

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

**ANÁLISE SISTÊMICA DAS MASSAS DE TAMPONAMENTO PARA ALTOS-
FORNOS**

Aloísio Simões Ribeiro

São Carlos
2010

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

**ANÁLISE SISTÊMICA DAS MASSAS DE TAMPONAMENTO PARA ALTOS-
FORNOS**

Aloísio Simões Ribeiro

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

Orientador: Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli

São Carlos
2010

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

R484as

Ribeiro, Aloísio Simões.

Análise sistêmica das massas de tamponamento para
altos-fornos / Aloísio Simões Ribeiro. -- São Carlos :
UFSCar, 2010.
187 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2010.

1. Materiais refratários. 2. Massa de tamponamento. 3.
Altos-fornos. 4. Redução de minérios. I. Título.

CDD: 620.143 (20ª)

DEDICATÓRIA

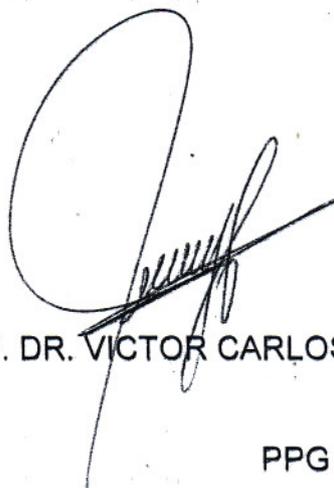
À Ana Clara e Patrícia.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro Metalurgista graduado pela Universidade Federal de Minas Gerais (2006).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
ALOÍSIO SIMÕES RIBEIRO
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 05 de maio de 2010.

BANCA EXAMINADORA



PROF. DR. VICTOR CARLOS PANDOLFELLI
ORIENTADOR
PPG CEM – UFSCAR



PROF. DR. TOMAZ TOSHIMI ISHIKAWA
PPG CEM – UFSCAR



DR. PASCHOAL BONADIA NETO
MAGNESITA REFRAATÓRIOS SA

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais e irmãos pelo intenso e contínuo apoio.

Aos profissionais da Magnesita, Luís Rodolfo Mariani Bittencourt e Paulo Osório Ribeiro Caldeira Brant que investiram e incentivaram no desenvolvimento desse trabalho, fortalecendo a interação entre a universidade e empresa.

Aos amigos Ana Paula de Miranda Mati, Guilherme Frederico Bernardo Lenz e Silva, Herbert Amarildo dos Santos, Humberto Chiaretti Bassalo, Modestino Alves de Moura Brito e Paschoal Bonadia Neto do Centro de Pesquisa da Magnesita que contribuíram significativamente com o trabalho.

À Alessandra Lorenzetti, Ana Paula Luz e demais amigos do GEMM que foram verdadeiros parceiros sendo fundamentais na conclusão satisfatória principalmente da primeira etapa de todo o projeto do mestrado.

Aos profissionais do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCAR.

Em especial às minhas eternas companheiras Patrícia e Ana Clara que me proporcionaram os momentos mais felizes e marcantes de minha vida.

RESUMO

O elevado aumento na produção mundial de aço, observado principalmente a partir da última década, gerou um crescimento significativo na indústria de fabricação de ferro gusa via altos-fornos, como é o caso nas indústrias siderúrgicas nacionais. Um ponto crítico do processo de redução do minério de ferro via alto-forno está relacionado à massa refratária utilizada para vedar (tamponar) o furo de corrida, que é por onde ocorre o vazamento de gusa e escória líquidos. Essa massa de tamponamento é de extrema importância para todo o fluxo de produção de uma usina integrada pois, nos altos-fornos, ela é responsável por controlar um vazamento estável de gusa e escória, garantindo o abastecimento de gusa na aciaria, mantendo em sincronismo todas as etapas de produção do aço bruto nessas usinas. As massas de tamponamento para altos-fornos constituem uma categoria de produtos muito especiais no amplo universo dos materiais refratários devido à sua complexa constituição química, além de serem aplicadas em condições extremas de temperatura. Além disso, é um produto que necessita apresentar desempenho com resposta consistente e rápida. Nesse contexto, a literatura carece de estudos com conteúdo técnico mais abrangente, considerando a influência dos seus constituintes em suas propriedades. O objetivo deste trabalho foi, por meio de uma abordagem sistêmica, avaliar a influência de algumas matérias-primas das massas em suas propriedades, sendo essas ligadas à sua densificação, adesão e usinabilidade. Para isso, utilizou-se técnicas empregadas na caracterização das massas de tamponamento e outras técnicas encontradas na literatura, que foram aprimoradas. A metodologia AHP (Analytical Hierarchy Process), empregada para escolha da melhor formulação testada, mostrou que a composição M5 com elevado teor de anti-oxidantes obteve resultados superiores, considerando os aspectos de adesão, usinabilidade e densificação do produto.

SYSTEMIC ANALYSIS OF TAPHOLE MIX FOR BLAST FURNACES

ABSTRACT

The increase in the world steel production mainly observed in the last decade demanded a significant growth in the hot metal production through the blast furnace process. A key point in blast furnaces operation is related to the taphole mix used to plug the hole that is where the tapping is carried out. The taphole mix is a key aspect for the production flow of integrated mills because, in the blast furnaces, it is responsible to maintain a stable tapping, ensuring the supply of hot metal to the steelmaking, maintaining all stages of the crude steel plants in synchrony. The taphole mixes for blast furnace are very special products in the broad universe of refractory materials due to its complex chemistry composition, being applied in extreme conditions of temperature and demand. In this context, the literature and the technical aspects related to taphole mixes require a more comprehensive technical contribution, considering the influence of some additives on their properties. The aim of this work is to evaluate the influence of different raw materials and additives on the properties of taphole mixes related to their densification, adhesion and usability features. The results of the tests were assessed according to the AHP (Analytical Hierarchy Process) method, which allows for the selection of the best formulation considering all the parameters involved.

PUBLICAÇÕES

1) BASSALO, H., C.; LENZ E SILVA, G., F., B.; BONADIA, P.; PANDOLFELLI, V., C.; RIBEIRO, A., S.. Técnicas de caracterização utilizadas no desenvolvimento de massas de tamponamento para altos-fornos. Submetido para publicação em Cerâmica.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
SUMÁRIO	vi
ÍNDICE DE TABELAS	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xix
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xxvii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Furo de corrida de altos-fornos	8
2.1.1 Temperatura da massa de tamponamento no furo de corrida dos altos-fornos	11
2.1.2 Mecanismo de vazamento do alto-forno	16
2.1.3 Taxa de vazamento.....	18
2.1.4 Relação entre a taxa de corrosão na parede do furo de corrida e o tempo de vazamento.....	19
2.2 Massa de tamponamento para alto-forno	21
2.2.1 Características gerais	21
2.2.2 Influência do teor de materiais voláteis e umidade	24
2.2.3 Análise do empacotamento da massa de tamponamento	24
2.2.4 Principais matérias-primas	29
2.2.4.1 Alumina	29
2.2.4.2 Sílica	32
2.2.4.3 Argilas	37
2.2.4.4 Cianita e Agalmatolito	38
2.2.4.5 Álcalis	39
2.2.4.6 Grafita	39
2.2.4.7 Negro de fumo	40
2.2.4.8 Carbetos de silício	43

2.2.4.9 Nitreto de ferro silício	48
2.2.4.10 Pós-metálicos	50
2.2.4.11 Ligante líquido	51
2.2.4.11.1 Piche como ligante	56
2.2.5 Ensaio para avaliar propriedades das massas de tamponamento	61
2.2.5.1 Variação linear permanente.....	61
2.2.5.2 Dilatometria em atmosfera controlada.....	61
2.2.5.3 Adesão	62
2.2.5.4 Usinabilidade	63
2.2.5.5 Escorificação no forno de indução.....	70
2.2.5.6 Extrusão	70
2.2.5.7 Densidade e porosidade aparente.....	70
2.2.5.8 Resistência mecânica.....	71
2.2.6 Envelhecimento das massas de tamponamento	72
2.3 Influência de fatores operacionais no desempenho das massas de tamponamento.....	74
2.4 Mecanismos de desgaste	76
2.5 Considerações finais da Revisão Bibliográfica	79
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	81
3.1 Composições estudadas	82
3.2 Processamento e ensaios preliminares	85
3.2.1 Análise granulométrica	85
3.2.2 Processo de mistura do material	86
3.2.3 Conformação e formatos dos corpos de provas	87
3.2.4 Tratamento térmico.....	88
3.2.5 Ensaio.....	88
3.2.5.1 Área superficial das matérias-primas.....	88
3.2.5.2 Termogravimetria das matérias-primas	88
3.2.5.3 Variação linear permanente.....	89
3.2.5.4 Módulo elástico.....	90
3.2.5.5 Resistência à flexão a temperatura ambiente (RFTA).....	90
3.2.5.6 Resistência à compressão a temperatura ambiente (RCTA).....	93

3.2.5.7 Densidade e porosidade de massa aparente.....	94
3.2.5.8 Resistência à flexão a quente (RFQ)	94
3.2.5.9 Corrosão no forno de indução.....	94
3.2.5.10 Dilatometria em atmosfera controlada.....	97
3.2.5.11 Ensaio de adesão	98
3.2.5.12 Usinabilidade.....	99
3.2.5.13 Refratariedade sob carga.....	100
3.2.5.14 Difração de raios X (DRX).....	101
3.2.5.15 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	101
3.3 Processo de Hierarquização Analítico – Método AHP	102
3.3.1 Comparações paritárias	102
3.3.1.1 Descrição matemática do processo de comparação paritária.....	103
3.3.1.2 Consistência.....	104
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	109
4.1 Área superficial das matérias-primas	109
4.2 Termogravimetria das matérias-primas.....	109
4.3 Dilatometria das matérias-primas.....	110
4.4 Difração de raios X das matérias-primas	111
4.5 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA.....	116
4.6 Porcentagem de piche e índice de extrusão	117
4.7 Dilatometria das formulações estudadas	119
4.8 Variação linear dimensional (VLD) e volumétrica (VV)	122
4.9 Densidade aparente e porosidade	123
4.10 Resistências a compressão e flexão a temperatura ambiente e módulo elástico	126
4.11 Refratariedade sob carga.....	129
4.12 Ensaio de adesão	130
4.13 Ponto de amolecimento	132
4.14 Resistência a flexão a quente.....	133
4.15 Relação entre a porosidade, módulo de ruptura a quente e grau de dificuldade de perfuração do furo de corrida dos materiais testados	135
4.16 Usinabilidade	137

4.17 Comparação entre a velocidade média de perfuração no teste de usinabilidade e as propriedades das formulações analisadas.....	141
4.18 Comparação entre a velocidade média de perfuração no teste de usinabilidade e a porosidade	143
4.19 Corrosão no forno de indução	144
4.20 Processo de hierarquização analítico – Método AHP	147
4.20.1.1 Escala de priorização e formulação escolhida	149
4.21 Difração de raios X.....	151
4.22 Caracterização microestrutural.....	156
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	171
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	173
7 REFERÊNCIAS	175
APÊNDICA A	183

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Relação entre volume interno do alto-forno e número de furos de corrida [5].	10
Tabela 2.2 Parâmetros operacionais do alto-forno durante monitoramento [5].	14
Tabela 2.3 Características das amostras testadas onde avaliou-se a influência do efeito da distribuição granulométrica no desempenho da massa de tamponamento [11].	25
Tabela 2.4 Influência de diferentes tipos de pós ultra finos nas propriedades da massa de tamponamento [11].	27
Tabela 2.5 Comparação entre uma massa de tamponamento desenvolvida com adição de pó ultra fino e uma massa convencional sem adição de pó ultra fino [11].	28
Tabela 2.6 Comparação entre as propriedades de uma massa de tamponamento convencional e outra massa com elevados teores de alumina [13].	32
Tabela 2.7 Principais reações que ocorrem com o nitreto de ferro silício nas massas de tamponamento [24].	49
Tabela 2.8 Principais reações do alumínio nas massas de tamponamento [27].	50
Tabela 2.9 Principais reações do silício nas massas de tamponamento [26]. .	51
Tabela 2.10 Características de massas de tamponamento ligadas a piche e resina [8].	52
Tabela 2.11 Comparação entre propriedades de diferentes tipos de ligantes [27].	53
Tabela 2.12 Comparação entre características de diferentes tipos de ligantes [28].	54
Tabela 2.13 Características das massas de tamponamento testadas no estudo de Kakihara, Yasuda e Shimizu [31].	58
Tabela 2.14 Atuação das principais matérias-primas nas massas de tamponamento.	60
Tabela 2.15 Propriedades das massas de tamponamento e desempenho no momento de abertura do furo de corrida [34].	64

Tabela 2.16 Variação de algumas propriedades físicas das massas de tamponamento com o tempo de maturação [37].	73
Tabela 2.17 Propriedades físicas do piche extraído de massas de tamponamento em diferentes períodos de maturação [37].	74
Tabela 3.1 Composição das formulações analisadas para o desenvolvimento do trabalho.....	83
Tabela 3.2 Distribuição granulométrica proposta para as formulações estudadas.....	84
Tabela 3.3 Dimensões e técnicas de conformação dos corpos de provas na forma de barras para caracterização das massas de tamponamento testadas.	87
Tabela 3.4 Intensidade da importância para realização das comparações paritárias.....	104
Tabela 3.5 Número total de critérios analisados e índice aleatório.	105
Tabela 4-1 Resultados da medida da área superficial das matérias-primas variadas nas formulações estudadas.	109
Tabela 4.2 Resultados obtidos da análise de difração de raios X para a argila.	112
Tabela 4.3 Resultados obtidos da análise de difração de raios X para o agente de expansão 1.	113
Tabela 4.4 Resultados obtidos da análise de difração de raios X para o agente de expansão 2.	113
Tabela 4.5 Resultados obtidos da análise de difração de raios X para os anti-oxidantes.	114
Tabela 4.6 Resultados obtidos da análise de difração de raios X para carvão de silício.....	115
Tabela 4.7 Resultados obtidos da análise de difração de raios X para o nitreto de ferro silício.	116
Tabela 4.8 Resultados obtidos para a distribuição granulométrica das formulações estudadas.	117
Tabela 4.9 Porcentagem de piche e índice de extrusão após processamento das misturas estudadas.....	118

Tabela 4.10 Resultado do ponto de amolecimento dos agentes de expansão 1 e 2.....	132
Tabela 4.11 Pontuações obtidas através da metodologia AHP entre as formulações estudadas.....	151
Tabela 4.12 Resultados obtidos da análise de difração de raios X na formulação M5.....	152
Tabela 4.13 Análise química realizada pelo EDS nas amostras da formulação M5 tratadas termicamente a 350 °C.....	157
Tabela 4.14 Análise química realizada pelo EDS nas amostras da formulação M5 tratadas termicamente a 800 °C.....	160
Tabela 4.15 Análise química realizada pelo EDS nas amostras da formulação M5 tratadas termicamente a 1000 °C.....	162
Tabela 4.16 Análise química realizada pelo EDS nas amostras da formulação M5 tratadas termicamente a 1150 °C.....	165
Tabela 4.17 Análise química realizada pelo EDS nas amostras da formulação M5 tratadas termicamente a 1300 °C.....	167
Tabela 4.18 Análise química realizada pelo EDS nas amostras da formulação M5 tratadas termicamente a 1450 °C.....	169

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Volume de produção de ferro gusa nos principais países sul-americanos e México [2, 3].	6
Figura 2.2 Análise do custo de produção de placas, percentual de fornecimento de minério de ferro e percentual de produção global de aço entre alguns países – dados 2009.	6
Figura 2.3 Consumo <i>per-capita</i> de aço em alguns dos principais países produtores de aço bruto no mundo – dados referentes a 2008 [3].	7
Figura 2.4 Análise do volume de aço bruto produzido no Japão e consumo específico de refratários [4].	8
Figura 2.5 Esquema com as principais regiões do alto-forno destacando a posição do furo de corrida [5, 7].	9
Figura 2.6 Dispositivo desenvolvido por Iida, Maeda e Okamoto [6] para avaliar a condutividade térmica das massas de tamponamento.	12
Figura 2.7 Resultados das medidas de temperatura realizadas por Mitsui <i>et al.</i> [7] em massas de tamponamento.	13
Figura 2.8 Esquema do fluxo de calor na massa de tamponamento no interior do furo de corrida e parede do cadinho do alto-forno [7].	13
Figura 2.9 Monitoramento da temperatura do furo de corrida do alto-forno [5].	15
Figura 2.10 (a) Desgaste do furo de corrida devido à vazão de gusa e escória [7]. (b) Diâmetro inicial do furo de corrida com relação à vazão de gusa e escória [7].	17
Figura 2.11 Esquema com as variáveis para o cálculo da taxa de vazamento do alto-forno [7].	19
Figura 2.12 Relação entre o tempo de corrida e o índice de corrosão da parede do furo de corrida [7].	20
Figura 2.13 Funções e propriedades requeridas das massas de tamponamento [10].	23
Figura 2.14 Influência do valor de “q” na trabalhabilidade e porosidade da massa de tamponamento [11].	26
Figura 2.15 Influência do valor de “q” na resistência à compressão e resistência à flexão da massa de tamponamento [11].	27

Figura 2.16 Índice de corrosão em uma massa convencional e em uma massa de tamponamento com adição de pós ultra finos [11].	28
Figura 2.17 Relação das principais matérias-primas e suas funções nas massas de tamponamento [10].	30
Figura 2.18 Diagrama esquemático com as faixas de temperatura que as massas de tamponamento são submetidas [13].	30
Figura 2.19 Efeitos da adição de alumina na resistência à corrosão por escória de massas de tamponamento [13].	31
Figura 2.20 Esquema do ensaio de adesão na massa de tamponamento [14].	33
Figura 2.21 Influência da quantidade de SiO ₂ na adesão da massa de tamponamento [14].	34
Figura 2.22 Influência da quantidade de SiO ₂ na refratariedade sob carga das massas de tamponamento [14].	34
Figura 2.23 Influência da quantidade de SiO ₂ na variação linear permanente das massas de tamponamento [14].	35
Figura 2.24 Relação entre a variação linear permanente e os ciclos de queima de massas de tamponamento [14].	35
Figura 2.25 Dependência da temperatura com o volume específico do quartzo, cristobalita e tridimita [15].	36
Figura 2.26 Influência da quantidade de SiO ₂ da massa de tamponamento no comprimento do furo de corrida [14].	37
Figura 2.27 Comparação da expansão térmica entre diferentes matérias-primas [16].	38
Figura 2.28 Influência da quantidade de grafita contida em concreto refratário com relação à corrosão por escória [18].	40
Figura 2.29 Relação entre a capacidade de absorção DBP e o grau de aglomeração de negros de fumos [19].	41
Figura 2.30 Imagens da microscopia eletrônica entre dois tipos diferentes de negros de fumos [20].	42
Figura 2.31 Relação entre a quantidade de piche adicionado na massa de tamponamento e o valor de absorção DBP do negro de fumo [19].	43

Figura 2.32 Relação entre o índice de desgaste, porosidade aparente e teor de finos de carbono presentes em massas de tamponamento [28].	44
Figura 2.33 Influência do teor de SiC presente em concretos refratários com relação ao índice de corrosão por escória [21].	45
Figura 2.34 Resultado da difração de raios X de amostras de SiC oxidadas pelo FeO em diversas temperaturas [22].	46
Figura 2.35 Diagrama de fases do sistema FeO-SiO ₂ [22].	47
Figura 2.36 Análise termogravimétrica em massas de tamponamento com diferentes tipos de ligantes [28].	54
Figura 2.37 Relação entre comprimento do furo de corrida, resistência à formação de trincas e tipos de ligantes das massas de tamponamento [28]. ..	55
Figura 2.38 Envelhecimento de massas de tamponamento ligadas a piche e a resina [29].	55
Figura 2.39 Relação entre a quantidade de piche a ser adicionada à massa de tamponamento e viscosidade do piche [30].	56
Figura 2.40 Volatilização da massa de tamponamento contendo piche com diferentes viscosidades [30].	57
Figura 2.41 Resistência à compressão de massas de tamponamento contendo piche com diferentes viscosidades [30].	57
Figura 2.42 Tipos de trincas formadas nas massas de tamponamento em consequência do rápido aquecimento [31].	58
Figura 2.43 Relação entre o tipo de trinca, temperatura e carbono residual em massas de tamponamento [31].	59
Figura 2.44 Resultado da dilatométrica de diferentes tipos de concretos refratários de alta alumina com adição de espinélio [33].	62
Figura 2.45 Grau de impacto da perfuratriz no momento de realização do orifício na massa de tamponamento [34].	64
Figura 2.46 Esquema da perfuratriz desenvolvida no estudo de Sumimura, Kitamura e Tanaka [35].	65
Figura 2.47 Relação entre desaceleração e tempo necessário para perfurar a amostra [35].	66

Figura 2.48 Relação entre módulo de ruptura e tempo necessário para perfurar a amostra [35].	66
Figura 2.49 Dependência do tempo de perfuração do furo de corrida com o módulo elástico da massa de tamponamento [36].	68
Figura 2.50 Massa perdida da broca após furo de 40 mm de profundidade como função do módulo elástico da massa de tamponamento [36].	68
Figura 2.51 Relação entre velocidade de perfuração, profundidade do furo e substituição de broca durante a operação de abertura do furo de corrida [36].	69
Figura 2.52 Relação entre porosidade, módulo de ruptura e desempenho da massa no momento de abertura do furo de corrida [10].	69
Figura 2.53 Detalhes da estrutura da massa de tamponamento após aplicação ao longo do furo de corrida no alto-forno [38].	77
Figura 2.54 Representação da composição química entre uma massa antiga e nova ao longo do furo de corrida [38].	78
Figura 2.55 Esquema da estrutura da massa de tamponamento inserida no furo de corrida [38].	79
Figura 3.1 Esquema das modificações nas características das formulações estudadas.	84
Figura 3.2 Esquema do equipamento para medida do índice de extrusão	86
Figura 3.3 Esquema do ensaio de resistência à flexão a temperatura ambiente	91
Figura 3.4 Esquema da posição da fratura no centro do comprimento do corpo de prova após ensaio de resistência à flexão a temperatura ambiente.	92
Figura 3.5 Esquema da posição da fratura fora do centro do comprimento do corpo de prova após ensaio de resistência à flexão a temperatura ambiente .	92
Figura 3.6 Esquema do ensaio de resistência à compressão a temperatura ambiente	93
Figura 3.7 (a) Formato e dimensões de um corpo de prova utilizado para montagem do cadinho para o ensaio de escorificação no forno de indução; (b) Fotografia de um cadinho para o teste de escorificação no forno de indução.	95
Figura 3.8 Esquema do corpo de prova após ensaio de escorificação.	96

Figura 3.9 (a) Esquema do corpo de prova padrão para realização do ensaio de adesão; (b) Esquema do ensaio de adesão na massa de tamponamento [10].99	
Figura 3.10 Esquema do conjunto amostra, forno e perfuratriz para o ensaio de usinabilidade.....	100
Figura 4.1 Resultado do ensaio de termogravimetria em atmosfera inerte (argônio) realizado nas matérias-primas.	110
Figura 4.2 Resultado do ensaio de dilatométrica em atmosfera inerte (argônio) realizado nos agentes de expansão 1 e 2, e na argila.	111
Figura 4.3 Resultados do ensaio de dilatométrica em atmosfera controlada. ..	120
Figura 4.4 Regiões em destaque dos resultados do ensaio de dilatométrica em atmosfera controlada.....	121
Figura 4.5 Resultados da variação linear dimensional após tratamento térmico	122
Figura 4.6 Resultados da variação volumétrica após tratamento térmico.	123
Figura 4.7 Variação da densidade média aparente (d.m.a.) com a temperatura.	124
Figura 4.8 Variação da porosidade com a temperatura.....	125
Figura 4.9 Influência do piche para aumento da porosidade da massa de tamponamento.....	126
Figura 4.10 Resistência à compressão a temperatura ambiente (RCTA).	127
Figura 4.11 Módulo elástico entre as formulações testadas após tratamento térmico.....	128
Figura 4.12 Resistência a flexão a temperatura ambiente (RFTA).....	129
Figura 4.13 Resultado do teste de refratariedade sobre carga.....	130
Figura 4.14 Resultado do teste de adesão.....	132
Figura 4.15 Resultado do teste de resistência à flexão a quente (RFQ).	133
Figura 4.16 Relação entre o nível de dificuldade de perfuração do furo de gusa imposto pela massa de tamponamento com a porosidade e módulo de ruptura do material a 1450 °C.....	136
Figura 4.17 Resultado do ensaio de usinabilidade a temperatura ambiente..	138
Figura 4.18 Comparação entre velocidade média de perfuração e desgaste de broca no teste de usinabilidade a temperatura ambiente.	139

