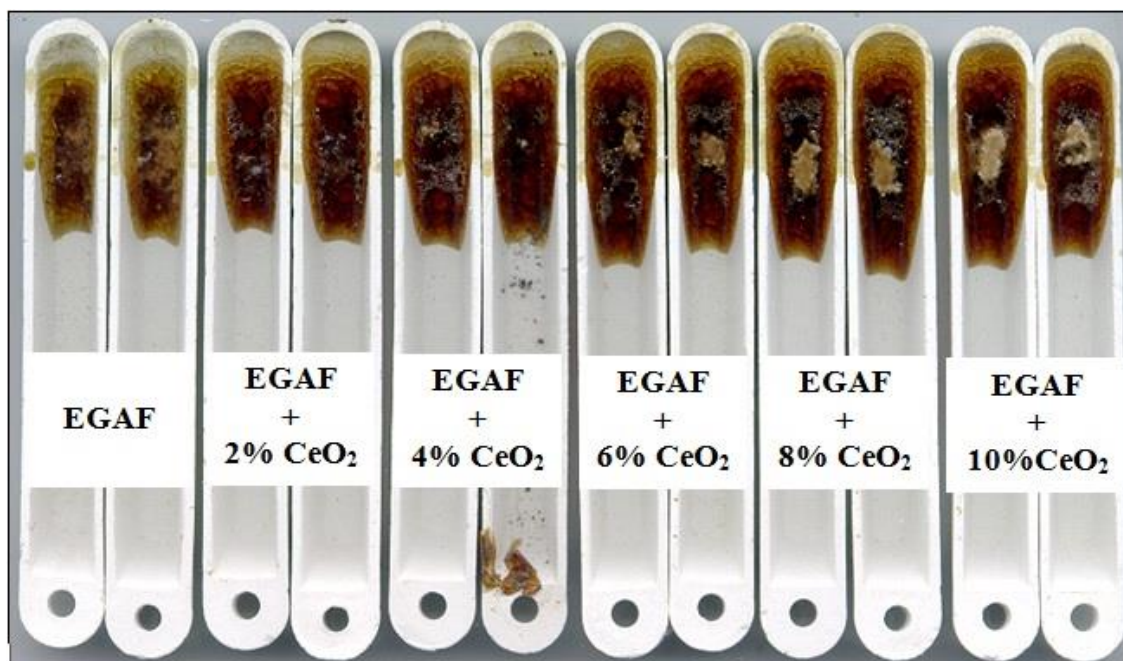


Figura 4.47 Aspecto das Misturas de Escória com CeO<sub>2</sub> após Fusão a 1400°Cx10min.

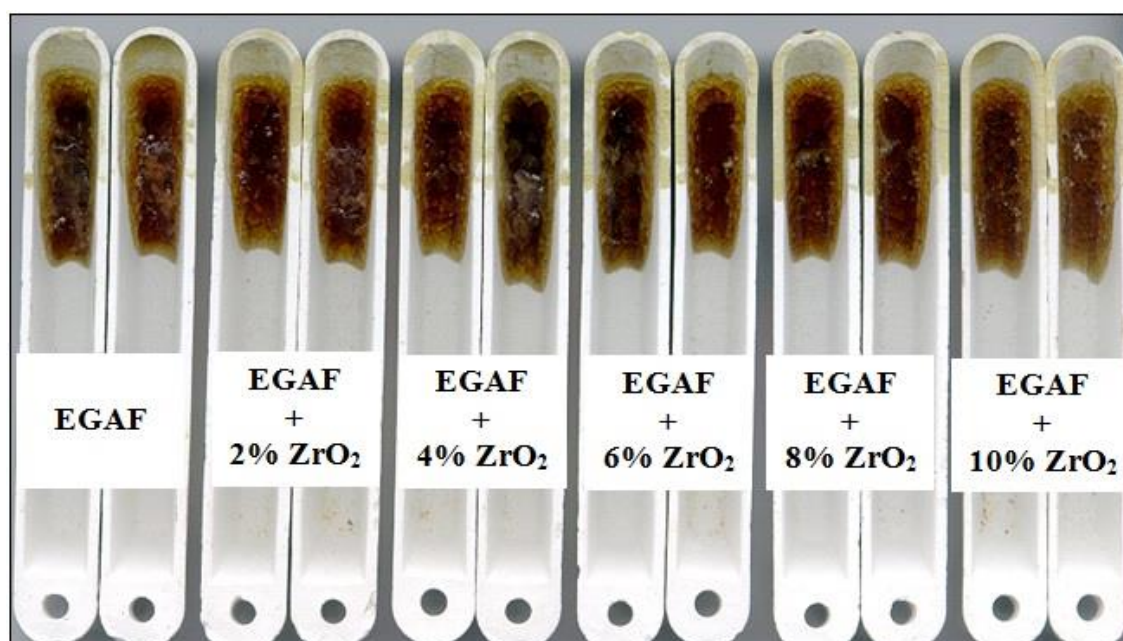


Figura 4.48 Aspecto das Misturas de Escória com ZrO<sub>2</sub> após Fusão a 1400°Cx10min.

Avaliações visuais das Figuras 4.47 e 4.48 evidenciam o desenvolvimento de uma nova fase, heterogênea à escória vítrea, a partir da concentração de 6%CeO<sub>2</sub> na EGAF, enquanto que para as misturas de escória com ZrO<sub>2</sub> não é visualizado o desenvolvimento de uma nova fase heterogênea ao sistema até concentrações de 10% ZrO<sub>2</sub> adicionada à escória granulada de alto forno.

A título de esclarecer a natureza da nova fase obtida nas misturas de escória e CeO<sub>2</sub>, foram realizados exames de microscopia eletrônica de varredura acoplada a microsonda eletrônica juntamente com exames de difração de raios-X da amostra de EGAF Dopada com 8%CeO<sub>2</sub>.

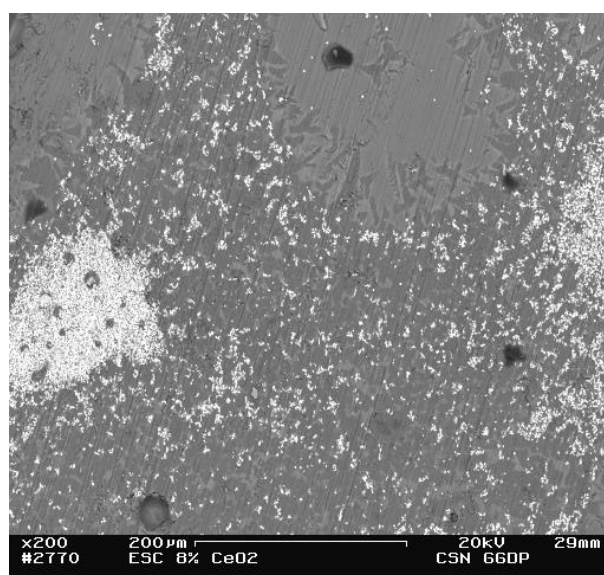


Figura 4.49 Imagem de Composição da Mistura de EGAF Dopada com 8%CeO<sub>2</sub> Após Fusão a 1400°Cx10minutos.

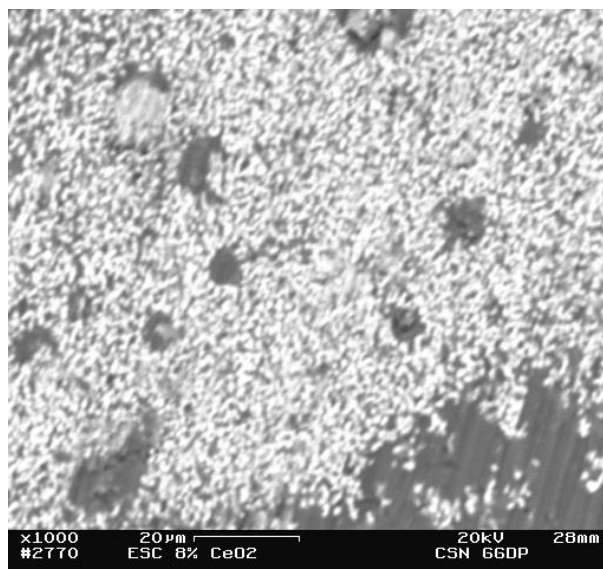


Figura 4.50 Imagem de Composição da Mistura de EGAF Dopada com 8%CeO<sub>2</sub> Após Fusão a 1400°Cx10minutos.

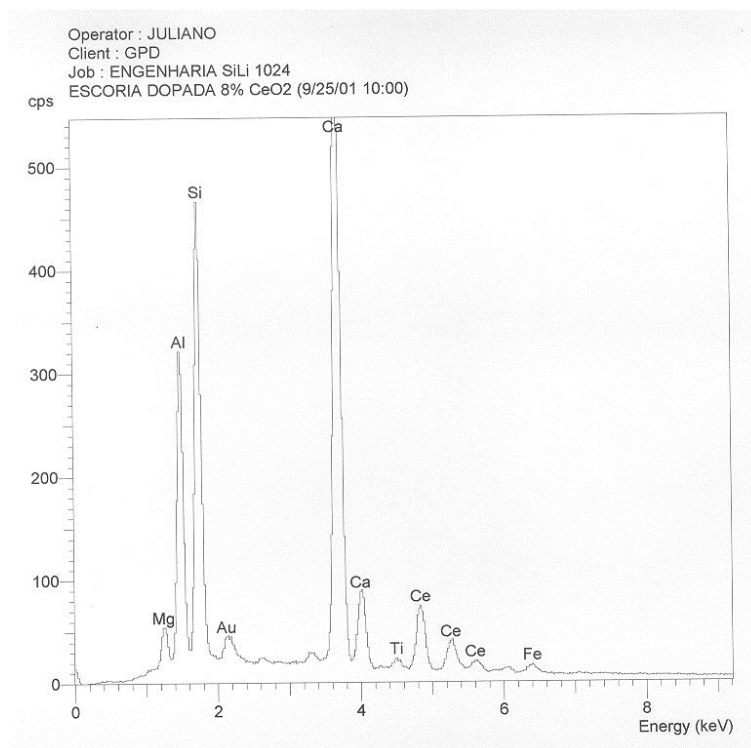


Figura 4.51 Espectro de Energia Dispersiva (EDS) da Amostra de EGAF Dopada com 8%CeO<sub>2</sub> Após Fusão a 1400°Cx10minutos – Ampliação 200x.

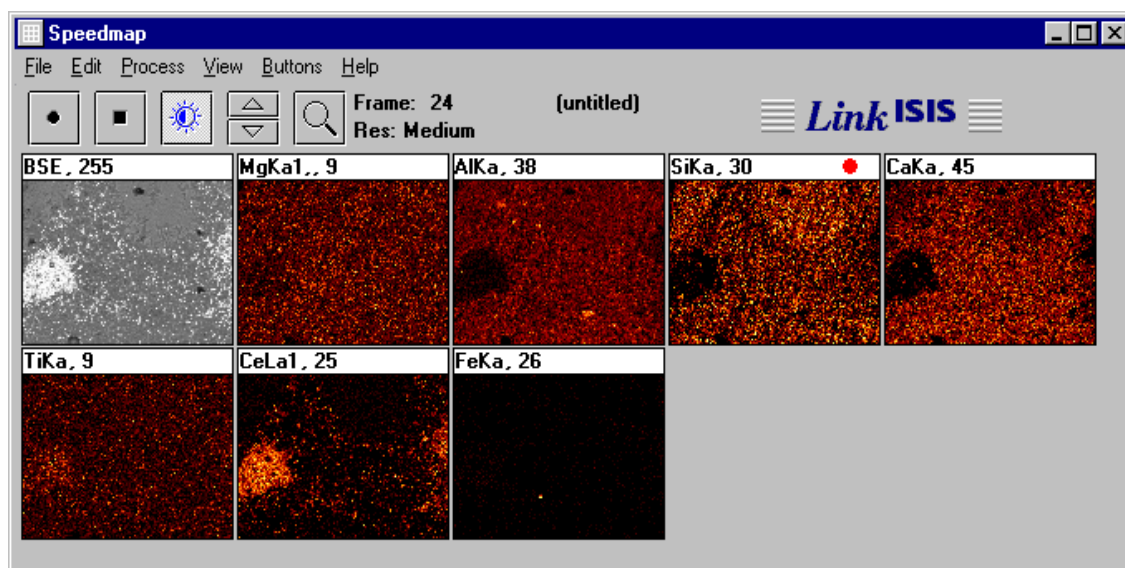


Figura 4.52 Mapeamentos de Raios-X dos Elementos Mg, Al, Si, Ca, Ti, Ce e Fe da Amostra EGAF Dopada 8%CeO<sub>2</sub> – Ampliação 200x.

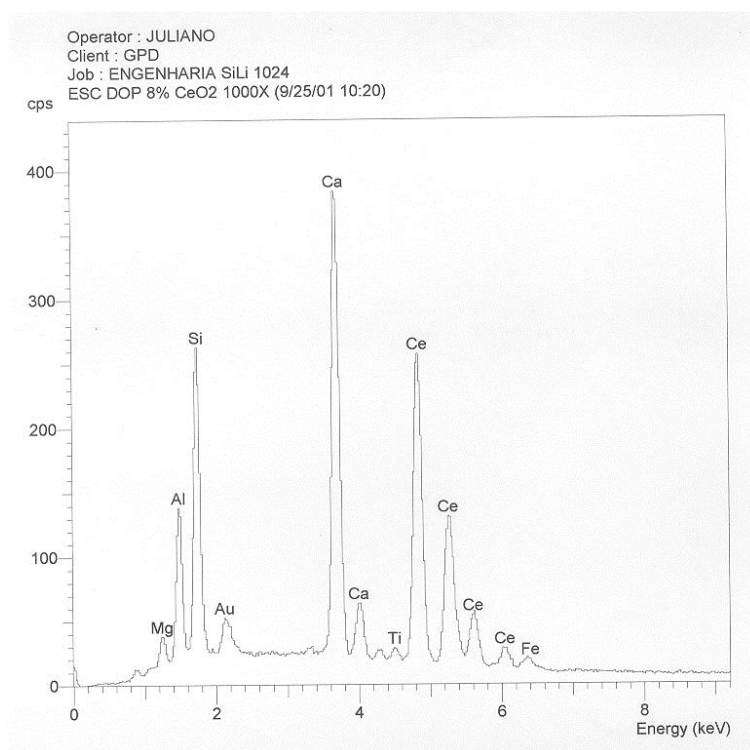


Figura 4.53 Espectro de Energia Dispersiva (EDS) da Amostra de EGAF Dopada com 8%CeO<sub>2</sub> Após Fusão a 1400°Cx10minutos – Ampliação 1000x.



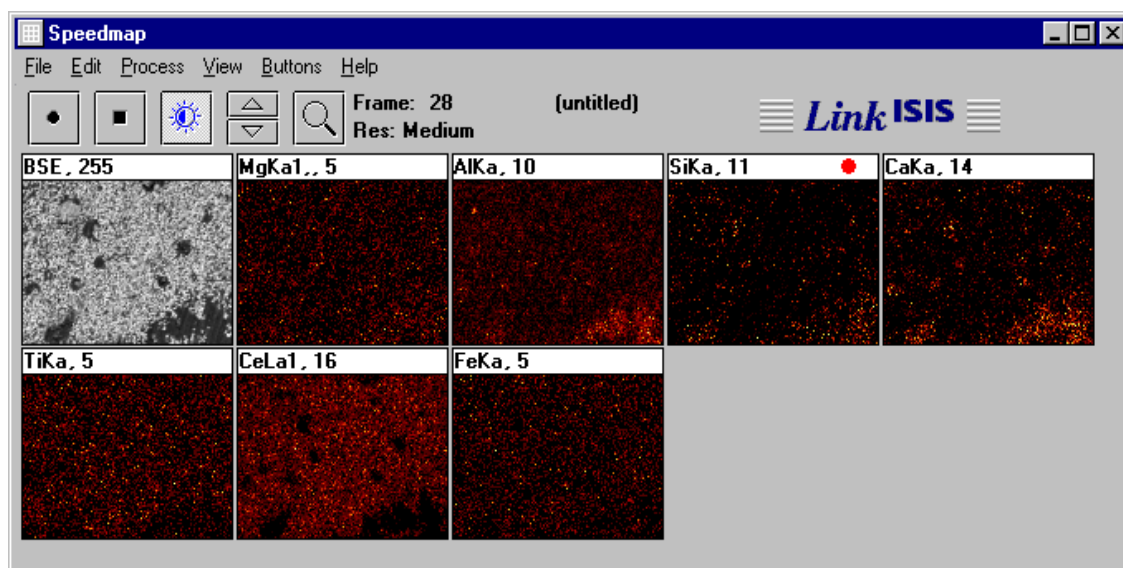


Figura 4.54 Mapeamentos de Raios-X dos Elementos Mg, Al, Si, Ca, Ti, Ce e Fe da Amostra EGAF Dopada 8%CeO<sub>2</sub> – Ampliação 1000x.

Avaliações das imagens de composição, espectros de EDS e Mapeamentos de Raios-X das Figuras 4.49 a 4.54 sinalizam a baixa molhabilidade do CeO<sub>2</sub> pela escória, visto à baixa coexistência das contagens de Ce com os elementos Ca, Si, Al, Mg, Ti e Fe, característicos da escória, conforme ilustram os mapeamentos de raios-X das Figuras 4.52 e 4.54.

Exames de difração de raios-X da região da nova fase desenvolvida mediante fusão da EGAF Dopada com 8% CeO<sub>2</sub> revelaram a presença da fase CeO<sub>2</sub> (Cúbica), sinalizando a elevada estabilidade do depósito de CeO<sub>2</sub> com a escória rica em Cálcia conforme demonstra o espectro de difração de raios-X ilustrado na Figura 4.55, ratificando as afirmações dos exames de Microscopia Eletrônica de Varredura Acoplada à Microsonda Eletrônica.

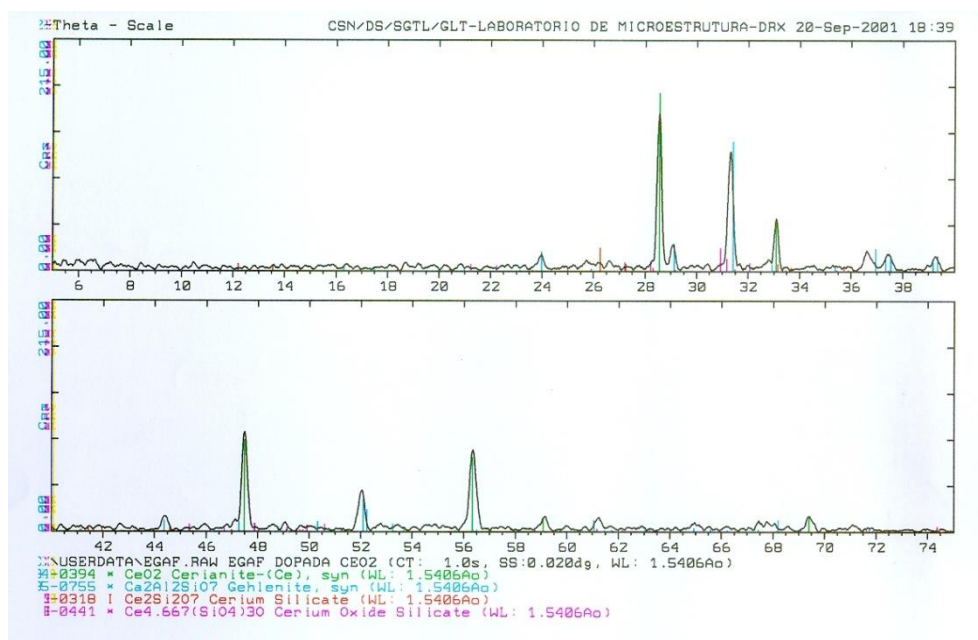


Figura 4.55 Difratoograma da Região da Nova Fase Desenvolvida na Amostra EGAF Dopada 8%CeO<sub>2</sub> Após Fusão à 1400°Cx10Minutos.

#### 4.2.6 Avaliação da Impregnação versus Coeficiente Expansão Térmica

Nas Figuras 4.56 e 4.57 são ilustradas as curvas dilatométricas em função da temperatura das amostras do estudo da eficiência de impregnação das soluções selecionadas e dos cadinhos após escorificação em Forno Tammann.



CSN - Centro de Pesquisas - Caracterização Microestrutural

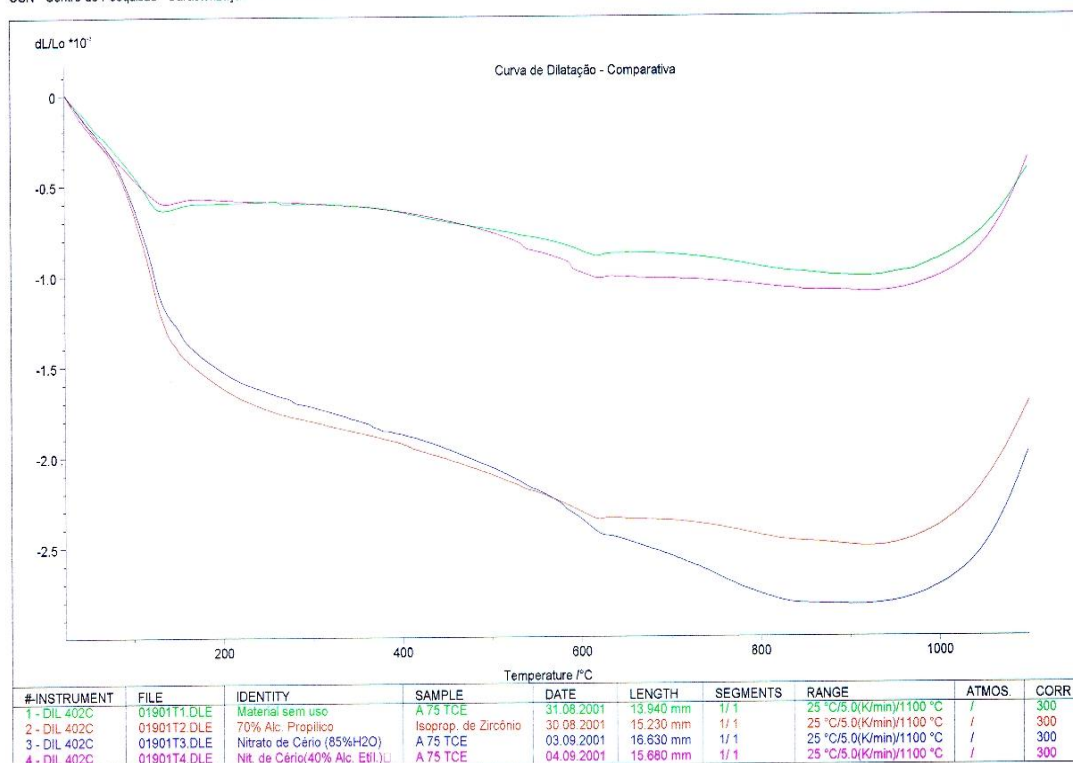


Figura 4.56 Dilatometria das Amostras do Estudo da Eficiência de Impregnação.

Avaliações das curvas dilatométricas da Figura 4.56 sinalizam aumento da retração oriunda do processo de impregnação ISP. Observa-se que as amostras impregnadas após 6 ciclos com as soluções portadoras de Cério e Zircônio selecionadas, seguidas de tratamento térmico a 1000°Cx4hs em moinha de coque (Curva Azul e Marrom, respectivamente) apresentam por volta de 1000°C valores de retração linear ( $\Delta L/L_0$ ) da ordem de 2,5% contra valores da ordem de 1,0% para as amostras de refratário sem impregnação e impregnado com a solução alcoólica de 40% em massa de nitrato de cério em álcool etílico tratadas a 1000°Cx4hs em moinha de coque.

Tais resultados sinalizam a melhor eficiência das soluções selecionadas resultante do processo de impregnação, uma vez que os produtos de reação oriundos da deposição e combinação dos depósitos com a microestrutura refratária levam além da ocupação da porosidade, à densificação do refratário.

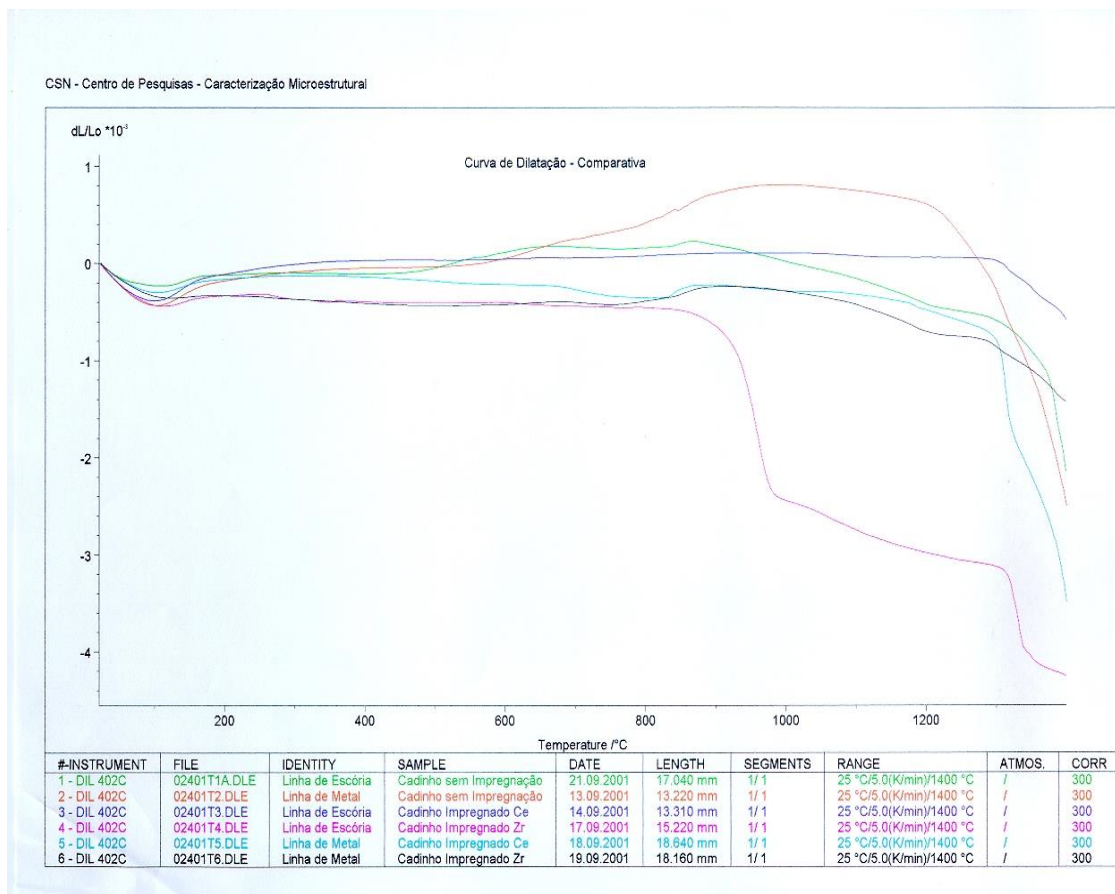


Figura 4.57 Dilatometria das Amostras dos Cadinhos Sem Impregnação e Impregnados com Cério e Zircônio.