Figura 4.19 Resultado do ensaio de usinabilidade a quente.....	139
Figura 4.20 Comparação entre velocidade média de perfuração e desgaste de broca no teste de usinabilidade a quente.....	140
Figura 4.21 Comparação entre a velocidade média de perfuração do teste de usinabilidade a temperatura ambiente e o módulo elástico.	142
Figura 4.22 Comparação entre a velocidade média de perfuração do teste de usinabilidade a quente e o módulo elástico.	142
Figura 4.23 Velocidade média de perfuração do teste de usinabilidade a temperatura ambiente e porosidade dos materiais testados.....	143
Figura 4.24 Velocidade média de perfuração do teste de usinabilidade a quente e porosidade dos materiais testados.....	144
Figura 4.25 Resultado da primeira bateria do teste de corrosão no forno de indução.	146
Figura 4.26 Corpos de provas após teste de corrosão no forno de indução..	146
Figura 4.27 Correlação entre o desgaste da linha de gusa no teste de corrosão no forno de indução e porosidade entre os materiais testados.....	147
Figura 4.28 Correlação entre o desgaste da linha de escória no teste de corrosão no forno de indução e porosidade entre os materiais testados.	147
Figura 4.29 Escala de priorização para escolha da melhor formulação de massa de tamponamento baseado nos ensaios realizados.....	150
Figura 4.30 Esquema das principais reações que ocorrem com o piche líquido quando submetido à elevação de temperatura.	153
Figura 4.31 Representação esquemática do processo de carbonização e grafitização [46].....	154
Figura 4.32 Diagrama de equilíbrio Al_2O_3 - SiO_2	155
Figura 4.33 Imagens da formulação M5 tratada termicamente a 350 °C. (a) Microscópio ótico com magnificação de 200x. (b) a (f) Fotografias em elétrons retroespalhados. (g) e (h) Fotografias em elétrons secundários.....	158
Figura 4.34 Imagens da formulação M5 tratada termicamente a 800 °C. (a) e (b) Microscópio ótico com magnificação de 200x e 1000x, respectivamente. (c) a (f) Fotografias em elétrons retroespalhados. (g) e (h) Fotografias em elétrons secundários.....	161

Figura 4.35 Imagens da formulação M5 tratada termicamente a 1000 °C. (a), (b) e (c) Microscópio ótico com magnificação de 200x, 1000x e 200x, respectivamente. (d) a (f) Fotografias elétrons retroespalhados. (g) e (h) Fotografias em elétrons secundários.....	163
Figura 4.36 Imagens da formulação M5 tratada termicamente a 1150 °C. (a) e (b) Microscópio ótico com magnificação de 200x e 1000x, respectivamente. (c) a (e) Fotografias em elétrons retroespalhados. (f) a (h) Fotografias em elétrons secundários.	166
Figura 4.37 Imagens da formulação M5 tratada termicamente a 1300 °C. (a) e (b) Microscópio ótico com magnificação de 200x e 500x, respectivamente. (c) a (e) Fotografias em elétrons retroespalhados. (f) a (h) Fotografias em elétrons secundários.	168
Figura 4.38 Imagens da formulação M5 tratada termicamente a 1450 °C. (a) e (b) Microscópio ótico com magnificação de 200x e 500x, respectivamente. (c) a (e) Fotografias em elétrons retroespalhados. (f) a (h) Fotografias em elétrons secundários.	170

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

- A – matriz quadrada de comparação aos pares
- AHP – analytic hierarchy process
- a_{ij} – valor numérico indicando o grau de preferência do critério C_i sobre o critério C_j
- b – espessura inicial da amostra (m)
- $C_i \dots C_n$ – critérios hierárquicos
- d – diâmetro do furo de corrida (m)
- DBP – dibutilftalato
- DCM – desgaste da região em contato com o metal (%)
- DLE – desgaste da linha de escória (%)
- DMA – densidade média aparente (g/cm^3)
- d_0 – diâmetro inicial do furo de corrida (m)
- F – força aplicada pela prensa para romper a amostra (N)
- g – constante da aceleração gravitacional (m^2/s)
- h – altura inicial da amostra (m)
- IC – índice de consistência
- IR – índice aleatório
- l – comprimento do furo de corrida (m)
- l' – comprimento inicial da amostra (m)
- L – altura da fase líquida acima do furo de corrida (m)
- L' – comprimento do corpo de prova (km)
- m – taxa de formação de gusa e escória
- ME – módulo elástico (GPa)
- MFE1 e 2 – medida final da peça correspondente à linha de escória (mm)
- MFM1, MFM2, MFM3 e MFM4 – medidas finais da espessura da peça correspondente à parte em contato com o metal (mm)
- MI3 – medida inicial (antes do ensaio) da espessura da ponta da peça correspondente à parte inferior do cadinho (mm)
- ML1 – medida inicial (antes do ensaio) na ponta da peça correspondente a parte superior do cadinho (mm)

ML2 – medida inicial (antes do ensaio) na posição central da peça (mm)

n – número de critérios

P – pressão interna do forno (Pa)

PA – porosidade aparente (%)

q – módulo ou coeficiente de distribuição

Q – taxa de vazamento

RC – razão de consistência

RCTA – resistência a compressão a temperatura ambiente (MPa)

RFQ – resistência a flexão a quente (MPa)

T – tempo de transmissão do pulso sônico (s)

v – velocidade média de vazamento (m/s)

V – velocidade sônica (km/s)

VLD – variação linear dimensional (%)

VV – variação volumétrica (%)

X – distância da metade do comprimento da amostra até o ponto em que o material romper (m)

WC – carbureto de tungstênio

w – vetor dos pesos relativos ou prioridades

w_i e w_j – critérios relativos

ΔP – queda de pressão no furo de corrida (Pa)

σ_f – tensão necessária para romper o material (N)

λ – constante da fricção entre o gusa e escória na parede do furo de corrida

$\lambda_{\text{máx}}$ – maior autovalor da matriz A

ρ – densidade média aparente (kg/cm^3)

ρ' – densidade média do banho fundido (kg/cm^3)

ξ – constante da taxa de desgaste

τ – tempo de vazamento

1 INTRODUÇÃO

O elevado aumento na produção mundial de aço, observado principalmente a partir do final da década de 90, gerou um crescimento significativo na indústria de fabricação de ferro gusa via altos-fornos, como é o caso nas indústrias siderúrgicas nacionais.

A produção de ferro gusa via alto-forno oferece vantagens sobre os demais processos disponíveis para a redução do minério de ferro como, principalmente, custo competitivo e elevadas taxas de produtividade.

Em usinas siderúrgicas integradas, isto é, aquelas em que o aço bruto é obtido a partir do minério de ferro, que é reduzido na própria indústria através de altos-fornos, a logística de cada etapa da produção é de extrema importância para que os custos de produção sejam minimizados e o produto final seja fornecido dentro dos prazos previstos. Essas usinas integradas podem ser divididas em três grandes setores que estão interligados: o primeiro está relacionado ao alto-forno, onde todo ferro gusa será produzido para abastecimento do segundo setor da usina que é a aciaria, local em que o ferro gusa será transformado em aço e lingotado em placas, barras e/ou tarugos; o terceiro setor das usinas integradas corresponde à etapa de transformação mecânica, onde os produtos provenientes da aciaria serão reaquecidos e passarão por etapas de laminação até atingirem o formato final do produto da usina. Fica claro que toda a rota de produção de aço bruto está inserida em um complexo sistema de produção, constituído de várias etapas que são dependentes umas das outras.

Com relação aos altos-fornos, um ponto crítico de seu processo está relacionado à massa refratária utilizada para vedar (tamponar) o furo de corrida, que é por onde ocorre o vazamento de gusa e escória líquidos. Essa massa de tamponamento é de extrema importância para todo o fluxo de produção de uma usina integrada pois, nos altos-fornos, ela é responsável por controlar um vazamento estável de gusa e escória, por proteger toda região interna do forno que é agressivamente atacada, aumentando sua vida útil, e

por facilitar as operações de abertura e tamponamento do alto-forno, tornando-as também mais seguras.

Os fatores abordados anteriormente tornam a massa de tamponamento um produto essencial na rota de produção do gusa líquido e, por consequência, na produção de aço. Uma falha desse produto, como excessivo desgaste durante vazamento, pode comprometer toda a logística de uma usina integrada, uma vez que o furo de corrida deverá ser fechado prematuramente e não haverá gusa líquido suficiente para completar o volume útil do carro torpedo, impedindo-o de ser encaminhado para a aciaria. Essa quantidade insuficiente de gusa no carro torpedo deverá aguardar até o próximo vazamento para que o volume útil seja atingido. Outra situação indesejada, que pode ocorrer com a massa de tamponamento, é o não vedamento (tamponamento) perfeito do furo durante um intervalo de corrida. Isso pode levar a um rompimento inesperado do furo, com liberação de material altamente aquecido do interior do forno, danificando toda a região de corrida e comprometendo a segurança operacional dessa região. Outro fator ligado à massa de tamponamento, que também influencia no perfeito sincronismo na produção do aço, é a dificuldade de abertura do furo devido a alguma eventual dureza excessiva da massa, levando ao atraso de vazamento do ferro gusa, culminando em um retardo na fabricação do aço e aumento do seu custo de produção.

Além da massa de tamponamento ser extremamente importante para a logística de produção de aço, esse é um produto de grande complexidade, uma vez que é composto por inúmeras matérias-primas que possuem funções distintas e essenciais para uma perfeita aplicação e utilização da massa. Considera-se que a massa de tamponamento é um produto dinâmico que, após fabricação, sofre constantes transformações, modificando suas propriedades, principalmente sua plasticidade. Uma transformação significativa à qual a massa está sujeita ocorre no momento de sua aplicação no furo de corrida que se encontra a uma temperatura elevada. Nesse momento, todo o material que é responsável pela plasticidade da massa (piche e/ou resina) é eliminado à medida em que esta preenche o furo e começa a sinterizar. Diversas reações químicas são desencadeadas na massa, afim de que esta preencha

perfeitamente o furo, aderindo à massa remanescente e na parte mais inferior do forno (cadinho), diminuindo o desgaste nessa região provocado pelo gusa e escória, que se encontram líquidos em elevadas temperaturas.

Estudos abordando o tema massas de tamponamento sempre ficaram muito restritos às empresas, devido à complexidade do produto e aos cuidados em sua fabricação relativos às matérias-primas de sua composição, que são nocivas à saúde humana. A elevada competitividade entre os fabricantes também restringiu a divulgação de trabalhos mais detalhados relacionados às propriedades das massas de tamponamento. As publicações existentes sempre abordaram o assunto de uma forma superficial, sem um aprofundamento técnico satisfatório, possivelmente devido às inúmeras variáveis que compõem este complexo sistema das massas de tamponamento. Esta é uma grande oportunidade e um agente motivador para o desenvolvimento de um trabalho aprofundado, com uma abordagem sistêmica das propriedades fundamentais das massas de tamponamento ligadas ao seu comportamento durante vazamento, tamponamento e proteção da parede do furo de corrida e cadinho do alto-forno.

Com esse intuito, neste trabalho serão estudadas sete diferentes composições de massas de tamponamento para verificar a atuação das matérias-primas no que diz respeito à sua densificação, adesão e usinabilidade. Algumas técnicas de ensaios não convencionais de caracterização da massa, encontradas na literatura, serão avaliadas e outras, aperfeiçoadas, afim de que possam medir de uma forma mais direta essas propriedades das massas de tamponamento.

O presente trabalho tem como objetivo geral conhecer e determinar, de uma forma mais direta e em função da temperatura, a atuação de alguns dos principais aditivos que compõem as massas de tamponamento para altos-fornos.

De maneira mais específica, inicialmente será realizada uma revisão na literatura com o objetivo de conhecer a atuação dos aditivos das massas de tamponamento e novas técnicas mais precisas e diretas de avaliação de algumas de suas propriedades. Em seguida, será analisado o comportamento

desses aditivos avaliando suas atuações nas propriedades de densificação, adesão e usinabilidade das massas. Para isso serão utilizadas técnicas comumente empregadas na caracterização desse produto e outras técnicas encontradas na literatura, que serão aprimoradas para melhor caracterização da massa. Correlações entre propriedades das massas e parâmetros medidos nos ensaios serão realizados como uma tentativa de facilitar o estudo das características de densificação, adesão e usinabilidade das massas de tamponamento.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A redução dos óxidos de ferro contidos nos minérios pode ser efetuada, basicamente, por meio de três processos: alto-forno, forno elétrico e redução direta [1].

O produto dos dois primeiros processos é o gusa líquido (matéria-prima para fabricação de aço) que é constituído de ferro (em torno de 94%), carbono (em torno de 4%) e em menor proporção o silício, manganês, fósforo e enxofre, cujos teores dependem das matérias-primas utilizadas. Nesses processos obtêm-se um outro produto líquido, a escória, que é formada, principalmente, por SiO_2 e Al_2O_3 , pelos fundentes (CaO , MgO) e pelas cinzas do coque ou carvão vegetal [1].

Já no processo de redução direta, o produto metálico é sólido (ferro esponja) contendo ainda elementos indesejáveis, tais como SiO_2 e Al_2O_3 . Esse produto substitui o gusa sólido ou a sucata na produção de aço [1].

O processo de redução de minério de ferro via alto-forno é o mais utilizado para fabricação de ferro gusa, devido ao seu grande volume de produção e custo muito competitivo em relação aos demais processos. Com relação ao mercado, espera-se um crescimento na produção de gusa nos países sul-americanos, uma vez que existe uma tendência em diminuir o volume de fabricação de gusa nos países mais industrializados (países da Europa, Estados Unidos e Japão) devido à necessidade de minimizar as emissões gasosas e ao crescente aumento da utilização de sucata na fabricação de aço nesses países (reciclagem).

Na América Latina, o Brasil já desponta como o maior produtor de gusa (figura 2.1), com elevado crescimento no volume de produção, e com expectativas que esse volume aumente significativamente nos próximos anos. O Brasil é um país com grande potencial para implantação de usinas siderúrgicas e, conseqüentemente, grande potencial para ser um dos maiores produtores de ferro gusa, devido à disponibilidade de minério de ferro e baixo custo de produção em relação aos demais países, conforme apresentado na figura 2.2. As siderúrgicas globais tendem a buscar regiões competitivas para

implantação de novas usinas, representando uma oportunidade para o Brasil. Embora o país produza 18% do minério de ferro global, a produção de aço representa apenas 2,5% do total mundial, revelando grande potencial de crescimento da produção de aço no país, principalmente através da rota do alto-forno.

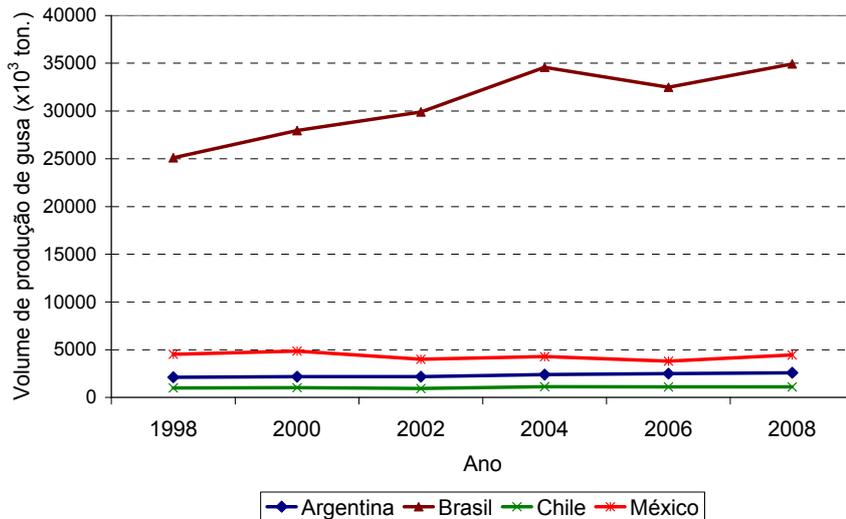


Figura 2.1 Volume de produção de ferro gusa nos principais países sul-americanos e México [2, 3].

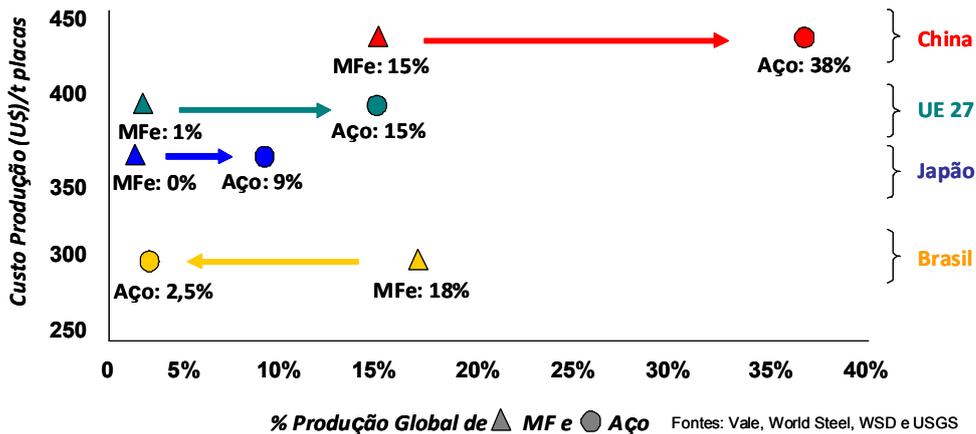


Figura 2.2 Análise do custo de produção de placas, percentual de fornecimento de minério de ferro e percentual de produção global de aço entre alguns países - dados 2009.

Outro fator que favorece o aumento de produção de gusa nos países sul-americanos, principalmente no Brasil, são os baixos níveis de consumo *per-capita* de aço em relação aos países desenvolvidos, revelando um grande potencial de crescimento para o mercado interno (figura 2.3).

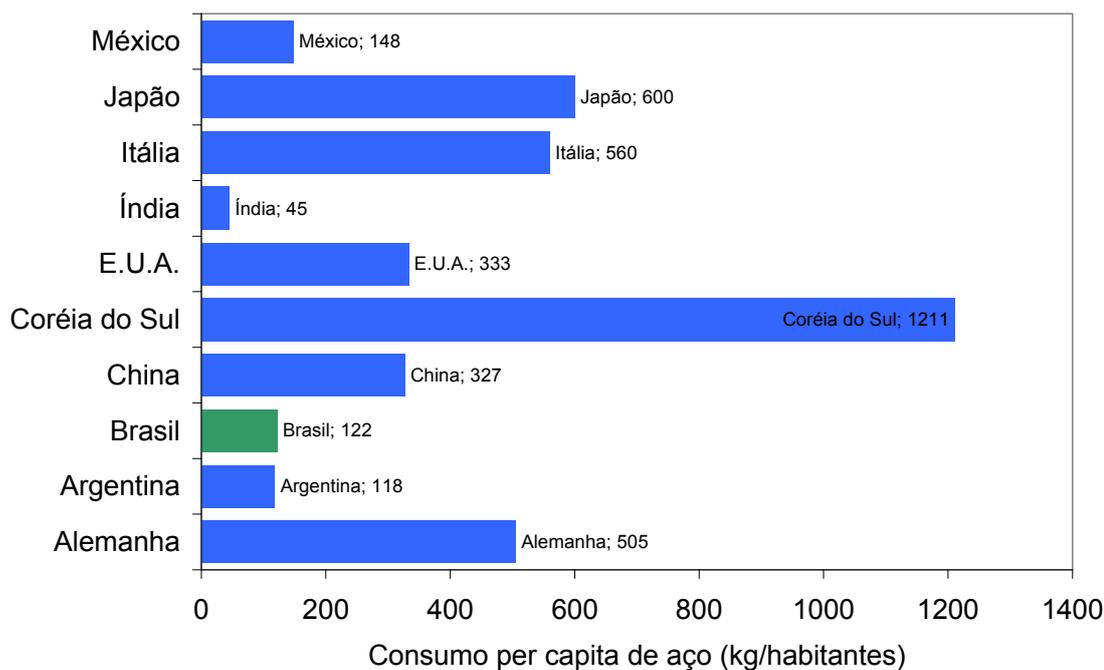


Figura 2.3 Consumo *per-capita* de aço em alguns dos principais países produtores de aço bruto no mundo – dados referentes a 2008 [3].

O elevado crescimento da produção mundial de aço, ocorrido na última década, vem cada vez mais aumentando a competitividade entre os fabricantes de materiais refratários, fazendo com que forneçam produtos de baixo custo e de superior desempenho. O crescente aumento do desempenho e a evolução tecnológica no setor de produtos refratários podem ser melhor visualizados, por meio da análise de dados da evolução da produção total de aço bruto no Japão e do consumo específico de refratários por tonelada de aço produzido nos últimos anos (figura 2.4). Observa-se um elevado aumento no volume total de aço bruto produzido, assim como redução no consumo específico de refratários, resultado dos avanços em pesquisa e desenvolvimento.

Dessa forma, devido a fatores comerciais e técnicos, torna-se de fundamental importância o desenvolvimento do conhecimento teórico

envolvendo os diversos segmentos da rota de produção de aço, uma vez que o cenário mundial para esse setor mostra-se em elevado crescimento.

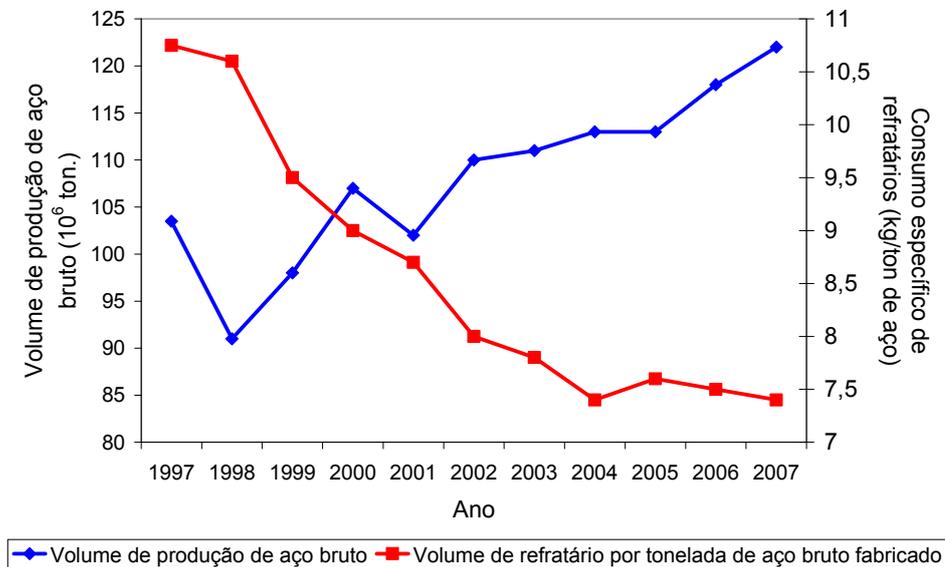


Figura 2.4 Análise do volume de aço bruto produzido no Japão e consumo específico de refratários [4].

Esta revisão bibliográfica aborda, de uma forma sistêmica, os principais estudos encontrados na literatura com relação às massas de tamponamento para altos-fornos, tentando destacar as principais características do ambiente no qual a massa atua (furo de corrida de altos-fornos), relacionando a função de cada matéria-prima de sua composição com suas propriedades, além de descrever as técnicas utilizadas para avaliar essas propriedades. Serão abordados alguns estudos da literatura sobre mecanismos de desgaste das massas de tamponamento.

2.1 Furo de corrida de altos-fornos

Durante a operação de redução do minério de ferro nos altos-fornos, o ferro gusa e a escória são produzidos continuamente, sendo acumulados na parte inferior do alto-forno, comumente chamada de cadinho. À medida que o

volume de gusa e a escória aumenta dentro do cadinho, torna-se necessário a abertura do alto-forno para que se possa vaziar este material líquido. A região do alto-forno por onde este vazamento é realizado chama-se furo de corrida e está localizado na parede do cadinho do alto-forno [5]. Na etapa final de vazamento, este furo é preenchido com uma massa plástica de tamponamento, que é aquecida e sinterizada devido à elevada temperatura da parede do furo de corrida. Desta forma, o alto-forno é completamente vedado, mantendo a pressão interna e retendo o material líquido em seu interior. A figura 2.5 mostra respectivamente, um esquema da posição do furo de corrida no alto-forno e a seção de um corte radial na parede do cadinho do alto-forno [5, 7]:

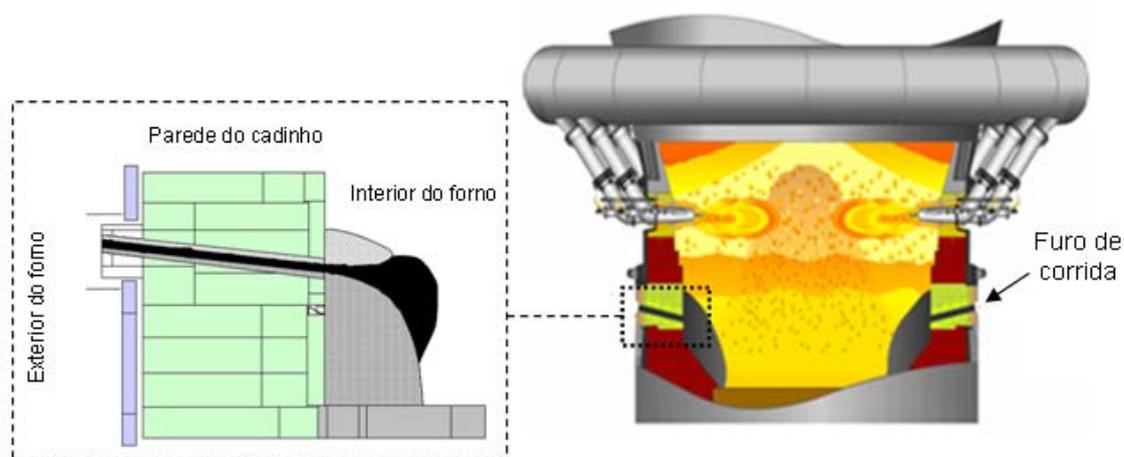


Figura 2.5 Esquema com as principais regiões do alto-forno destacando a posição do furo de corrida [5, 7].

Atualmente, na maioria dos altos-fornos modernos, o furo de corrida é aberto por uma perfuratriz hidráulica que possui uma broca especial de WC (carbeto de tungstênio) que é refrigerada a água e/ou nitrogênio durante a operação de abertura. A massa é injetada no furo de corrida utilizando-se um canhão pneumático ou hidráulico, sendo que sua pressão varia para cada tipo de equipamento.

Apenas com esta inicial abordagem sobre a atuação da massa de tamponamento no furo de corrida, percebe-se que este produto é de fundamental importância para controlar todo o fluxo de produção de gusa

líquido via alto-forno. Qualquer tipo de falha da massa de tamponamento durante sua utilização significa comprometimento na fabricação do gusa, podendo culminar na interferência e retardo da produção de aço (no caso de usinas integradas). Para que se tenha uma idéia da severidade do ambiente no qual a massa de tamponamento opera, um simples furo de corrida pode produzir 5000 toneladas por dia de gusa. Esta produção equivale preencher 500 caminhões por dia durante um período de 10 anos, dia após dia. Com 10 vazamentos por dia, isto equivale a 35000 vazamentos durante a campanha do forno. Ou seja, o furo de corrida de um alto-forno é exposto a um elevado número de ciclos de tamponamento, abertura e vazamento de gusa líquido a uma temperatura média de 1500 °C. Não há dúvida de que o furo de corrida de um alto-forno é a parte mais complexa de qualquer unidade industrial. Mais adiante será abordado todas as características que uma massa de tamponamento de alta qualidade deve apresentar para atender a todas as suas solicitações (item 2.2.1).

Dependendo do projeto e dimensões do alto-forno, este pode apresentar mais de um furo de corrida. Scudeller [5] relacionou o volume interno do alto-forno com o número de furos de corrida, como mostra a tabela 2.1. Vale destacar que esta foi apenas uma estimativa apresentada pelo autor, não sendo, necessariamente, uma regra geral para todos os altos-fornos.

Tabela 2.1 Relação entre volume interno do alto-forno e número de furos de corrida [5].

Volume interno do alto-forno (m³)	Número de furos de corrida
Até 500	1
500 ~ 2000	2
1500 ~ 2500	3
2500 acima	3 ou 4

2.1.1 Temperatura da massa de tamponamento no furo de corrida dos altos-fornos

Como descrito no trabalho de Iida, Maeda e Okamoto [6], em operações atuais utiliza-se de 200 a 400 kg de massa (à temperatura ambiente) para tamponar o furo de corrida que se encontra a uma temperatura elevada (devido ao gusa e escória que escoam em torno de 1500 °C). Adicionalmente, tal massa necessita preencher um duto de 2 a 4 metros de comprimento em um tempo entre 20 a 40 segundos. Sendo assim, um dos fatores mais importantes para investigação são as mudanças de estrutura e propriedades das massas de tamponamento injetadas no furo de corrida do alto-forno. Essas mudanças são devido às complexas variações térmicas causadas pela vaporização dos materiais voláteis contidos nos ligantes devido ao aumento de temperatura da massa, levando a uma variação na densidade / porosidade do material, entre outros fatores. Estes autores [6] propuseram uma melhor compreensão do comportamento térmico da massa de tamponamento injetada no furo de corrida, estimando a condutividade térmica da massa em experimentos laboratoriais. Determinando a condutividade térmica da massa de tamponamento é possível conhecer a temperatura que esta apresenta ao longo do comprimento do furo de corrida, durante o intervalo de tempo no qual o alto-forno permanece tamponado. Portanto, elaborou-se um dispositivo para avaliar a condutividade térmica das massas de tamponamento de acordo com a figura 2.6, até a temperatura máxima de 1200 °C. Para medida da temperatura, foram inseridos 4 termopares em posições diferentes do corpo de prova em forma de barras nas dimensões de 160 x 40 x 40 mm³.

As principais conclusões obtidas para a condutividade térmica das massas de tamponamento calculando o seu aumento de temperatura em função do tempo e de seu comprimento foram [6]:

- 1) A condutividade térmica da massa de tamponamento varia de 2 a 9 W/(m.K) no intervalo de 20 °C até 1200 °C. Essas variações são atribuídas às mudanças na estrutura da massa de tamponamento.

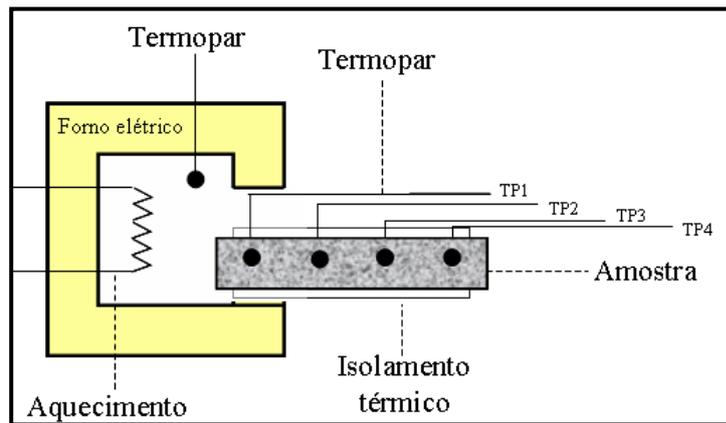


Figura 2.6 Dispositivo desenvolvido por Iida, Maeda e Okamoto [6] para avaliar a condutividade térmica das massas de tamponamento.

2) A condutividade térmica da massa de tamponamento durante o estágio inicial do rápido aquecimento a elevada temperatura é constante (4 W/m.K), devido ao mecanismo dinâmico de transferência de calor que é causado pela ebulição e condensação dos voláteis.

Outro estudo realizado com o intuito de se determinar os fenômenos que ocorrem com a massa devido ao gradiente térmico do furo de corrida foi desenvolvido por Mitsui *et al.* [7]. Neste trabalho os autores avaliaram a temperatura da massa de tamponamento em um teste de perfuração no qual a massa injetada foi perfurada, sendo medida a temperatura no orifício, conforme resultados da figura 2.7.

Os números das curvas na figura 2.7 representam a ordem de perfuração dos orifícios realizados na massa durante o tamponamento na direção do comprimento do furo de corrida.

Nos orifícios número 1, 3 e 5, a temperatura da massa de tamponamento aumentou em direção ao interior do furo de corrida (face fria do furo em direção à face quente). No entanto, nos orifícios número 2, 4 e 6, a temperatura apresentou quedas na parte mais interna do furo. Os autores [7] concluíram que esta é uma indicação de que a massa de tamponamento expandiu dentro do alto-forno.

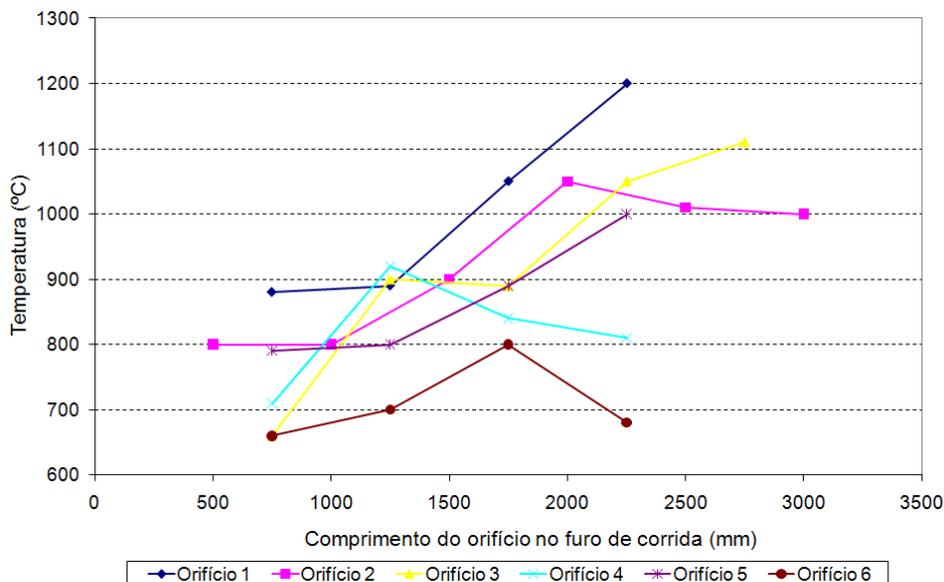


Figura 2.7 Resultados das medidas de temperatura realizadas por Mitsui *et al.* [7] em massas de tamponamento.

Como mostra a figura 2.8 apresentada por Mitsui *et al.* [7], o fluxo de calor é mais significativo no lado da parede do furo de corrida e a temperatura no centro axial aumenta lentamente se o diâmetro da massa de tamponamento é grande. Simulações numéricas sugerem que um aumento uniforme de temperatura ocorre na massa de tamponamento quando ela está uniformemente distribuída no furo de corrida, como mostram os orifícios de número 1, 3 e 5. No entanto, no caso onde há uma expansão do diâmetro interno do furo de corrida (interior do alto-forno), os cálculos indicam uma região de temperatura mais baixa, como verificado nos orifícios número 2, 4 e 6.

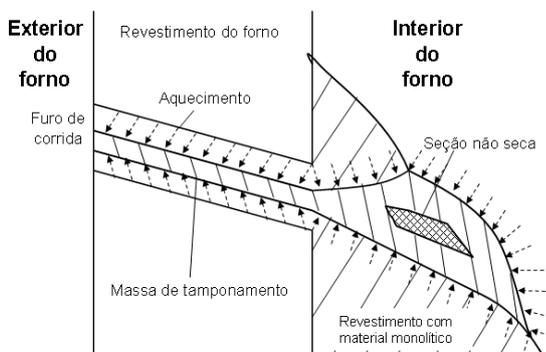


Figura 2.8 Esquema do fluxo de calor na massa de tamponamento no interior do furo de corrida e parede do cadinho do alto-forno [7].

Na região onde o furo de corrida se encontra expandido, o aumento de temperatura é menor e ocorre o aparecimento de uma região não seca, não sinterizada. Se a seção não seca ainda está presente no momento de abertura do furo, um forte sopro (evolução de gases provenientes do ligante líquido) ocorre, prejudicando a realização da operação de abertura do forno. Além disso, se a massa de tamponamento não estiver completamente sinterizada, o desgaste aumenta durante a operação de vazamento e a expansão do diâmetro do furo de corrida é acelerada [7].

Outro estudo semelhante ao de Mitsui *et al.* [7] realizado para monitorar a temperatura da massa de tamponamento no furo de corrida foi realizado por Scudeller [5]. Neste estudo foi desenvolvido um dispositivo onde uma barra com cerca de 5 metros de comprimento, contendo termopares em seu interior, mediu a temperatura ao longo do comprimento do furo de corrida de um alto-forno. Nesta barra (tubular) foram introduzidos 8 termopares desde a parede do cadinho em uma região próxima do banho até a parede externa do forno. Os termopares encontravam-se igualmente espaçados um do outro. A figura 2.9 apresenta os resultados obtidos de 4 medições realizadas no mesmo furo com diferentes tipos de massas e a tabela 2.2 mostra os resultados de algumas variáveis operacionais durante estes monitoramentos:

Tabela 2.2 Parâmetros operacionais do alto-forno durante monitoramento [5].

Medição	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a
Massa de tamponamento	C/B	A	B	B
Duração da corrida (min)	130	191	152	145
Índice de escória (%)	95,4	79,6	81,6	98,2
Vazão de gusa (t/min)	5,76	4,77	5,73	4,88
Quantidade de massa (kg)	378	270	378	378
Comprimento do furo (m)	3,3	3,5	3,3	3,3

Os termopares utilizados eram de cromel-alumel, capazes de medir temperaturas até 1360 °C. A partir desta temperatura o uso deste termopar torna a monitoração menos precisa, podendo haver abertura do mesmo, quando a temperatura se aproxima de 1400 °C.

Da análise dos resultados, Scudeller [5] concluiu que os sete primeiros termopares apresentaram maior variação de temperatura no início das medições, ocorrendo uma estabilidade da temperatura no final.

Nas figuras 2.9 (a) e (c), ocorreu uma inversão de valores entre alguns termopares. Este fato mostra a complexidade que é um furo de corrida. A saída de voláteis pode provocar vazios ou trincas na massa. Além disso, durante o tamponamento pode ser criado bolsões de gás no interior da massa. A adesão entre as camadas é outro efeito, uma vez que pode haver perfeita aderência entre a massa nova e a parede com massa remanescente, ou pode ficar uma fina camada de gusa e/ou escória entre elas. Estes fatos podem afetar o perfil de temperatura do furo de corrida. Deve ser levado em consideração também, que a massa de tamponamento desenvolve diversas reações químicas, de natureza exotérmica ou endotérmica, podendo afetar a leitura do termopar.

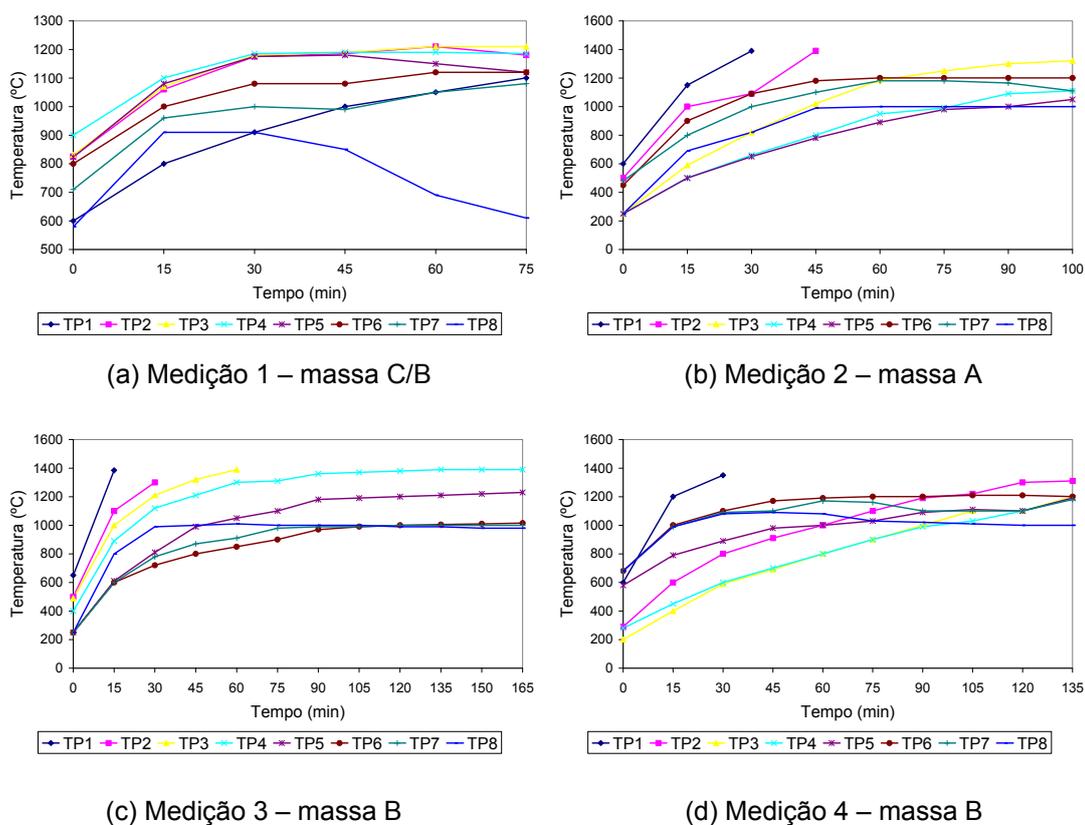


Figura 2.9 Monitoramento da temperatura do furo de corrida do alto-forno [5].

O aspecto mais importante quando se comparam todos estes estudos sobre perfil térmico da massa de tamponamento no furo de corrida é de que a massa está sujeita a um gradiente de temperatura durante o tamponamento do alto-forno. Isto leva a diferentes ocorrências de eventos na massa ao longo do comprimento do furo de corrida, aumentando muito a complexidade de compreensão de todos os fenômenos que podem ocorrer com este produto durante operação. Compreender de forma mais clara todos esses fenômenos que são gerados devido às elevadas temperaturas do forno e devido às suas variáveis operacionais ainda é uma área que necessita de estudos mais conclusivos.

2.1.2 Mecanismo de vazamento do alto-forno

Para que se tenha melhor compreensão de como ocorre o vazamento de gusa e escória líquidos do alto-forno, primeiramente é necessário desenvolver uma visão geral do fluxo de material líquido e sólido no interior do forno. O material fundido no cadinho do alto-forno encontra-se misturado com materiais sólidos provenientes do coque / carvão vegetal e minério que não reagiram nas zonas anteriores do forno e que se encontram espalhados de maneira não uniforme. Adicionalmente, dentro do próprio cadinho existem regiões sujeitas a diferentes níveis de pressões internas.

Mitsui *et al.* [7] citaram que em altos-fornos de grande capacidade, por exemplo, com 2 furos, estes são usados alternadamente. Desta forma, um furo de corrida é aberto logo quando o outro é fechado. Sendo assim, a vazão de gusa e escória no início de vazamento é baixa. Apenas como informação complementar, mais de um furo de corrida pode permanecer aberto durante certo intervalo de tempo em um alto-forno, dependendo das condições operacionais e nível de material líquido dentro do forno.

Foi relatado pelos autores [7], de uma forma mais simples, como ocorre o vazamento de gusa e escória líquida. Como o diâmetro do furo de corrida é pequeno no estágio inicial, a taxa de vazamento é menor em relação àquela na qual o gusa e escória são produzidos. Como consequência, o volume de gusa

e escória no interior do forno aumenta. À medida em que o diâmetro do furo de corrida aumenta devido ao desgaste da massa, a taxa de vazamento excede a taxa de produção de gusa e escória, e o nível de material líquido no forno começa a diminuir. Durante o estágio final de vazamento, gases do fluxo interno do alto-forno escapam pelo furo de corrida, sendo este o momento de tamponar o alto-forno. A expressão utilizada em campo para designar essa saída de gases do furo de corrida é que o furo está “soprando”.

Ainda, de acordo com Mitsui *et al.* [7], um pequeno tempo de vazamento é o resultado de uma taxa elevada de desgaste da parede do furo de corrida ou de um grande diâmetro do furo de corrida (figuras 2.10 (a) e (b)), sendo que estes fenômenos levam aos seguintes fatores:

- * um alargamento do furo de corrida resulta em elevada taxa de vazamento levando a um prematuro final de vazamento, para um mesmo volume de produção [5,7];

- * um alargamento do interior da parede do furo de corrida aumenta a liberação de gases devido à pequena diferença de nível entre a borda do furo de corrida e a superfície do material fundido [5,7];

- * no caso de um furo de corrida muito longo, o gusa e escória são completamente separados em duas camadas (inferior e superior). Nesta situação, primeiramente o gusa é escoado e a escória flui somente após a espessura da camada de escória tornar-se maior [5,7].

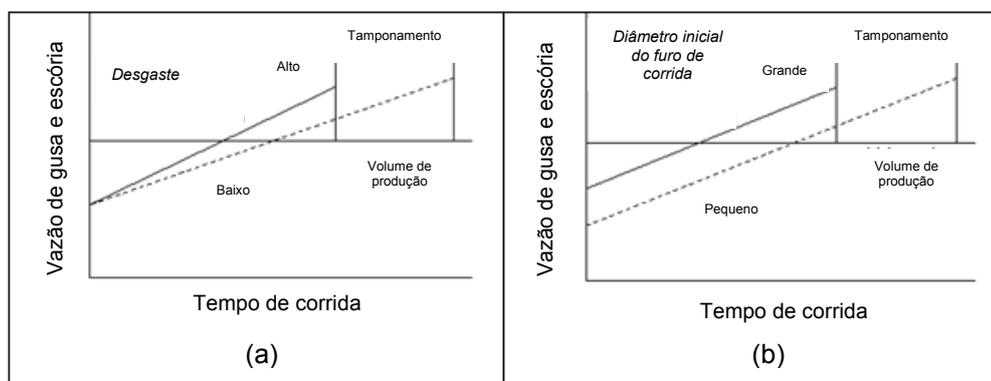


Figura 2.10 (a) Desgaste do furo de corrida devido à vazão de gusa e escória [7]. (b) Diâmetro inicial do furo de corrida com relação à vazão de gusa e escória [7].

2.1.3 Taxa de vazamento

Baseado no modelo mostrado na figura 2.11, Mitsui *et al.* [7] determinaram a velocidade do fluxo de saída de gusa e escória do furo de corrida, utilizando para os cálculos as equações de Bernoulli (2.1) e Darcy-Weisbach (2.2):

$$\Delta P = P + \rho' gh - \frac{1}{2} \rho' v^2 \quad (2.1)$$

$$\Delta P = \lambda \rho' \times \frac{l}{d} \times \frac{v^2}{2} \quad (2.2)$$

Onde:

ΔP : queda de pressão no furo de corrida (Pa).

P : pressão interna do forno (Pa).

h : altura da fase líquida acima do furo de corrida (m).

ρ' : densidade média do banho fundido (kg/m^3).

l : comprimento do furo de corrida (m).

d : diâmetro médio do furo de corrida (m).

v : velocidade média de vazamento (m/s).

g : constante da aceleração gravitacional ($9,8 \text{ m}^2/\text{s}$).

λ : constante de fricção entre o gusa e escória na parede do furo de corrida.

A velocidade média de vazamento pode ser expressa pela equação (2.3) [5,7]:

$$v^2 = \frac{2 \left(\frac{P}{\rho} + gh \right)}{1 + \frac{\lambda l}{d}} \quad (2.3)$$

Devido às hipóteses levantadas por Bernoulli para a dedução da equação 2.1, a equação 2.3 é válida para a condição de escoamento em regime permanente.