Análises complementares das amostras dos cadinhos sem impregnação e impregnados com Cério e Zircônio ilustram ao redor de 1000°C uma sensível retração para o corpo de prova do Cadinho Impregnado com Zircônio - Linha de Escória, oriunda da transformação da  $ZrO_2$  depositada da fase tetragonal para monoclinica fortalecendo as afirmações a respeito do processo nucleação e propagação de trincas citado anteriormente.

#### 4.2.7 Avaliação da Energia de Fratura $\gamma$ WOF Resultante da Impregnação

Nas Figuras 4.58 e 4.59 são ilustrados os gráficos de Carga (Kgf) x Deslocamento (mm) dos corpos de prova impregnados com Cério e Zircônio comparados com os resultados dos corpos de prova Sem Impregnação.

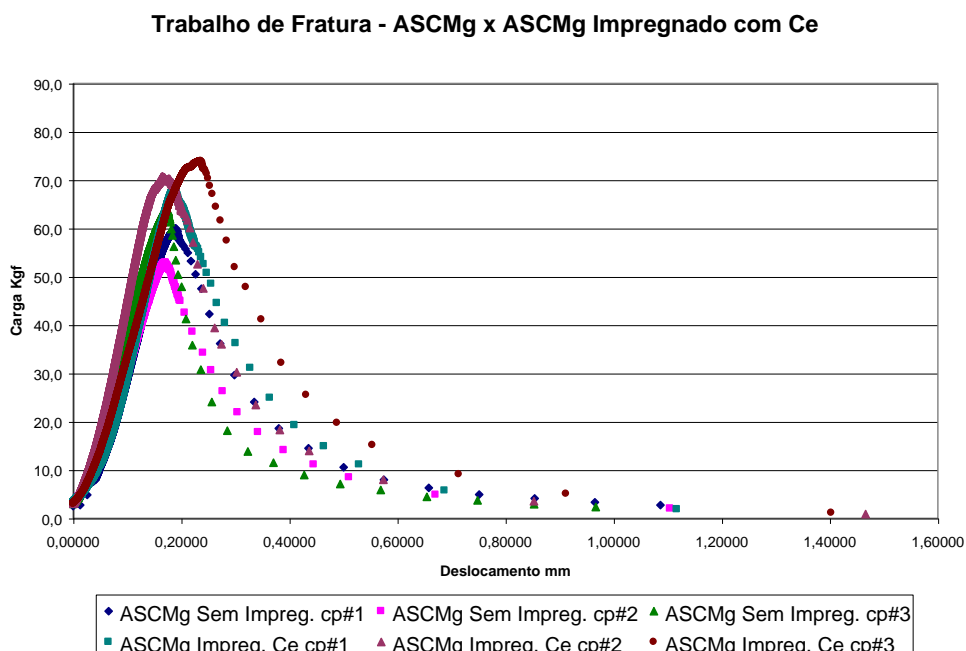


Figura 4.58 Trabalho de Fratura dos Corpos de Prova Impregnados com Cério Comparados com os Corpos de Prova Sem Impregnação.

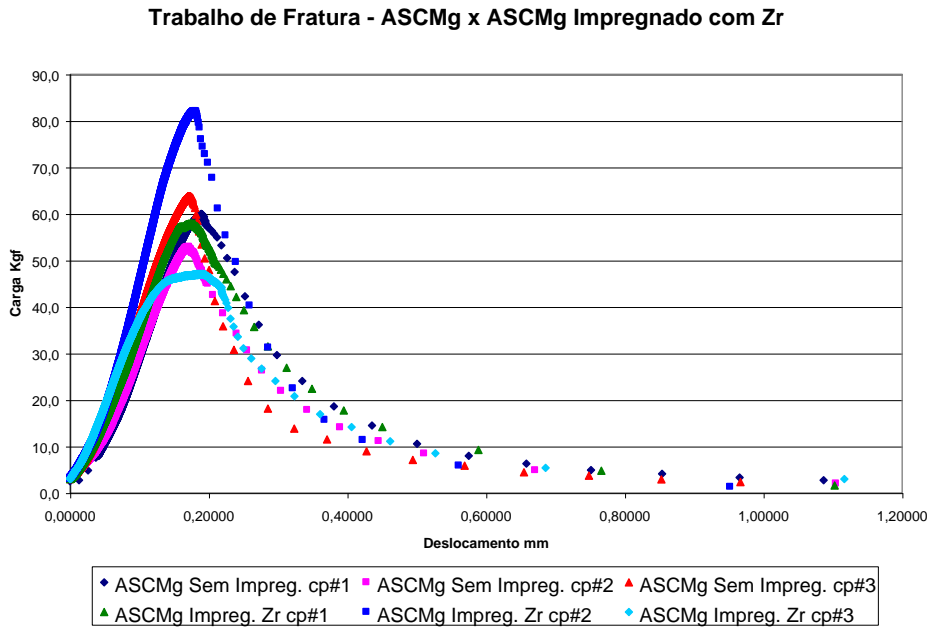


Figura 4.59 Trabalho de Fratura dos Corpos de Prova Impregnados com Zircônio Comparados com os Corpos de Prova Sem Impregnação.

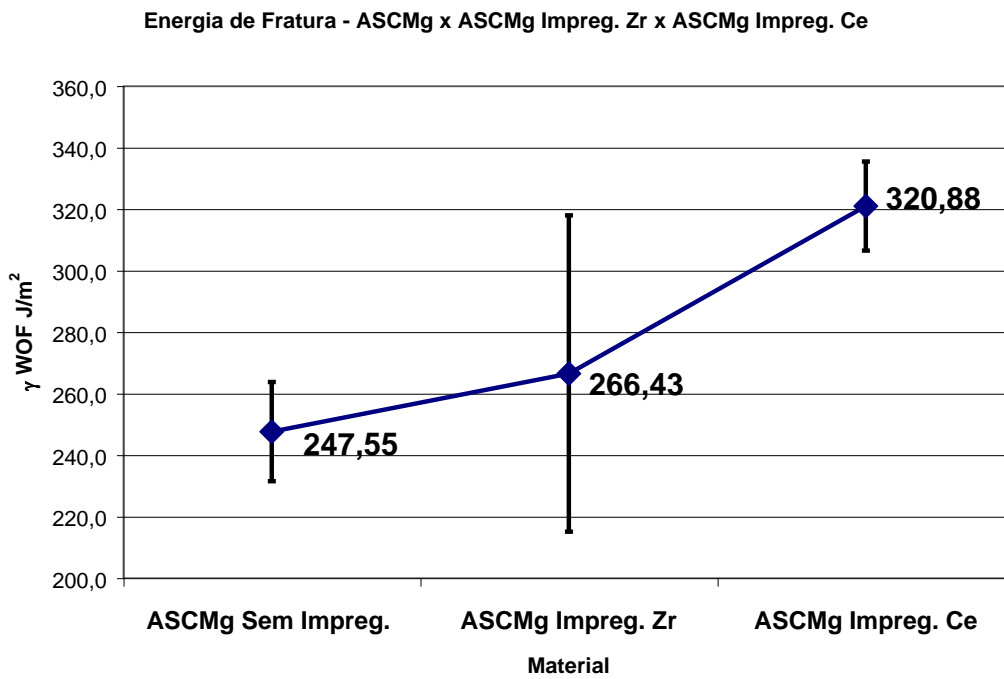


Figura 4.60 Energia de Fratura dos Corpos de Prova Impregnados Comparados com os Corpos de Prova Sem Impregnação.

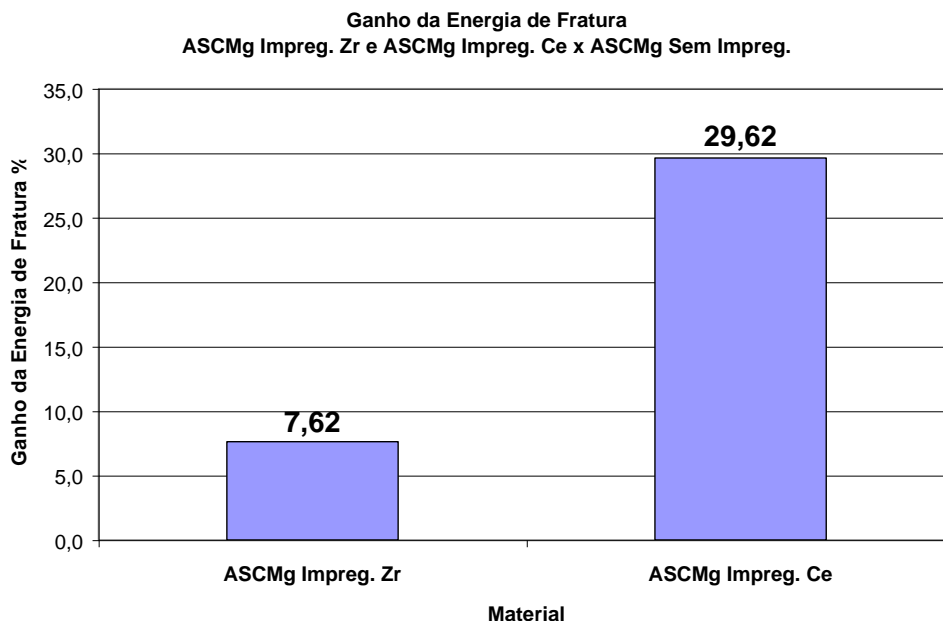


Figura 4.61 Ganho Percentual da Energia de Fratura dos Corpos de Prova Impregnados Comparados com os Corpos de Prova Sem Impregnação.

De acordo com os resultados ilustrados nas Figuras 4.58 a 4.61, conclui-se que o processo de impregnação ISP promove um aumento da energia de fratura da ordem de 8% para o refratário Impregnado com a Solução Portadora de Óxido de Zircônio e de 30% para a Impregnação com Solução Portadora de Óxido de Cério.

O excelente desempenho dos Refratários Impregnados com Óxido de Cério se deve ao desenvolvimento das diversas fases que evoluem a partir da interação do depósito de Cério com a microestrutura refratária, funcionando como barreiras para propagação estável de trinca (aumento de  $\Delta\gamma$ ) conforme detalhado pelos estudos de difração de raios-X do item 4.2.5.

O aumento da energia de fratura resultará em maior Resistência ao Dano por Choque Térmico conforme descrevem as equações a seguir [76]:

$$R^{ST} = \left( \frac{\gamma_{WOF} \cdot E}{\sigma_t^2 \cdot (1 - \mu)} \right) \quad (4.14)$$

$$R^{ST} = \left( \frac{\gamma_{WOF}}{\alpha^2 \cdot E} \right)^{1/2} \quad (4.15)$$

onde:

$\gamma_{\text{WOF}}$ : Energia de Fratura;

E: Módulo de Young;

$\sigma_t$ : Tensão Térmica requerida para levar o corpo à Fratura;

$\mu$ : Coeficiente de Poisson;

$\alpha$ : Coeficiente de Expansão Térmica Linear.

O aumento do Parâmetro  $R^{ST}$  refletirá em menor perda da resistência mecânica do material, dado o início do processo de propagação de trinca [77], durante a campanha do revestimento (Carro Torpedo em campanha), enquanto que o aumento do Parâmetro  $R^{ST}$  resultará em prorrogar o enfraquecimento da microestrutura diante do crescimento das trincas, conferindo maior estabilidade durante o processo de propagação de trinca.

Desta forma, a técnica de ISP confere além do aumento da resistência à corrosão, a otimização das propriedades termomecânicas do refratário, conduzindo a um melhor desempenho do revestimento refratário dos Carros Torpedo frente às solicitações operacionais, resultando em maior disponibilidade do equipamento, e conseqüentemente, aumento do escoamento de gusa do Alto Forno para Aciaria.

#### **4.2.8 Avaliação do Módulo de Ruptura à Quente Resultante da Impregnação**

Na Figura 4.62 é ilustrado os resultados de resistência mecânica à flexão (1400°C) dos Corpos de Prova Impregnados com Cério e Zircônio comparados com os Corpos de Prova Sem Impregnação.

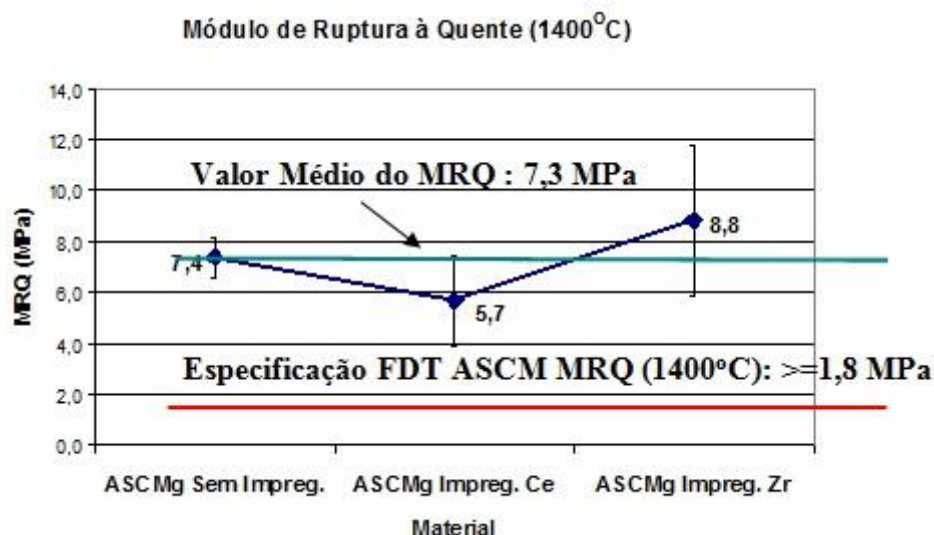


Figura 4.62 Módulo de Ruptura à Quente (1400°C) dos CP's Sem Impregação, Impregnados com Cério e Zircônio Comparados com a Especificação da FDT.

De acordo com os resultados da Figura 4.62, observa-se que os corpos de prova sem impregação e impregnados com Cério e Zircônio apresentaram resistência a flexão superior à especificação da Folha de Dados Técnicos do Material.

Comparações dos resultados de MRQ dos cp's Impregnados com Cério e Zircônio com os cp's Sem Impregação indicam uma redução da resistência mecânica dos cp's impregnados com Cério e aumento da resistência mecânica dos cp's impregnados com Zircônio.

Todavia, analisando-se o desvio padrão, observa-se um elevado valor para os cp's impregnados com Zircônio (3,0 MPa) diante de um desvio padrão de 1,8 MPa para os cp's Impregnados com Cério e 0,78 MPa para os cp's Sem Impregação, o que sinaliza a manutenção da resistência mecânica para uma valor médio da ordem de 7,3 MPa, da mesma ordem de grandeza da resistência mecânica do cps sem impregação.

Tais resultados estão de acordo com o esperado, uma vez que a resistência a flexão a quente, na temperatura de 1400°C para o sistema ASCM, não deve ser aumentada uma vez que as matérias primas que constituem a microestrutura refratária original desenvolvem uma quantidade mínima de fase

líquida, suficiente o bastante para desenvolver o início do processo de sinterização via fase líquida porém insuficiente para reduzir a resistência mecânica à quente.

### 4.3 Conclusão

Foi desenvolvida uma Solução Portadora de Cério capaz de ocupar parcialmente a porosidade aberta da microestrutura do revestimento refratário à base de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}/\text{C}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$  empregados em Carros Torpedo, resultando em aumento da resistência ao desgaste.

A aplicação da técnica de Impregnação de Solução Portadora de Cério ISP/Ce resulta no aumento da resistência ao desgaste conforme resultados dos ensaios de escorificação em Forno Tamann que demonstraram a redução de 8 pontos percentuais na taxa de desgaste do material impregnando quando comparado ao refratário à base de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}/\text{C}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$  sem impregnação.

A presença dos depósitos de Óxido de Cério, de baixa molhabilidade pela escória, localizados nas adjacências da superfície do agregado de corundum, levam a escória rica em alumino-silicatos de cálcio, a atuar de forma mais intensa sobre a superfície do agregado, através do mecanismo de dissolução do agregado de corundum pela escória, resultando em maior resistência ao desgaste do material, uma vez que a taxa de desgaste é proporcional ao consumo da matriz (fração fina), onde se localizam os principais sítios de corrosão da microestrutura refratária.

O desenvolvimento das diversas fases que evoluem na microestrutura refratária a partir da interação dos depósitos de Óxido de Cério de elevada área superficial e baixa molhabilidade pela escória, resultam na formação de barreiras para penetração da escória e reforço para propagação estável de trinca (aumento de  $\Delta\gamma$ ), conduzindo, além de maior resistência à corrosão, ao melhoramento das propriedades termomecânicas.



## **5 DESENVOLVIMENTO DA TÉCNICA DE PREVENÇÃO DA CORROSÃO MEDIANTE FORMAÇÃO DE CAMADA PROTETORA – FCP**

A maioria dos processos de corrosão que envolvem o contato do revestimento refratário de um vaso metalúrgico com o banho de metal líquido e escória tem como componente principal sobre o mecanismo de corrosão, a ação da escória sobre o revestimento refratário. Dentre os parâmetros comumente controlados nos processos metalúrgicos, a basicidade da escória se destaca, uma vez que está intimamente ligada à sua viscosidade, e, conseqüentemente, à eficiência de incorporação de compostos indesejáveis ao banho de metal, tais como, os sulfetos de cálcio formados a partir da dessulfuração do gusa, passando por inclusões de alumina, responsáveis por introduzir sérios defeitos na bobina de aço.

No setor refratário é de conhecimento a aplicação de refratários básicos na constituição de revestimentos refratários de Painéis de Aço e Conversores LD, refratários à base de MgO/C. Comparando-se a constituição das escórias de Conversor e Painel de Aço com a escória produzida nos Altos Fornos, observa-se um sensível aumento do teor de MgO da ordem de 3 a 10%, respectivamente.

Uma vez que a maioria dos processos de corrosão dos refratários são fundamentalmente governados pelo efeito de dissolução no banho de escória, a escolha de um refratário de elevada compatibilidade com a escória será fundamental para o desempenho do revestimento, o que explica o emprego de refratários magnesianos em Painéis de Aço e Conversores LD expostos a escórias ricas em CaO e MgO.

Desta forma, o presente estudo teve por objetivo estudar o efeito da adequação da escória de alto forno com MgO diante da evolução de fases que promovam a formação de uma camada refratária capaz de proteger o revestimento, conduzindo a um aumento da campanha do refratário e conseqüentemente, aumento da disponibilidade da frota de Carros Torpedo da CSN.

## 5.1 Materiais e Métodos

Para desenvolvimento da técnica de FCP, foram definidos os principais parâmetros para avaliação do desenvolvimento da formação de camada protetora a partir da dopagem da escória de alto forno com MgO.

- Dopagem da Escória de Alto Forno com Óxido de Magnésio.
- Caracterização de Matéria Prima Rica em Óxido de Magnésio para Dopagem da Escória em Escala Industrial.
- Fluidez das Escórias Dopada com Óxido de Magnésio.
- Evolução Mineralógica e Microestrutural das Fases Desenvolvidas Mediante Dopagem da Escória de AF com Óxido de Magnésio.
- Desenvolvimento de Simulação Laboratorial que Reproduza às Condições de Molhamento da Escória Dopada sobre o Refratário.

### 5.1.1 Dopagem da Escória de Alto Forno com Óxido de Magnésio

Amostras de Escória Granulada de Alto Forno e Sínter de MgO foram cominuidas abaixo da malha de 200mesh para preparo das misturas de Escória de Alto Forno Dopada com 2%MgO, 4%MgO, 6%MgO, 8%MgO e 10%MgO, para realização dos ensaios de Fluidez e Aderência ao Substrato Refratário de ASCM.

### **5.1.2 Caracterização de Matéria Prima Rica em Óxido de Magnésio para Dopagem da Escória em Escala Industrial**

Em paralelo aos estudos de dopagem da escória com Sínter de MgO foram realizadas caracterizações em amostras de Sucata Refratária de MgO, proveniente da demolição de revestimentos refratários magnesianos empregados em Panela de Aço, Conversor LD e Forno de Cal. Este material é vendido pela CSN a uma empresa local que realiza a cominuição do material e o revende ao mercado. A amostra caracterizada consiste da sucata após beneficiamento.

Inicialmente, foi realizada a análise granulométrica do material, seguido de difração de raios-X das diferentes malhas retidas em 1mm, 0,5mm, 0,25mm, 0,15mm, 0,075mm, inferior a 0,075mm e global, e análise química de MgO total e MgO livre.

Posteriormente, foram preparadas amostras de sucata refratária de MgO para dopagem da escória de alto forno na composição otimizada pelo estudo de fluidez, visando a realização dos ensaios de aderência ao substrato refratário e simulação laboratorial de molhamento da escória dopada com MgO.

### **5.1.3 Fluidez da Escória Dopadas com Óxido de Magnésio**

A título de avaliar a fluidez da escória de alto forno diante da dopagem com MgO, foi adaptado o Ensaio Padrão CSN – PR 120477- “Teste Comparativo de Fusão de Pós Fluxante para Lingotamento Contínuo”.

As condições do ensaio de Fluidez da Escória Dopada com MgO consistiram da seleção de 2 navículas de mulita (100mm de comprimento x 13mm de largura) para cada formulação de escória dopada com MgO, comparada com a amostra de escória *in natura*, conforme procedimento de

preparo descrito no item 7.1.1. As navículas foram carregadas com as misturas mediante uso de gabarito, responsável por cobrir 80% do comprimento útil, proporcionando a adição de mesmo volume de material para todas as navículas. Cuidado especial foi tomado quanto a retirada do excesso de material, evitando a possibilidade de compactação das amostras, bem como no momento da retirada do gabarito, de forma a impedir que a mistura se espalhe ao longo da navícula.

Um forno foi programado à temperatura de 1400°Cx 2hs, visando reproduzir a temperatura de operação dos Carros Torpedos da CSN. Após encharque, as navículas contendo as misturas, foram posicionadas em uma placa refratária duas a duas, de forma a propiciar o enformamento de todas navículas ao mesmo instante. Com auxílio de cronômetro, as navículas foram mantidas enformadas por 10 minutos, seguidas de resfriamento em atmosfera ambiente.

Após resfriamento, as barcas foram fotografadas, seguido de preparo das amostras para caracterização mineralógica e microestrutural.

#### **5.1.4 Evolução Mineralógica e Microestrutural das Fases Desenvolvidas Mediante Dopagem da Escória de AF com Óxido de Magnésio**

De posse das navículas de mulita contendo as misturas de escória dopadas com Sínter de MgO após ensaio de Fluidez, foram preparadas amostras para difração de raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura Acoplada à Microsonda, visando avaliar a evolução mineralógica e microestrutural em função da concentração de MgO adicionado.

### 5.1.5 Desenvolvimento de Simulação Laboratorial que Reproduza as Condições de Molhamento da Escória Dopada sobre o Refratário

Uma vez adequada a melhor concentração de MgO para dopagem da escória, foi desenvolvida uma simulação laboratorial visando reproduzir as condições de molhamento da escória dopada sobre o refratário, utilizando-se da montagem de um Forno Rotativo composto por 6 tijolos de refratários de ASCM montados de forma a revestir a câmara do forno mediante construção de um hexaedro, conforme ilustra a foto da Figura 5.1.



Figura 5.1 Montagem do Forno Rotativo para Ensaio de Molhamento da Escória Dopada com MgO.

Foram carregados 3 Kg de mistura de escória granulada de alto forno dopada com sucata refratária de MgO na granulometria após beneficiamento, seguido de fusão da mistura à  $1450^{\circ}\text{C} \times 2\text{hs}$ , mediante emprego de maçarico oxi-acetilênico, sob rotação constante de 4 RPM. Durante o ensaio foram realizadas documentações fotográficas, seguido de preparo das amostras para caracterização pelas técnicas de difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura acoplada à microssonda eletrônica.

### 5.1.6 Avaliação da Interface da Escória Dopada com Óxido de Magnésio com o Revestimento Refratário de Carro Torpedo

De forma análoga ao estudo da evolução mineralógica e microestrutural das fases desenvolvidas mediante dopagem da escória com MgO durante o ensaio de Fluides, foram realizadas caracterizações da interface escória/substrato refratário de ASCM, sob diferentes concentrações de MgO adicionado à Escória, utilizando-se as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura e Dilatometria. Na figura 5.2 é ilustrado o reator de ASCM empregado para realização do ensaio de Aderência ao Substrato. O ensaio consistiu da fusão das amostras a  $1400^{\circ}\text{C} \times 2\text{hs}$ , seguido de resfriamento natural do Forno e posterior preparo das amostras para MEV e Dilatometria.