A taxa de vazamento (Q), que corresponde à quantidade de gusa e escória produzidos por unidade de tempo pode ser expressa pela equação 2.4 [5,7]:

$$Q = \frac{\pi}{4} d^2 v \quad (2.4)$$

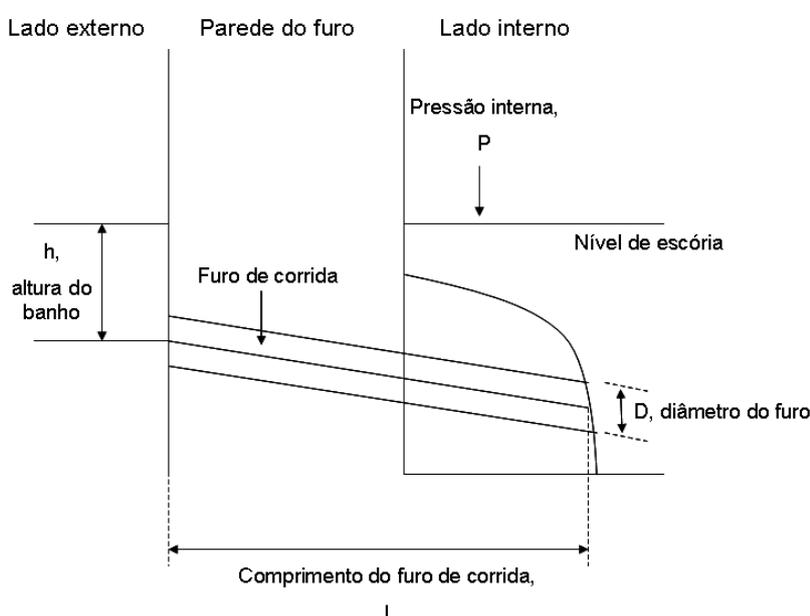


Figura 2.11 Esquema com as variáveis para o cálculo da taxa de vazamento do alto-forno [7].

2.1.4 Relação entre a taxa de corrosão na parede do furo de corrida e o tempo de vazamento

Mitsui *et al.* [7] mencionaram que o tempo de vazamento é determinado principalmente pela taxa de desgaste provocada pela corrosão da parede do furo de corrida. Os autores correlacionaram na figura 2.12 o índice de corrosão pela escória com o tempo de vazamento, sugerindo que a resistência à corrosão pela escória da massa de tamponamento é um fator decisivo [5,7].

Assumindo que a taxa de desgaste da parede da massa de tamponamento é proporcional ao índice de corrosão, o diâmetro do furo de corrida é representado pela equação 2.5 [5,7].

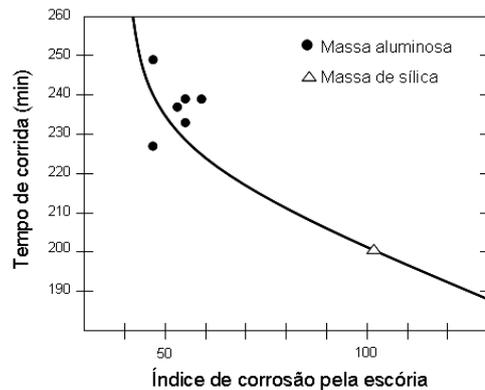


Figura 2.12 Relação entre o tempo de corrida e o índice de corrosão da parede do furo de corrida [7].

$$d = d_0 + \xi \times t \quad (2.5)$$

Na equação 2.5, ξ é a constante da taxa de desgaste e d_0 (m) é o diâmetro inicial do furo. O tempo de vazamento (τ) é determinado pela equação 2.6, sendo que a taxa média de vazamento é igual à soma da taxa de formação de gusa e escória, a qual é constante (m) devido a considerações realizadas anteriormente para quando se utiliza a equação de Bernoulli no estudo do escoamento de fluidos (regime permanente) [5,7]:

$$\tau^{-1} \int_0^{\tau} Q dt = m \quad (2.6)$$

A curva de desgaste na figura 2.12 é determinada por meio das equações 2.3, 2.5 e 2.6.

Até este momento foi abordado nesta revisão os principais trabalhos da literatura que relacionam os aspectos ligados ao ambiente no qual a massa de tamponamento atua (furo de corrida de altos-fornos). A seguir serão abordadas as principais características das massas de tamponamento, assim como o

papel das principais matérias-primas que as compõem no que diz respeito às propriedades requeridas para a massa. No final do próximo tópico serão discutidos de forma breve alguns ensaios para avaliar determinadas propriedades das massas.

2.2 Massa de tamponamento para alto-forno

Como definido no estudo de Bassalo e Bittencourt [8], as massas de tamponamento de furos de corridas de altos-fornos são materiais utilizados para vedar os furos de vazamento desses equipamentos no final da corrida. Quando essa massa é injetada no furo, toda a escória e gusa fundidos remanescentes devem ser conduzidos para dentro do alto-forno a fim de que esse furo possa ser devidamente preenchido somente com a massa. Em contrapartida, na abertura da corrida, essa massa que foi anteriormente injetada dentro do furo, curada e sinterizada, deve permitir relativa facilidade de perfuração quando se utiliza uma “broca” conduzida por uma máquina perfuratriz. Portanto, é um refratário monolítico importante para permitir operações de vazamento estáveis do alto-forno.

2.2.1 Características gerais

Brito *et al.* [9] descreveram que para a manutenção da estabilidade operacional dos altos-fornos e segurança de suas casas de corridas é de fundamental importância a qualidade do projeto e de fabricação das massas plásticas de tamponamento de furos de vazamento de gusa/escória desses equipamentos. De uma maneira geral, estas massas são constituídas por agregados refratários (aluminosos, sílico-aluminosos ou silicosos), argilo-mineral, fontes de carbono, agentes anti-erosivos / corrosivos, elementos metálicos ou ligas e aglomerante líquido (piche ou resina). Normalmente quanto mais severas são as condições operacionais do alto-forno, melhor deve ser a qualidade das matérias-primas envolvidas na fabricação da massa de

tamponamento. Para elaboração do projeto de desenvolvimento de uma massa, deve-se considerar dentre outros fatores, o volume interno do alto-forno e sua pressão de topo, embora a experiência tenha mostrado que é de vital importância a sua fabricação sob um rígido sistema de controle de qualidade, para que o seu habitual desempenho possa ser previsto.

O processo de fabricação consiste na dosagem de cada uma dessas matérias-primas, submetendo-as a um processo de mistura a quente, em um misturador especial para este tipo de material plástico.

As principais características que uma massa de tamponamento deve apresentar para conferir um bom desempenho em determinado alto-forno são [8]:

- boa plasticidade no canhão de massa para garantir uma adequada injeção no furo de corrida;
- rápido endurecimento, após injetada, para devida vedação do furo de corrida e redução do tempo de exposição do canhão em frente ao mesmo;
- boa permeabilidade para assegurar a saída dos gases formados (voláteis do piche líquido ou resina);
- boa aderência na massa remanescente das regiões internas do furo de corrida e no “cogumelo” formado;
- boa resistência à erosão e corrosão pelo metal e escória fundidos;
- relativa facilidade ao corte pela ferramenta usada na preparação da corrida (barra imersa) ou na abertura do furo de corrida (broca);
- boa condição de vida em estoque com preservação de suas características;
- ser compatível com a estrutura refratária interna do alto-forno;
- boa compatibilidade com o ambiente.

O aumento da severidade das condições operacionais na região da ala de corrida dos altos-fornos nos últimos anos fez aumentar a demanda por um vazamento longo e estável do alto-forno, reduzindo a carga de trabalho durante as operações de abertura e tamponamento do forno [10]. Além disso, devido à demanda por um maior tempo de vida do alto-forno, a proteção da parede interna do cadinho com a massa de tamponamento também passou a ser um

importante fator. Bassalo e Bittencourt [8] relataram que o período da campanha de um alto-forno depende fundamentalmente da vida de sua soleira ou cadinho, variável que representa o maior fator de redução de custo na produção de gusa.

Na figura 2.13 encontram-se as principais funções e propriedades requeridas às massas de tamponamento.

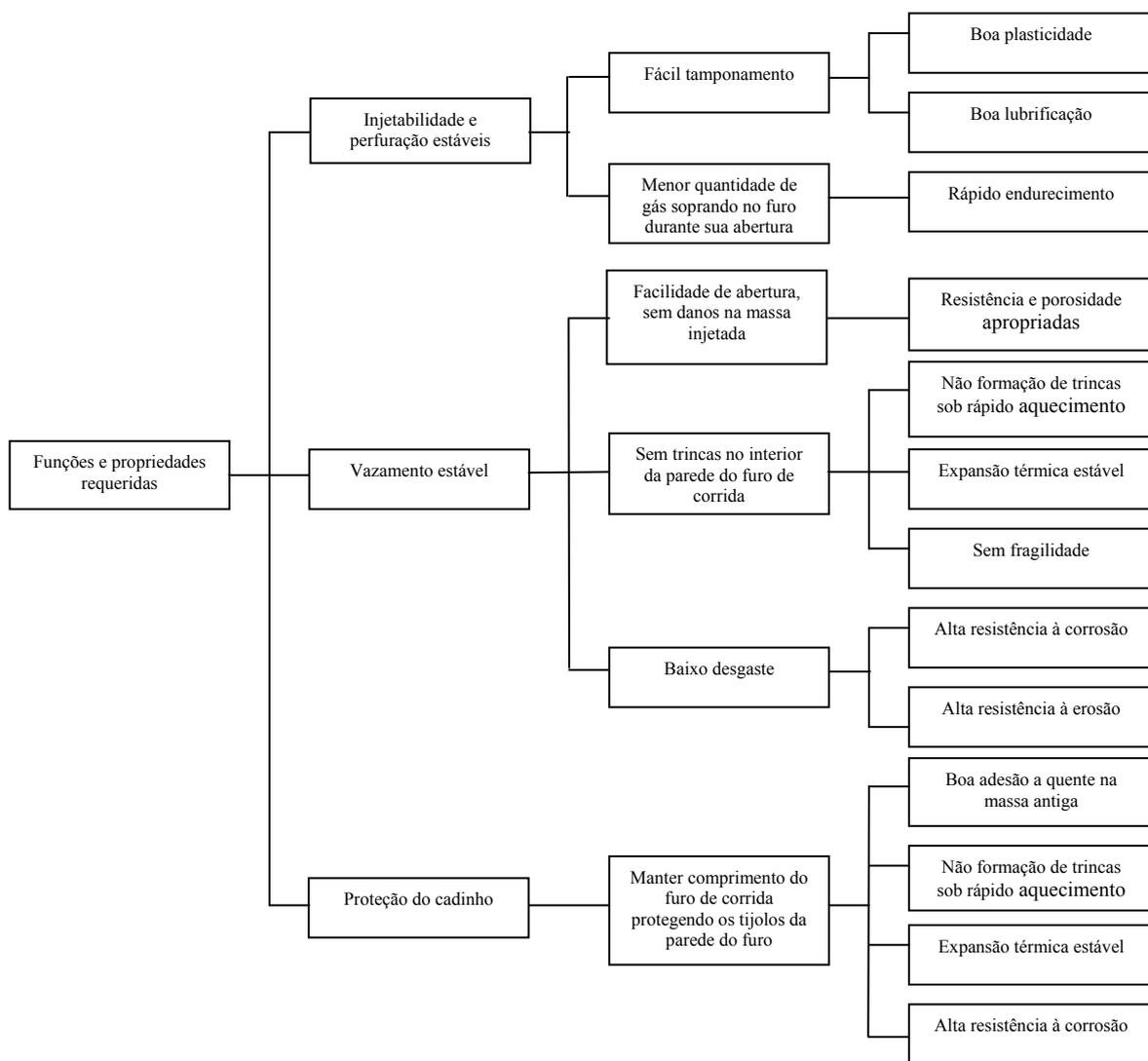


Figura 2.13 Funções e propriedades requeridas das massas de tamponamento [10].

2.2.2 Influência do teor de materiais voláteis e umidade

De acordo com Scudeller [5], os materiais voláteis das massas de tamponamento são provenientes do alcatrão, presente no piche líquido (ligante). Os voláteis afetam, de forma significativa, a porosidade aparente da massa de tamponamento e, conseqüentemente, sua permeabilidade. Os teores da fração destilada a baixa temperatura (fenóis) e do naftaleno aumentam a porosidade e tornam frágil a estrutura da massa. Desta forma, a diminuição da utilização de piche líquido melhora as propriedades da massa até que a trabalhabilidade não seja comprometida. Mais adiante será abordado a relação dos níveis e tipos de ligantes em algumas dessas propriedades das massas de tamponamento (item 2.2.4.11).

O teor de umidade introduzido na massa pela argila e pelos agregados refratários, afeta a sua qualidade, uma vez que o carbono e carbeto de silício são oxidados pelo vapor de água ocasionando na eliminação de gases e aumento de porosidade da massa (item 2.2.4.8).

2.2.3 Análise do empacotamento da massa de tamponamento

Para aumentar a durabilidade da massa de tamponamento durante aplicação, é necessário que ela apresente uma textura densa. Com este intuito, Masatsugu *et al.* [11] propuseram a otimização da distribuição do tamanho de partículas da massa de tamponamento, adicionando pós finos e examinando o desempenho da massa com diferentes distribuições granulométricas.

Estes autores [11] prepararam algumas amostras de acordo com o modelo de distribuição granulométrica contínua de Andreasen, utilizando grãos com no mínimo 10 μm de diâmetro. Cada amostra testada apresentou a mesma composição química e um diâmetro máximo de grão de 3 mm, variando apenas o valor de “q” (módulo ou coeficiente da distribuição). Outras amostras foram preparadas, também seguindo a distribuição contínua de Andreasen, mas utilizando pós ultra finos em sua composição (variando de 0,01 μm a 3 μm),

procurando obter uma textura mais densa da massa de tamponamento após processos de queima. Para estas amostras com pós ultra finos trabalhou-se com uma distribuição granulométrica com um valor de “q” de 0,25. As características das amostras testadas estão listadas na tabela 2.3 abaixo:

De Oliveira *et al.* [12] mostraram em seu trabalho que para um valor de “q” igual a 0,37 tem-se um empacotamento teórico máximo. Sendo assim, o quanto mais próximo o valor de “q” estiver de 0,37 maior será o empacotamento da distribuição.

Tabela 2.3 Características das amostras testadas onde avaliou-se a influência do efeito da distribuição granulométrica no desempenho da massa de tamponamento [11].

	Amostras sem pós ultra finos	Amostras com pós ultra finos
Tamanho máximo de grão (mm)	3	3
“valor q”	0,125 ~ 0,275 (aumentando a cada 0,025)	0,25
Composição (%)		
SiO ₂	14	14
Al ₂ O ₃	25	25
SiC + Si ₃ N ₄	40	40
Carbono livre	10	10
Quantidade de pós ultra finos (%)	0	5

Masatsugu *et al.* [11] relataram que a adição de piche na massa de tamponamento diminui com o aumento do valor de “q”, para uma massa com a mesma plasticidade logo após fabricação. Na figura 2.14 apresentada pelos autores, tem-se a relação do valor de “q” com a pressão de extrusão da massa de tamponamento e com a porosidade após queima a 1350 °C em atmosfera redutora. Destes resultados, concluíram que a trabalhabilidade da massa é adequada para um valor de “q” de até 0,25. No entanto, quando este valor é excedido, a trabalhabilidade deteriora-se rapidamente. Por outro lado, a

porosidade aparente mostrou uma tendência de queda com o aumento do valor de “q”. Os autores acreditam que isto ocorreu devido à redução da volatilização do piche causada pela menor quantidade de piche na massa, reduzindo assim sua porosidade. Concluindo, para o valor de “q” de 0,25 têm-se uma boa trabalhabilidade e menor porosidade para a massa de tamponamento testada com grãos de no máximo 3 mm de diâmetro. Vale ressaltar que esta conclusão vai depender de inúmeras variáveis sendo que a principal diz respeito aos aditivos que são utilizados na composição da massa.

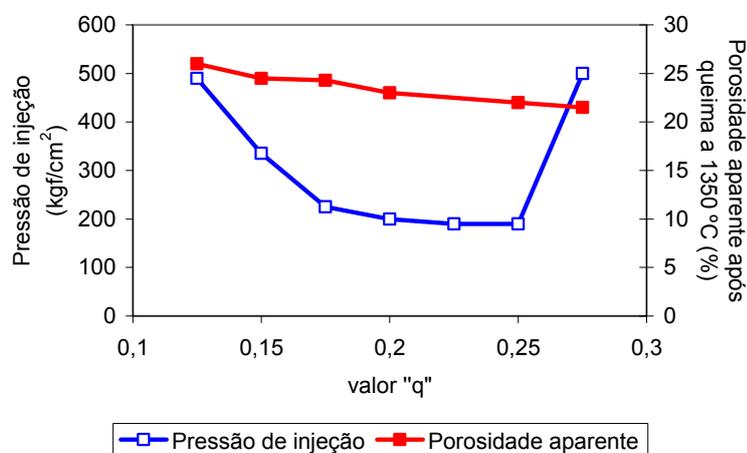


Figura 2.14 Influência do valor de “q” na trabalhabilidade e porosidade da massa de tamponamento [11].

No mesmo trabalho, Masatsugu *et al.* [11] correlacionaram o valor de “q” com a resistência à flexão e compressão da massa de tamponamento após aquecimento a 1350 °C em atmosfera redutora (figura 2.15):

A resistência à flexão diminui com o aumento do valor de “q”. Os autores [11] atribuíram este fato à quantidade de piche que contribuiu para diminuir a ligação com o carbono. Em contrapartida a resistência à compressão aumenta com o aumento do valor de “q”. Isto sugere que a textura das amostras da massa de tamponamento tornou-se mais densa conforme mencionado anteriormente em relação à queda da porosidade.

Neste mesmo trabalho também foi avaliado a influência de diferentes frações de pós ultra finos nas massas de tamponamento (tabelas 2.4 e 2.5).

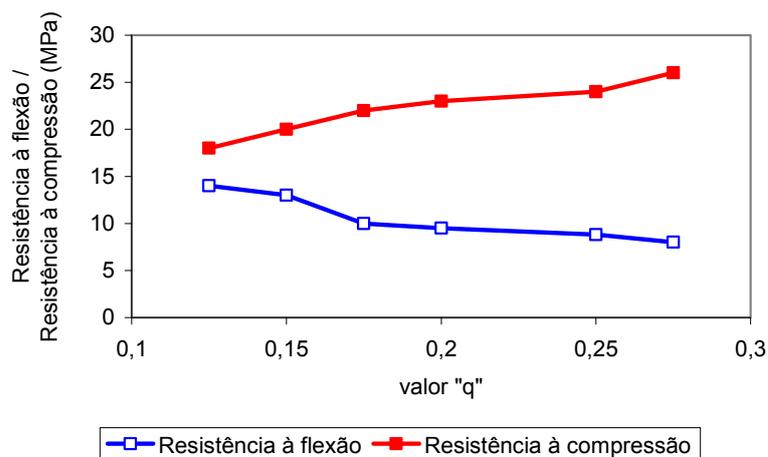


Figura 2.15 Influência do valor de “q” na resistência à compressão e resistência à flexão da massa de tamponamento [11].

Tabela 2.4 Influência de diferentes tipos de pós ultra finos nas propriedades da massa de tamponamento [11].

Pó ultra fino	Nenhum	A	B	C	D	E
Adição de piche (%)	21,8	22,0	21,6	20,4	19,8	16,8
Porosidade aparente (%) *	27,4	27,0	27,0	25,5	23,0	19,0
Resistência à flexão (MPa) *	8,7	8,3	9,4	12,6	13,8	15,8
Resistência à compressão (MPa) *	23,5	26,0	24,5	30,5	32,7	44,5
Características dos pós ultra finos						
Tamanho médio de partícula (μm)	-	3,0	1,5	0,5	0,2	0,01
Óxido / Não óxido	-	O	NO	NO	O	NO

* Após queima a 1350 °C em atmosfera redutora.

Como conclusão tem-se que pós ultra finos maiores do que 1 μm apresentam pouca influência na porosidade aparente da massa de tamponamento testada. Quando são utilizados pós com tamanhos médios de grãos menores do que 1 μm , a quantidade de piche adicionado para promover a mesma trabalhabilidade (plasticidade) diminui [11].

Com relação à resistência mecânica da massa, os pós D e E foram os que apresentaram maiores influências sendo que os autores [11] atribuíram a melhora de resistência mecânica à textura densificada.

Tabela 2.5 Comparação entre uma massa de tamponamento desenvolvida com adição de pó ultra fino e uma massa convencional sem adição de pó ultra fino [11].

	Massa desenvolvida		Massa convencional	
	Tamanho máximo de grão (μm)	3	3	3
Valor "q"	0,25	0,25	0,18	0,18
Quantidade de Si_3N_4 (%)	A	2 α	A	2 α
Quantidade de pó ultra fino (%)	5	5	0	0
Propriedades físicas após queima a 1350 °C em atmosfera redutora				
Resistência à flexão (MPa)	21	22	27	28
Resistência à compressão (MPa)	10	11	7	8

Também foi analisada a influência do ajuste da distribuição granulométrica com relação à resistência à corrosão no forno rotativo (figura 2.16) e constatou-se que a massa com o melhor empacotamento apresentou melhor resistência à corrosão, mesmo quando utiliza menor quantidade de nitreto de silício que é uma matéria-prima que auxilia na prevenção à corrosão causada por gusa e escória [11].

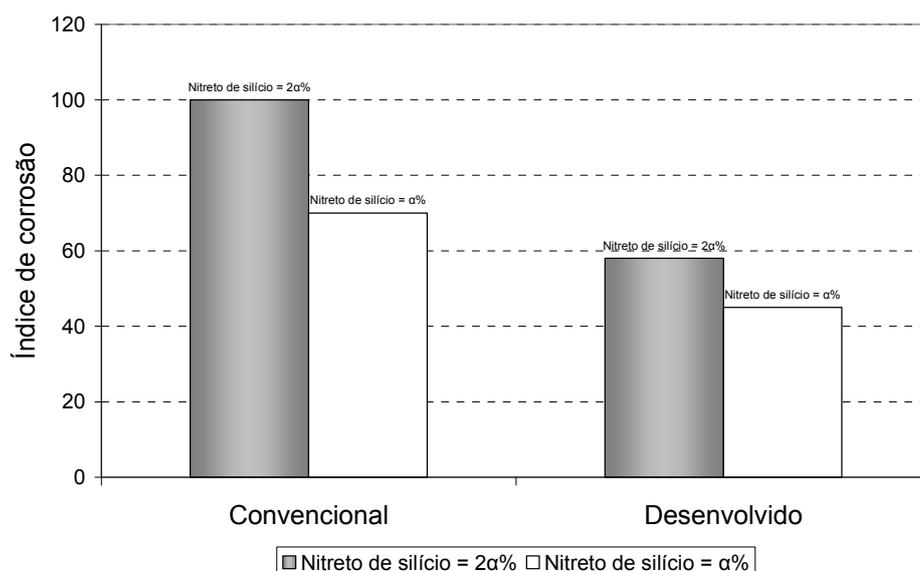


Figura 2.16 Índice de corrosão em uma massa convencional e em uma massa de tamponamento com adição de pós ultra finos [11].

Desta forma, Masatsugu *et al.* [11] obtiveram uma melhor textura densificada da massa de tamponamento por meio da melhoria da distribuição granulométrica de suas matérias-primas, com o auxílio da distribuição contínua de Andreasen.

Um ponto importante a ser considerado é que uma melhora na textura da massa densificada garante maior resistência mecânica da massa de tamponamento e aumento da sua resistência à corrosão provocada pelo ataque de gusa e escória. Em contrapartida, o aumento da textura densificada da massa de tamponamento pode dificultar a operação de reabertura do furo de corrida, devido sua rigidez, sendo necessário encontrar uma distribuição granulométrica ideal para maximizar as propriedades finais do produto.

2.2.4 Principais matérias-primas

Como mencionado no item 2.2.1, as massas de tamponamento para altos-fornos são constituídas por inúmeras matérias-primas com diferentes frações granulométricas, aumentando muito a complexidade deste produto. Na literatura encontram-se estudos completos de caracterização de cada matéria-prima que compõe a massa de tamponamento, mas torna-se importante conhecer a atuação destas quando estão todas incorporadas neste complexo sistema. Sendo assim, nos itens seguintes, serão descritos os principais resultados publicados na literatura com relação ao comportamento das principais matérias-primas usadas no sistema da massa de tamponamento.

Na figura 2.17 encontra-se um esquema relacionando as matérias-primas que compõem as massas de tamponamento com suas principais funções neste produto [10].

2.2.4.1 Alumina

Youn, Kim e Choi [13] desenvolveram um estudo avaliando o efeito da utilização de um elevado teor de alumina (50%) nas massas de tamponamento

para altos-fornos ligadas em uma matriz com outros elementos não óxidos, e compararam esta massa com uma convencional.

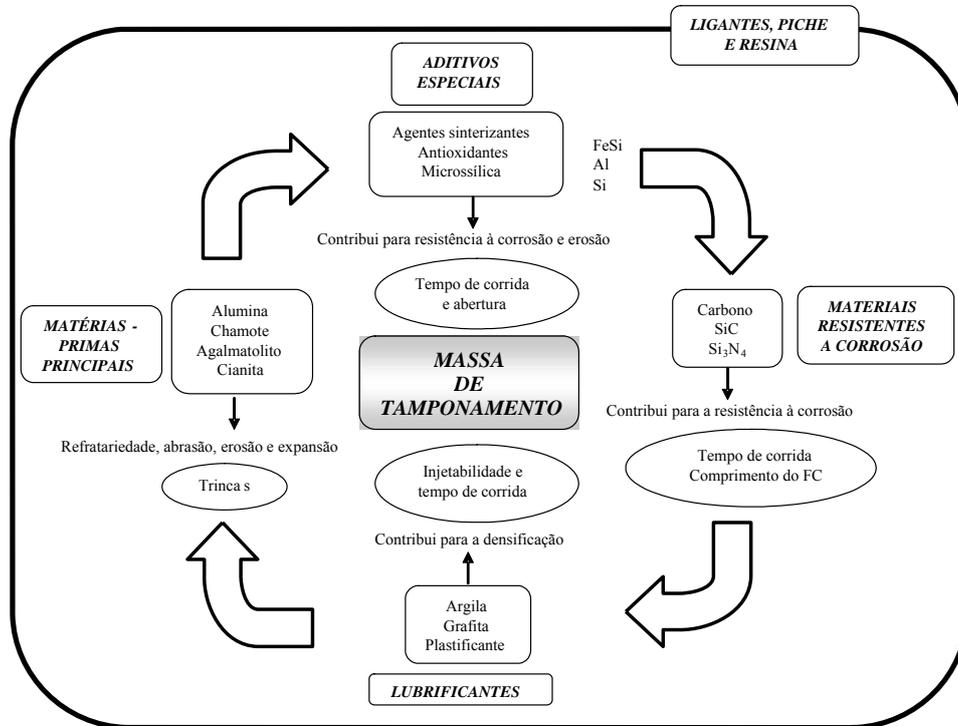


Figura 2.17 Relação das principais matérias-primas e suas funções nas massas de tamponamento [10].

Os autores [13] primeiramente citaram as principais transformações que ocorrem nas massas de tamponamento com o aumento de temperatura, como mostrado na figura 2.18 abaixo:

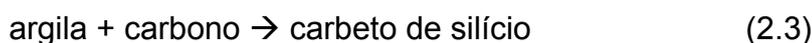
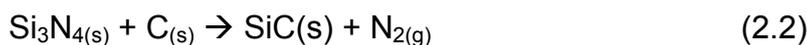
Temperatura (°C)	50	100	300	600	1000	1350	1500
Zona	A	B	C	D	E	F	

Figura 2.18 Diagrama esquemático com as faixas de temperatura que as massas de tamponamento são submetidas [13].

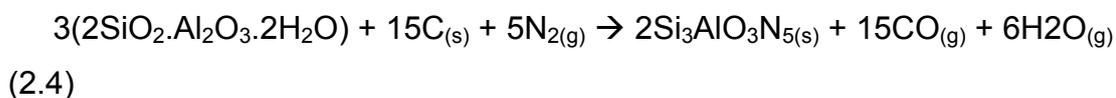
- 1) Zona A: estabilização do piche.
- 2) Zona B: formação de ligações com o carbono pela volatilização do piche.

- 3) Zona C: aumento da dureza pelo aumento da viscosidade do piche.
- 4) Zona D: início de formação das ligações cerâmicas.
- 5) Zona E: ligação cerâmica na matriz.
- 6) Zona F: ligação entre os não óxidos;

* Formação de SiC:



* Formação de SiAlON:



Neste trabalho os autores [13] verificaram um aumento na resistência à corrosão por escória com o aumento da quantidade de alumina fundida na massa de tamponamento, como mostra a figura 2.19.

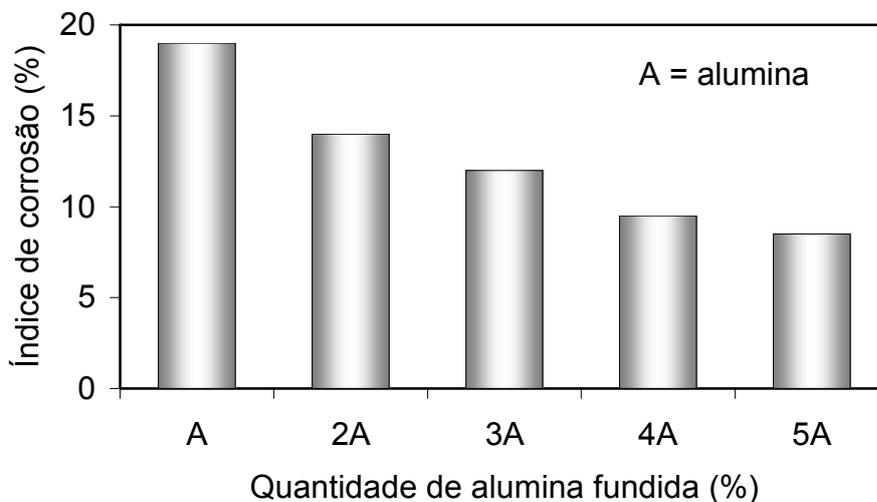


Figura 2.19 Efeitos da adição de alumina na resistência à corrosão por escória de massas de tamponamento [13].

Eles relataram que a partir de 1400 °C, as reações entre Fe, Si₃N₄, C e Al₂O₃ produzem gás N₂ e CO, gerando na matriz os compostos SiC, Fe₃Si e AlN. Desta forma aumenta-se a pressão interna de gases na matriz, diminuindo a penetração de escória e reduzindo a fricção com a superfície do material.

Desta forma, para obter maiores resistências à corrosão e à erosão, deve-se ter resistentes ligações com os não-óxidos [13].

Comparando uma massa convencional com a massa proposta com elevado teor de alumina, Youn, Kim e Choi [10] obtiveram os resultados laboratoriais e de campo do desempenho entre os dois produtos (tabela 2.6).

Desta forma percebe-se que um maior teor de alumina aumenta as propriedades mecânicas da massa e sua resistência ao ataque por escória, favorecendo o seu desempenho em campo [13].

Tabela 2.6 Comparação entre as propriedades de uma massa de tamponamento convencional e outra massa com elevados teores de alumina [13].

		Convencional	Proposta
Composição química (% em peso)	Al ₂ O ₃	18	52
	SiC	17	10
	C	21	14
Densidade (g/cm ³)	300 °C - 10 horas	2,0	2,25
	1500 °C - 3 horas	1,8	2,19
Resistência à compressão (kg/cm ²)	300 °C - 10 horas	6,18	17,36
	1500 °C - 3 horas	6,47	15,40
Resistência à flexão a quente (kg/cm ²)	1350 °C - 1 hora	2,75	4,41
Tempo de vazamento (min)		145	170
Quantidade de massa injetada (kg)		309	273
Consumo de massa (kg/tonelada)		0,378	0,274
Número de corridas/dia		10,2	8,7

2.2.4.2 Sílica

Samakawa *et al.* [14] realizaram experimentos para estudar o efeito da sílica (SiO₂) nas propriedades das massas de tamponamento, principalmente no que diz respeito à capacidade da massa em aderir a uma outra já utilizada (ensaio de adesão). Também analisaram a influência da sílica da massa de tamponamento no furo de corrida de altos-fornos. O estudo revelou que

massas de tamponamento com elevados teores de sílica apresentam maior coesão e adequado comprimento do furo de corrida.

Para realização do ensaio de adesão, Samakawa *et al.* [14] elaboraram um método onde a massa a ser testada é inserida em um orifício de uma massa de tamponamento submetido a um primeiro ciclo de queima. Em seguida, todo o conjunto é novamente queimado. Após a segunda queima, é aplicada carga sobre a massa que foi inserida no orifício, determinando-se a pressão necessária para que a massa se solte. Todo este processo pode ser melhor visualizado na figura 2.20. Este método somente avalia de forma comparativa a aderência de uma massa nova em uma massa antiga e não necessariamente reproduz as condições de operação do furo de corrida.

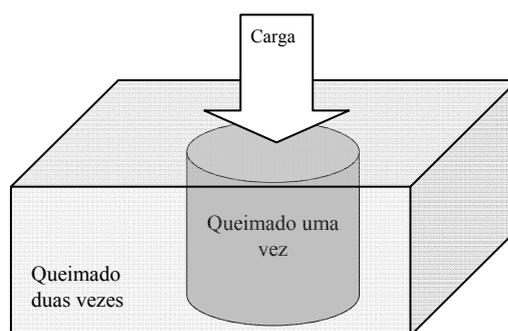


Figura 2.20 Esquema do ensaio de adesão na massa de tamponamento [14].

Os resultados obtidos no teste de adesão por Samakawa *et al.* [14] encontram-se na figura 2.21. Concluiu-se que a adesão de uma massa nova em uma massa antiga aumenta à medida que se eleva o teor de sílica na massa de tamponamento [14].

Considerando o fato de que um aumento na quantidade de sílica na massa ocasiona uma diminuição na refratariedade sobre carga (figura 2.22), considerou-se que o aumento da adesão é devido ao aumento da sinterabilidade da massa [14].

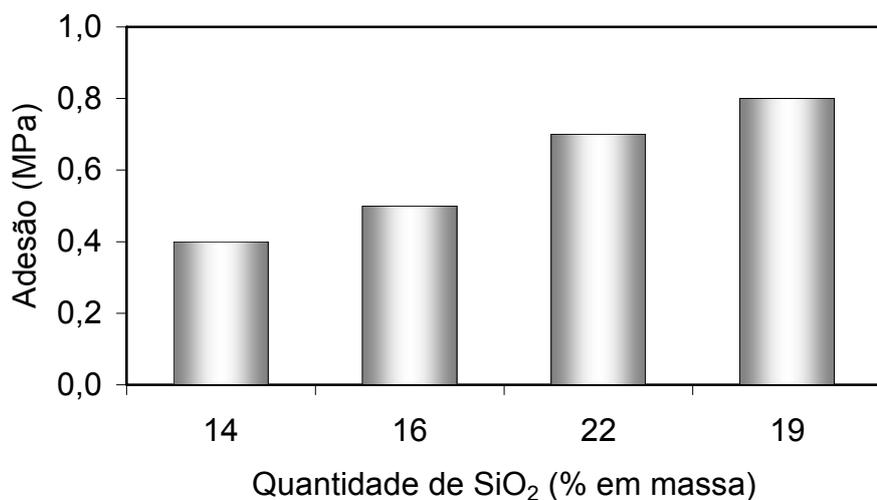


Figura 2.21 Influência da quantidade de SiO₂ na adesão da massa de tamponamento [14].

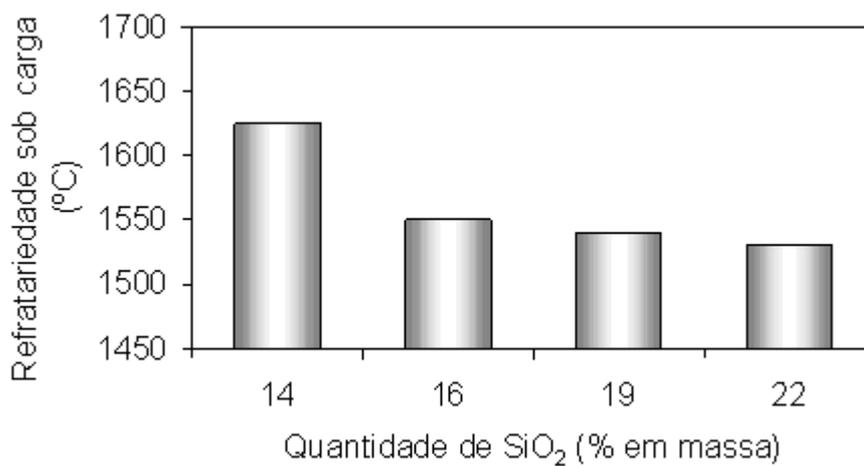


Figura 2.22 Influência da quantidade de SiO₂ na refratariedade sob carga das massas de tamponamento [14].

Para sintetizar, Samukawa *et al.* [14] atribuíram o grande aumento da adesão da massa medido nos ensaios à combinação entre dois fatores principais:

(1) Aumento da variação linear da massa com o aumento da quantidade de sílica (figura 2.23).

(2) A partir do primeiro ciclo de queima, a massa antiga não exibiu grandes expansões (figura 2.24).

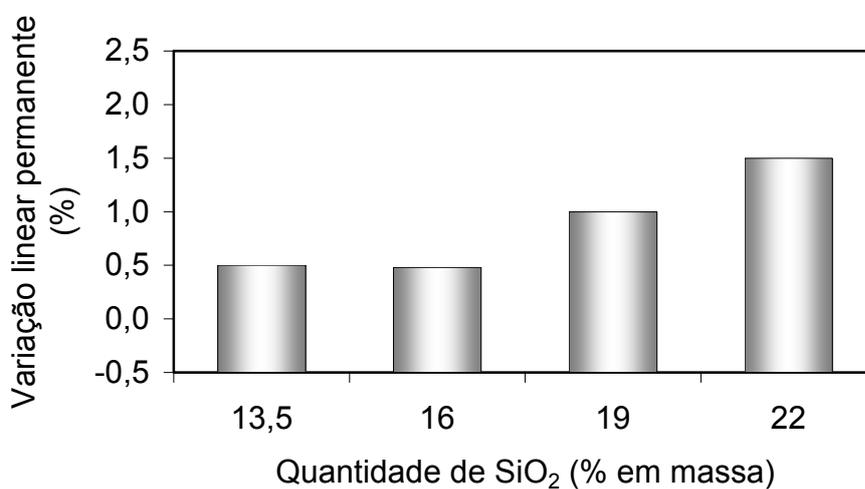


Figura 2.23 Influência da quantidade de SiO₂ na variação linear permanente das massas de tamponamento [14].

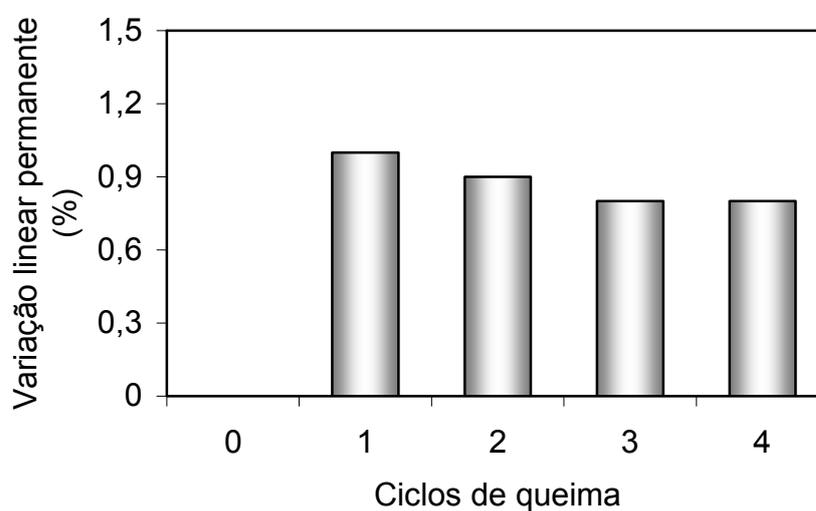


Figura 2.24 Relação entre a variação linear permanente e os ciclos de queima de massas de tamponamento [14].

Os autores [14] concluíram que estas características causam expansão diferencial entre o material sinterizado e o material novo que foi inserido, sendo pressionado contra a parede do orifício do material antigo que já havia passado por um ciclo de queima. Em outras palavras, o teste revelou que o aumento da adesão com o aumento da quantidade de sílica da massa é devido não somente ao ganho de sinterabilidade pela sílica mas também a um aumento da resistência da massa injetada como resultado de uma expansão diferencial. Materiais a base de sílica expandem devido à transição do quartzo alfa para a fase cristobalita [14]. A figura 2.25 apresentada por Lee e Rainforth [15] mostra mais claramente a variação do volume específico entre as diferentes formas polimórficas da sílica:

A figura 2.26 apresenta os resultados obtidos neste mesmo estudo para o comprimento do furo de corrida de dois altos-fornos (A e B) em função da quantidade de sílica na massa [14]:

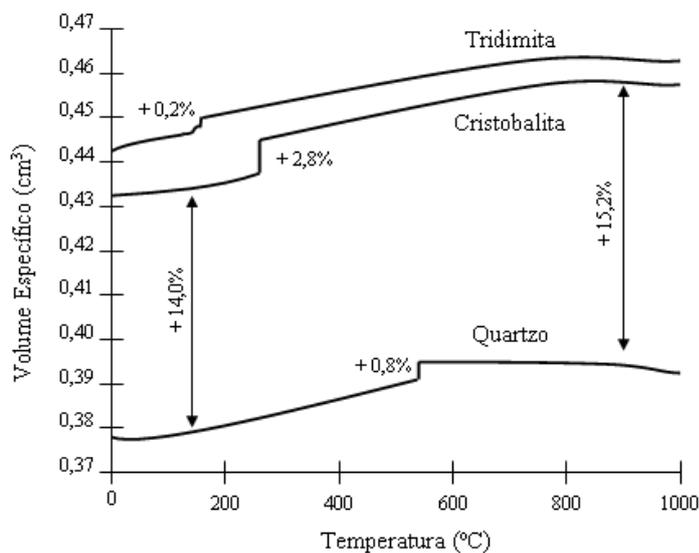


Figura 2.25 Dependência da temperatura com o volume específico do quartzo, cristobalita e tridimita [15].

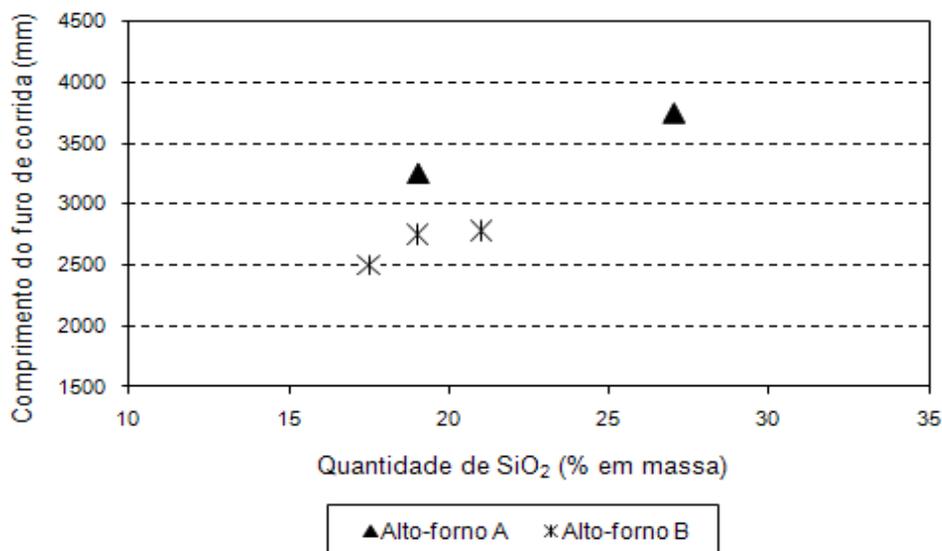


Figura 2.26 Influência da quantidade de SiO₂ da massa de tamponamento no comprimento do furo de corrida [14].

Sendo assim, conclui-se das observações em campo que o aumento da quantidade de sílica na massa também favoreceu o aumento do comprimento do furo de corrida do alto-forno uma vez que esta contribuiu para a expansão da massa dentro do furo de corrida [14].

2.2.4.3 Argilas

Majundar *et al.* ⁽¹⁾ citado por Scudeller [5], relataram que a argila é utilizada nas massas de tamponamento para facilitar a formação da parede de proteção no interior do cadinho do alto-forno. Seu uso também melhora consideravelmente a adesão, além da mesma agir como lubrificante, facilitando a injeção da massa no furo de corrida. Ela também promove a sinterização por agir como ligante cerâmico.

Apesar destas propriedades que a argila oferece às massas de tamponamento, deve-se observar que ela é uma matéria-prima responsável

⁽¹⁾ Majundar, S. D.; Chowdhury, P. K. R.; Chowdhury, S. R.; Kasgupta, A. K.; Chatterjee, K. C. e Sinha, A. K. "Development of an anhydrous taphole plugging mass for higher capacity blast furnaces". Br. Ceram. Trans. J., v. 91, n. 2, p. 63-65, 1992 *apud* [2].

pela contração da massa quando submetida a elevadas temperaturas devido à eliminação de sua umidade. Desta forma, a utilização da argila deve ser contrabalanceada com outros elementos que promovem a expansão da massa de tamponamento quando submetida a altas temperaturas.

2.2.4.4 Cianita e Agalmatolito

Estas duas matérias-primas são na verdade dois tipos de argilo-mineral que, na massa de tamponamento, contribuem principalmente para sua expansão. O agalmatolito promove uma melhor expansão do material nas faixas mais baixas de temperatura e a cianita atua como um agente para promover uma expansão da massa em temperaturas superiores.

Perez *et al.* [16] compararam a expansão térmica de algumas matérias-primas, incluindo a cianita e agalmatolito, como mostra a figura 2.27.

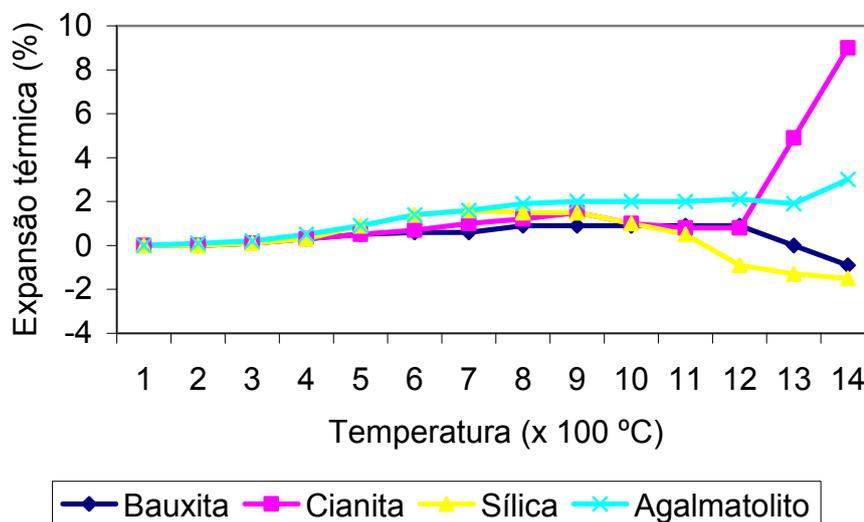


Figura 2.27 Comparação da expansão térmica entre diferentes matérias-primas [16].

2.2.4.5 Álcalis

Os argilo-minerais utilizados nas massas de tamponamento para altos-fornos apresentam em média 2% de álcalis (Na_2O e K_2O).

Quando as massas de tamponamento são submetidas a temperaturas elevadas duas situações podem ocorrer devido a presença dos álcalis. Uma situação é a volatilização desses materiais que leva ao aumento da porosidade da massa. Outra, é a formação de fase líquida que, quando em uma quantidade excessiva, causa diminuição da resistência mecânica à quente da massa de tamponamento. Abaixo encontram-se algumas das principais reações que ocorrem com o óxido de potássio e o óxido de sódio quando submetidos a um ambiente redutor [17]:



A reação 2.7 ocorre em temperaturas baixas, sendo o cianeto de potássio líquido em temperaturas entre 620 a 1625 °C. A redução do K_2O se inicia quando a temperatura excede 815 °C (reação 2.5) [17].

Os compostos de sódio apresentam reações similares aos de potássio, entretanto, a reação de redução do Na_2O pelo carbono, não ocorre até se atingir uma temperatura de 1020 °C (reação 2.8) [17].



2.2.4.6 Grafita

Nas massas de tamponamento para altos-fornos, a grafita é mais uma fonte de carbono que contribui para o aumento da resistência à corrosão, provocado pelo ataque de gusa e escória no material. Devido à sua forma

lamelar promove maior plasticidade à massa, melhorando sua injetabilidade no furo de corrida.