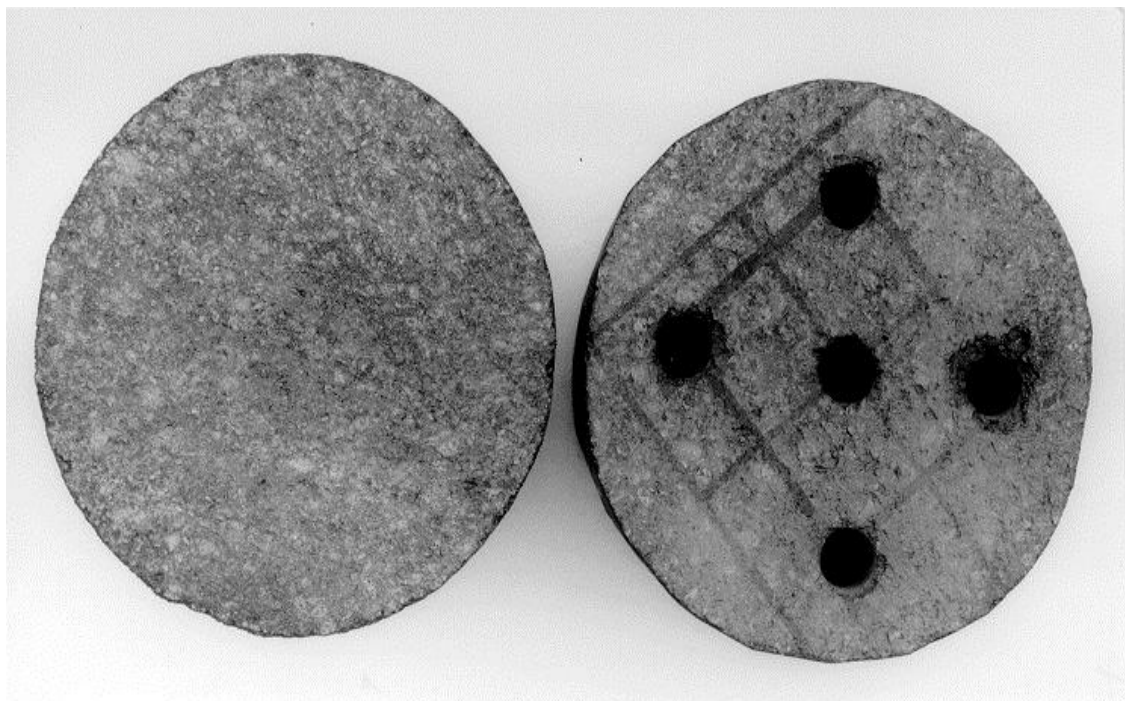


Figura 5.2 Reator de Refratário ASCM para Realização do Ensaio de Aderência da Escória Dopada com MgO com Substrato Refratário.

## 5.2 Resultados e Discussão

### 5.2.1 Caracterização de Matéria Prima Rica em Óxido de Magnésio para Dopagem da Escória em Escala Industrial

Em paralelo aos estudos de formação de camada protetora, foi estudada a possibilidade de emprego da sucata refratária de MgO gerada na CSN, e beneficiada por empresa local. Como avaliação preliminar foi realizada a análise granulométrica da amostra de sucata refratária após beneficiamento conforme ilustra a Figura 5.3.

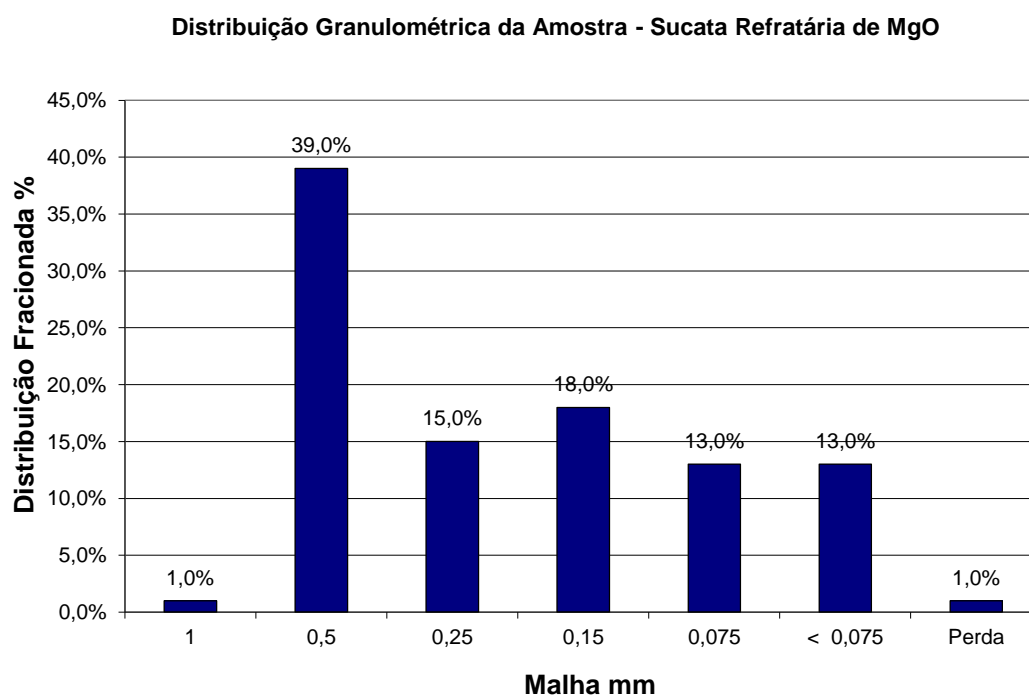


Figura 5.3 Análise Granulométrica da Sucata Refratária de MgO após Beneficiamento.

Após análise granulométrica foram preparadas amostras das diferentes frações granulométricas retidas, ilustradas na Figura 5.3, para difração de raios-X juntamente com uma amostra que reproduziu a distribuição total (amostra global), conforme ilustram as Figuras 5.4 e 5.5.

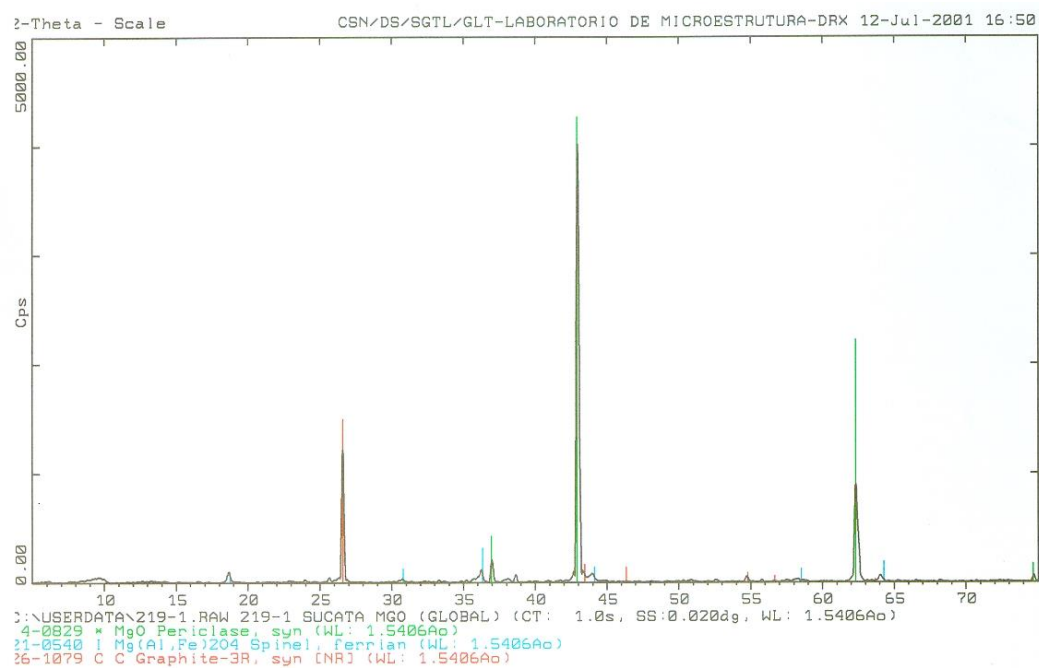


Figura 5.4 Difração de Raios-X da Amostra Global de Sucata Refratária de MgO.

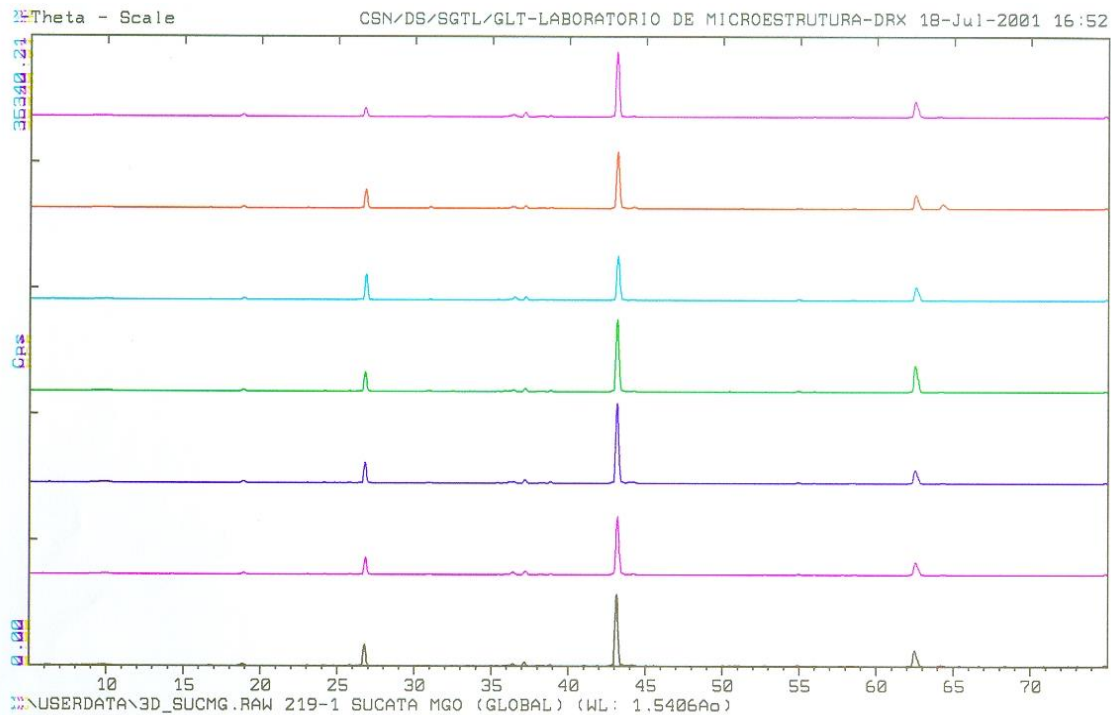


Figura 5.5 Superposição dos Espectros de Difração de Raios-X das Frações Granulométricas Retidas da Amostra de Sucata Refratária de MgO.



De acordo com os resultados de difração de raios-X, observa-se que amostra não apresenta sensível variação da composição mineralógica ao longo da distribuição granulométrica, sendo composta em essência por Periclásio (MgO), Espinélio de Magnésio-Alumínio-Ferro ( $Mg(Al, Fe)_2O_4$ ) e Grafite.

Resultados de análise química revelaram a presença de 63,7%MgO na amostra, sendo que 31,6% MgO encontra-se na forma livre (Periclásio) e a parcela restante combinada na forma de espinélio de Mg-Al-Fe.

### **5.2.2 Fluidez da Escória Dopada com Óxido de Magnésio**

Na Figura 5.6 é ilustrado o aspecto das navículas de mulita contendo as misturas de escória granulada de alto forno dopadas com 0%, 2%,4%,6%,8% e 10% Sínter de MgO (Pureza 99%).

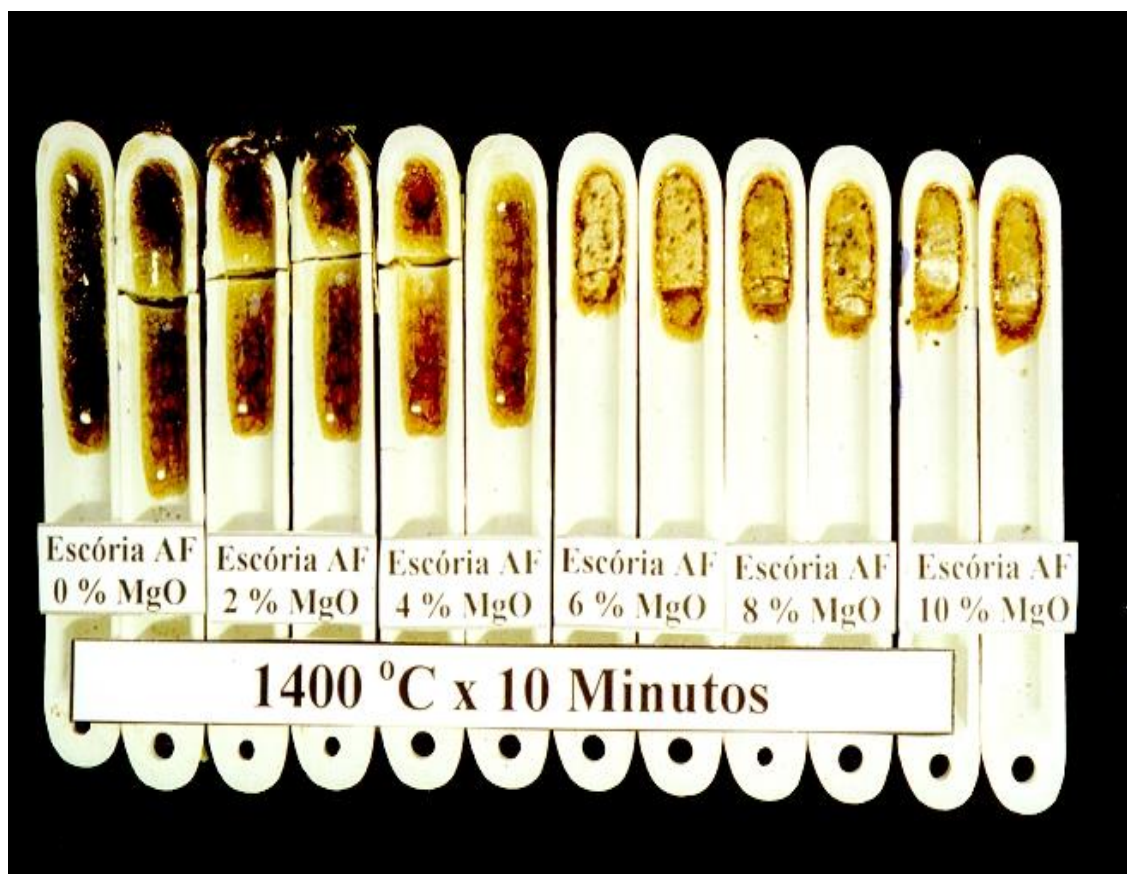


Figura 5.6 Aspecto das Amostras de Escória Dopada com MgO – Ensaio de Fluidez à 1400°Cx10min.

De acordo com os resultados do Ensaio de Fluidez ilustrado na Figura 5.6, realizado na temperatura média de operação dos Carros Torpedos da CSN (1400°C), conclui-se que a partir da adição de 6%MgO na escória de alto forno, há o desenvolvimento de uma nova fase de natureza refratária, resultando em menor escoamento ao longo da navícula, refletindo no aumento da viscosidade da escória, e conseqüentemente, no aumento da refratariedade, sinalizando a formação de uma camada protetora.

### 5.2.3 Evolução Mineralógica e Microestrutural das Fases Desenvolvidas Mediante Dopagem da Escória de AF com Óxido de Magnésio

Exames de difração de raios-X realizados nas amostras de escória de AF dopada com 0%, 2%, 4%, 6%, 8% e 10%, evidenciaram a partir da formulação de escória dopada com 6%MgO a formação das fases Forsterita ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ), Forsterita ( $(\text{Mg}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})_2\text{SiO}_4$ ), Silicato de Magnésio Sódio ( $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$ ), Silicato de Magnésio Alumínio Ferro ( $\text{Fe-Mg-Al-SiO}$ ), conforme ilustrado pela superposição dos espectros de difração de raios-X da Figura 5.7.

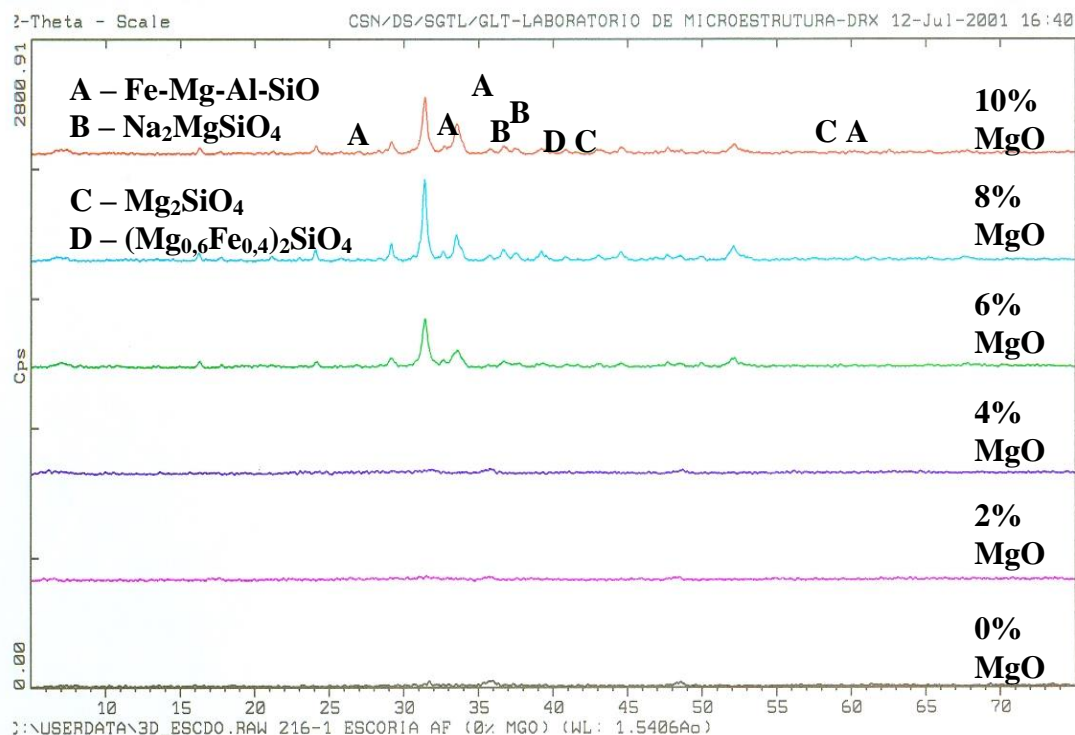


Figura 5.7 Superposição dos Espectros de Difração de Raios-X das Amostras de Escória de AF Dopadas com MgO - Ensaio de Fluidez à  $1400^\circ\text{C} \times 10\text{min}$ .

Exames complementares de MEV acoplada à Microsonda Eletrônica foram realizados sobre as amostras de escória de AF dopada com 4%MgO e 6%MgO, conforme ilustram as Figuras 5.9 e 5.9.

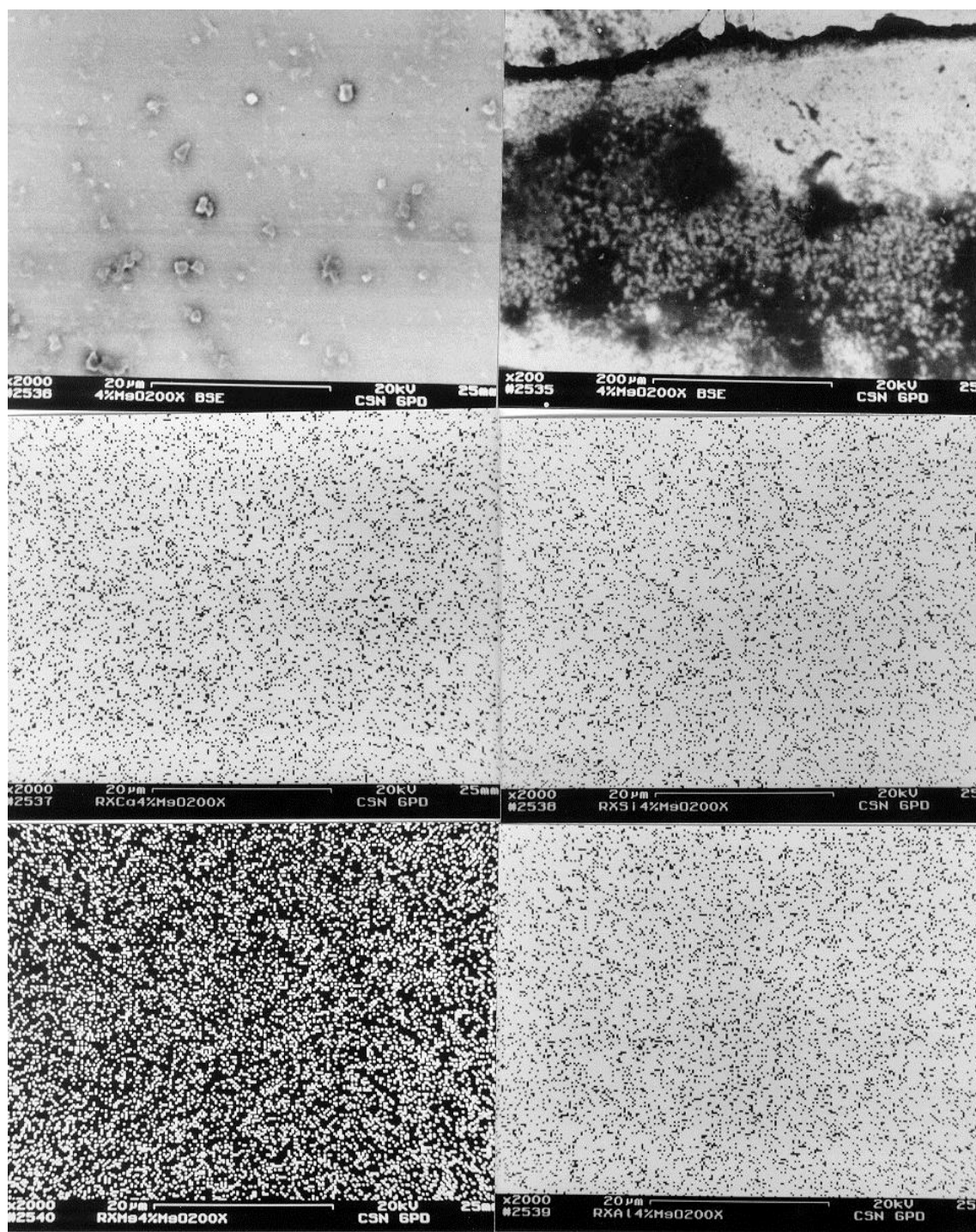


Figura 5.8 Imagens de Composição Acoplada ao Mapeamentos de Raios-X dos Elementos Ca, Si, Mg e Al da Amostra de Escória Dopada com 4%MgO.

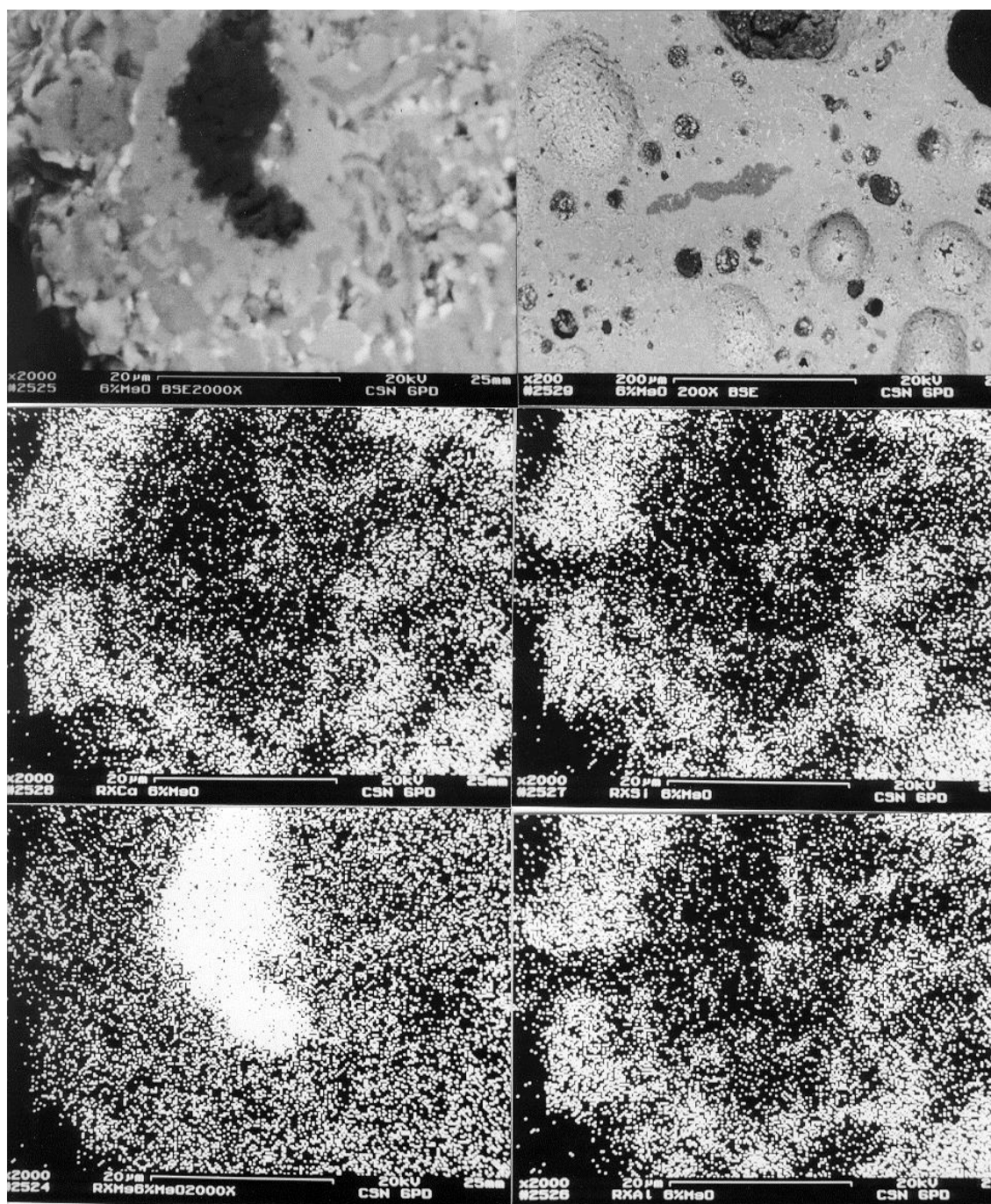


Figura 5.9 Imagens de Composição Acoplada ao Mapeamentos de Raios-X dos Elementos Ca, Si, Mg e Al da Amostra de Escória Dopada com 6%MgO.

Comparações entre as imagens das Figuras 5.8 e 5.9 permitem visualizar a mudança de textura desenvolvida pela amostra de escória de AF dopada com 6%MgO quando confrontada com a microestrutura da amostra de escória de AF dopada com 4%MgO.



Analisando-se em detalhe a Figura 5.9, observa-se a coexistência das contagens de Mg com os elementos Si e Al , ratificando as afirmações do estudo de difração de raios-X, as quais afirmam a produção de silicatos de magnésio e silicatos de magnésio alumínio ferro, conforme ilustrado pela Figura 5.7.

#### 5.2.4 Simulação Laboratorial de Molhamento da Escória Dopada sobre o Refratário

Na Figura 5.10 é ilustrado o aspecto da escória fundida dopada com 8%MgO, oriundo da sucata refratária de MgO.

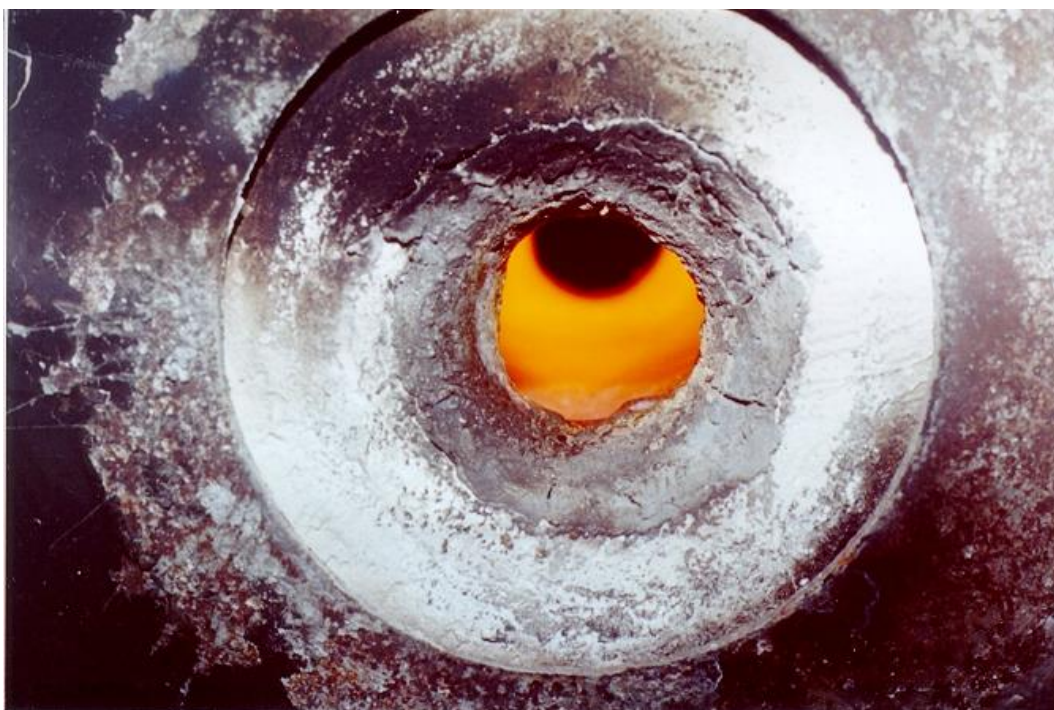


Figura 5.10 Visão da Escória Dopada com 8% MgO oriunda da Sucata Refratária de MgO, Fundida a 1450°C em Forno Rotativo.

De acordo com a Figura 5.10, observa-se que a escória dopada com 8%MgO teve sua viscosidade aumentada como reflexo do desenvolvimento de

fases de maior refratariedade, todavia apresenta fluidez suficiente para que possa fluir sobre a superfície refratária, permitindo a formação de uma camada protetora.

Com a adição de 8%MgO na escória de alto forno, há a alteração da composição química da escória conforme demonstrado pela Tabela 5.1. A partir da alteração da composição química da escória é possível traçar a evolução mineralógica oriunda da dopagem com MgO por meio da avaliação de diagramas de fase pseudo-ternários [78,79]. Assumindo-se o diagrama CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com composição fixa da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em 10% em massa, observa-se a evolução da escória sem dopagem para formação de uma escória caracterizada pelo desenvolvimento da fase Merwinite (Ca<sub>3</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>), de ponto de fusão ao redor de 1500°C, conforme ilustra diagrama de fase da Figura 5.11.

Tabela 5.1 Evolução da Composição Química da Escória de Alto Forno a Coque Dopada com 8% de MgO.

<b>Escória AF</b>	<b>%CaO</b>	<b>%SiO<sub>2</sub></b>	<b>%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>%MgO</b>	<b>BQ</b>
<b>Normal</b>	<b>42,85</b>	<b>34,28</b>	<b>11,01</b>	<b>5,49</b>	<b>1,07</b>
<b>8%MgO</b>	<b>39,68</b>	<b>31,74</b>	<b>10,19</b>	<b>12,49</b>	<b>1,24</b>

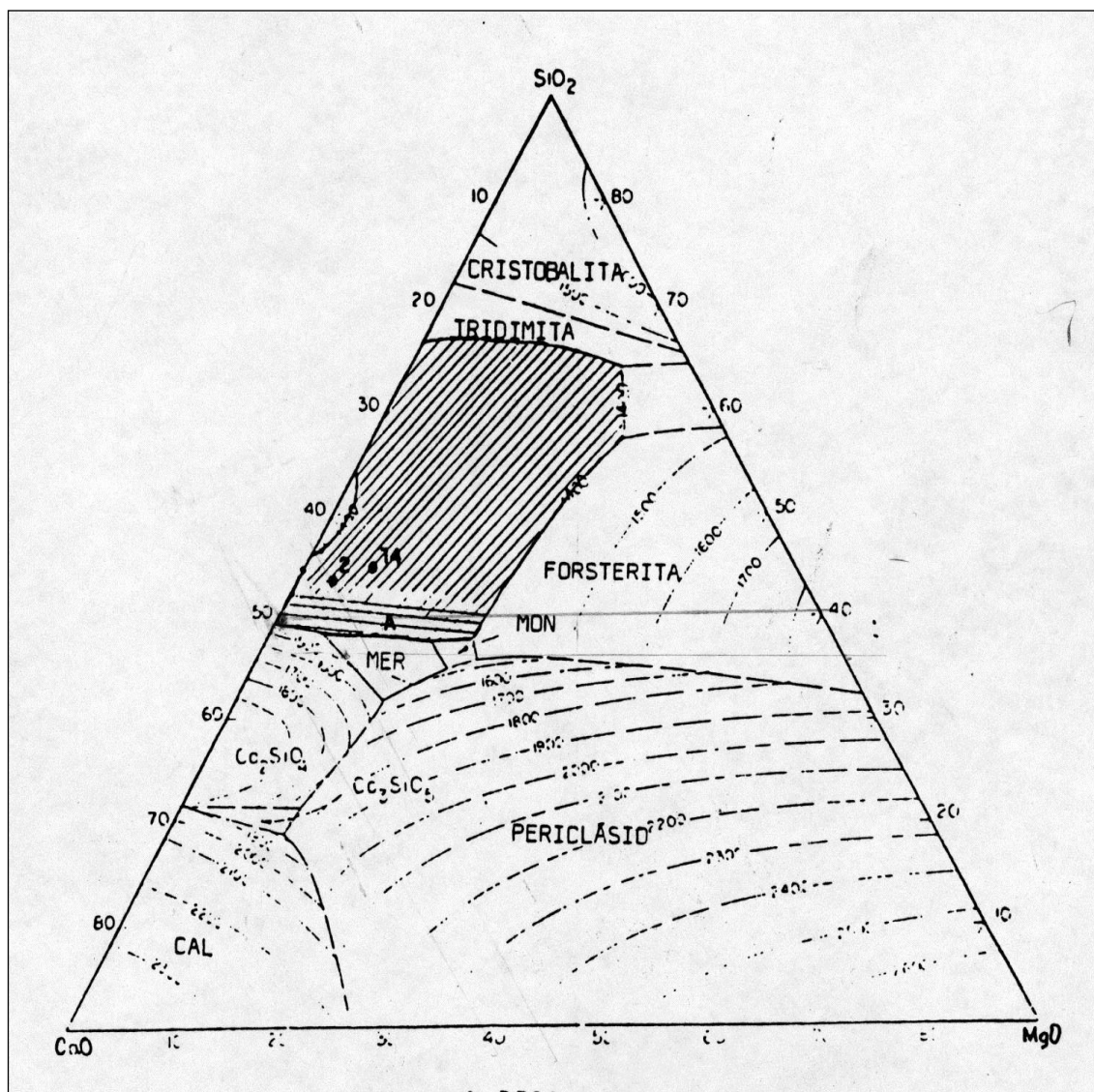


Figura 5.11 Diagrama de Fase Pseudo-Ternário CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [80].

Análises de difração de raios-X dos corpos de prova submetidos ao ensaio de Molhabilidade pela escória dopada com MgO em Forno Rotativo revelaram a presença das fases Merwinite ( $Ca_3Mg(SiO_4)_2$ ), Guelenita ( $Ca_2Al_2SiO_7$ ), Óxido de Magnésio Alumínio (Mg-Al-O), Silicato de Magnésio e Silicato de Cálcio Alumínio Magnésio. Exames de Microscopia Eletrônica de Varredura Acoplado à Microsonda Eletrônica ratificam o desenvolvimento das fases obtidas mediante a técnica de difração de raios-X, conforme ilustra a



imagem de composição da Figura 5.12 juntamente com os mapeamentos dos elementos Ca, Al, Si, Mg e Fe da Figura 5.13.

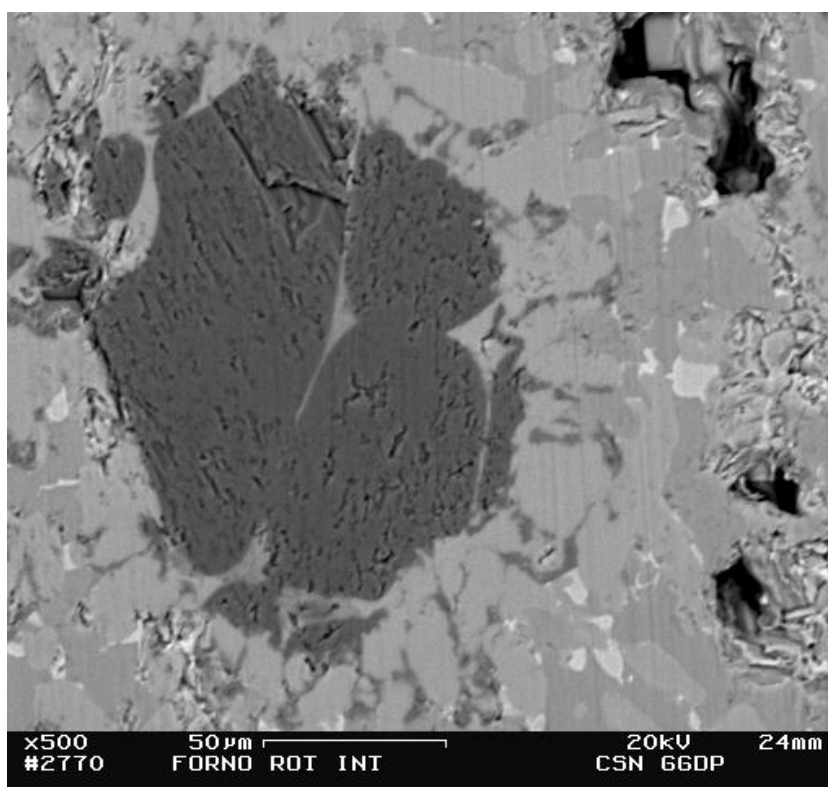


Figura 5.12 Imagem de Composição da Amostra de Refratário do Ensaio de Molhabilidade pela Escória Dopada com 8%MgO – Interface Escória-Refratário.

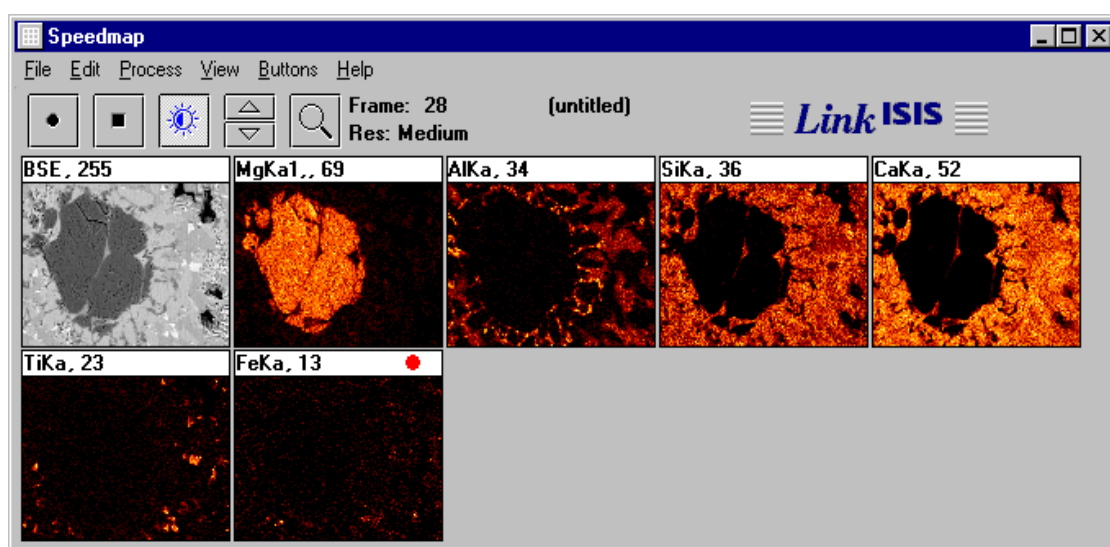


Figura 5.13 Mapeamento de Raios-X da amostra de Refratário do Ensaio de Molhabilidade pela Escória Dopada com 8%MgO – Interface Escória-Refratário.

### 5.2.5 Avaliação da Interface da Escória Dopada com Óxido de Magnésio com o Revestimento Refratário de Carro Torpedo

Na Figuras 5.14 e 5.15 são ilustradas as imagens referentes à interface obtida entre a escória dopada com 4% e 6% MgO com o substrato refratário do reator, ilustrado na Figura 7.3, após fusão em forno Tammann a 1400°C.

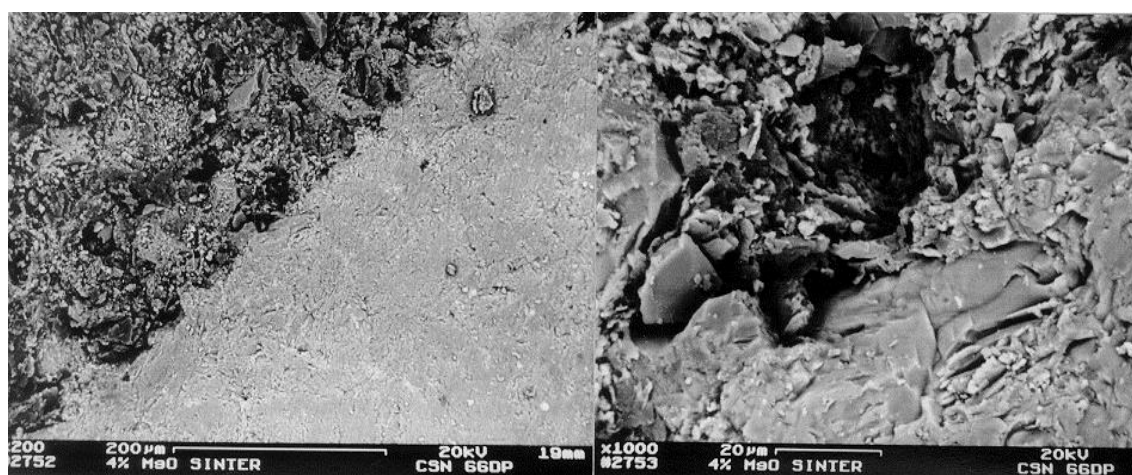


Figura 5.14 Imagens de Composição da Interface da Escória Dopada com 4% de MgO.

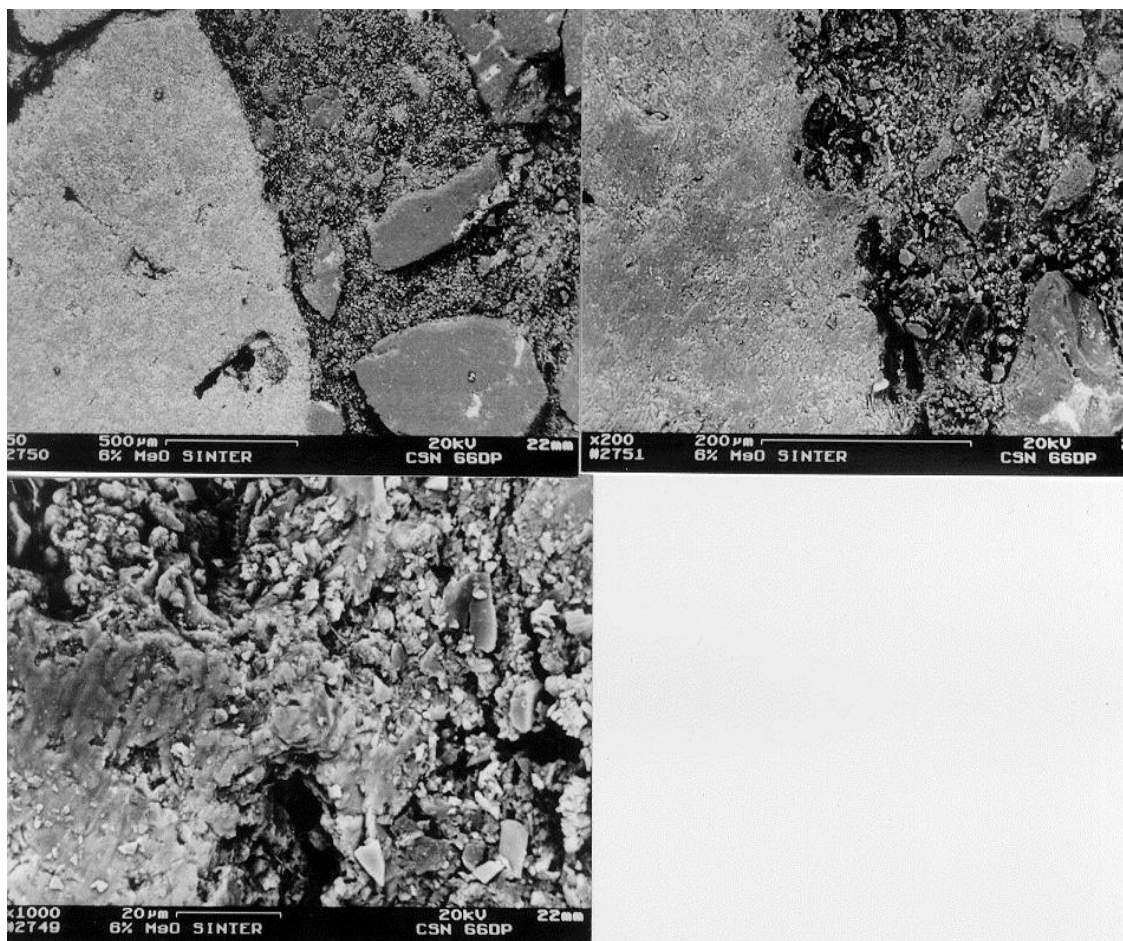


Figura 5.15 Imagens de Composição da Interface da Escória Dopada com 6% de MgO.

Análises das imagens de composição acima revelaram o desenvolvimento de uma boa interação da escória dopada com o refratário, conforme detalhado pela imagem da interface da escória dopada com 6% MgO com o substrato de ASCM - ampliação de 1000x da Figura 5.15.

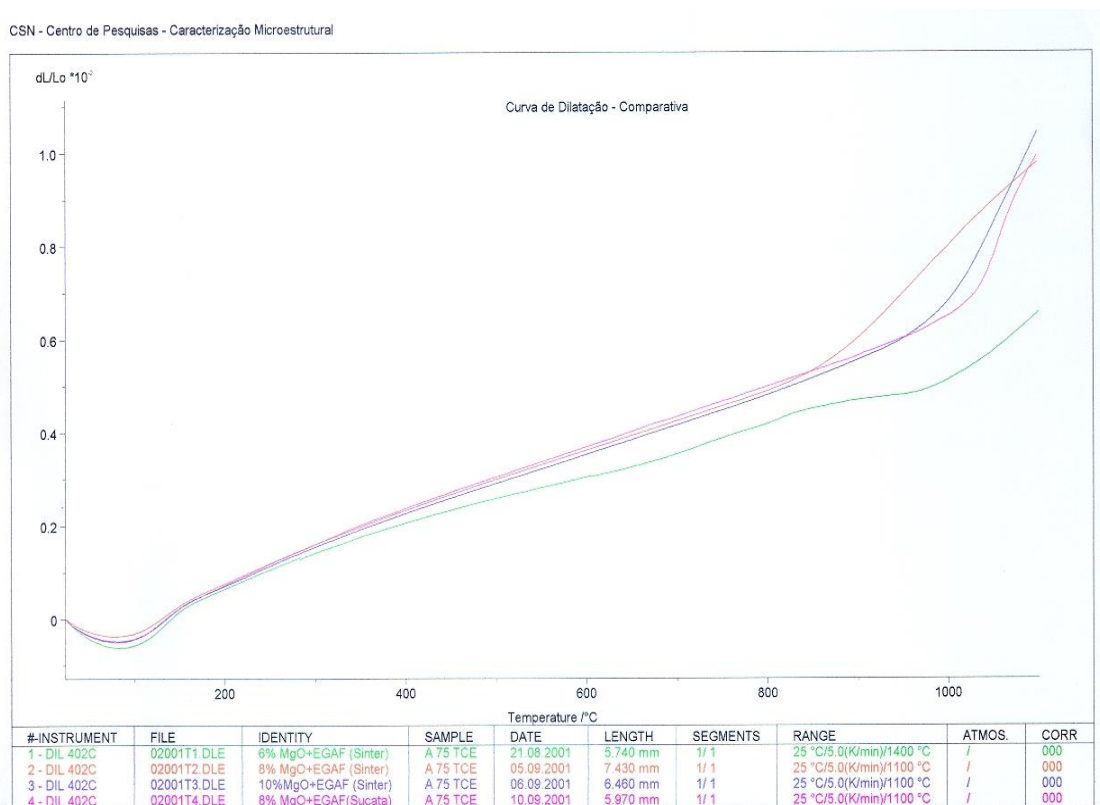


Figura 5.16 Dilatometria das Amostras da Interface da Escória Dopada com 2,4,6 e 8% MgO com o Refratário do Reator.

Avaliações das curvas de dilatométrica das amostras de escória dopadas com MgO, ilustradas pela Figura 5.16, sinalizam um pequeno aumento da expansão térmica das amostras de escória dopadas com 8 e 10% MgO quando comparadas à amostra de escória dopada com 6% de MgO. Tais resultados se devem a evolução das fases do campo da Merwinite conforme ilustrado pelo diagrama de fases da Figura 5.11.

Tomando-se as amostras de escória dopadas com 8 e 10% de MgO, é observada a estabilização da expansão o que indica pequena diferença de constituição entre as fases que compõem as escórias em questão.

### 5.3 Conclusão

A partir dos resultados obtidos durante realização dos Ensaio Laboratoriais (Fluidez da Escória Dopada com MgO e Molhabilidade do Refratário de Carro Torpedo pela Escória Dopada com MgO) e Após Caracterização dos Materiais conclui-se que a partir da adição de 6%MgO na escória de Alto Forno, há o desenvolvimento de Novas Fases à Base de Silicatos de Magnésio (Forsterita ( $Mg_2SiO_4$ ), Forsterita ( $(Mg_{0,6}Fe_{0,4})SiO_4$ ), Silicato de Magnésio Sódio ( $Na_2MgSiO_4$ ), Silicato de Magnésio Alumínio Ferro (Fe-Mg-Al-SiO)), resultando em maior refratariedade da escória do processo, conduzindo ao recobrimento do substrato refratário mediante formação de uma camada protetora.

Foi adequada como matéria-prima para dopagem da escória de Carro Torpedo em Escala Industrial, a Sucata Refratária de MgO gerada pelas Painéis de Aço e Conversores da CSN.



## **6 DESENVOLVIMENTO DA PREVENÇÃO DA CORROSÃO MEDIANTE FORMAÇÃO DE CAMADA PROTETORA – FCP / TESTES INDUSTRIAIS**

Uma vez concluído o desenvolvimento em Escala Laboratorial da Técnica de Formação de Camada Protetora – FCP, foi dado início aos Preparativos para Realização dos Testes Industriais de Formação de Camada Protetora.

### **6.1 Materiais e Métodos**

#### **6.1.1 Equacionamento da Formação de Cascão em Carros Torpedos**

No decorrer do ano de 2002 foi observado um aumento acentuado na tara dos Carros Torpedos da CSN (peso bruto sem carga metálica - gusa/escória), o que levou à necessidade da realização de um estudo visando ao equacionamento da formação de cascão de Carro Torpedo. Isto se fez necessário uma vez que a presença acentuada de cascão aderido nos Carros Torpedos dificulta a implantação da tecnologia de formação de camada protetora - FCP.

Foi realizada a amostragem do cascão formado nos Carros Torpedos da CSN com o objetivo de identificar sua composição química e mineralógica visando equacionar o mecanismo de formação, de forma a subsidiar a melhor alternativa para remoção e prevenção da formação.

As amostras foram submetidas a caracterização pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura acoplada à microsonda eletrônica (EDS), difração de raios-x, análise química e porosimetria de mercúrio.

Ensaio laboratoriais visando reproduzir o fenômeno de “fervura” desenvolvido nos Carros Torpedos durante transporte do gusa/escória do Alto

Forno à Aciaria foram realizados com o objetivo de ratificar os mecanismos de formação de cascão e fervura.

### **6.1.2 Isolamento Térmico dos Carros Torpedos**

A queda total de temperatura do gusa desde o vazamento nos Altos Fornos até a sua transferência para a Panela na Aciaria, no caso particular da CSN, é da ordem de 103°C, conforme ilustrado na Figura 6.1. Pode ser observado que existe uma acentuada perda de temperatura - 60°C, já na primeira etapa do processo, entre o vazamento nos Altos Fornos e o enchimento do Carro Torpedo, sinalizando a necessidade de se melhorar o isolamento térmico dos Canais de Corrida. Atenção especial tem sido dada ao isolamento térmico do projeto de revestimento dos Canais de Corrida bem como das Tampas de Cobertura.

A queda de temperatura do gusa durante o transporte nos Carros Torpedos entre os Altos Fornos e a Aciaria, incluindo-se o processo de dessulfuração, é de cerca de 43°C, indicando, à semelhança dos Canais de Corrida, a necessidade de se aumentar a eficiência do isolamento térmico dos Carros Torpedos.

Como resultado desta perda de energia que resulta na formação de cascão, foram adotadas a utilização de Tampa para a Boca dos Carros Torpedos e a Instalação de Sílica Microporosa no revestimento refratário desses equipamentos.