Niu *et al.* [18] verificaram a influência da presença de grafita nas propriedades de concreto refratário. A figura 2.28 mostra o resultado obtido com relação ao índice de corrosão provocado por gusa e escória no forno de indução a 1500 °C por 5 horas. A resistência à corrosão melhorou com a adição de grafita. No entanto, o índice de corrosão no material com 20% de grafita foi um pouco elevado uma vez que este produto apresentou uma maior porosidade e um menor módulo de ruptura. Sendo assim, existe uma faixa ideal para se trabalhar com alguns níveis de grafita quando o principal objetivo é o aumento da resistência à corrosão [18].

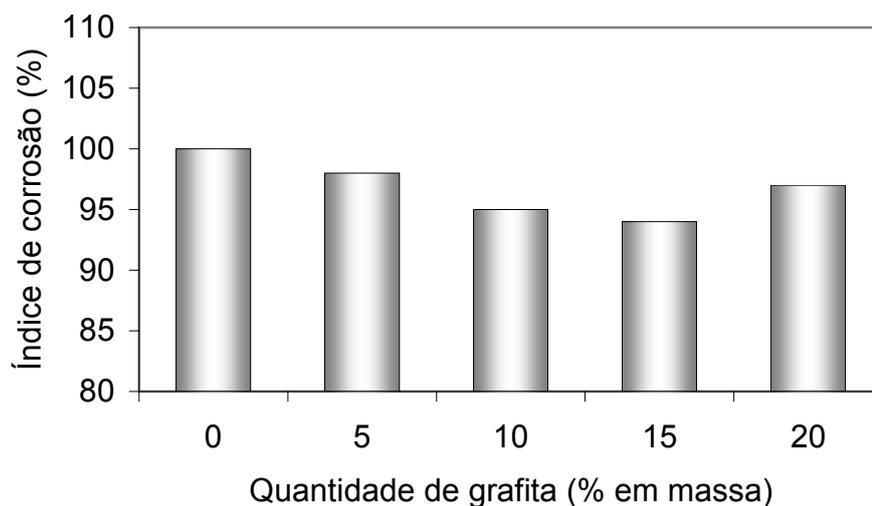


Figura 2.28 Influência da quantidade de grafita contida em concreto refratário com relação à corrosão por escória [18].

2.2.4.7 Negro de fumo

O negro de fumo é uma fonte de carbono utilizada em diversos produtos e possui propriedades específicas que estão relacionadas com o tamanho de suas partículas, estrutura e características da superfície das partículas.

Por meio de observações empíricas percebeu-se que em massas de tamponamento para altos-fornos, o negro de fumo fornece maior plasticidade e

injetabilidade à massa, permitindo que trincas mais estreitas do furo de corrida sejam devidamente vedadas. Ainda não se conhece exatamente quais são os mecanismos físicos e químicos que podem atuar durante as condições de operação da massa para que o negro de fumo forneça essas propriedades ao produto final.

Uma característica importante dos negros de fumos é o grau de aglomeração, que para sua avaliação realiza-se o ensaio de absorção DBP (dibutilftalato – Norma ASTM: D 2114-04: “*Standard Test Method for Carbon Black – Oil Absorption Number*”). Quanto maior o valor de absorção DBP maior é o aglomerado do negro de fumo pois mais espaços entre as partículas estarão disponíveis para serem ocupados. Kitamura, Nakamura e Summura [19] mostraram a relação entre a absorção DBP e o desenvolvimento da estrutura do negro de fumo de acordo com a figura 2.29 abaixo:

Absorção DBP	Estrutura
Baixo	
Médio	
Alto	

Figura 2.29 Relação entre a capacidade de absorção DBP e o grau de aglomeração de negros de fumos [19].

No estudo realizado por Ribeiro e Bassalo [20] verificou-se a variação do tamanho de partícula e desenvolvimento da microestrutura para dois diferentes tipos de negro de fumo utilizados em massas de tamponamento, conforme evidenciado na figura 2.30.

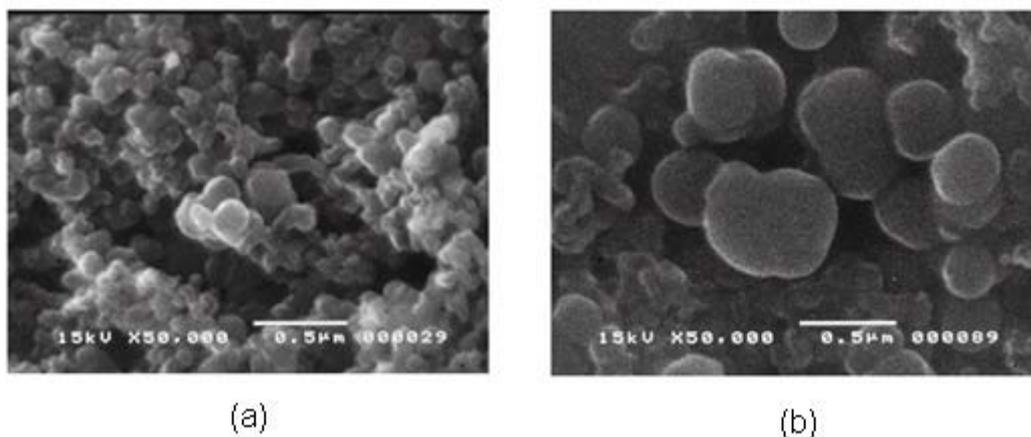


Figura 2.30 Imagens da microscopia eletrônica entre dois tipos diferentes de negros de fumos [20].

Ainda, de acordo com Ribeiro e Bassalo [20], nas massas de tamponamento o negro de fumo é uma das matérias-primas responsáveis pelo consumo de ligante. Desta forma, quanto maior a aglomeração do negro de fumo maior será a absorção de ligante pela massa de tamponamento. Apesar do ligante ser fundamental para fornecer uma plasticidade ideal ao produto e necessária para a sua aplicação, busca-se sempre trabalhar com uma menor quantidade de ligante na massa, garantindo assim uma boa compactação e um rápido endurecimento desse material após aplicação. Outro fator importante para se buscar a redução de ligantes nas massas de tamponamento é o de minimizar a quantidade de voláteis gerados após injeção da massa no furo de corrida. A liberação de voláteis pode promover uma alteração muito grande nas propriedades da massa além de aumentar a poluição ambiental.

Kitamura, Nakamura e Summura [19] também mostraram a relação da quantidade de piche adicionada em uma formulação de massa de tamponamento em função do valor da absorção DBP do negro de fumo (figura 2.31). Foi verificado que a quantidade de piche em massas de tamponamento varia amplamente dependendo da quantidade de absorção DBP do negro de fumo. Negro de fumo com pequena absorção DBP permite menores adições de piche resultando em uma textura mais densa e melhores propriedades das massas de tamponamento como maior resistência à corrosão provocada pelo ataque de escória.

De acordo com Ushijima *et al.* [28] para reduzir os defeitos causados pela volatilização do ligante sobre condições quentes, em geral, é importante reduzir ao máximo a quantidade de ligante para certa pressão de extrusão. Com este propósito, avaliou-se a aplicação de pós ultra finos, tais como a sílica, já discutida anteriormente. A figura 2.32 apresentada por Ushijima *et al.* [28], mostrou a influência de pós ultra finos de carbono nas propriedades da massa de tamponamento. Uma aplicação destes pós com baixo valor para a absorção DBP resulta em uma redução na quantidade de ligante na massa. Desta forma, torna-se possível ter uma menor porosidade aparente e maior resistência à corrosão.

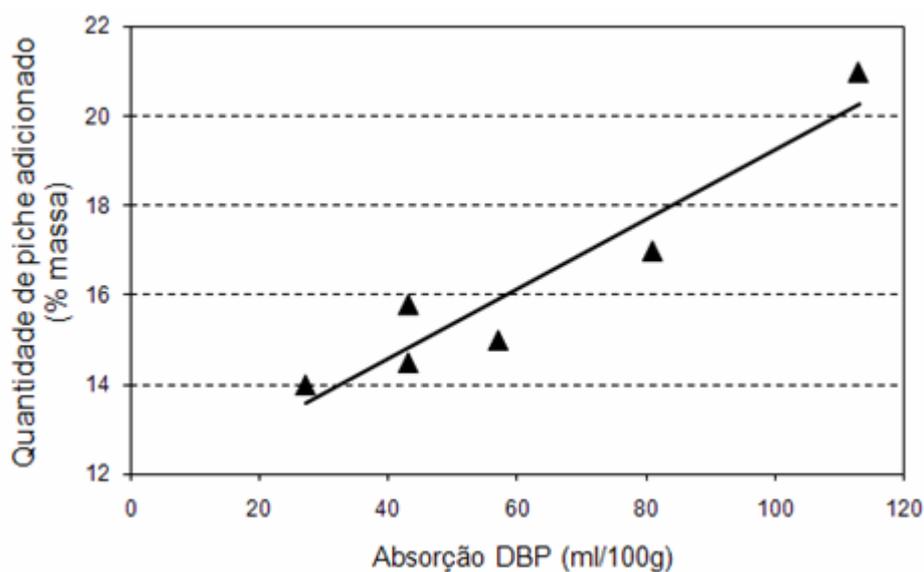


Figura 2.31 Relação entre a quantidade de piche adicionado na massa de tamponamento e o valor de absorção DBP do negro de fumo [19].

2.2.4.8 Carbetto de silício

De acordo com Scudeller [5], o carbetto de silício é utilizado principalmente para melhorar a resistência à corrosão, contribuindo também como um agente anti-oxidante e reduzindo a oxidação de outros materiais carbonáceos presentes na massa.

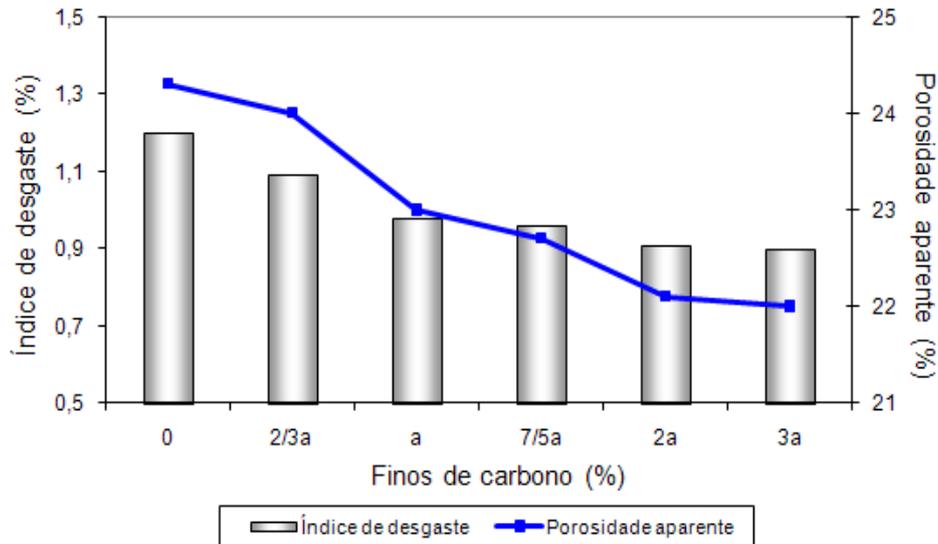
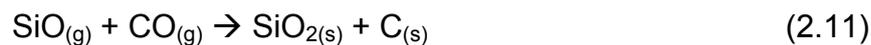
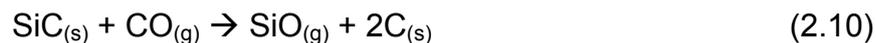


Figura 2.32 Relação entre o índice de desgaste, porosidade aparente e teor de finos de carbono presentes em massas de tamponamento [28].

Yamaguchi⁽²⁾ citado por Scudeller [5], apresentou as principais reações que ocorrem com o carbetto de silício na temperatura de 1327 °C para formação de uma camada densa:



Como resultado destas reações, o volume aumenta de 3 a 7 vezes, densificando a massa e minimizando a oxidação do carbono e penetração de escória [5]. Ishikawa *et al.* [21] citaram que as reações de oxidação 2.10 e 2.11 começam a ocorrer em torno de 800 °C e a sílica formada é amorfa. No entanto, para longos tempos de oxidação, a sílica amorfa tende a se cristalizar como cristobalita.

Ishikawa [21] em seu trabalho mostrou o resultado obtido por Yoshino *et al.* ⁽³⁾ para a resistência à corrosão de um concreto refratário de Al₂O₃-SiC-C com

⁽²⁾ Yamaguchi, A. "Behaviors of SiC and Al added to carbon-containing refractories". Taikabutsu Overseas, v. 4, n. 3, p. 14-18, 1984 *apud* [5].

⁽³⁾ H. Yoshino, K. Sugiyama, N. Yasuda. Taikabutsu, 41 [7] 587 (1981) *apud* [21].

baixo teor de cimento, no qual a quantidade de SiC foi variada em diferentes faixas (figura 2.33).

A adição de carbeto de silício foi efetiva até 20% mas não mais acima desta quantidade. O autor [21] concluiu que há uma quantidade ideal de carbeto de silício a ser adicionada ao material quando o objetivo é aumentar a resistência à corrosão causado pelo ataque de escória. Elevadas quantidades de carbeto de silício podem levar a propriedades não favoráveis nos materiais refratários como baixa resistência à oxidação, estrutura porosa (penetração de escória) e baixa resistência mecânica.

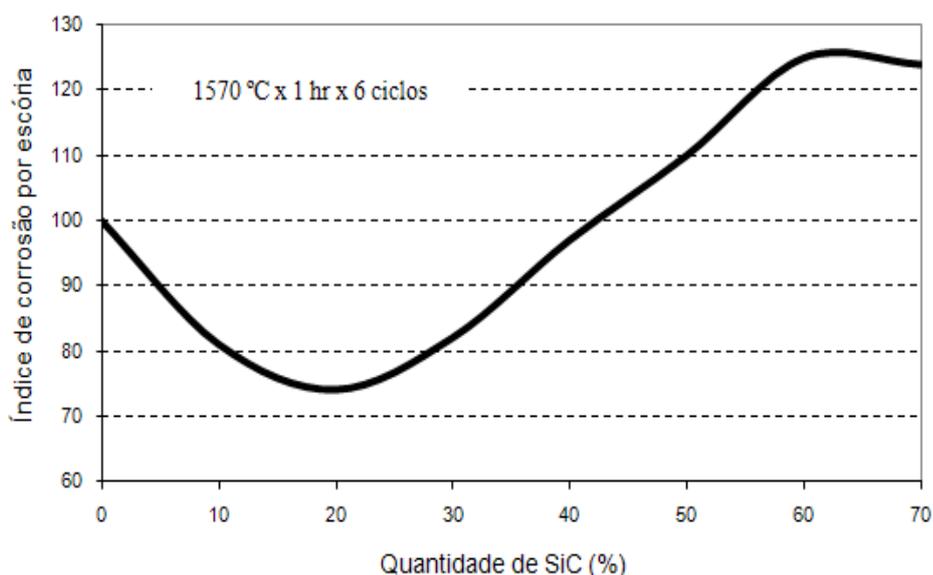


Figura 2.33 Influência do teor de SiC presente em concretos refratários com relação ao índice de corrosão por escória [21].

Em outro estudo, Ishikawa *et al.* [22] citaram que não é somente a oxidação gerada por gases oxidantes mas também a corrosão causada pelo FeO que são fatores importantes para determinar a vida de refratários monolíticos contendo carbeto de silício. Os autores mostraram que os gases CO e CO₂ são gerados de acordo com as equações 2.12, 2.13 e 2.14 retiradas de tabelas termodinâmicas (JANAF) para a oxidação do SiC devido ao FeO:



Por espectrometria, os autores [22] também constataram que a reação 2.9 é a principal reação que gera os gases detectados pelo instrumento (CO e CO₂). A reação 2.11 não foi detectada pelo espectômetro pois ela não gera gases. O carbono formado na reação é facilmente oxidado pelo FeO, como mostra a reação 2.15, resultando na geração de gás CO.

Na figura 2.34 está ilustrado o resultado da difração de raios X para as amostras testadas.

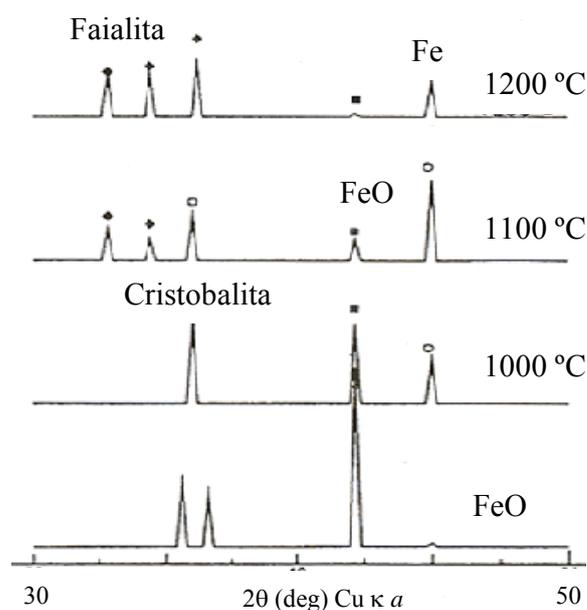


Figura 2.34 Resultado da difração de raios X de amostras de SiC oxidadas pelo FeO em diversas temperaturas [22].

A quantidade de gás gerado aumentou com a elevação da temperatura. De acordo com os resultados da difração de raios X, a intensidade do pico de FeO caiu gradativamente e a quantidade de ferro e cristobalita aumentou entre 1000 e 1100 °C. A intensidade do pico de FeO diminuiu a 1200 °C assim como os picos de Fe e cristobalita, enquanto a intensidade de faialita (2FeO.SiO₂)

aumentou. Assume-se que a formação de faialita ocorreu de acordo com as seguintes equações, devido a reação da sílica formada com o Fe e FeO a 1200 °C [22]:



Quando FeO e SiO₂ coexistem, não somente forma-se faialita mas também fase líquida em toda a faixa de composição a 1200 °C, como pode-se ver no diagrama apresentado na figura 2.35.

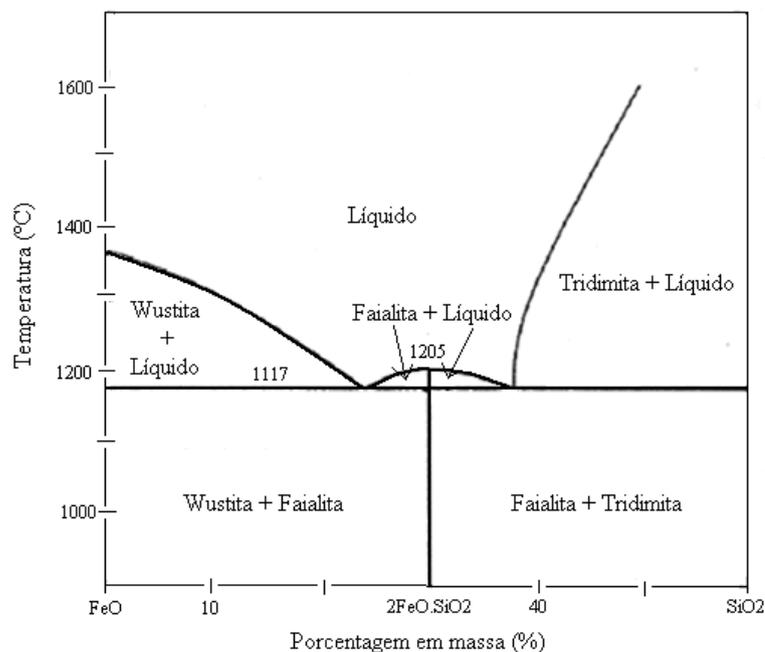


Figura 2.35 Diagrama de fases do sistema FeO-SiO₂ [22].

No estudo de Yoshida *et al.* [23] com relação ao efeito do tamanho de grãos de SiC em tijolos de Al₂O₃-SiC-C, os autores chegaram às seguintes conclusões:

1) Utilizando um tamanho médio de grãos de SiC com diâmetro menor que 60 μm, a oxidação pode ser inibida a 1300 °C, e a 1350 °C no caso de se utilizar partículas menores que 97 μm. Quando se trabalha com partículas maiores que 360 μm, nenhum filme de proteção contra a oxidação pode ser

formado na superfície do tijolo. Essa camada de proteção oxidada ao redor do tijolo é constituída por um filme de SiO_2 , como mostram as reações 2.10 e 2.11.

2) Há uma tendência de que grãos finos de SiC gerem maiores resistências mecânicas mas as propriedades diminuem a altas temperaturas devido à volatilização do SiO gasoso.

2.2.4.9 Nitreto de ferro silício

De acordo com Kometani, Iizuka e Kaga [24], o nitreto de ferro silício ($\text{Fe-Si}_3\text{N}_4$) tem sido utilizado como matéria-prima para diversos produtos refratários devido à sua boa refratariedade e resistência à corrosão.

Poubel, Duarte e Vasconcelos [25] citaram que o nitreto de silício, assim como o carbeto de silício possuem ligações covalentes, não sendo molháveis pela escória e atuam como agente sinterizante. Assim, a adição de nitreto de silício diminui o seu índice de corrosão pela escória.

No estudo desenvolvido por Kometani, Iizuka e Kaga [24], verificou-se a ocorrência de algumas reações químicas teóricas obtidas a partir de tabelas termodinâmicas (JANAF) entre o nitreto de ferro silício e outros elementos presentes nas massas de tamponamento, sendo estas reações comprovadas por meio de técnicas de microsonda eletrônica (EPMA) em temperaturas variando de 1000 a 1500 °C. As principais reações que foram determinadas encontram-se na tabela 2.7.

Na análise realizada no estudo dessas reações, assumiu-se que o ferro é oxidado pela água gerada por outras matérias-primas e pelo oxigênio residual abaixo de 1000 °C (reação 2.18). O ferro silício é formado pela reação entre o nitreto de silício e o ferro em temperaturas entre 1200 e 1300 °C (reações 2.21 e 2.22). Também assumiu-se que a face quente da massa de tamponamento (face em contato com gusa e escória) é exposta a temperaturas superiores a 1400 °C. Nesta faixa de temperatura ocorrem as reações de produção de carbeto de silício e geração de gás nitrogênio a partir do nitreto de silício (reações 2.24, 2.26 e 2.27) [24].

Tabela 2.7 Principais reações que ocorrem com o nitreto de ferro silício nas massas de tamponamento [24].

Temperatura	Reações químicas
~1000 °C	$4\text{Fe} + 3\text{O}_2 (\text{H}_2\text{O}) \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ (2.18)
1100 °C	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 2\text{Fe} + 3\text{CO}$ (2.19)
1200 °C	$3\text{SiO}_2 + 3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 16\text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2\text{Fe}_3\text{Si} + 15\text{CO}$ (2.20)
	$9\text{Fe} + \text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow 3\text{Fe}_3\text{Si} + 2\text{N}_2$ (2.21)
1300 °C	$3\text{Fe} + \text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow 3\text{FeSi} + 2\text{N}_2$ (2.22)
	$\text{FeSi} + \text{C} \rightarrow \text{Fe} + \text{SiC}$ (2.23)
1400 °C	$3\text{Fe} + \text{Si}_3\text{N}_4 + 2\text{C} \rightarrow \text{Fe}_3\text{Si} + 2\text{SiC} + 2\text{N}_2$ (2.24)
	$\text{SiO}_2 + 2\text{C} + 3\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_3\text{Si} + 2\text{CO}$ (2.25)
	$9\text{Fe} + \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 2\text{AlN} + 3\text{Fe}_3\text{Si} + 3\text{CO} + \text{N}_2$ (2.26)
1500 °C	$\text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2\text{CO}$ (2.27)

Para melhor compreensão da seqüência em que ocorrem as reações citadas anteriormente, Kometani, Iizuka e Kaga [24] propuseram um modelo. Os autores partiram do princípio de que cada matéria-prima existe independentemente até em torno de 1000 °C, mas as reações formando carbeto de silício e nitreto de alumínio começam a ocorrer na matriz do material em torno de 1200 – 1300 °C (reações 2.20, 2.23 e 2.26). Considerou-se que a estrutura torna-se coesa pelas reações produzindo carbeto de silício e nitreto de alumínio entre 1400 – 1500 °C (reações 2.24 e 2.26). A propósito, também assumiu-se que os gases nitrogênio e monóxido de carbono são gerados pelas reações citadas acima e esta é uma geração contínua de gases assim como a reação de formação do carbeto de silício. As reações citadas entre o nitreto de silício e o ferro (reações 2.24 e 2.26) ocorrem pela adição de ferro nitreto de silício à massa de tamponamento. Conseqüentemente, carbeto de silício e nitreto de alumínio são formados na matriz e a microestrutura é reforçada. Adicionalmente, Kometani, Iizuka e Kaga [24] consideraram em seu modelo que a geração de gases pelas reações citadas reduzem a fricção entre a massa de tamponamento e o metal fundido, prevenindo a penetração de escória.