Além da prevenção da formação de cascão, a redução da queda de temperatura do gusa permite uma flexibilização dos processos metalúrgicos envolvidos, com efeitos positivos do ponto de vista econômico:



- i) Redução da temperatura de vazamento do gusa nos Altos Fornos, com conseqüente redução do “Coque Rate”. Obviamente, que essa medida é limitada em função das restrições específicas do processo Alto Forno. Em adição, deve ser considerado também na análise econômica, o aumento dos custos do processo de dessulfuração, decorrentes do aumento do teor de enxofre do gusa.
- ii) Aumento da participação de sucata metálica na carga dos Conversores LD.

Desta forma, o presente estudo teve por objetivo avaliar a viabilidade técnica e econômica da utilização de Tampa para a Boca dos Carros Torpedos e a instalação de sílica microporosa no revestimento refratário desses equipamentos visando à Prevenção da Formação de Cascão e Redução da Queda de Temperatura do Gusa durante transporte entre os Altos Fornos e a Aciaria.

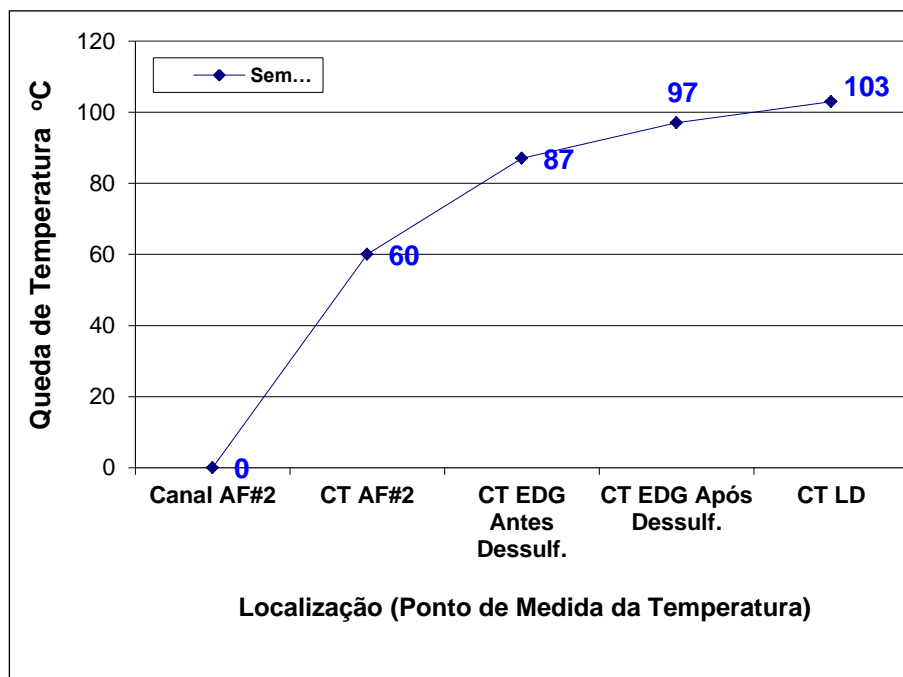


Figura 6.1 Queda de Temperatura do Gusa Durante Transporte em Carros Torpedos entre os Altos Fornos e a Aciaria da CSN.

### 6.1.2.1 Tampa para Boca de Carros Torpedos

A Figura 6.2 ilustra o projeto da tampa, que tem como característica principal a capacidade de moldar-se adequadamente às dimensões da boca, que aumentam com o avanço do desgaste do revestimento refratário durante a campanha, com a finalidade de conferir maior estanqueidade e preservar a energia armazenada nos Carros Torpedos.

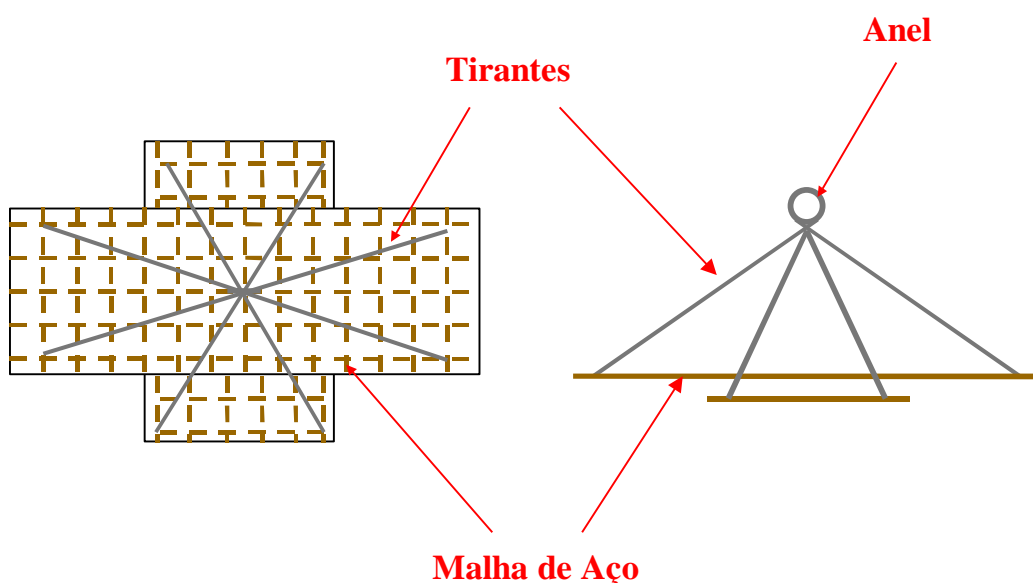


Figura 6.2 Projeto da Tampa para Boca de Carros Torpedos da CSN.

As tampas são constituídas de dois conjuntos de manta cerâmica de densidade de  $65 \text{ kg/m}^3$ , transversal e longitudinal, com dimensões de  $2300 \times 1220 \times 25 \text{ mm}$  e  $3000 \times 1220 \times 25 \text{ mm}$ , respectivamente. Esses conjuntos de manta cerâmica são enrijecidos por uma malha de aço carbono SAE 1020, composta de vergalhões de  $3,7 \text{ mm}$  de diâmetro, soldados com espaçamento de  $200 \text{ mm}$ . Como resultado final obtém-se uma tampa com peso de aproximadamente  $15 \text{ kg}$ , flexível e de fácil manuseio.

A partir das extremidades do conjunto de manta cerâmica longitudinal foram instalados quatro tirantes de aço galvanizado, fixados a um anel

posicionado no centro de massa da tampa, que é utilizado para o seu içamento sobre a boca dos Carros Torpedos.

Ao longo do percurso entre os Altos Fornos e a Aciaria – Altos Fornos, Estação de Dessulfuração de Gusa - EDG, Aciaria e “Kish Pit”, foram instalados sistemas para colocação e retirada das tampas. Esses sistemas são compostos de roldana, cabo de aço, gancho e contrapeso, conforme ilustrado pelas Figuras 6.3 e 6.4.



Figura 6.3 Sistema de Colocação e Retirada das Tampas dos Carros Torpedos.



Figura 6.4 Posicionamento da Tampa na Boca do Carro Torpedo.

Para avaliar a eficiência da utilização das tampas com relação à perda térmica, foram realizados testes industriais com monitoramento da temperatura do gusa ao longo de 4 (quatro) ciclo contínuos do Carro Torpedo. Os dois primeiros ciclos sem tampa e os dois últimos com tampa.

### 6.1.2.2 Sílica Microporosa para Isolamento Térmico de Carros Torpedos

A CSN possui uma frota de 26 Carros Torpedos com capacidade de 350 toneladas, revestidos atualmente com refratários de alumina-carbeto de silício-carbono-espinélio.

A campanha de projeto do conjunto mecânico é de 20 anos. Entretanto, uma série de medidas tomadas ao longo da campanha, tem permitido à CSN prolongar a sua campanha por mais 10 anos, sem reparos intermediários. De acordo com esse enfoque, a instalação de sílica microporosa no revestimento refratário, além dos benefícios relativos à redução da queda de temperatura do gusa e conseqüente prevenção da formação de cascão, teve também por objetivo diminuir a carga térmica sobre a carcaça, de forma a viabilizar o prolongamento de campanha. A Tabela 6.1 mostra a especificação técnica da sílica microporosa utilizada em 3 (três) Carros Torpedos.

Tabela 6.1 Especificação Técnica da Sílica Microporosa.

<b>Propriedades Físicas</b>	
Temperatura Máxima de Trabalho	1050°C
Cor	Branca
Densidade	300±10% kg/m <sup>3</sup>
Pressão Máxima	1,0 N/mm <sup>2</sup>
Retração (24 horas)	< 1,5%

Capacidade Calorífica (a 400°C) (* ) O material é permeável ao vapor d'água.	1,05 kj/kg.K.
Condutividade Térmica: a 200°C a 400°C a 800°C	0,022 W/m.K 0,025 W/m.K 0,040 W/m.K
<b>Composição Química</b>	
SiO <sub>2</sub>	68%
TiO <sub>2</sub>	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 5%
ZrO <sub>2</sub>	27%

As placas isolantes de sílica microporosa, de 1000x500x6mm, foram instaladas diretamente sobre a carcaça metálica com auxílio de argamassa refratária, conforme ilustrado na Figura 6.5.

Simulações numéricas de transferência de calor, considerando-se os projetos de revestimento com e sem a camada de sílica microporosa, foram realizadas para avaliar a eficiência da sílica microporosa com relação à perda térmica.

Adicionalmente, para validação das simulações numéricas, os Carros Torpedos (com e sem sílica microporosa), foram monitorados ao longo da campanha do revestimento refratário por termografia.



Figura 6.5 Detalhe da Instalação das Placas de Sílica Microporosa.

### 6.1.3 Realização de Testes Industriais - FCP

Foram preparadas 20 toneladas de sucata refratária de MgO/C oriundas das Painéis de Aço/CSN abaixo da malha de 1mm, mediante contratação dos serviços de cominuição de empresa local. O material foi acondicionado em embalagens (bags) de 500 Kg e 1 ton, conforme ilustrado na Figura 6.6.





Figura 6.6 Detalhe da Embalagem usada para Acondicionamento da Sucata Refratária de MgO/C.

Inicialmente, foram selecionados 2 Carros Torpedos na metade da campanha (ao redor de 200.000 ton gusa transportado) para realização dos Testes Industriais de Formação de Camada Protetora – FCP. O CT#14 foi selecionado para realização dos procedimentos de “Slag Coating”, enquanto que o CT#06 foi usado como referência.

Posteriormente, foi selecionado o Carro Torpedo #12, após transporte de 431680 t gusa, para realização de Testes Diários de Formação de Camada Protetora.

## 6.2 Resultados e Discussão

### 6.2.1 Equacionamento do Mecanismo de Formação de Cascão em Carros Torpedos

Exames de Microscopia Eletrônica de Varredura acoplado à Microsonda Eletrônica (EDS) sinalizaram a composição predominante do cascão composta dos elementos Fe, Ca, Si, Al e Mn.

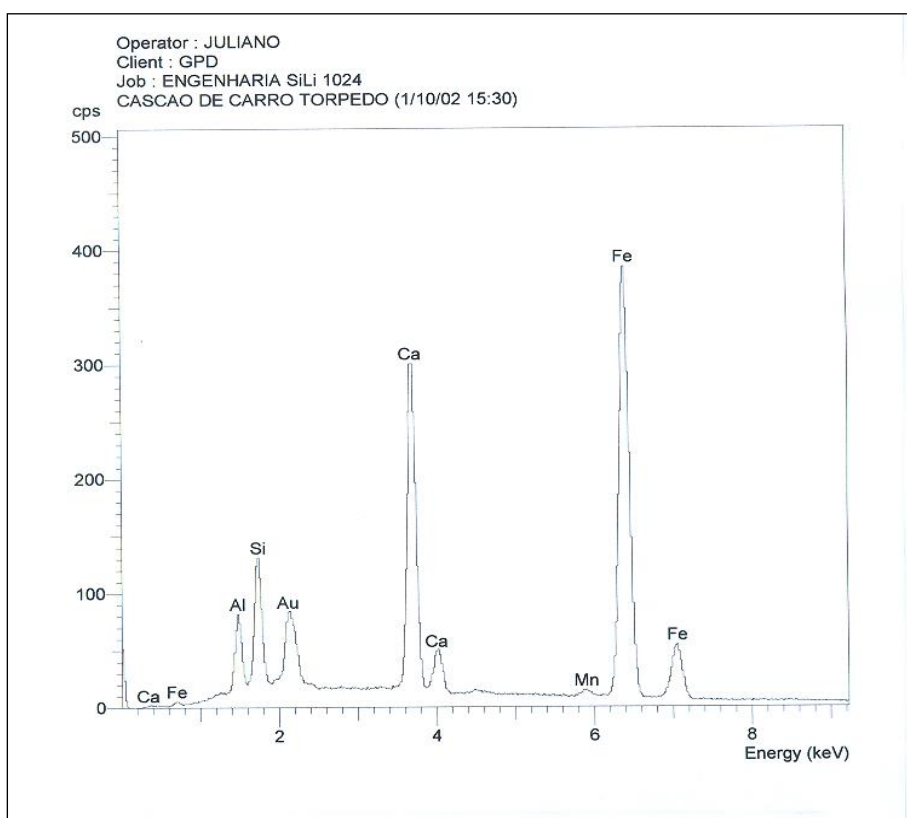


Figura 6.7 Espectro de EDS do Cascão dos Carros Torpedos da CSN.

Os resultados de análise química (conforme ilustrado pela Figura 6.8) e difração de raios-X sinalizam que o Cascão dos Carros Torpedos da CSN é composto essencialmente por  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na forma das fases Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), Maghemita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), Wustita ( $\text{FeO}$ ), Faiálita ( $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ) e Guelenita ( $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ).



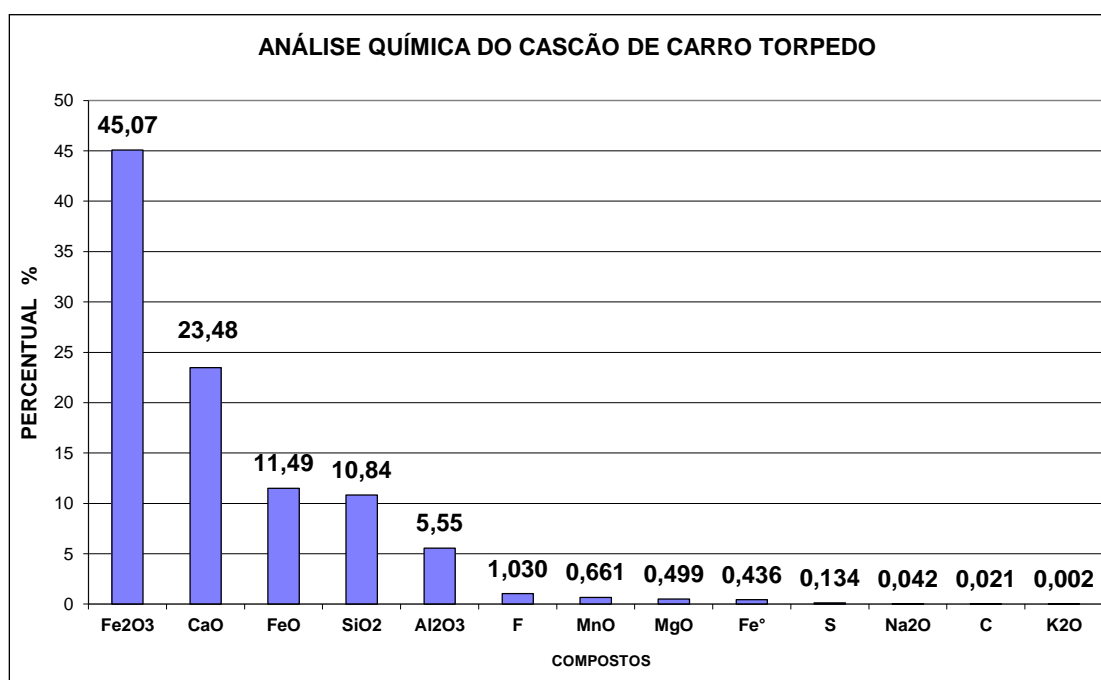


Figura 6.8 Análise Química do Cascão dos Carros Torpedos da CSN.

De acordo com os resultados de Porosimetria de Hg ilustrados na Figura 6.9, observa-se que o Cascão estudado apresenta diâmetro médio de poro de 0,0116 $\mu$ m, densidade aparente de 3,35 g/cm<sup>3</sup>, densidade estrutural de 3,55 g/cm<sup>3</sup> e densidade real de 4,15 g/cm<sup>3</sup>, porosidade aparente de 5,50 %, porosidade fechada de 13,69% e área superficial de 5,97 m<sup>2</sup>/g, sinalizando a elevada densidade característica dos compostos à base de ferro e considerável área superficial (elevada superfície de contato).

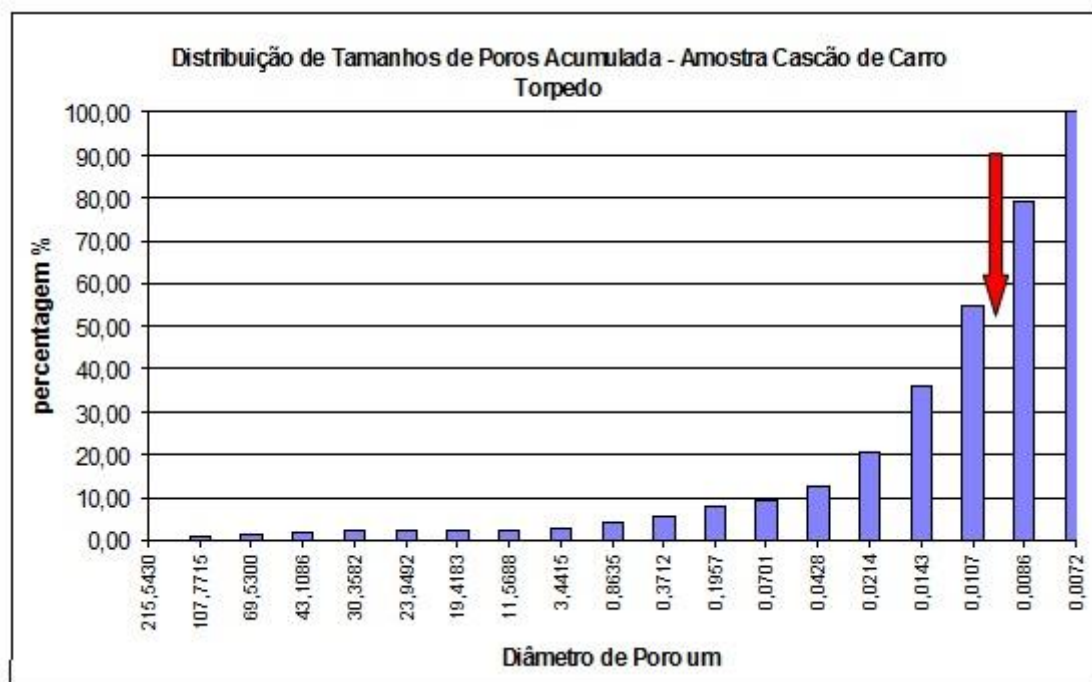


Figura 6.9 Distribuição de Tamanho de Poros do Cascão de Carro Torpedo da CSN.

Tais resultados sinalizam que o Cascão formado nos Carros Torpedos da CSN é oriundo do processo de solidificação do gusa e de menor parcela de escória (na forma de alumino-silicatos de cálcio), seguido da oxidação do Ferro metálico resultando na formação dos óxido de ferro ( $FeO$  e  $Fe_2O_3$ ). Parte dos óxidos formados combinarão com a  $SiO_2$  (oriunda da escória) produzindo a fase Faialita.

Análises de campo evidenciaram de forma mais acentuada o processo de formação de cascão na região adjacente à boca dos Carros Torpedos. Como resultado da formação de cascão, o fenômeno denominado de “fervura” foi observado na frota de CT’s da CSN processo oriundo da projeção de gusa resultante da geração de gases no interior dos CT’s, mediante redução dos óxidos de ferro que compõem o cascão aderido à paredes refratárias, pela precipitação do carbono supersaturado da solução de metal líquido (gusa);



Visando comprovar o mecanismo de “fervura” observado nos CT’s, foi desenvolvida uma simulação laboratorial reproduzindo as condições industriais, mediante fusão do gusa seguido do contato com o cascão formado nos Carros Torpedos, conforme ilustrado pela Figura 6.10.

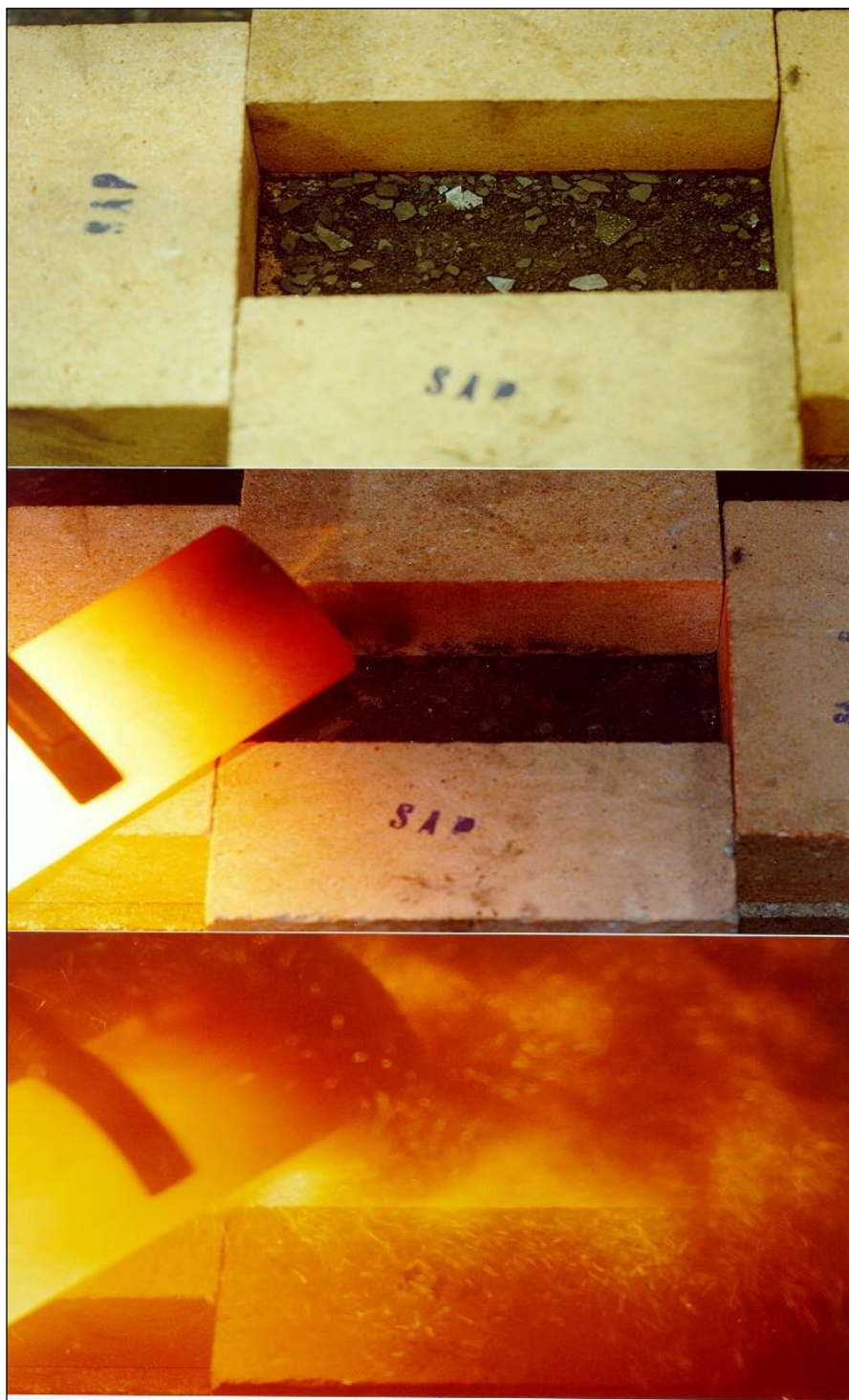


Figura 6.10 Simulação Laboratorial de “Fervura” do Gusa.

Tais resultados ratificam o mecanismo de formação de cascão a partir da solidificação e oxidação do metal líquido (gusa), uma vez que durante o retorno vazio dos Carros Torpedos da Aciaria para os Altos Fornos, a boca dos CT's encontra-se descoberta possibilitando a corrente convectiva de gases quentes do interior do equipamento em direção à saída pela boca. Este efeito possibilita a renovação da atmosfera interna dos CT's por ar frio da atmosfera ambiente, conduzindo ao resfriamento do revestimento refratário, seguido de maior potencial de oxidação da atmosfera do equipamento.

## 6.2.2 Isolamento Térmico dos Carros Torpedos

A queda de temperatura do gusa durante transporte é obviamente influenciada pelo tempo de ciclo do Carro Torpedo. A Figura 6.11 ilustra os tempos de trajeto e permanência do ciclo típico dos Carros Torpedos da CSN.

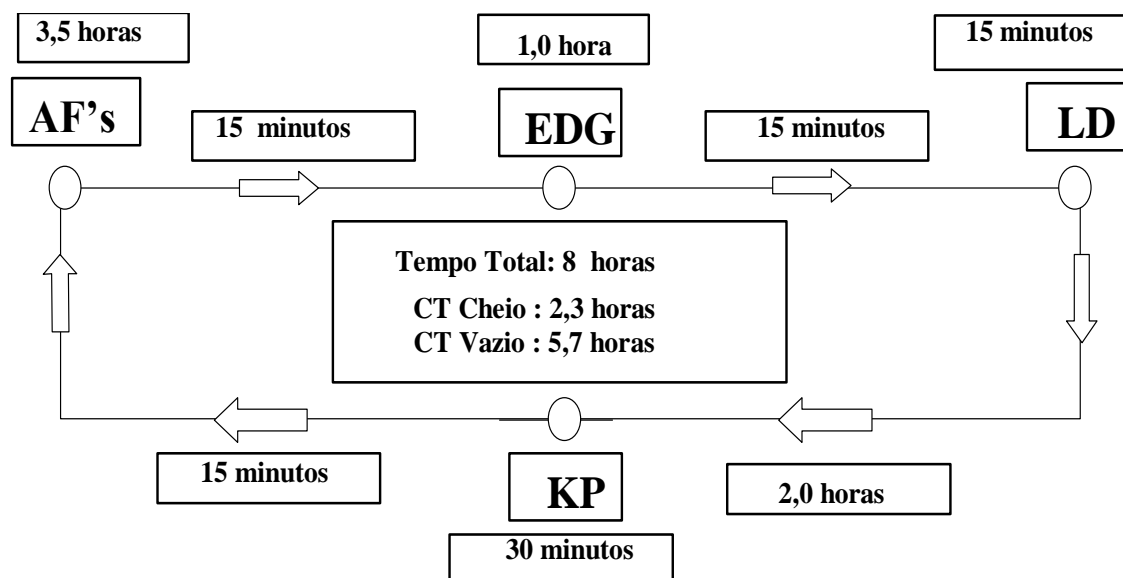


Figura 6.11 Ciclo Típico dos Carros Torpedos da CSN.