2.2.4.10 Pós-metálicos

Os pós metálicos mais comumente utilizados nas massas de tamponamento são o alumínio, silício e ferro-silício que atuam como antioxidantes para preservar o carbono e outros aditivos especiais da massa de tamponamento. Como descrito por Luz e Pandolfelli [26], cada antioxidante atua em diferentes faixas de temperatura, assim o uso de mais de um tipo de antioxidante pode complementar a ação destes materiais na prevenção da oxidação do carbono.

Luz e Pandolfelli [26] descreveram as seguintes reações que ocorrem com o alumínio em um concreto refratário que possui uma composição química semelhante às das massas de tamponamento e que são aplicados também sob condições parecidas em elevadas temperaturas:

Tabela 2.8 Principais reações do alumínio nas massas de tamponamento [27].

Reações		
$4\text{Al}_{(s)} + 3\text{O}_{2(g)} \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_{3(g)}$	(2.28)	Ocorre durante mistura da massa.
$4\text{Al}_{(l,g)} + 3\text{C}_{(s)} \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_{3(s)}$	(2.29)	Ocorre a partir de 660 °C.
$2\text{Al}_{(s)} + \text{N}_{2(g)} \rightarrow 2\text{AlN}_{(s)}$	(2.30)	
$\text{Al}_4\text{C}_{3(s)} + 2\text{N}_{2(g)} \rightarrow 4\text{AlN}_{(s)} + 3\text{C}_{(s)}$	(2.31)	
$\text{Al}_4\text{C}_{3(s)} + 6\text{CO}_{(g)} \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_{3(s)} + 9\text{C}_{(s)}$	(2.32)	Iniciam-se a partir de 1100 °C. O $\text{CO}_{(g)}$ é proveniente da oxidação direta do carbono.
$2\text{AlN}_{(s)} + 3\text{CO}_{(g)} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_{3(s)} + \text{N}_{2(g)} + 3\text{C}_{(s)}$	(2.33)	
$3\text{Al}_2\text{O}_{3(s)} + 2\text{SiO}_{2(s)} \rightarrow \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13(s)}$	(2.34)	Formação de mulita. Esta reação ocorre entre 1300 e 1500 °C.
$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13(s)} + 6\text{C}_{(s)} \rightarrow 2\text{SiC}_{(s)} + 3\text{Al}_3\text{O}_{2(s)} + 4\text{CO}_{(g)}$	(2.35)	Temperatura superior a 1500 °C.
$\text{Al}_4\text{C}_{3(s)} + 12\text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightarrow 3\text{CH}_{4(g)} + 4\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$	(2.36)	Um dos problemas do uso de alumínio metálico como anti-oxidante consiste na formação da fase Al_4C_3 , que é facilmente hidratada mesmo a temperatura ambiente. A hidratação desta fase leva a formação de $\text{Al}(\text{OH})_3$ que provoca a expansão volumétrica e o aparecimento de trincas no material.

No mesmo estudo Luz e Pandolfelli [26] determinaram a atuação do silício. Abaixo encontram-se as principais reações que ocorrem com o silício nesses tipos de produto com elevados teores de carbono em diferentes temperaturas:

Tabela 2.9 Principais reações do silício nas massas de tamponamento [26].

Reações		
$\text{Si}_{(s)} + \text{C}_{(s)} \rightarrow \text{SiC}_{(s)}$	(2.37)	Ocorre a aproximadamente 1200 °C.
$3\text{SiC}_{(s)} + 2\text{N}_{2(g)} \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_{4(s)} + 3\text{C}_{(s)}$	(2.38)	Ocorre em temperaturas superiores a 1200 °C.
$\text{SiC}_{(s)} + 2\text{CO}_{(g)} \rightarrow \text{SiO}_{2(s)} + 3\text{C}_{(s)}$	(2.39)	
$\text{Si}_3\text{N}_{4(s)} + 6\text{CO}_{(g)} \rightarrow 3\text{SiO}_{2(s)} + 6\text{C}_{(s)} + 2\text{N}_{2(g)}$	(2.40)	Ocorre após todo o SiC ser transformado a Si_3N_4 e/ou SiO_2 .
$\text{SiC}_{(s)} + \text{CO}_{(g)} \rightarrow \text{SiO}_{(g)} + 2\text{C}_{(s)}$	(2.41)	Ocorre a partir de 1500 °C.

2.2.4.11 Ligante líquido

De acordo com Bassalo e Bittencourt [8], as massas de tamponamento de altos-fornos, considerando-se o tipo de ligante usado na sua fabricação, podem ser classificadas em três grandes grupos, ou seja:

- 1) massas ligadas a piche ou alcatrão;
- 2) massas ligadas a resinas;
- 3) massas ligadas a ligantes sintéticos que substituem o piche e/ou resina.

Neste estudo os autores [8] citaram as vantagens e desvantagens de cada um dos tipos de ligantes nas massas de tamponamento. O estudo mostra que o piche líquido utilizado como ligante contribui com propriedades interessantes, entretanto, possui benzopireno (BaP) que é considerado carcinogênico. Massas ligadas à resina também desempenham função importante em determinados furos de corrida de altos-fornos chamados furos frios, mas contêm formaldeído, que é considerado prejudicial à saúde humana e ao meio ambiente.

Massas de tamponamento ligadas a piche líquido e resina são bastante utilizadas nos altos-fornos dos países sul-americanos, sendo que a maioria dessas massas, principalmente no Brasil, utiliza como ligante o piche líquido.

Finalmente, em especial na Europa, onde a regulamentação ambiental é bastante rigorosa, começa a ser utilizado ligantes sintéticos.

A seguir encontra-se uma tabela onde os autores Bassalo e Bittencourt [8] compararam características de massas ligadas à piche líquido e resina (tabela 2.10).

Tabela 2.10 Características de massas de tamponamento ligadas a piche e resina [8].

Características	Ligação de Resina	Ligação de Piche
Meio Ambiente	Considerada menos nociva	Considerada mais nociva
Alto-Forno	Altos-fornos com no máximo 2 furos de corrida.	Altos-fornos com no mínimo 2 furos de corrida.
Bloco de Furo de Corrida	Carbono micro-poroso / Furo Frio	Cerâmico (silimanita, mulita ou alta alumina)
Canhão de Massa / Temperatura	Requer melhores cuidados com limpeza e controle de temperatura	Demanda cuidados habituais já difundidos e assimilados
Ferramenta de abertura do Furo de Corrida	Broca	Broca ou barra imersa
Endurecimento / Sinterização	Maior velocidade, maior resistência mecânica a baixas e médias temperaturas	Menor velocidade, menor resistência mecânica a baixas e médias temperaturas
Trincas	Maior incidência devido maior resistência mecânica / dureza	Menor incidência, mais piropástica
Comprimento do furo de corrida	Normalmente menor devido maior incidência de trincas	Normalmente maior devido maior incidência de trincas
Custo	Maior	Menor

Existem diversos estudos na literatura onde vários autores analisaram diferentes tipos de ligantes (piche líquido e/ou resina) nas propriedades das massas de tamponamento. Um exemplo é o estudo de Kageyama *et al.* [27] no qual foi testado 4 tipos diferentes de ligantes sendo suas características mostradas na tabela 2.11.

Tabela 2.11 Comparação entre propriedades de diferentes tipos de ligantes [27].

Ligante	A	B	C	D
Tipo	Piche	Resina fenolítica	Resina fenolítica	Piche
Viscosidade	-	Baixa	Alta	-
Índice benzopireno	1	-	-	< 0,05

Como resultado desse estudo concluiu-se que amostras com o ligante do tipo D (piche) apresentaram maior durabilidade devido à maior resistência mecânica e menor porosidade aparente nos ensaios realizados entre as massas com os quatro tipos diferentes de ligantes, formando uma textura mais estável após queima a 1000 e 1500 °C em atmosfera redutora.

Um estudo interessante foi o realizado por Ushijima *et al.* [28] onde concluiu-se ser possível ajustar a plasticidade e velocidade de polimerização da massa pela mistura de piche e resina na composição do produto, de acordo com os requerimentos do forno. Os autores [27] chegaram a esta conclusão pela análise termogravimétrica (figura 2.36) de diferentes tipos de amostras de massas de tamponamento (uma contendo apenas piche, outra contendo apenas resina e outras contendo diferentes quantidades destes dois tipos de ligantes). Foi verificado que a massa ligada a piche possui elevada faixa de volatilização até 450 °C enquanto a massa ligada a resina mostra uma rápida volatilização antes de 200 °C.

Neste mesmo trabalho, Ushijima *et al.* [28] relataram que a massa de tamponamento é rapidamente inserida no furo de corrida onde a temperatura está em torno de 1500°C. Portanto é importante compreender as características a quente dos ligantes como a velocidade de polimerização, plasticidade, textura dentro do furo de corrida, etc. A tabela 2.12 apresentada neste estudo comparou as características de cada ligante. No geral, massa ligada a piche é empregada em solicitações das quais exige-se do produto elevada plasticidade em ambientes quentes. Portanto, massas ligadas a piche têm uma característica de expansão no furo de corrida. Ao contrário, massas ligadas à resina são empregadas para rápida polimerização quando

submetidas à temperatura. Assim, a massa ligada à resina tem uma característica de restauração de trincas no furo de corrida.

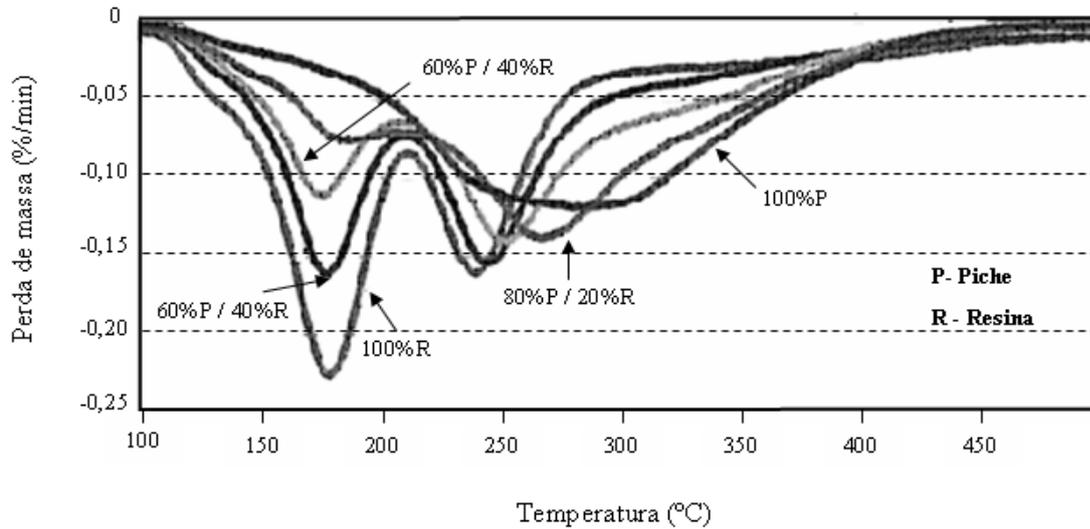


Figura 2.36 Análise termogravimétrica em massas de tamponamento com diferentes tipos de ligantes [28].

Tabela 2.12 Comparação entre características de diferentes tipos de ligantes [28].

	Piche	Piche / Resina	Resina
Velocidade de polimerização	2	4 ~ 5	5
Plasticidade	5	2	1
Textura ao aquecimento rápido	2	4 ~ 5	5
Resistência à oxidação	4	2 ~ 3	2

Excelente 5 4 3 2 1 Ruim

Como consequência, os autores [28] relacionaram as massas ligadas a piche, resina e piche/resina em função do comprimento do furo de corrida e da resistência à formação de trincas (figura 2.37).

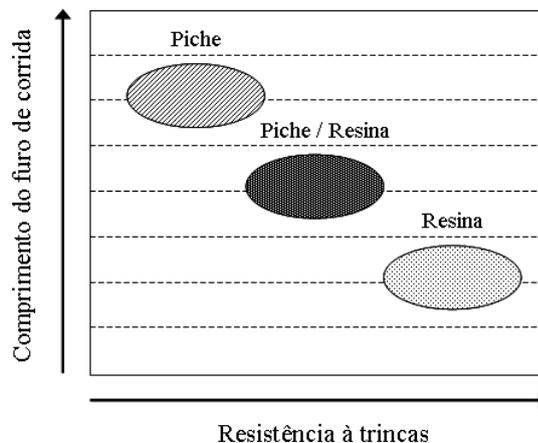


Figura 2.37 Relação entre comprimento do furo de corrida, resistência à formação de trincas e tipos de ligantes das massas de tamponamento [28].

Em um estudo realizado por Bassalo *et al.* [29] comparou-se o envelhecimento da massa de tamponamento quando utiliza resina e/ou piche em sua composição. O resultado encontra-se na figura 2.38.

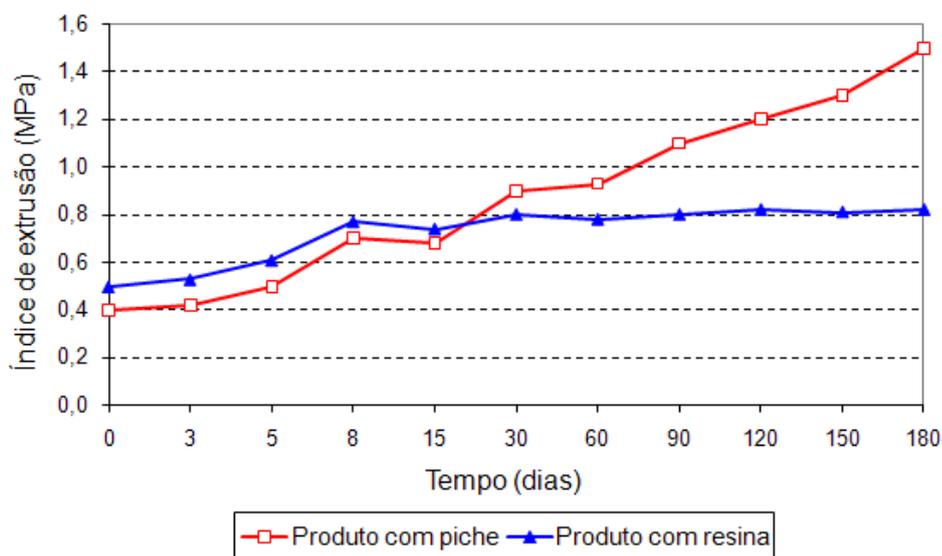


Figura 2.38 Envelhecimento de massas de tamponamento ligadas a piche e a resina [29].

Os autores [29] concluíram que nas condições de envelhecimento e estocagem industriais padrões, massas de tamponamento ligadas a resina

apresentam uma maior estabilidade em relação às massas ligadas a piche. Esta maior estabilidade favorece sobremaneira as condições de injetabilidade da massa no momento de aplicação.

2.2.4.11.1 Piche como ligante

Um estudo que relaciona as propriedades do piche com as propriedades de injetabilidade da massa de tamponamento e evolução da sua textura sobre condições a quente foi desenvolvido por Ohtsubo *et al.* [30].

Foi mostrada a relação entre a viscosidade do piche a 60 °C e a quantidade deste a ser adicionada na massa para obter a mesma pressão de extrusão (figura 2.39).

Os autores [30] concluíram que o aumento da viscosidade do piche aumenta a quantidade de piche a ser adicionado na massa de tamponamento. Isto ocorre porque a espessura do filme de piche misturado com as partículas aumenta.

Outra análise interessante realizada por Ohtsubo *et al.* [30] é da volatilização de piches de diferentes viscosidades em massas de tamponamento (figura 2.40).

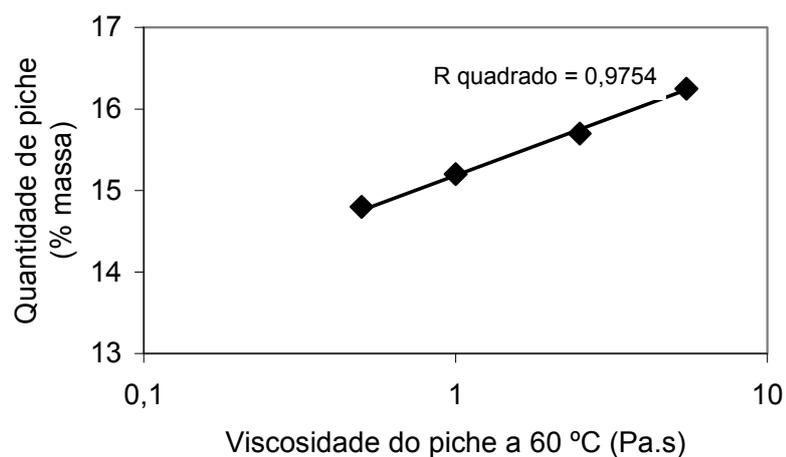


Figura 2.39 Relação entre a quantidade de piche a ser adicionada à massa de tamponamento e viscosidade do piche [30].

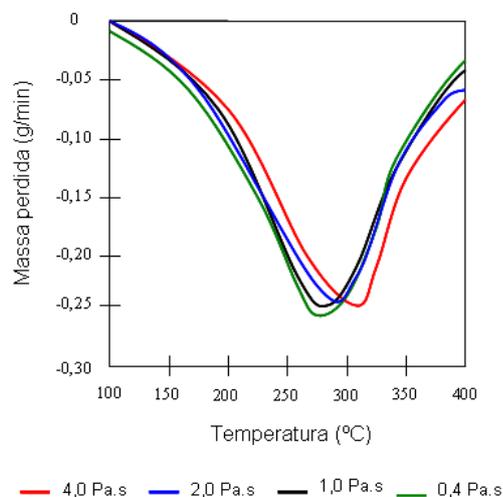


Figura 2.40 Volatilização da massa de tamponamento contendo piche com diferentes viscosidades [30].

A taxa de volatilização de uma massa de tamponamento diminui com o aumento da viscosidade do piche. Ligantes de alta viscosidade podem tornar difícil a liberação de voláteis do material [30].

Com relação à resistência à compressão, Ohtsubo *et al.* [30] verificaram que amostras contendo piche de alta viscosidade apresentam menor resistência (figura 2.41). Os autores do trabalho acreditam que isto ocorre em função da dificuldade dos voláteis de deixarem a massa devido à alta viscosidade do piche, reduzindo a taxa de polimerização.

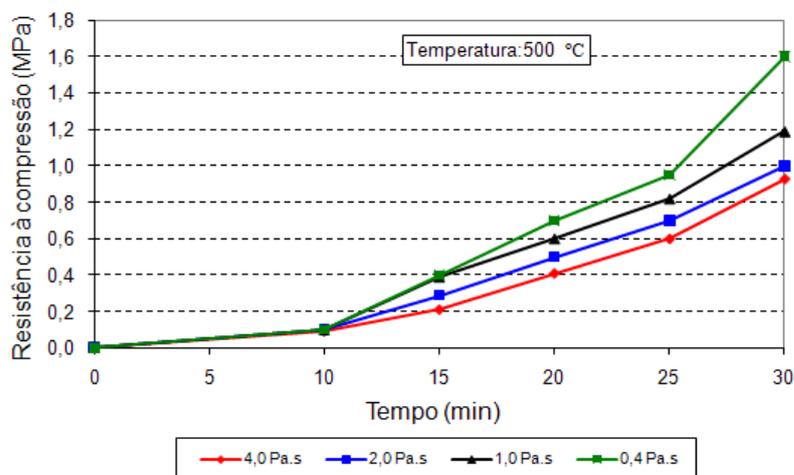


Figura 2.41 Resistência à compressão de massas de tamponamento contendo piche com diferentes viscosidades [30].

Kakihara, Yasuda e Shimizu [31] investigaram a formação de trincas nas massas de tamponamento devido ao rápido aquecimento. Para isto eles compararam quatro diferentes tipos de massas de tamponamento, variando a viscosidade do piche, como mostra a tabela 2.13.

Foi observado nos testes em corpos de provas cilíndricos com 50 mm de diâmetro e 50 mm de altura que a formação de trincas pelo rápido aquecimento podem ser classificadas em três tipos (figura 2.42 e figura 2.43) [31]:

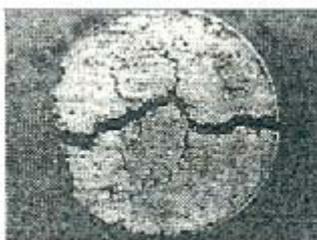
Tipo I: trincas desenvolvidas pelo centro da amostra.

Tipo II: trincas intermediárias entre os tipos I e III.

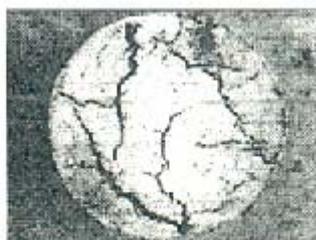
Tipo III: trincas desenvolvidas ao redor da circunferência da amostra.

Tabela 2.13 Características das massas de tamponamento testadas no estudo de Kakihara, Yasuda e Shimizu [31].

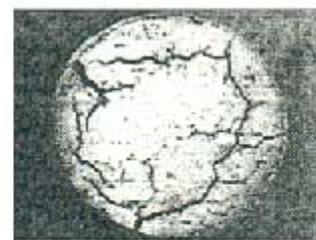
Amostras		A	B	C	D
Composição química (%)	Al ₂ O ₃	15			
	SiO ₂	25			
	SiC	20			
	C	20			
	Outros	20			
Características do piche	Viscosidade (Pa.s/60 °C)	3	3	1,5	0,5
	Carbono residual (%)	35	32	30	25



Tipo I



Tipo II



Tipo III

Figura 2.42 Tipos de trincas formadas nas massas de tamponamento em consequência do rápido aquecimento [31].

Trincas do tipo I ocorreram em todos os corpos de provas que foram aquecidos a 600 °C. Trincas do tipo III apareceram em elevadas temperaturas

de queima (1000 ~ 1400 °C), e a temperatura de formação de trincas diminuiu com o aumento da viscosidade do piche [31].

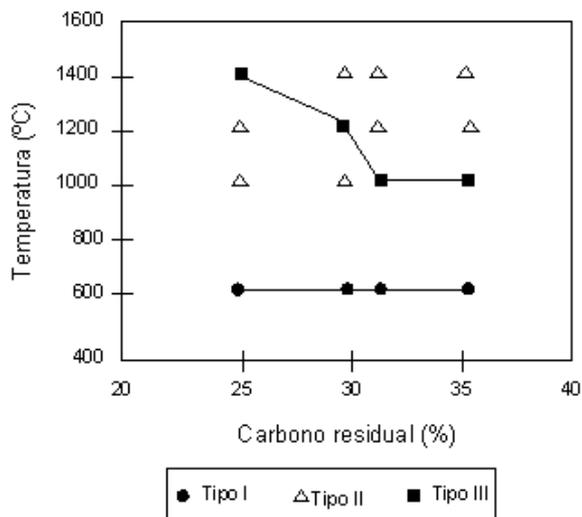


Figura 2.43 Relação entre o tipo de trinca, temperatura e carbono residual em massas de tamponamento [31].

A explicação apresentada pelos autores [31] para o comportamento observado (figura 2.43) na formação de trincas é que a trinca se desenvolverá na massa de tamponamento quando a pressão do gás exceder a resistência mecânica do material. O tipo de trinca pode depender do balanço da pressão de gás e do progresso do endurecimento na direção do centro axial das amostras durante o aquecimento. Trincas do tipo I frequentemente ocorrem durante aquecimento a baixas temperaturas (~ 600 °C) e seu tamanho é grande porque a resistência mecânica da amostra aumentou antes da pressão do gás tornar-se alta. A temperatura que causou a formação de trincas do tipo III variou de acordo com o tipo de piche. Trincas do tipo III foram geradas porque a pressão dos gases excedeu a resistência da amostra no período inicial de aquecimento. A razão para que a temperatura de geração de trincas é menor quando a viscosidade (ou carbono residual) do piche é alta, no caso de trincas do tipo III, pode ser devido à troca no balanço entre taxa de gaseificação do piche e taxa de aumento da resistência da amostra.