### 6.2.2.1 Tampa de Fibra Cerâmica para Boca dos Carros Torpedos

A Figura 6.12 apresenta a temperatura do gusa no Carro Torpedo em função do tempo, ao longo do trajeto entre os Altos Fornos e a Aciaria, para as condições com e sem tampa, e a Figura 6.13 apresenta as respectivas quedas de temperatura do gusa, parametrizadas com o tempo de ciclo do Carro Torpedo.

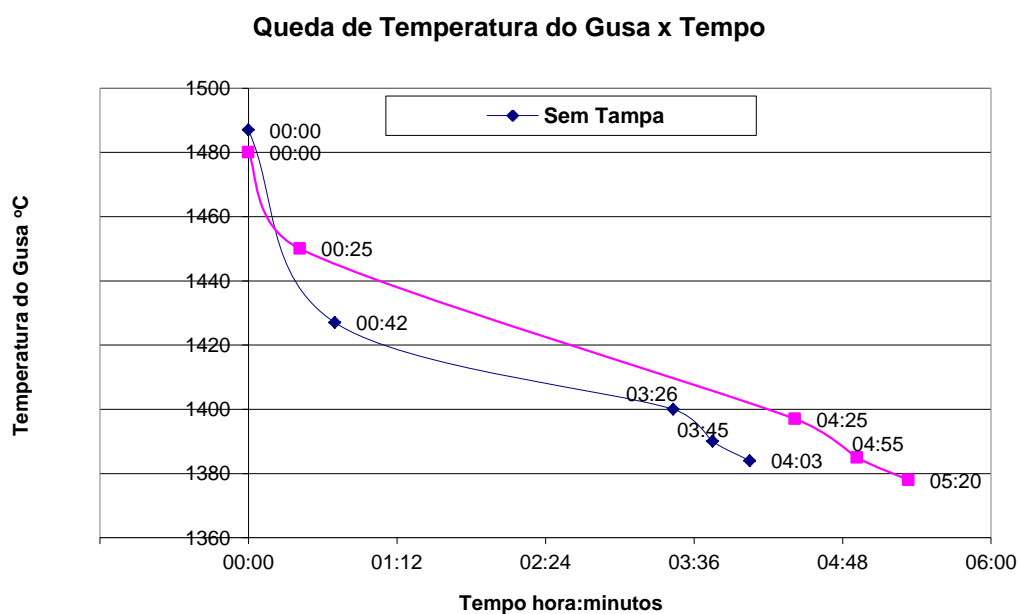


Figura 6.12 Temperatura do Gusa no Carro Torpedo ao longo do Trajeto entre os Altos Fornos e a Aciaria em Função do Tempo de Ciclo.

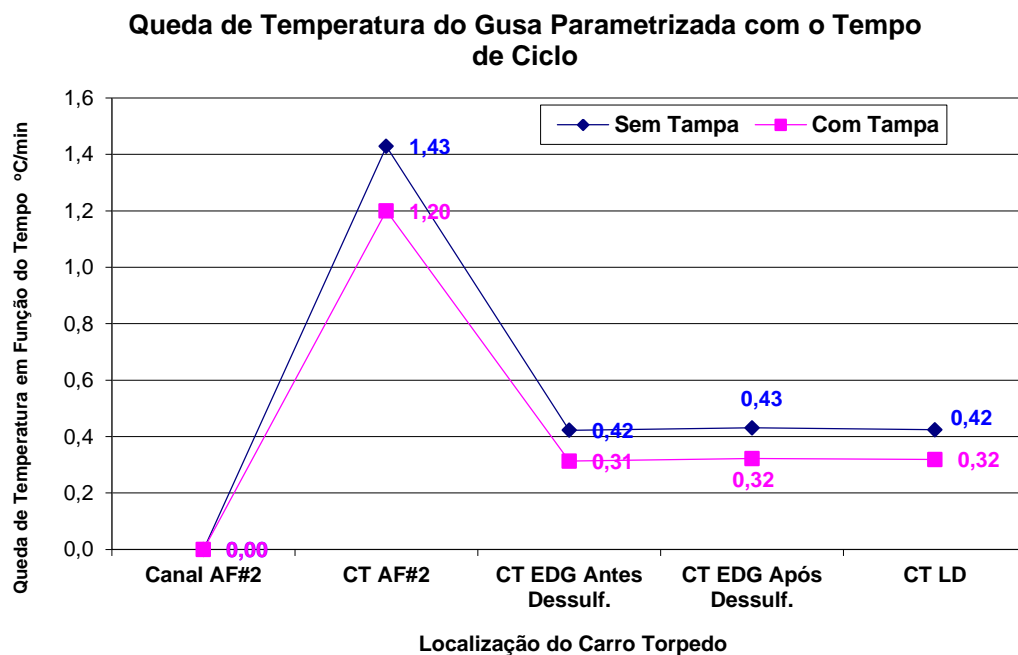


Figura 6.13 Queda de Temperatura do Gusa no Carro Torpedo ao Longo do Trajeto entre os Altos Fornos e a Aciaria Parametrizada com o Tempo de Ciclo.

A partir desses resultados, verificou-se que a colocação da tampa na boca dos Carros Torpedos diminui em cerca de 25°C a queda de temperatura do gusa. Por outro lado, a colocação da tampa também tem um efeito positivo com relação ao fenômeno de Formação de Cascão no Carro Torpedo. Considerando-se o longo tempo de ciclo do Carro Torpedo vazio – 5,7 horas, ou em outras palavras, sem massa térmica, a colocação da tampa diminui a taxa de resfriamento e, por conseguinte, reduz a solidificação do gusa e escória retidos no Carro Torpedo antes da operação de limpeza na Estação de Cambamento de Escória (“Kish Pit”).

Outra questão importante diz respeito à instalação de infra-estrutura para colocação e retirada da tampa na boca do Carro Torpedo. Essa medida permite aumentar a vida útil e reduzir significativamente o consumo de tampas.

No caso particular da CSN, a implantação das tampas na boca dos Carros Torpedos mostrou-se viável economicamente. Para efeito desse estudo

de viabilidade econômica, o fluxo de caixa deve levar em consideração os seguintes dados:

- Redução da temperatura de vazamento do gusa nos Altos Fornos;
- Redução do “coque rate” dos Altos Fornos, em kg coque/tonelada de gusa, decorrentes da redução da temperatura de vazamento do gusa;
- Custo do coque;
- Produção dos Altos Fornos;
- Aumento do custo de dessulfuração do gusa devido ao aumento do teor de enxofre do gusa decorrente da redução da temperatura de vazamento do gusa nos Altos Fornos; e
- Custo de implantação das tampas (infra-estrutura de colocação e retirada das tampas, consumo e custo das tampas propriamente dito).

#### **6.2.2.2 Sílica Microporosa para Isolamento dos Carros Torpedos**

Com a finalidade de avaliar a viabilidade técnica da instalação da sílica microporosa, foram realizadas simulações numéricas de transferência de calor tomando-se como referência os valores de condutividade térmica e a espessura de cada camada de material que compõe o revestimento refratário do Carro Torpedo da CSN[81]. Nessas simulações foram consideradas as seguintes condições:

- Início e Fim de Campanha: revestimento sem e com instalação de sílica microporosa.

A Tabela 6.2 apresenta as condições utilizadas para as simulações de transferência de calor e os respectivos resultados em termos de temperatura externa da carcaça metálica do Carro Torpedo e a perda térmica do

revestimento em  $W/m^2$ . As Figuras 6.14 e 6.15 ilustram as temperaturas das interfaces do revestimento para as diferentes condições de simulação do revestimento.

De acordo com os resultados das simulações numéricas, a instalação da sílica microporosa diminui a temperatura externa da carcaça metálica do Carro Torpedo em cerca de 100 e 126°C, no início e fim de campanha, respectivamente. Como consequência, há uma redução da perda térmica no início e fim de campanha da ordem de 52 e 58%, respectivamente.

Outra informação importante é que a temperatura da interface da sílica microporosa no fim de campanha é de 982°C, portanto, ainda inferior à temperatura máxima de trabalho do material, de 1050°C.

Tabela 6.2 Condições e Resultados das Simulações Numéricas de Transferência de Calor.

<b>Carro Torpedo sem instalação de sílica microporosa</b>		<b>Início de Campanha</b>		<b>Fim de Campanha</b>	
<b>Camada</b>	<b>Interface</b>	<b>Espes. (mm)</b>	<b>Temp. (°C)</b>	<b>Espes. (mm)</b>	<b>Temp. (°C)</b>
Tijolo de $Al_2O_3/SiC/C/MgAl_2O_4$	Face Quente	305	1400	50	1400
Concreto Aluminoso	IF1	25,4	1078	25,4	1339
Tijolo Sílico-Aluminoso	IF2	101,6	962	101,6	1187
Sílica Microporosa	IF3	0	962	0	1187
Carcaça Metálica	IF4	40	349	40	394



Temperatura Externa da Carcaça Metálica (°C)		340		382	
Perda Térmica (W/m <sup>2</sup> )		8764		11395	
<b>Carro Torpedo com instalação de sílica microporosa</b>		<b>Início de Campanha</b>		<b>Fim de Campanha</b>	
<b>Camada</b>	<b>Interface</b>	<b>Espes. (mm)</b>	<b>Temp. (°C)</b>	<b>Espes. (mm)</b>	<b>Temp. (°C)</b>
Tijolo de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiC/C/ MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Face Quente	305	1400	50	1400
Concreto Aluminoso	IF1	25,4	1248	25,4	1374
Tijolo Sílico- Aluminoso	IF2	101,6	1192	101,6	1310
Sílica Microporosa	IF3	6	903	6	982
Carcaça Metálica	IF4	40	244	40	261
Temperatura Externa da Carcaça Metálica (°C)		240		256	
Perda Térmica (W/m <sup>2</sup> )		4199		4794	

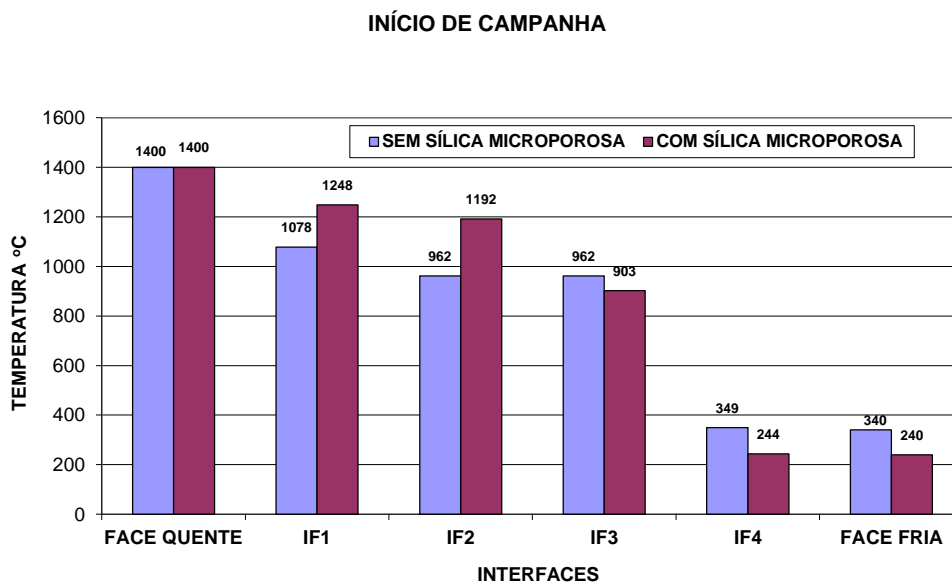


Figura 6.14 Temperatura das Interfaces do Revestimento no Início da Campanha.

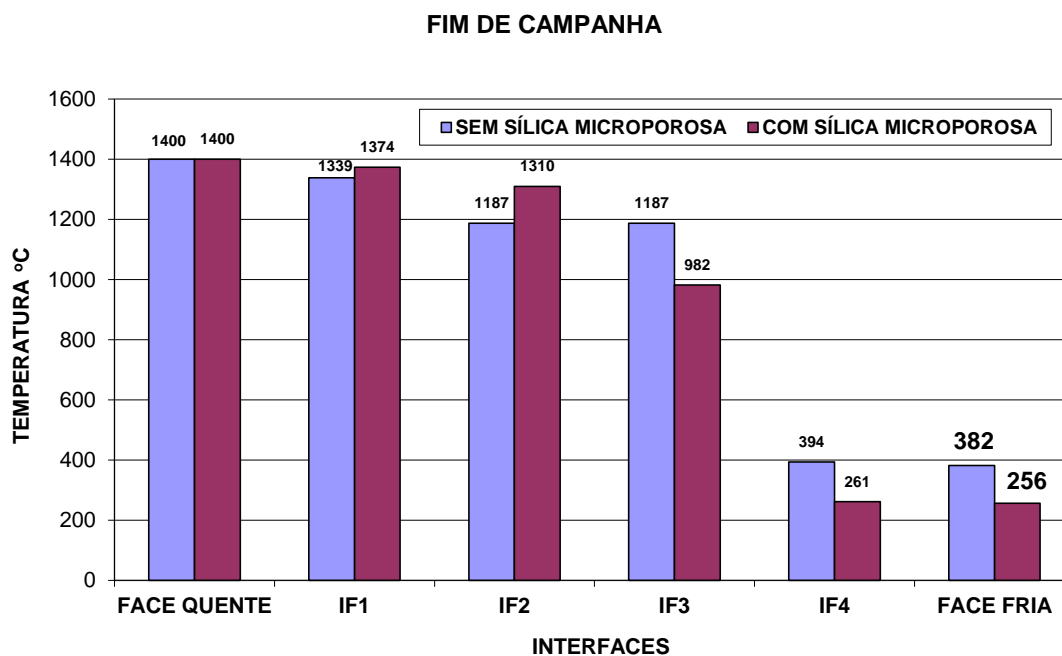


Figura 6.15 Temperatura das Interfaces do Revestimento no Fim da Campanha.

Inspeções termográficas realizadas em 2 Carros Torpedos no início de campanha, com e sem a instalação de sílica microporosa, validaram os resultados das simulações numéricas, conforme ilustrado nas Figuras 6.16 e 6.17.

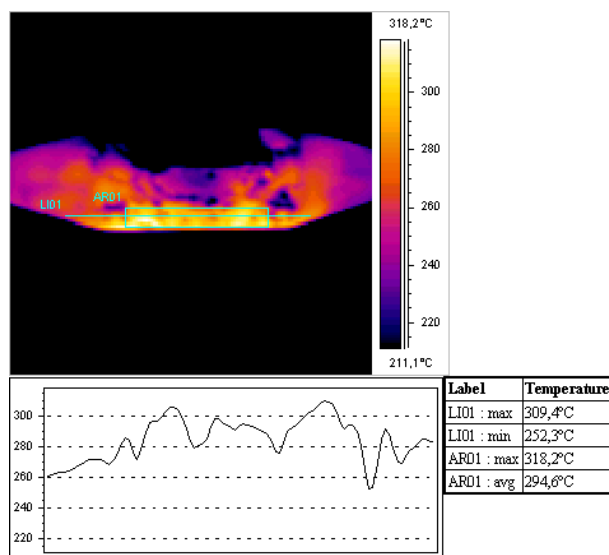


Figura 6.16 Carro Torpedo # 19- Sem Sílica  
Microporosa

Temp. Média : 295°C

Temp. Máxima : 309°C

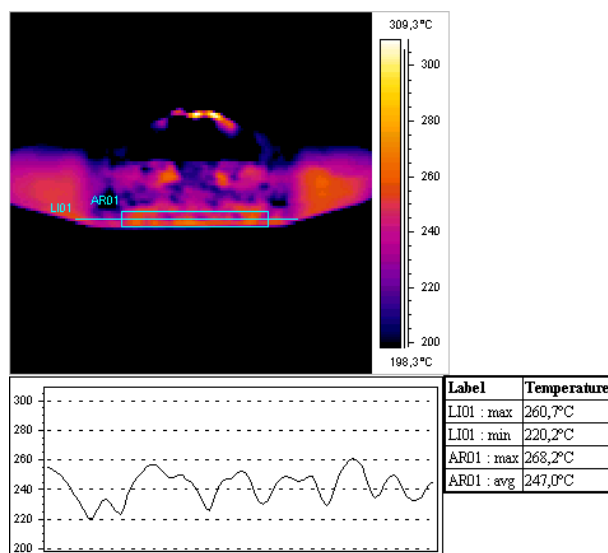


Figura 6.17 Carro Torpedo # 17 – Com Sílica  
Microporosa

Temp. Média : 247°C

Temp. Máxima : 260°C

As figuras 6.16 e 6.17 são resultados das Inspeções Termográficas Realizadas no Início da Campanha dos Carros Torpedos Sem e Com Sílica Microporosa (Campanha: 30.000 Toneladas de Gusa Transportadas).

Observa-se que a instalação da sílica microporosa permite uma redução da temperatura média da carcaça, já no início da campanha, ao redor de 49°C. Essa redução de temperatura tende a ser ainda maior no fim da campanha, quando as espessuras residuais do revestimento de trabalho são menores.

Outro efeito positivo, refere-se à manutenção da carcaça abaixo da temperatura limite de trabalho especificada pelo fabricante (350°C). Essa redução da carga térmica sobre a carcaça tem permitido à CSN prolongar a campanha do conjunto mecânico dos Carros Torpedos por mais 10 anos, sem reparos intermediários. Com isso torna-se possível adiar os pesados investimentos necessários à reparação da frota de Carros Torpedos, com excelentes resultados do ponto de vista econômico. A expectativa da CSN é trocar esse revestimento de sílica microporosa a cada 5 campanhas do revestimento refratário, ou a cada 2,15 milhões de toneladas de gusa transportadas.

### 6.2.3 Realização dos Testes Industriais de Formação de Camada Protetora – FCP

Nas Figuras 6.18 até 6.28 é ilustrada a seqüência de procedimentos adotados para realização dos testes industriais de FCP – Slag Coating.

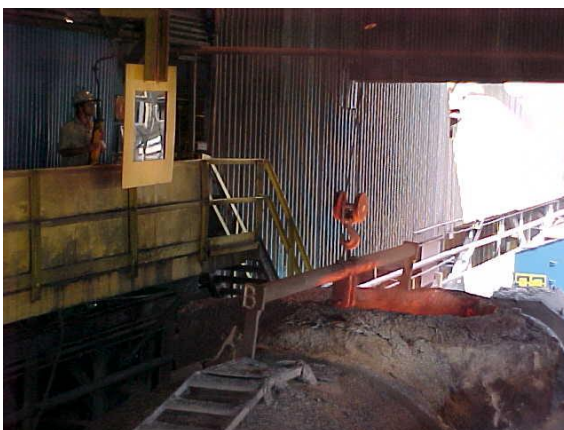


Figura 6.18 Posicionamento da Ponte Rolante.



Figura 6.19 Retirada do Retenedor de Escória.



Figura 6.20 Suspensão do Bag Contendo Sucata Refratária de MgO.



Figura 6.21 Aspecto da Escória In Natura.



Figura 6.22 Momento do Carregamento de Sucata.



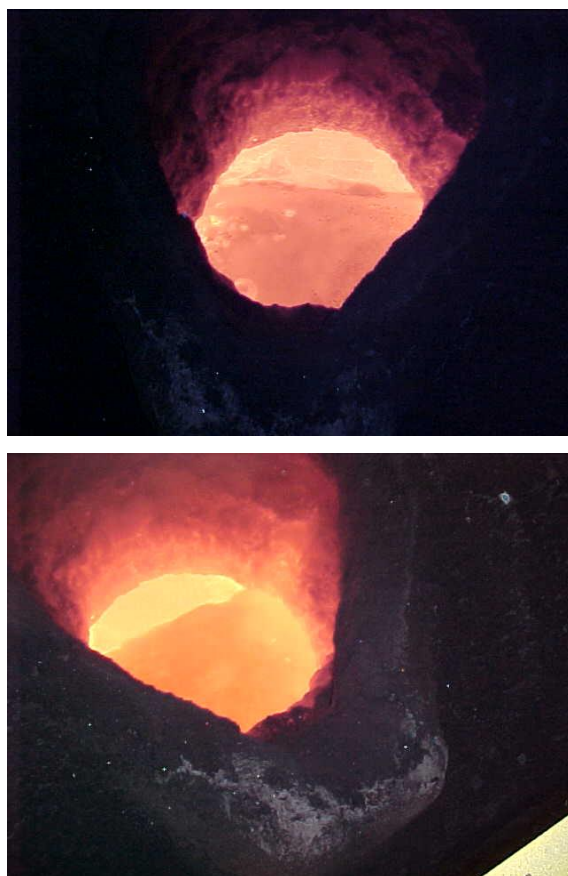


Figura 6.23 Aspecto da Escória Após Carregamento de Sucata Refratária de MgO.



Figura 6.24 Saída do Carro Torpedo da EG\*.



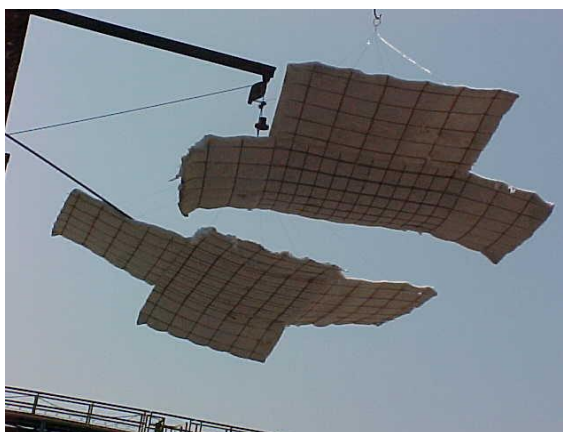


Figura 6.25 Posicionamento das Tampas.

\* EG – Estação de Gusa.



Figura 6.26 Colocação da Tampa sobre a Boca do Carro Torpedo.



Figura 6.27 Chegada do Carro Torpedo na ECE\*.



Figura 6.28 Descarte do Excesso de Escória Após Rotação.

*\*ECE – Estação de Cambamento de Escória.*

Da figura 6.18 até a 6.28, seqüência de Fotos do Procedimento de FCP – Slag Coating.

Durante o pré-tratamento de dessulfuração do gusa, realizado na Estação de Dessulfuração de Gusa – EDG, é realizada a medida da lâmina de escória nos Carros Torpedos visando determinar a quantidade de escória para cálculo da quantidade de sucata refratária a ser carregada, conforme ilustrado pela Tabela 6.3.

Tabela 6.3 Cálculo da Quantidade de Sucata Refratária para Carregamento em Carro Torpedo.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA SUCATA REFRAFATÁRIA DE MgO - 20 TONELADAS DEPÓSITO 47								
PERCENTUAL	%MgO	%CaO	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%SiO <sub>2</sub>	%Outros	% TOTAL		
SUCATA	<b>74,50</b>	1,54	9,43	6,42	8,11	100,00		
COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA ESCÓRIA - INICIAL								
PERCENTUAL	%MgO	%CaO	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%SiO <sub>2</sub>	%Outros	% TOTAL	BQ	BB
MÉDIA	<b>5,28</b>	<b>44,91</b>	<b>11,25</b>	<b>34,94</b>	<b>3,62</b>	100,00	<b>1,086</b>	<b>1,285</b>
LAMINA DE ESCÓRIA NO CARRO TORPEDO								
ESPESSURA	<b>220</b>	mm						
MASSA	18,942 toneladas							
MASSA DE SUCATA A SER CARREGADA NO CARRO TORPEDO								
8%MgO	<b>2,0</b>	toneladas de sucata refratária de MgO						
COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA ESCÓRIA - APÓS DOPAGEM COM SUCATA DE MgO								
PERCENTUAL	%MgO	%CaO	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%SiO <sub>2</sub>	%Outros	% TOTAL	BQ	BB
MÉDIA	<b>12,29</b>	<b>40,70</b>	<b>11,08</b>	<b>32,18</b>	<b>3,75</b>	100,00	<b>1,225</b>	<b>1,265</b>

A partir das informações fornecidas pela planilha citada na Tabela 6.3 é realizado o carregamento da quantidade estritamente necessária para garantir a formação da camada protetora, com controle da composição final da escória dopada, de forma a garantir a qualidade do coating formado sobre a superfície do refratário, conforme detalhado pelo capítulo 5.2.

De posse dos resultados dos testes industriais preliminares de formação de camada protetora, foram conduzidos os testes para uso contínuo da dopagem da escória com sucata refratária de MgO/C. Foi selecionado o Carro Torpedo #12 após transporte de 431680 t gusa para realização de Testes Diários de Formação de Camada Protetora. O Carro Torpedo #12 foi submetido a um Reparo Localizado baseado na projeção de concreto à base Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC/C nas regiões de desgaste mais acentuado do revestimento (Zona de Impacto e Cilindro).

Após Reparo Localizado foi consensado com a CSN o procedimento para realização dos testes industriais conforme descrito anteriormente.

### 6.2.3.1 Caracterização dos Refratário Após Testes Industriais - FCP

Na Figura 6.29 é ilustrado o aspecto do revestimento refratário do CT#12 - Cilindro após Testes Industriais de Formação de Camada Protetora – Slag Coating.



Figura 6.29 Foto do Revestimento Refratário do CT#12 – Cilindro Após Testes Industriais de Slag Coating.



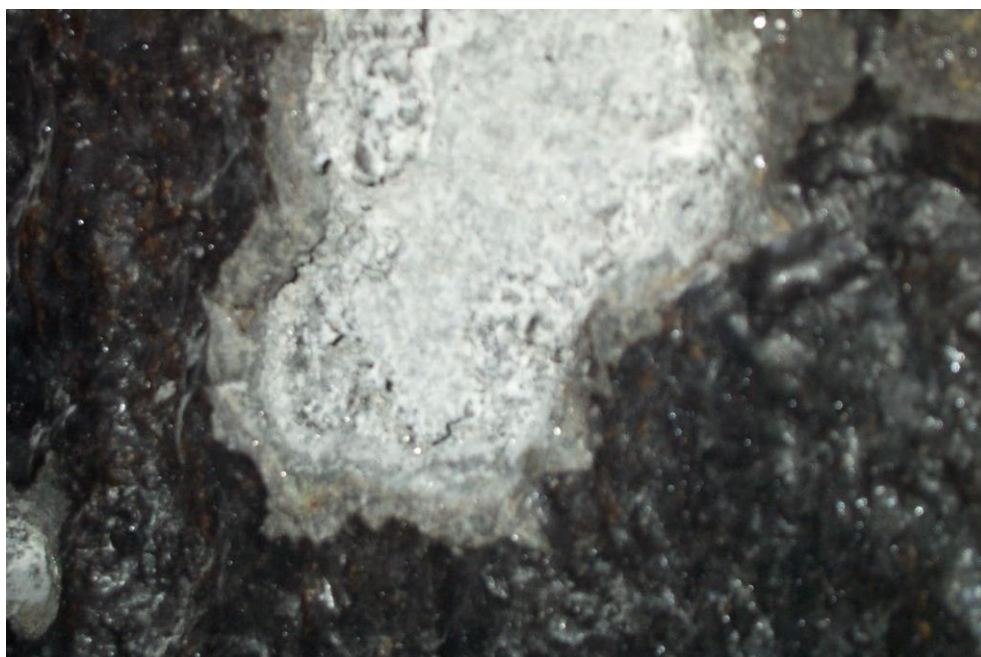


Figura 6.30 Detalhe da Interface da Camada Protetora Formada com o Concreto Usado no Reparo Localizado.

Análises de difração de raios-X da amostra da Camada Formada sobre o revestimento refratário ilustrada na Figura 6.30, sinalizam que a amostra é composta de alumino-silicatos de cálcio e magnésio, ratificando a formação da fase protetora conforme tratado anteriormente.

### 6.3 Conclusão

Foi equacionado o Mecanismo de Formação de Cascão em Carros Torpedos da CSN e implantada a colocação de Tampas para Isolamento da Boca dos CT's com o objetivo de viabilizar a tecnologia de proteção do revestimento refratário mediante Formação de Camada Protetora – FCP. Como resultado foi implantada a tecnologia de FCP em escala industrial resultando na proteção do revestimento refratário de Carros Torpedos da CSN.



## 7 DESENVOLVIMENTO DA PREVENÇÃO DA CORROSÃO MEDIANTE DOPAGEM DO SISTEMA DE LIGAÇÃO – DSL

No início do século XIX, já era conhecido que poderiam ser formados resinas termofixas pela reação entre fenóis e aldeídos[82]. No século XX, muitos esforços foram direcionados. Baekeland mostrou em 1907 que os materiais simples de partida, fenol e formaldeído, formavam produtos de importância comercial sob condições corretas de reação. As resinas fenólicas tornavam-se então o primeiro tipo de polímero sintético já desenvolvido. Pode-se pensar atualmente que a sua estrutura química e física tenham sido completamente elucidadas, mas mesmo hoje suas estruturas estão distantes de serem completamente esclarecidas. Fenóis polifuncionais podem reagir com formaldeídos em ambas posições “orto” e “para” do grupo hidroxila. Isso significa que os produtos de condensação existem como numerosos isômeros de posição para qualquer comprimento de cadeia. Uma variedade de resinas foram desenvolvidas nos últimos 70 anos, de maneira empírica e com resultados satisfatórios para muitos usos. Entretanto não se pode negar que o entendimento gradual da estrutura química e do mecanismo de reação da resina tem ajudado consideravelmente a introdução comercial das resinas fenólicas, permitindo ao formulador preparar resinas com propriedades físicas específicas.

Especificamente a resina resólica é preparada em condições alcalinas com uma relação fenol:formol de 1: 1 até 3 [83]. Inicialmente o fenol se condensa como formaldeído na presença de um ácido ou de um alcalis, para formar um metilofenol ou um álcool fenólico, e então um di e trimetilofenol. O segundo estágio da reação envolve a reação do grupo metilol com outro fenol ou metilofenol disponível, conduzindo primeiramente para a formação de polímeros lineares e então para a formação de estruturas muito bem curadas e altamente ramificadas. A diferença entre a catálise da resina em meio ácido ou em meio básico, está na taxa de ataque do fenol, na posterior condensação do álcool fenólico e em alguma extensão, na natureza da reação de condensação.

Na condensação do fenol com o formaldeído na presença de catalisador básico, o ataque do formaldeído no fenol é mais rápido que a posterior reação de condensação [84]. Conseqüentemente, álcoois fenólicos são inicialmente os compostos intermediários predominantes. Esses álcoois que contem grupos reativos de metilol condensam com mais outros grupos metilol, para formar mais ligações ou mais comumente, formar pontes de metileno, pela eliminação de moléculas de água.

A cura das resinas resóis é extremamente complexa, pois envolve um numero razoável de reações competitivas entre si, cada uma das quais são influenciadas pelas condições de cura como um todo. Por outro lado, o produto resultante da cura, sendo infusível e insolúvel, é de difícil estudo no que se refere à determinação de sua estrutura química. As informações disponíveis sobre o mecanismo de cura foram obtidas estudando-se o sistema mais simples. Pode-se dizer que o polímero tridimensional obtido na cura apresenta os núcleos aromáticos unidos principalmente por ligações oxi-bis-metilênicas e metilênicas, além de outras menos comuns.

As resinas fenol-formaldeído endurecidas[84], tem peso específico de aproximadamente 1,2-1,3 g.cm<sup>-3</sup>, índice de refração de 1,6 e calor específico de 0,5 cal.g<sup>-1</sup>.°C<sup>-1</sup>. Elas são tipicamente de coloração marrom. Para a resina perder esta coloração, neutraliza-se o álcalis e assim a resina do tipo resólica, fica praticamente incolor. Os melhores resultados foram obtidos com ácidos cítricos, lácticos e fosfóricos. As resinas fenólicas são relativamente estáveis até temperatura de 200 °C, embora a degradação oxidativa tome a forma de ataque das pontes de metileno para produzir no seu lugar dihidroxibenzofenona[85]. Acima desta temperatura, elas começam a queimar lentamente, aumentando a velocidade com o aumento da temperatura, em torno de 400 °C a decomposição é rápida, produzindo fenol e aldeído, deixando um resíduo de aparência carbonizada.

A resina fenólica apresenta três estágios de cura[86]:

1) (resol) Representa o início da condensação do fenol com o formaldeído. A resina é composta principalmente de álcoois fenólicos, como metil fenol, especialmente os polialcoois, embora é provável que alguma



condensação tenha tomado lugar para formar éteres de metileno, metilol derivado de defenilmetano, e talvez, metilenoquinona ou seus polímeros. Lebach nomeou este estágio de resol, juntando a palavra do latim resina, com o ol, que se refere a solubilidade em álcoois e a provável presença de grupos de hidroxilas. Neste estágio a resina é solúvel em álcool, ester, cetonas, fenóis e em alguns éteres, e é insolúvel em hidroxicarbonetos e óleos. As resinas resólicas neste estágio, são mais solúveis em álcoois e em água, enquanto que as novalacas, em hidroxicarbonetos.

2)(resitol) A resina não é mais solúvel em álcalis, pois o peso molecular atingiu um tamanho que os sais alcalinos não são mais solúveis. Poucos solventes ainda solubilizam como o fenol em ebulição, a acetona, o hidróxido de sódio e o deca-hidronaftaleno e tetra-hidronaftaleno. Não ocorre nesse estágio as ligações cruzadas, e por isso a resina ainda é amolecida pelo aquecimento e endurecida ao se resfriar, com o comportamento de borracha.

3)(resite) Representa o estágio final de polimerização, com grande quantidade de ligações cruzadas. A resina está quase que completamente insolúvel, não sendo afetada pela maioria dos solventes orgânicos, e também pelos ácidos, com a exceção de ácidos sulfúricos com concentração acima de 50%, ácidos fórmicos, nítricos e crômicos, também podem ser dissolvidas por soluções alcalinas fortes e aquecidas.

A insolubilidade das resinas sem acetonas, é usada para testar o grau de cura das resinas. A temperatura de cura influencia a solubilidade em acetona. As propriedades mecânicas da resina curada são fortemente influenciadas pelo teor de umidade presente. Isso se aplica também às resinas que contêm carga, plastificantes e outros componentes. A taxa de absorção diminui com o tempo, e em amostras mais espessas podem não atingir um equilíbrio, mesmo após vários meses em água.

## 7.1 Materiais e Métodos

Foi obtido junto ao fornecedor de refratário da CSN a resina fenólica empregada como sistema de ligação do refratário de Carro Torpedo. Diante dos excelentes resultados obtidos mediante o emprego de  $\text{CeO}_2$  na microestrutura refratária do refratário de ASCM mediante Técnica de Impregnação por Solução Portadora – ISP/Cério, capítulo 4.2, foram realizados estudos preliminares de dopagem da resina fenólica com óxido de cério abaixo de 200mesh, mediante prensagem a quente (28 MPa –  $180^\circ\text{C} \times 10\text{min}$ ) de pastilhas, seguidas de caracterização por análise termogravimétrica e diferencial (TG/DTA).

Em paralelo, foram preparados corpos de prova prismáticos de 25x25x110mm prensados a frio (41 MPa –  $25^\circ\text{C}$ ) e prensados à quente (41 MPa –  $180^\circ\text{C}$ ), a partir da mistura preparada pelo fornecedor de refratário da CSN – Figura 106 - para fabricação dos refratários da linha ASCM em estudo, divididos em duas formulações:

Formulação #1 – Adição de 4%  $\text{CeO}_2$  na microestrutura refratária (matriz) seguido de homogeneização.

Formulação #2 – Adição de 4%  $\text{CeO}_2$  na resina fenólica seguido de homogeneização com a microestrutura refratária.



Figura 7.1 Aspecto dos CP's das Formulações #1 e #2 Prensadas à Frio e à Quente.

Após a confecção dos cp's foram realizados exames de porosimetria de Hg das formulações #1 e #2 prensadas a frio e a quente para avaliação da eficiência do processo de prensagem a quente sobre a redução do tamanho de poro e da porosidade do material.

Ensaio de Energia de Fratura ( $\gamma_{WOF}$ ) com taxa de aplicação de carga de 0,05 mm/min com entalhe chevron e Resistência à Escorificação – Finger Test, sob ação de gusa e escória dopada com 8% CaF<sub>2</sub> e 8%Na<sub>2</sub>O, a 1450°Cx1h, sob rotação de 30 RPM, foram realizados visando avaliar a tenacidade e resistência à corrosão das formulações em estudo.

## 7.2 Resultados e Discussão

### 7.2.1 Análise Termogravimétrica e Diferencial da Resina Pura e Dopada com CeO<sub>2</sub>

Na Figura 7.2 é ilustrado o aspecto das pastilhas de resina fenólica dopadas com CeO<sub>2</sub>.

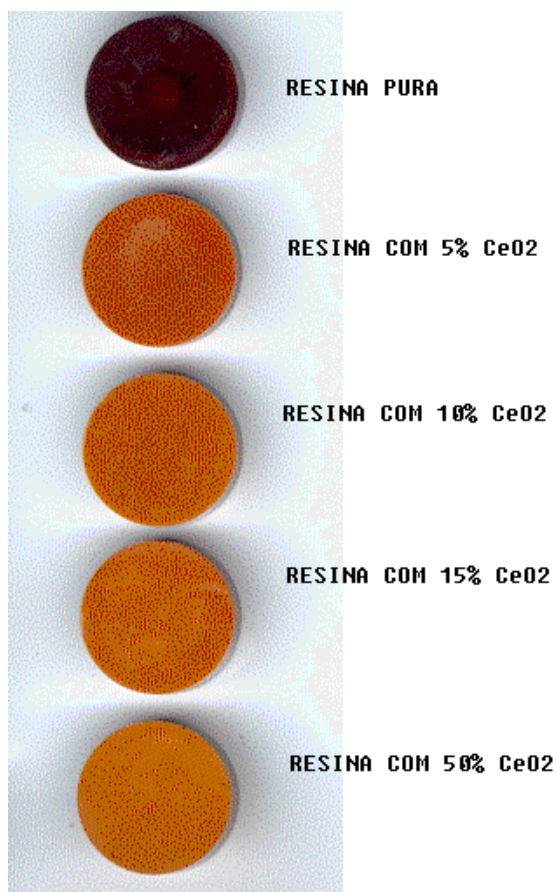


Figura 7.2 Aspecto das Pastilhas de Resina Fenólica Dopadas com CeO<sub>2</sub>.

De acordo com os estudos preliminares de dopagem da resina fenólica com CeO<sub>2</sub>, foi observada uma elevada afinidade do óxido de cério com a resina sinalizando a possibilidade de emprego mediante dopagem DSL.

Na Figura 7.3 são ilustrados os resultados de análise térmica gravimétrica e diferencial sob atmosfera de Nitrogênio da resina pura comparada com a resina dopada com 50% em peso de CeO<sub>2</sub>, após polimerização, mediante prensagem à 180°C sob pressão de 28 MPa.

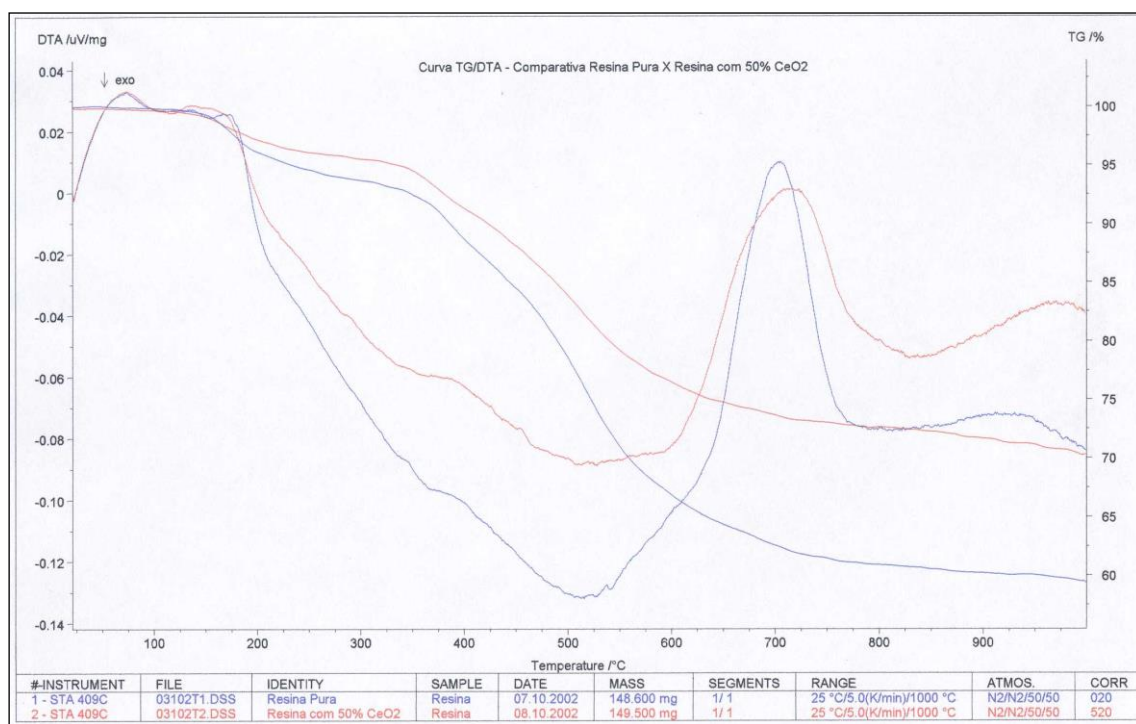


Figura 7.3 TG/DTA da Resina Fenólica Pura e Dopada com 50%CeO<sub>2</sub>.

De acordo com os resultados da Figura 7.3 conclui-se que a dopagem da resina fenólica com 50% em peso de CeO<sub>2</sub>, além de não degradar as propriedades físico-químicas da resina, conduz a um leve deslocamento do pico endotérmico de T<sub>d</sub> (temperatura de degradação) para maiores temperaturas (de 700 a 715°C).

## 7.2.2 Porosimetria de Hg das Formulações Sem e Com Dopagem da Resina Fenólica com CeO<sub>2</sub>

Na Tabela 7.1 e Figura 7.4 são ilustradas as propriedades físicas e distribuições de tamanho de poro das Formulações #1 e #2 Prensadas à Frio e a Quente (F#1–PF, F#1–PQ, F#2–PF, F#2–PQ).

Tabela 7.1 Porosimetria de Hg das Formulações F#1 e F#2 Prensadas a Frio e a Quente.

Propriedades	F#1-PF	F#1-PQ	F#2-PF	F#2-PQ
Densidade Aparente(g/cm <sup>3</sup> )	3,02	3,09	3,06	3,16
Densidade Estrutural(g/cm <sup>3</sup> )	3,25	3,31	3,27	3,34
Porosidade Aparente(%)	7,14	6,75	6,36	5,28
Diâmetro médio de Poro(μm)	1,94	0,21	1,86	0,23

Distribuição de Tamanho de Poros Incremental

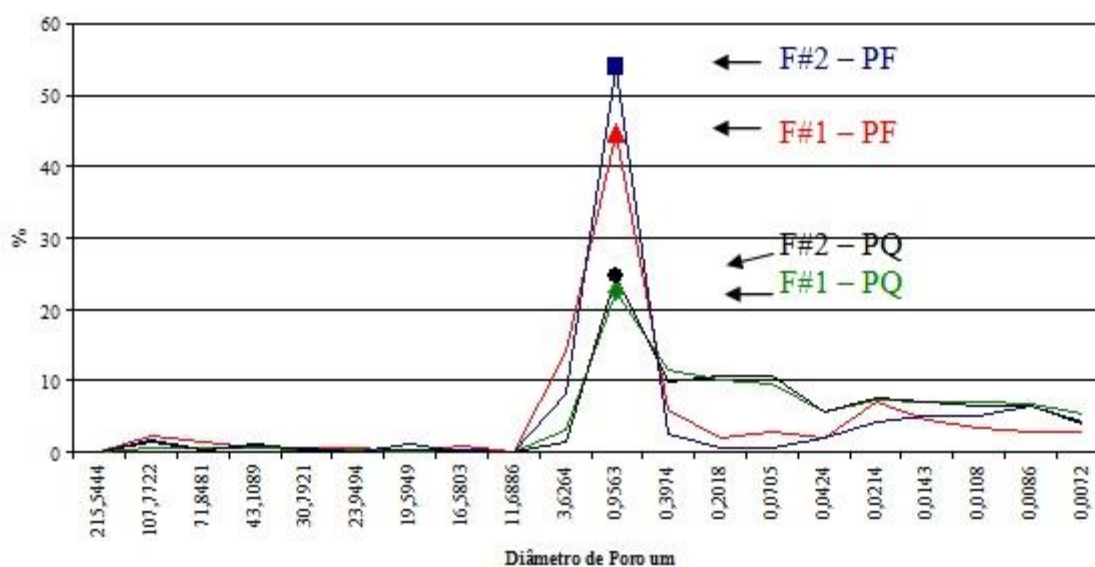


Figura 7.4 Porosimetria de Hg das Formulações #1 e #2 Prensadas a Frio e a Quente.

Tomando-se os resultados de Porosimetria de Hg conclui-se que o emprego da técnica de prensagem a quente conduz a uma redução do tamanho médio de poro da ordem de 8 vezes, além da redução da porosidade aparente e aumento da densidade aparente e estrutural.

### 7.2.3 Energia de Fratura das Formulações Sem e Com Dopagem da Resina Fenólica com CeO<sub>2</sub>

Na Tabela 7.2 são ilustrados os resultados de Energia de Fratura ( $\gamma_{WOF}$ ) dos cp's das Formulações #1 e #2 Prensadas a Frio e a Quente, após tratamento térmico à 1000°Cx3hs em moinha de coque.

De acordo com os resultados de energia de fratura observa-se um ganho na energia de fratura de 4,78% para a Formulação #1 e 18,15% para a Formulação #2, resultantes da prensagem à quente quando comparada ao processo convencional de prensagem a frio. Na Figura 7.5 é ilustrado o aspecto da seção fraturada dos cp's em estudo, sinalizando para as formulações submetidas à prensagem a quente, além de uma microestrutura mais compacta, a geração de novas superfícies com maior rugosidade/relevo que resultam no aumento de  $\Delta\gamma$  e conseqüente aumento de  $\gamma_{WOF}$ .

Tabela 7.2 Resultados de  $\Delta_{WOF}$  das Formulações F#1 e F#2 Prensadas à Frio e à Quente.

MATERIAL	Trabalho de Fratura N.m (J)	Área Projetada (2*Área) m <sup>2</sup>	Energia de Fratura J/m <sup>2</sup>	Ganho Energia de Fratura %
F#1 – PF / Cp#1	0,11	0,000991	110,28	<b>4,78</b>
F#1 – PF / Cp#2	0,07	0,000979	69,87	
F#1 – PF / Cp#3	0,09	0,000979	91,94	
<b>Média</b>	<b>0,09</b>	<b>0,000983</b>	<b>90,70</b>	
<b>Desvio Padrão</b>	0,02	0,000007	20,23	
F#1 – PQ / Cp#1	0,11	0,000930	117,64	

<b>F#1 – PQ / Cp#2</b>	0,09	0,000953	90,73	
<b>F#1 – PQ / Cp#3</b>	0,07	0,000945	76,72	
<b>Média</b>	<b>0,09</b>	<b>0,000942</b>	<b>95,03</b>	
<b>Desvio Padrão</b>	0,02	0,000012	20,79	
<b>F#2 – PF / Cp#1</b>	0,10	0,001006	96,17	<b>18,15</b>
<b>F#2 – PF / Cp#2</b>	0,11	0,001022	107,18	
<b>F#2 – PF / Cp#3</b>	0,08	0,001026	81,94	
<b>Média</b>	<b>0,10</b>	<b>0,001018</b>	<b>95,10</b>	
<b>Desvio Padrão</b>	0,01	0,000010	12,66	
<b>F#2 – PQ / Cp#1</b>	0,14	0,000972	140,93	
<b>F#2 – PQ / Cp#2</b>	0,10	0,000952	102,10	
<b>F#2 – PQ / Cp#3</b>	0,09	0,000953	94,03	
<b>Média</b>	<b>0,11</b>	<b>0,000959</b>	<b>112,35</b>	
<b>Desvio Padrão</b>	0,03	0,000011	25,07	



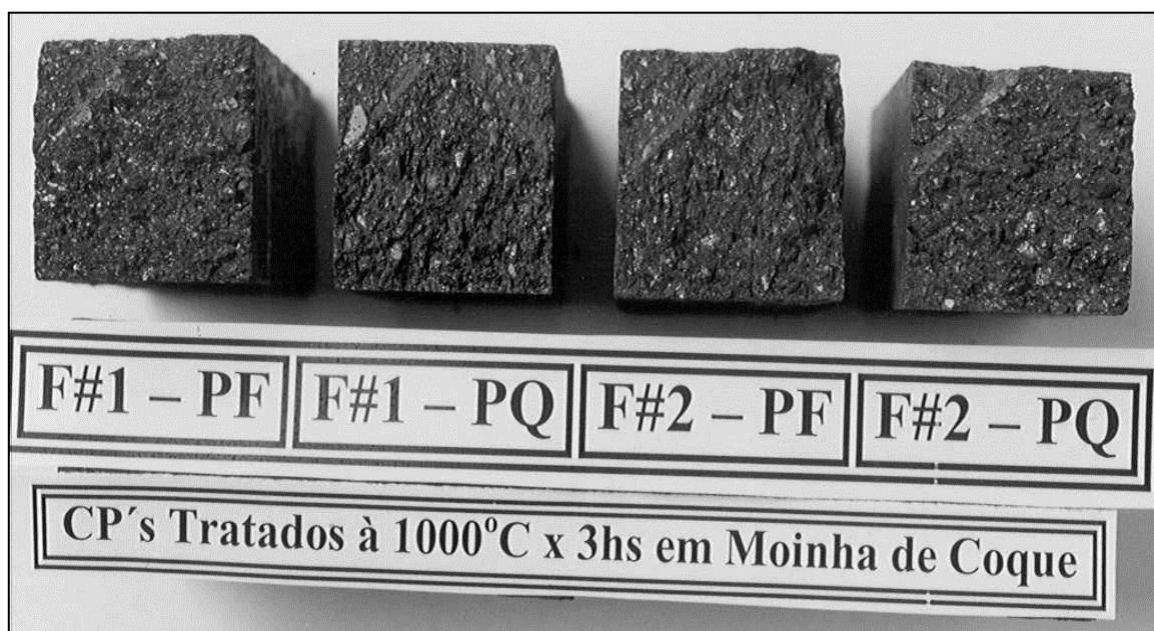


Figura 7.5 Aspecto da Seção dos CP's Após Fratura das Formulações #1 e #2 Prensadas à Frio e à Quente.

#### 7.2.4 Resistência à Escorificação - Finger Test das Formulações Sem e Com Dopagem da Resina Fenólica com $\text{CeO}_2$

Na Tabela 7.3 é ilustrado os resultados de Resistência à Escorificação – “Finger Test” , de duas baterias de ensaios das formulações em estudo, comparadas ao tijolo refratário à base de ASCM empregado atualmente no revestimento refratário de Carros Torpedos da CSN.

Tabela 7.3 Resultados de Finger Test das Formulações F#1 e F#2 Prensadas à Frio e à Quente.

<b>1ª Bateria</b>	<b>ASCM - Convencional</b>	<b>F#1 - PF</b>	<b>F#1 – PQ</b>
Área Inicial mm <sup>2</sup>	565,25	639,20	616,78
Área Final mm <sup>2</sup>	365,04	391,16	382,81
<b>Taxa de Desgaste %</b>	<b>35,42</b>	<b>38,80</b>	<b>37,93</b>
<b>Resistência à Corrosão Relativa* %</b>	<b>0</b>	<b>-9,5</b>	<b>-7,1</b>
<b>2ª Bateria</b>	<b>ASCM - Convencional</b>	<b>F#2 - PF</b>	<b>F#2 – PQ</b>
Área Inicial mm <sup>2</sup>	585,52	650,63	588,18
Área Final mm <sup>2</sup>	264,50	269,12	276,83
<b>Taxa de Desgaste %</b>	<b>54,83</b>	<b>58,64</b>	<b>52,93</b>
<b>Resistência à Corrosão Relativa* %</b>	<b>0</b>	<b>-6,9</b>	<b>3,5</b>

\* - Resistência à Corrosão tomando o refratário ASCM convencional como referência.



Figura 7.6 ASCM – Convencional x F#1 – PF x F#1 – PQ. Aspecto dos CP's da Formulação #1 Prensada à Frio e à Quente Após Ensaio de Finger Test.



Figura 7.7 ASCM – Convencional x F#2 – PF x F#2 – PQ. Aspecto dos CP's da Formulação #2 Prensada à Frio e à Quente Após Ensaio de Finger Test.

De acordo com os resultados de Finger Test conclui-se que a formulação #2 prensada à quente apresenta o melhor desempenho frente à corrosão por gusa e escória superando em 3,5% o refratário convencional à

base de ASCM empregado atualmente nos Carros Torpedos da CSN, sinalizando a eficiência da técnica de Dopagem do Sistema de Ligação com Óxido de Cério - DSL.

### 7.3 Conclusão

De acordo com os estudos preliminares de dopagem da resina fenólica com  $CeO_2$ , conclui-se que há uma elevada afinidade do óxido de cério com a resina, sinalizando a possibilidade de emprego mediante dopagem DSL.

Tomando-se os resultados de Porosimetria de Hg, conclui-se que o emprego da técnica de prensagem a quente conduz a uma redução do tamanho médio de poro da ordem de 8 vezes, além da redução da porosidade aparente e de aumento das densidade aparente e estrutural.

Os Ensaio de Trabalho de Fratura sinalizam um ganho na energia de fratura de 4,78% para a Formulação #1 e 18,15% para a Formulação #2, resultantes da prensagem a quente quando comparada ao processo convencional de prensagem a frio.

De acordo com os resultados de Finger Test conclui-se que a formulação #2 prensada a quente apresenta o melhor desempenho frente à corrosão por gusa e escória, superando em 3,5% o refratário convencional à base de ASCM empregado atualmente nos Carros Torpedos da CSN, sinalizando a eficiência da técnica de Dopagem do Sistema de Ligação com Óxido de Cério - DSL.

## 8 CONCLUSÃO

A substituição do revestimento refratário de ASC convencional das regiões da linha de escória e zona de impacto por refratários de ASCM isentos de mulita permitiram à CSN, durante o emprego da mistura dessulfurante CaO/Borra de Alumínio, com índice de dessulfuração médio da ordem de 55%, aumentar a campanha dos carros torpedo de 250 para 400 mil toneladas de gusa transportadas.

Todavia, o aumento do teor de Borra de Alumínio na mistura de 6% para 10% a partir do mês de abril/98, juntamente com o emprego de novos agentes dessulfurantes à base de  $\text{CaC}_2/\text{CaCO}_3/\text{CaO}/\text{Al}^0$ , aliado ao aumento do índice de dessulfuração para valores da ordem de 80%, levaram ao desgaste prematuro do revestimento, tornando necessário um maior número de reparos localizados visando garantir a campanha de 400 mil toneladas de gusa.

Diante dos resultados obtidos a partir do estudo *Post Mortem* do revestimento refratário da linha ASCM, empregado no Carro Torpedo#8, conclui-se que:

A escória rica em alumino-silicatos de cálcio contendo frações de elementos alcalinos terrosos, intrínsecos das matérias primas do Alto Forno e oriundos das misturas dessulfurantes utilizadas (Borra de Alumínio – fonte de  $\text{Al}^0$ ), interagem com microestrutura refratária promovendo a oxidação do SiC pela ação do  $\text{Na}_2\text{O}_{(l)}$ , conduzindo à precipitação de  $\text{SiO}_{2(s)}$ .

O  $\text{Na}_{2(g)}$  gerado é volatilizado e rapidamente oxidado na atmosfera do Carro Torpedo formando  $\text{Na}_2\text{O}_{(s)}$ , o qual precipitará sobre banho passando à forma líquida  $\text{Na}_2\text{O}_{(l)}$ .

Parcela do  $\text{Na}_2\text{O}_{(l)}$  oriundo do mecanismo de oxidação e recirculação alcalina, combinará com a fase espinélio de magnésio alumínio, conduzindo às reações, inicialmente de formação da fase  $\text{MgAl}_2\text{O}_{3-\gamma}$ , seguida da formação da fase  $\text{NaMg}_2\text{Al}_{15}\text{O}_{25}$ . Como resultado deste efeito, é observada a introdução de mecanismo concorrente de incorporação alcalina, adicional à transformação do corundum em beta-alumina e à oxidação do SiC por  $\text{Na}_2\text{O}$ [73], resultando em

maior proteção do grafite, e conseqüentemente, acréscimo na vida útil do revestimento refratário.

Tais afirmações foram validadas pelos estudos de difração de raios-X e ratificadas pelas microanálises mediante emprego da microsonda eletrônica, as quais sinalizam a preferencial coexistência do elemento Na com os elementos Mg, Al e O, em relação ao Carbono.

Observações do grão de  $MgAl_2O_4$ , localizado junto à face de trabalho do revestimento refratário retirado da Abóbada, indicaram leve alteração diante da ação da escória, funcionando como barreira à frente de corrosão.

Foi desenvolvida uma Solução Aquosa de 85% em massa de Nitrato de Cério em água destilada, capaz de ocupar parcialmente a porosidade aberta da microestrutura do revestimento refratário à base de  $Al_2O_3/SiC/C/MgAl_2O_4$  empregados em Carros Torpedo, resultando em aumento da resistência ao desgaste.

O desenvolvimento da técnica de Impregnação de Solução Portadora de Cério ISP/Ce resulta no aumento da resistência ao desgaste, conforme ilustrado pelos resultados dos ensaios de escorificação em Forno Tamann, que demonstraram a redução de 8 pontos percentuais na taxa de desgaste do material impregnando quando comparado ao refratário à base de  $Al_2O_3/SiC/C/MgAl_2O_4$  sem impregnação.

A presença dos depósitos de Óxido de Cério, de baixa molhabilidade pela escória, localizados nas adjacências da superfície do agregado de corundum, conduzem a escória rica em alumino-silicatos de cálcio, a atuar de forma mais intensa sobre a superfície do agregado, através do mecanismo de dissolução do agregado de corundum pela escória, resultando em maior resistência ao desgaste do material, uma vez que a taxa de desgaste é proporcional ao consumo da matriz (fração fina), onde localizam-se os principais sítios de corrosão da microestrutura refratária.

O desenvolvimento das diversas fases que evoluem na microestrutura refratária a partir da interação dos depósitos de Óxido de Cério de elevada área superficial e baixa molhabilidade pela escória, resultam na formação de barreiras para penetração da escória e reforço para propagação estável de

trinca (aumento de  $\Delta\gamma$ ), conduzindo, além de maior resistência à corrosão, ao melhoramento das propriedades termomecânicas.

A partir dos resultados dos Ensaio Laboratoriais de Fluidez da Escória Dopada com MgO e Molhabilidade do Refratário de Carro Torpedo pela Escória Dopada com MgO e Após Caracterização dos Materiais, concluiu-se que a partir da adição de 6%MgO na escória de Alto Forno, há o desenvolvimento de Novas Fases à Base de Silicatos de Magnésio (Forsterita ( $Mg_2SiO_4$ ), Forsterita ( $(Mg_{0,6}Fe_{0,4})SiO_4$ ), Silicato de Magnésio Sódio ( $Na_2MgSiO_4$ ), Silicato de Magnésio Alumínio Ferro (Fe-Mg-Al-SiO)), resultando em maior refratariedade da escória do processo, levando ao recobrimento do substrato refratário mediante formação de uma camada protetora - FCP.

Foi adequada como matéria-prima para dopagem da escória de Carro Torpedo em Escala Industrial, a Sucata Refratária de MgO gerada pelas Painéis de Aço e Conversores da CSN.

Foi equacionado o Mecanismo de Formação de Cascão em Carros Torpedos da CSN e implantada a Colocação de Tampas para Isolamento da Boca dos CT's/CSN com objetivo de viabilizar a implantação da Tecnologia de Proteção do revestimento refratário mediante Formação de Camada Protetora – FCP. Como resultado foi implantada a Tecnologia de FCP em escala industrial resultando na proteção do revestimento refratário de Carros Torpedos da CSN.

De acordo com os estudos preliminares de dopagem da resina fenólica com  $CeO_2$ , concluiu-se que há uma elevada afinidade do óxido de cério com a resina, sinalizando a possibilidade de emprego mediante dopagem DSL.

Tomando-se os resultados de Porosimetria de Hg concluiu-se que o emprego da técnica de prensagem a quente conduz a uma redução do tamanho médio de poro da ordem de 8 vezes, além da redução da porosidade aparente e de aumento das densidades aparente e estrutural.

Os Ensaio de Trabalho de Fratura sinalizaram um ganho na energia de fratura de 4,78% para a Formulação #1 e 18,15% para a Formulação #2, resultantes da prensagem a quente quando comparada ao processo convencional de prensagem a frio.

De acordo com os resultados de "Finger Test" conclui-se que a formulação #2 prensada a quente apresenta o melhor desempenho frente à corrosão por gusa e escória, superando em 3,5% o refratário convencional à base de ASCM empregado atualmente nos Carros Torpedos da CSN, sinalizando a eficiência da Técnica de Dopagem do Sistema de Ligação com Óxido de Cério - DSL.



## 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FINARDI, J., et al., **Revisão dos Processos e Reagentes para Dessulfuração de Ferro Líquido**, Conferência Internacional de Dessulfuração e Controle de Inclusões, Associação Brasileira de Metais, Volta Redonda - RJ, p.19-90, Outubro, 1997.
- [2] NASCIMENTO, S., et al., **Estudo da Viabilidade Técnica e Econômica de Redução das Perdas Térmicas do Gusa durante o Transporte**, Relatório Interno CSN, Volta Redonda - RJ, Junho, 1999.
- [3] SCHULTZ, H. P., et al., **Erfahrungen bei der Nachschwefelung von Roheisen**, Stahl und Eisen, Vol. 89, N° 06, pg.249-261, Março, 1969.
- [4] SAXENA, S. K., et al., **Desulphurization of Hot Metal: Why and Where**, Metal + Metallurgy China'97, Beijing, Maio, 1997.
- [5] RIBOUD, P., et al., **Aspects Thermodynamiques de la Desulfuration par lês Latiers**, IRSID, REP. Bis 51, Janeiro, 1976.
- [6] HIKOSAKA, A., et al., **Steelmaking Proceedings**, Vol. 68, N° 285, 1985.
- [7] COLOMBRINI, R., et al., **Tijolos de Alumina-Carbono-Carbeto de Silício para Utilização em Carros Torpedo**, Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau, p. 493-500, 1990.
- [8] MATSUO, A., et al., **Effect of Different Source of Natural  $Al_2O_3$  and Different Amount of C Upon the Durability for  $Al_2O_3$ .SiC.C Brick in Torpedo Car**, Taikabutsu Overseas. Vol. 7, N° 1, p.14-17, 1987.
- [9] CABALLERO, A., et al., **Effect of Alkaline Oxide ( $K_2O$ ) on the Mechanical Behavior at High Temperature of Refractory Bauxites**, UNITECR 93 Congress, p.625-634, São Paulo, Brazil, 1993.
- [10] SATO, Y., et al., **Effects of Potassium Attack on Blast Furnace Refractories**, UNITECR 93 Congress, p.980-990, São Paulo, Brazil, 1993.
- [11] WARMAN. M.O., et al., **Slag Attack on Torpedo-Ladle Refractories**, IBID, Vol. 74, p.35-39. 1975.
- [12] KAPPMAYER, K.K., et al., **Evaluating High-Alumina Brick**, American Ceramic Society Bulletin, Vol. 42, p. 398-403, 1963.

- [13] KAPPEMEYER, K.K., et al., ***The Importance of Microstructural Considerations in the Performance of Steel Plant Refractories***, Ceramic Microstructures, Inorganic Materials Research Division Series, University of California, Berkeley, California, p.522-558, 1984.
- [14] BAKER, B.H., et al., American Ceramic Society Bulletin , Vol. 57, p. 667-673, 1978.
- [15] NADACHOWSKI, F., ***The Assessment of the Phase Composition of Fireclay Refractories Based on Ternary Phase Diagrams***, Refractories Journal, N° 4, p.126-131, 1965.
- [16] NAMEISHI, N., et al., ***Pretreatment of Hot Metal Torpedoes***, Taikabutsu Overseas, Vol.2, p.90-97, 1982.
- [17] CHIN PAN, H., et al., ***Bauxite-Based, High Alumina, Torpedo Ladle Brick***, China Steel Technical Report, N° 3, p. 69-76, 1989.
- [18] OLDS, L.E et al., American Ceramic Society Bulletin, Vol. 59, p. 739-741, 1980.
- [19] CHIEN, Y.T., et al., American Ceramic Society Bulletin, Vol. 33, p.42-46, 1984.
- [20] YOU, C. Z., et al., ***Electrochemical Corrosion of Carbon – Containing Refractories***, UNITECR 95 Congress, p.1506-1514, , Kyoto, Japan, 1995.
- [21] WILSON D. R., et al., ***Properties and Applications of Sintered Magnesia Alumina Spinel***, UNITECR 93 Congress, p.1053-1058, São Paulo, Brazil, 1993.
- [22] NAGAI, et al., ***Development of Monolithic Refractory Linings for B.O.F. Ladle in Japan Mainly for Last Decade***, UNITECR 91 Congress (2<sup>nd</sup> Ed), p.116-122, 1991.
- [23] SUMIMURA, et al., ***Study of Slag Penetration of Alumina-Spinel Castable***, UNITECR 91 Congress (2<sup>nd</sup> Ed), p.138-144, 1991.
- [24] FUJII, et al., ***Composition of Spinel Clinker for Teeming Ladle Casting Materials***, UNITECR 91 Congress (2<sup>nd</sup> Ed), p.152-156, 1991.
- [25] KARISHEFF, A. D., ***Refractory Products and Method of Fabrication***, France Patent N° 3500016, August, 24, 1905.

- [26] GONSALVES, G. E., et al., ***Magnesia-Spinel Brick for Cement Rotary Kilns***, American Ceramic Society Bulletin, Vol. 72, N° 2, p.49-54, 1993.
- [27] DOLDRUP, G. H., et al., ***Present Use of Magnesia-Spinel Refractory Bricks***, Cim. Betton. Platres. Chaux., N° 770, p. 20-24, 1988.
- [28] SARKAR, R., et al., ***Development of Magnesium Aluminate Spinel by Solid Oxide Reaction***, UNITECR 97 Congress, p.1053-1058, New Orland, USA, 1997.
- [29] GROSH, B., et al., ***Magnesio-Aluminate Spinel - A Potencial Raw Material for Making New Generation Refractories***, UNITECR 95 Congress, p.541-519, Kyoto, Japan, 1995.
- [30] CHON, U., et al., ***Thermal Shock Resistance and Chemical Wear Resistance of Various Refractorical Raw Materials of Magnesia***, UNITECR 97 Congress, p.1037-1051, New Orland, USA, 1997.
- [31] JITSUMORI, Y., et al., ***Effect of Starting Materials Characteristics on Microstructures and Properties of Magnesia Carbon Refractories***, UNITECR 95 Congress, p.140-147, Kyoto, Japan, 1995.
- [32] WILLIAMS, P., et al., ***Mineralogical Studies of Alumina Magnesia Carbon Steel Ladle Refractories***, UNITECR 97 Congress, p.183-192, New Orland, USA, 1997.
- [33] MIGLANI, S., et al., ***Resin Bonded Alumina/Magnesia/Carbon Brick for Ladles***, UNITECR 97 Congress, p.193-201, New Orland, USA, 1997.
- [34] NAM, K., et al., ***The Development of MgO Rich MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C Brick for Ladle Metal Line***, UNITECR 97 Congress, p.175-181, New Orland, USA, 1997.
- [35] SASAJIMA, Y., et al., ***Effect of Composition and Magnesia Particle Size in Alumina/Magnesia/Carbon Refractories***, UNITECR 89 Congress, p.586-603, Anahein, USA, 1989.

- [36] TSUCHIYA, I., et al., ***Effect of Metallic Additives on the Oxidation-Reduction Reaction in Magnesia/Carbon Bricks Under Vacuum at Elevated Temperature***, UNITECR 95 Congress, p.156-163, Kyoto, Japan, 1995.
- [37] TAO, S. P., et al., ***Application of Spinel/Carbon Brick in Steel Ladle***, UNITECR 95 Congress, p.286-290, Kyoto, Japan, 1995.
- [38] TOLEDO, O. D., et al., ***Development of Magnesia – Spinel/Carbon Brick for Ladles of Secondary Metallurgy***, UNITECR 91 Congress (2<sup>nd</sup> Ed), p.116-122, 1991.
- [39] SHUJU, D., et al., ***The Studies on Corrosion Mechanism of Magnesia Spinel Refractory By CaO Enriched Converter Slag***, UNITECR 95 Congress, p.474-480, Kyoto, Japan, 1995.
- [40] ESCHNER, A., et al., ***Wear Mechanism of Alumina-Spinel Bricks in Steel Ladles***, UNITECR 95 Congress, p.250-256, Kyoto, Japan, 1995.
- [41] SASAKI, K., et al., ***Magnesia-Spinel Brick Containing MgO Rich Spinel For Steel Refining Ladle***, UNITECR 95 Congress, p.257-264, Kyoto, Japan, 1995.
- [42] ZAMBONI, L., CALVINO, J. C., MADIAS, J., CARNELLI, S., ***Post Mortem Study of Alumina-Spinel Castables of an Electric Arc Furnace Roof***, UNITECR 99 Congress, p. 170-172, Berlin, Germany, 1999.
- [43] VANOLA, A., ZAMBONI, L., CALIGARIS, R., ***Behaviour of Different Refractory Materials Used on Ladles Sidewall***, UNITECR 99 Congress, p. 279 - 283, Berlin, Germany, 1999.
- [44] MISHRA, B., SAHOO, N., PANDA, J., ***Development and Application of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO/C Bricks in Ladles of Indian Steel Plants***, UNITECR 99 Congress, p. 299 - 300, Berlin, Germany, 1999.
- [45] YAMAGUCHI, A. ***Thermochemical analysis for reaction processes of aluminium-compounds in carbon-containing refractories***, Taikabutsu Overseas, v. 7, n. 2, p. 11-16, 1987.

- [46] CORREA, G. ***Mecanismo de Proteção dos Refratários de Magnésia-Carbono*** : São Carlos : UFSCar, 1990. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos.
- [47] CASTRO, J. C. ***Influência de Aditivos Metálicos sobre as Propriedades dos Tijolos Refratários de Magnésia-Carbono Ligados a Piche*** : São Carlos : UFSCar, 1990. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos.
- [48] SATO, Y. et al. ***Formation of protective layer near the surface of Al-Added Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/C refractory***, Taikabutsu Overseas, v. 8, n. 3, p. 50-53, 1988.
- [49] KAWAKAMI, T. et al. ***Effects of Si and SiC addition on the properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C refractories***, Taikabutsu Overseas, v. 8, n. 3, p.18-20, 1988.
- [50] YAMAGUCHI, A. ***Behaviors of SiC and Al added to carbon-containing refractories***, Taikabutsu Overseas, v. 4, n. 3, p.14-18, 1984.
- [51] ZHANG, S., et al., ***A Comparison of Al, Si and Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub> Added to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C Refractories***, UNITECR 97 Congress, p.861-869, New Orland, USA, 1997.
- [52] ZHANG, S., ***Effect of Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub> Addition to Carbon-Containing Refractories***, Journal of Ceramic Society of Japan, Vol. 103, N° 3, p.235-239, 1995.
- [53] YAMAGUCHI, A., et al., ***Synthesis and Some Properties of Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>***, Journal of Ceramic Society of Japan, Vol. 103, N° 3, p.20-24, 1995.
- [54] OHISHI, I., et al., ***Erosion Mechanism of Refractories for Torpedo Ladles with Hot Metal Pretreatment***, Taikabutsu Overseas, Vol. 8, N° 3, p.25-27, 1988.
- [55] CHAN, C. F., et al., ***Microstructures and Slag Resistance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/SiC/C Refractories***, UNITECR 97 Congress, p.1593-1902, New Orland, USA, 1997.

- [56] SUNAYAMA, H., et al., ***The Effect of B4C Addition on the Oxidation Resistance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC/C Refractories***, UNITECR 97 Congress, p.841-849, New Orland, USA, 1997.
- [57] LAGACÉ, M., et al., ***Corrosion Test on Al<sub>2</sub>O/BN Samples in Contact with mold Fluxes and Steels***, UNITECR 95 Congress, p.314-323, Kyoto, Japan, 1995.
- [58] BUM, J.H., et al., ***Effect of Frit Addition to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC/C Bricks for Torpedo Car***, UNITECR 95, p.121-128, , Kyoto, Japan, 1995.
- [59] HENDRAJAYA, R., et al., ***Effects of Slag Compositions on the Oxidation Behavior of Silicon Carbide***, UNITECR 97 Congress, p.871-877, New Orland, USA, 1997.
- [60] NASCIMENTO SILVA, S., et al., ***Slag Attack in High Alumina Refractories Used in Torpedo Car***, UNITECR 93 Congress, p.1365-1371, São Paulo, Brazil, 1993.
- [61] JUSTUS, S. M., RESENDE, W. S., PASKOCIMAS, C. A., MAGNANI, R. A., LONGO, E., VARELA, J. A., BALDO, J. B., SOLEDADE, L. E. B., ***Alumina/Magnesia/Carbon Refractories for Ladles Application***, Journal of the European Ceramic Society, 20, p. 1419-1427, January, 2000.
- [62] RIBEIRO, D. B., FERNANDES, H. J., SILVA, R. I. A., SILVA, J. G., ROMÃO, J. B., ***Desenvolvimento do Revestimento Refratário e Métodos Operacionais dos Convertedores LD-LBE d Belgo-Mineira***, 51<sup>o</sup> Congresso Anual da ABM, Porto Alegre, 1996.
- [63] MESSINA, C. J., PAULES, J. R., ***The Worldwide Status of BOF Slag Splashing Practices and Performance***, Conferência do ISS sobre Fabricação do Aço, Pittsburgh, PA, EUA, 1996.
- [64] GOODSON, K. L., DONAGHY, N., RUSSEL, R. O., ***Furnace Refractory Maintenance and Slag Splashing***, Conferência do ISS sobre Fabricação do Aço, 1995.
- [65] SARDINHA, I. A., LIMA, W. O., ***Processo Slag Splashing – Cobertura Refratária Através de Sopro de Nitrogênio***, Metalurgia&Materiais, São Paulo – SP, Abril, 1999.

- [66] PEASLEE, K. D., *Physical Modeling of Slag Splashing*, Convenção Anual do AISE, Setembro, 1995.
- [67] TRESCASES, J. J. *Análise Química por Espectrometria de Absorção Atômica*. In: GOMES, C. B., Técnicas Analíticas Aplicadas à Geologia, Editora Edgard Blücher Ltda, p. 44-83, São Paulo, 1984.
- [68] DUTRA, D. V. et al, *A fluorescência de raios X na Geologia*. In: GOMES, C. B., Técnicas Analíticas Aplicadas à Geologia, Editora Edgard Blücher Ltda, p. 84-120, São Paulo, 1984.
- [69] DUTRA, D. V. *Espectroscopia Ótica de Emissão*. In: GOMES, C. B., Técnicas Analíticas Aplicadas à Geologia, Editora Edgard Blücher Ltda, p. 121-158, São Paulo, 1984.
- [70] FORMOSO, M. L. *Difratometria de Raios X*. In: GOMES, C. B., Técnicas Analíticas Aplicadas à Geologia, Editora Edgard Blücher Ltda, p. 1-43, São Paulo, 1984.
- [71] GOMES, C. B. *Microsonda Eletrônica: Princípios e Aplicações na Geologia*. In: GOMES, C. B., Técnicas Analíticas Aplicadas à Geologia, Editora Edgard Blücher Ltda, p. 159-208, São Paulo, 1984.
- [72] KYODEN, H. et al, Taikabutsu, V.37, n.12, p. 719, 1985.
- [73] KYODEN, H. et al, *Wear Mechanism of Refractories by Hot Metal Pretreatment Flux*, Taikabutsu Overseas, v.7, N.2, P.24-33, 1987.
- [74] KINGERY, W. D., *Introduction to Ceramics*, John Wiley & Sons, p. 71 – 87, 1976.
- [75] NASCIMENTO FILHO, N. et al, *Avaliação da Tenacidade e da Energia de Fratura em Materiais Refratários*, Anais do 37º Congresso Brasileiro de Cerâmica, p. 518 a 525, 1993.
- [76] HASSELMAN, D.P.H, *Unified Theory of Thermal Shock Fracture Initiation and Crack Propagation in Brittle Ceramics*, Journal American Ceramic Society, Vol. 11, p.600-604, 1969.

- [77] PANDOLFELLI, V. C., **Choque Térmico em Cerâmicas Técnicas e Refratários**, Apostila do Curso Ministrado na CSN, Volta Redonda, RJ, 1994.
- [78] TAVARES, R. P., **Otimização de Peso e Composição Química de Escórias de Altos Fornos**, Anais do 47º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, p.295 – 314, 1992.
- [79] OSBORN, E. F. et al, **Optimum Composition of Blast Furnace Slag as Deduced from Liquidus Data for the Quaternary System CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>**, Journal of Metals, p.33-45, January, 1984.
- [80] GAYE, H., **Diagrammes de Phases Applicables Aux Laitiers de Haut Fourneau**, CESSID, 1976.
- [81] MORAES, V.A., LEPSCH, F., BRAHA, J., **Análise Térmica no Regime Permanente e Transiente do Revestimento Refratário de um Carro Torpedo**, Relatório Interno Saint Gobain, Vinhedo – SP, Outubro de 1999.
- [82] PIZZI, A., **Wood Adhesives**, Chemistry and Technology, p. 106, 1983.
- [83] PIZZI, A., FERREIRA, D., HORAK, R. M., ROUX, D. G., **Cellulose**, Chemistry and Technology, p. 13, 1979.
- [84] ALVES, C. R., **Síntese de Resina Fenólica Tipo Resólida à Partir de Resíduos da Fabricação de Resina Novolaca: Aplicação como Adesivo**, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1996.
- [85] CONLEY, R. T., BIERON, J. F., Journal Appl. Polym. Science, 8, p. 103, 1963.
- [86] BAEKLAND, L. H., Journal Industry Engineer Chemistry, 1, p. 149-161, 1909.