Na tabela 2.14 tem-se, de forma sucinta, a função de cada uma das principais matérias-primas que compõem as massas de tamponamento.

Tabela 2.14 Atuação das principais matérias-primas nas massas de tamponamento.

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

2.2.5 Ensaio para avaliar propriedades das massas de tamponamento

2.2.5.1 *Variação linear permanente*

Durante a queima de um refratário podem ocorrer variações permanentes em suas dimensões, alterando o seu tamanho em relação ao inicial. Estas variações dimensionais dependem da temperatura e do tempo. Em geral, as variações dimensionais permanentes são provocadas por fatores como formação e transformação de fases, oxidação, redução, reações com componentes do meio de trabalho [32]. No caso das massas de tamponamento esta é uma propriedade de extrema importância pois, como foi visto, a massa de tamponamento possui componentes que estão sujeitos à contração e à expansão quando submetidos a elevadas temperaturas. Assim se a massa apresentar elevados graus de contração, a operação de tamponamento do furo de corrida começa a ficar comprometida.

2.2.5.2 *Dilatometria em atmosfera controlada*

Este ensaio consiste em acompanhar a evolução da variação dimensional do refratário com o aumento da temperatura, utilizando um dilatômetro. Como descrito anteriormente, estas alterações dimensionais são resultados de transformações de fases, oxidação ou redução do refratário em temperaturas específicas [32]. Normalmente, quando ocorre alguma reação devido a estes fatores, o dilatômetro detecta uma descontinuidade na curva de expansão/contração do material. Assim, para detectar a presença de alguma nova fase ou constituinte, uma amostra do mesmo material pode ser queimada nesta temperatura e realizada uma análise de difração de raios X.

Um exemplo deste tipo de análise, obtida no trabalho de Díaz *et al.* [33], encontra-se na figura 2.44 na qual comparou-se diferentes tipos de concretos refratários de alta alumina com adição de espinélio (5%, 10%, 15% e 20%).

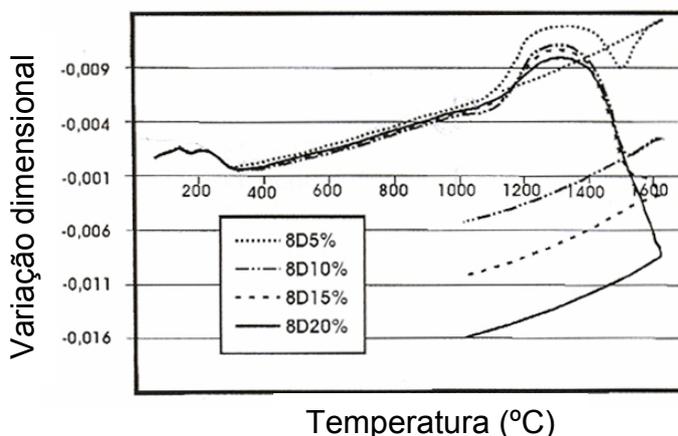


Figura 2.44 Resultado da dilatométrica de diferentes tipos de concretos refratários de alta alumina com adição de espinélio [33].

Neste caso, uma ligeira expansão é observada a 150 °C na qual pode ser atribuída ao processo de conversão de hidratos metaestáveis a hidratos estáveis. De 200 a 300 °C há uma contração devido ao processo de desidratação do hidrato estável C_3AH_6 , obtendo como um resultado a separação entre grãos grandes do concreto e a matriz, levando ao aumento de uma rede interna de microtrincas na amostra. Acima de 1100 °C a expansão pode ser atribuída à formação da fase CA_2 . Em seguida, uma significativa contração toma lugar entre 1250 e 1400 °C devido à sinterização na presença de uma fase líquida transitória (desaparecimento do CA) até aproximadamente 1480 °C, aonde ocorre mais uma expansão com exceção da amostra 8D20% pois ocorre a formação da fase CA_6 . Até 1000 °C as curvas de resfriamento apresentam um comportamento linear e são todas praticamente paralelas [33].

2.2.5.3 Adesão

Uma das principais funções da massa de tamponamento é a proteção da parede interna do cadinho do alto-forno e fechamento perfeito do furo de corrida. Para isto, após a injeção da massa de tamponamento, esta deve apresentar uma boa propriedade de aderência na massa antiga presente no

cadinho e furo de corrida para que seus objetivos de aplicação possam ser atingidos.

Com o intuito de verificar esta característica da massa de aderir em uma massa antiga, Samakawa *et al.* [14] propuseram um teste de aderência para avaliar de forma comparativa, diferentes composições de massas.

O teste consistiu em confeccionar uma amostra de massa de tamponamento e queimá-la a 1500 °C. Em seguida, foi realizado um orifício de 35 mm de diâmetro nesta amostra e inserida uma nova massa de tamponamento (amostra a ser testada) a uma pressão de 3 MPa. Depois disso, todo o conjunto foi queimado a 1500 °C e, após resfriamento, aplicou-se uma carga sobre a massa que foi injetada no orifício avaliando-se a pressão necessária para remover a massa. Um esquema para compreensão melhor do ensaio foi apresentado na figura 2.20.

Como a adesão pode ser resultado da atuação de mecanismos físicos e químicos entre as duas massas após o teste, pode-se fazer uma análise microscópica na superfície da massa que foi inserida no orifício para verificar a possível ocorrência de interação entre as amostras em contato a altas temperaturas.

2.2.5.4 Usinabilidade

A facilidade com que uma massa de tamponamento pode ser perfurada no momento de reabertura do furo de corrida é uma característica importante desse material. Ao mesmo tempo em que se busca uma alta densidade da massa para que esta suporte longos tempos de vazamento e que mantenha o forno devidamente fechado durante os intervalos de corrida, busca-se uma densidade intermediária para que não comprometa toda a operação de reabertura do furo de corrida causada pela elevada rigidez das massas de alta densidade.

Kitamura, Nakamura e Sumimura [34] citaram que esta facilidade ou dificuldade com que a massa de tamponamento pode apresentar ao ser perfurada, é avaliada por testes indiretos de resistência mecânica do material

mas que, na maioria das vezes, esta correlação não é muito boa pois não é possível prever o comportamento da massa no momento de reabertura do furo. Os autores [34] mostraram um exemplo onde materiais com resistências mecânicas similares possuem dificuldades distintas para serem perfurados e que, materiais com mesma facilidade de perfuração podem apresentar diferentes resistências mecânicas (figura 2.45 e tabela 2.15).

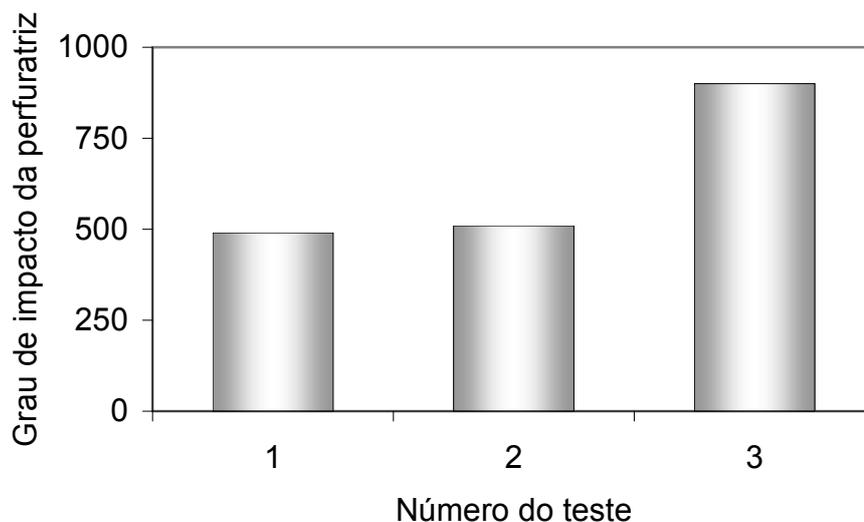


Figura 2.45 Grau de impacto da perfuratriz no momento de realização do orifício na massa de tamponamento [34].

Tabela 2.15 Propriedades das massas de tamponamento e desempenho no momento de abertura do furo de corrida [34].

Número do teste	1	2	3
Módulo de ruptura (MPa)	3	9	10
Performance da abertura do furo de corrida	Boa		Ruim

Como os autores [34] citados anteriormente mencionaram em seu estudo, existe a atuação de dois mecanismos no momento de reabertura do furo de corrida. O primeiro é com relação à força de cisalhamento que ocorre devido ao movimento de rotação da broca da perfuratriz em contato com a massa e, o outro mecanismo, é devido ao impacto/martelada que a broca exerce sobre a massa, atribuído ao movimento para frente e para trás do eixo da perfuratriz.

Para simular de uma maneira mais próxima da prática o desempenho da massa de tamponamento durante a sua reabertura, Sumimura, Kitamura e Tanaka [35] desenvolveram um dispositivo aonde uma amostra de dimensões $100 \times 100 \times 100 \text{ mm}^3$, prensada a 4,9 MPa e queimada a $1350 \text{ }^\circ\text{C}$, foi perfurada devido ao impacto do movimento de uma perfuratriz. O esquema desse dispositivo pode ser melhor visualizado na figura 2.46.

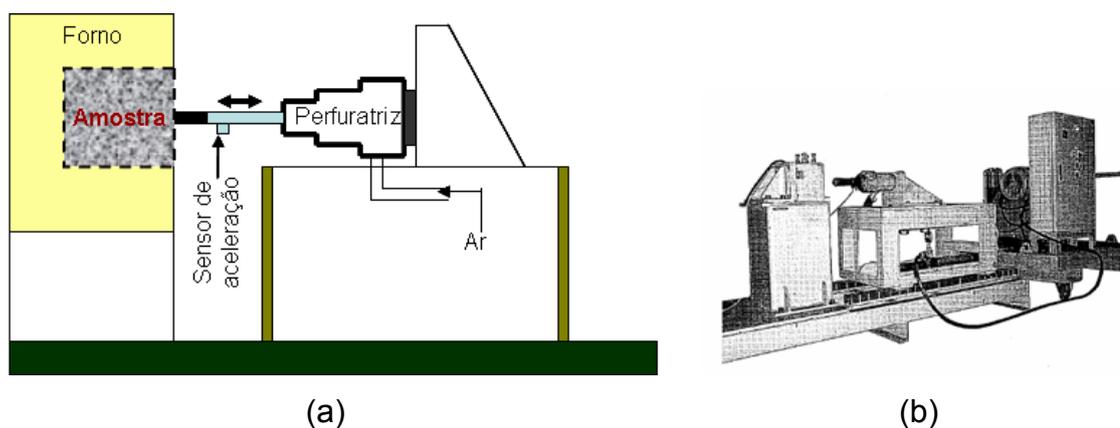


Figura 2.46 Esquema da perfuratriz desenvolvida no estudo de Sumimura, Kitamura e Tanaka [35].

O parâmetro que os autores [35] utilizaram para verificar o grau de dificuldade/facilidade com que a massa apresentava no momento da perfuração foi o grau de desaceleração do pistão causado pelo impacto da perfuratriz na parede da amostra. O grau de desaceleração foi assumido como proporcional à resistência apresentada pela amostra. Esta desaceleração foi determinada pelo sensor de aceleração mostrado na figura 2.46 (a) que avaliava alterações na aceleração da superfície do pistão. Elevados graus de impacto significam maior dificuldade de perfurar a amostra e maiores graus de desaceleração do pistão. Esta conclusão foi obtida pelos autores [35] após testarem massas de dois altos-fornos (alto-forno A e B) e compararem os resultados de campo com os resultados obtidos no laboratório, conforme apresentado nas figuras 2.47 e 2.48.

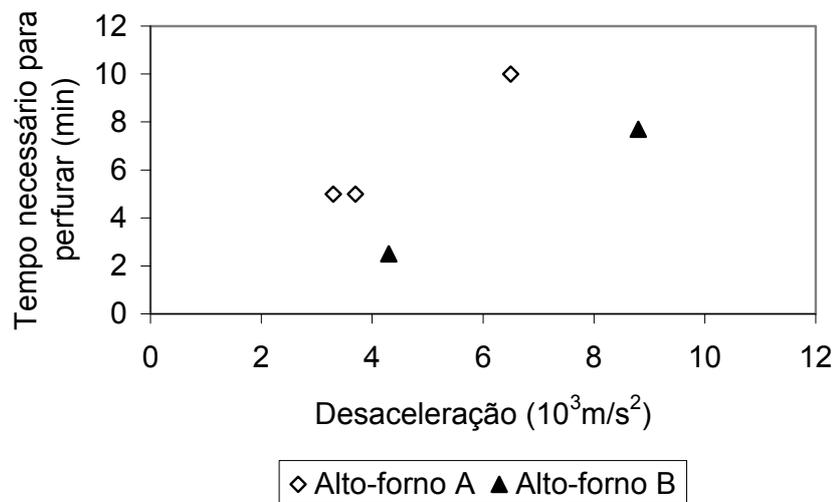


Figura 2.47 Relação entre desaceleração e tempo necessário para perfurar a amostra [35].

Massas que na prática apresentaram facilidade de serem perfuradas, no laboratório foram as que apresentaram menores desacelerações e menores tempos de perfuração.

Nesse mesmo estudo, os autores [35] não verificaram uma relação entre o tempo necessário para perfurar as amostras com o módulo de ruptura de cada massa testada (figura 2.48).

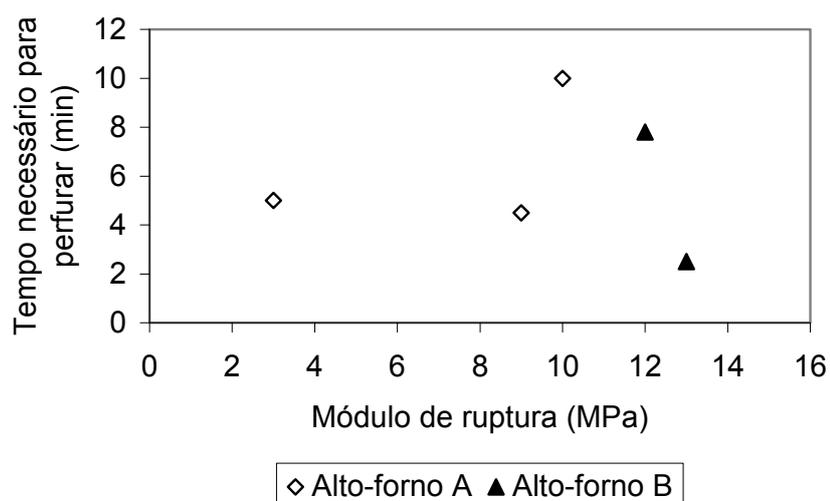


Figura 2.48 Relação entre módulo de ruptura e tempo necessário para perfurar a amostra [35].

Apenas como informação complementar, vale a observação de que estes estudos realizados por Sumimura, Kitamura e Tanaka [35], não simulam as reais condições de perfuração que ocorrem em campo porque o teste foi realizado em temperatura ambiente. A importância maior deste estudo está na alternativa para comparar de uma forma mais direta, diferentes tipos de composições de massas de tamponamento com relação ao seu desempenho no momento de reabertura do furo de corrida.

Uma tentativa de relacionar de uma forma mais precisa as propriedades da massa de tamponamento e seu comportamento durante sua abertura foi feita por Iida, Maeda e Okamoto [36]. Eles investigaram experimentalmente a relação entre as propriedades das massas de tamponamento e o tempo de perfuração.

Os principais resultados obtidos desse trabalho foram:

1) Conforme os resultados das figuras 2.49 e 2.50, grandes valores para o módulo elástico do material causam aumento no tempo de perfuração e perda de massa da broca de carbeto da perfuratriz.

2) A velocidade de perfuração foi reduzida gradualmente até 90% de profundidade do furo, aumentando rapidamente após este limite. Os autores [36] atribuíram esta redução da velocidade de perfuração à infiltração de gusa e escória na massa de tamponamento, ocorrendo principalmente a 90% de profundidade do furo de corrida.

3) Quando a broca da perfuratriz foi substituída por uma nova na metade da operação de abertura do furo de corrida, o desempenho da segunda broca foi quase que igual à primeira broca (figura 2.51). Isto indica que com até 90% de profundidade, a partir da superfície, a massa de tamponamento injetada apresenta, de uma forma geral, as mesmas propriedades mecânicas. A homogeneidade aparente da massa de tamponamento sugere que o material opera com a mesma temperatura durante o tamponamento do furo ao longo do comprimento do furo de corrida. Esta conclusão obtida por Iida, Maeda e Okamoto [36] da existência de uma homogeneidade térmica e das propriedades da massa de tamponamento ao longo do furo de corrida não condiz com diversos trabalhos existentes na literatura aonde se mostra

claramente um gradiente térmico e diferenças na estrutura da massa ao longo do furo.

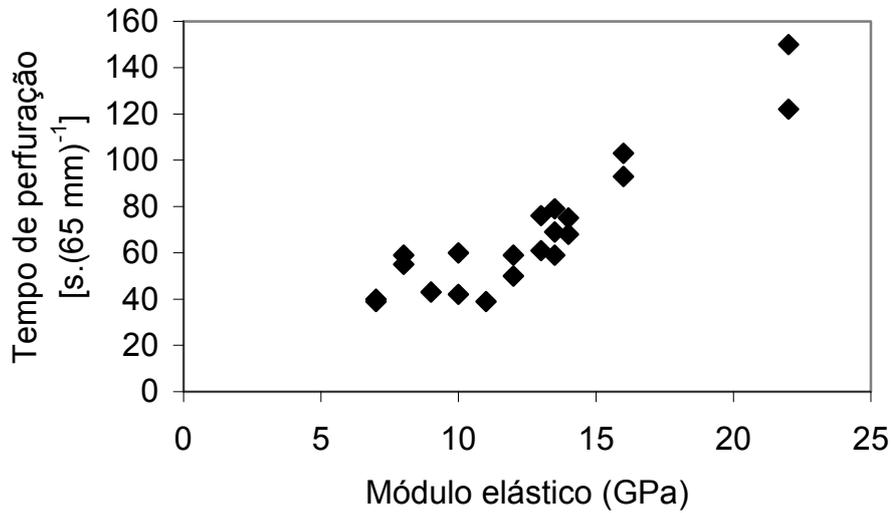


Figura 2.49 Dependência do tempo de perfuração do furo de corrida com o módulo elástico da massa de tamponamento [36].

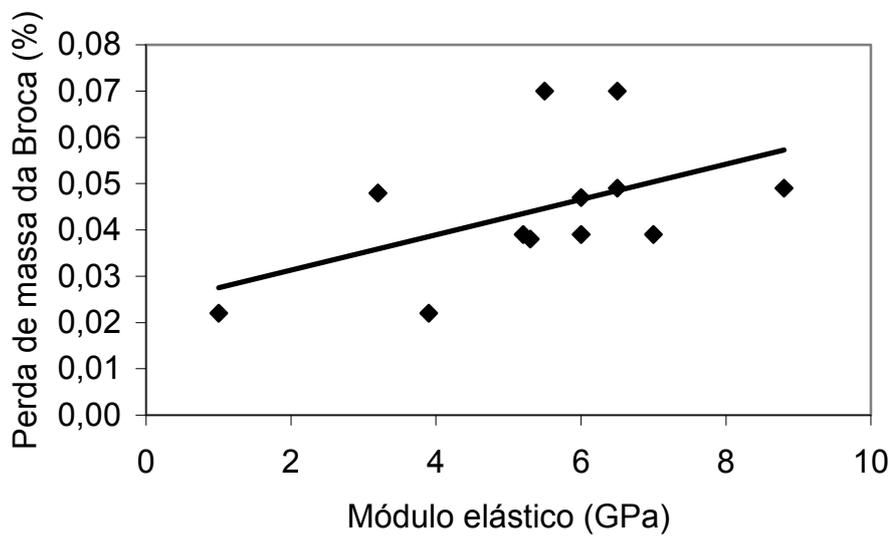


Figura 2.50 Massa perdida da broca após furo de 40 mm de profundidade como função do módulo elástico da massa de tamponamento [36].

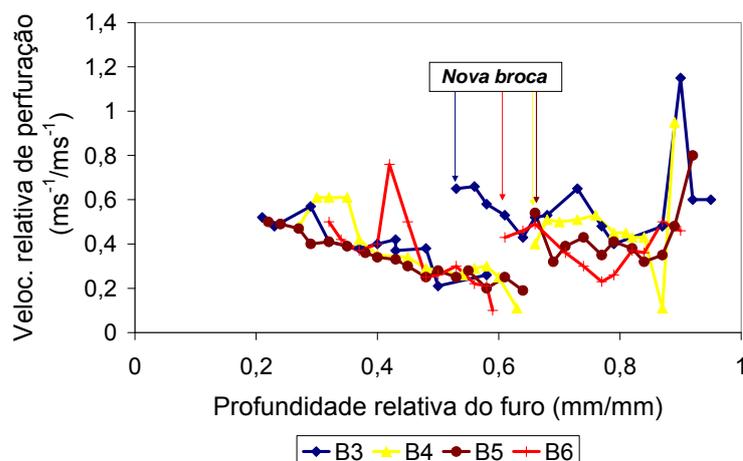


Figura 2.51 Relação entre velocidade de perfuração, profundidade do furo e substituição de broca durante a operação de abertura do furo de corrida [36].

Muroi [10] propôs um método indireto de avaliar a facilidade/dificuldade com a qual a massa de tamponamento pode ser perfurada no momento de reabertura do furo de corrida. Na figura 2.52 tem-se a porosidade e módulo de ruptura da massa de tamponamento após queima a 1400 °C com diferentes graus de dificuldades de perfuração do furo. Esta foi a melhor maneira encontrada pelo autor para conseguir avaliar a influência das inúmeras variáveis (da massa de tamponamento, da perfuratriz e das condições do furo de corrida) que atuam durante a operação de reabertura do furo de corrida.

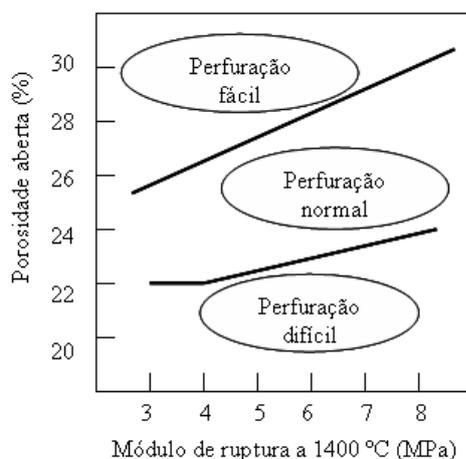


Figura 2.52 Relação entre porosidade, módulo de ruptura e desempenho da massa no momento de abertura do furo de corrida [10].

2.2.5.5 Escorificação no forno de indução

A corrosão seria a alteração química do refratário devido às reações químicas com metais, escória e outros agentes. Por exemplo, durante o uso, uma escória pode reagir com componentes da matriz de um refratário formando outros componentes que possuem menor ponto de fusão que o refratário original. Estes novos componentes podem ser incorporados a escória ou aquela camada se destaca devido a diferença de propriedades. O ciclo se reinicia com a nova camada exposta [32].

Em geral, para o teste de escorificação no forno de indução, é montado um cadinho com 8 corpos de prova de diferentes refratários. O forno é aquecido e metal e escória são fundidos neste cadinho. Fixa-se temperatura, tempo e frequência de renovação da escória. No final avalia-se o desgaste de cada produto.

2.2.5.6 Extrusão

O teste de extrusão é fundamental para as massas de tamponamento. Este teste permite avaliar o grau de plasticidade de um produto e sua capacidade de ser injetado no furo de corrida de um alto-forno, que é realizado por meio de um canhão. Normalmente o índice de extrusão é adequado para cada cliente de acordo com a capacidade do canhão disponível [32].

O valor do índice de extrusão é determinado logo após o processo de fabricação da massa. Este índice também pode ser acompanhado alguns dias após fabricação do produto (período de maturação) até que ocorra uma estabilização desse valor.

2.2.5.7 Densidade e porosidade aparente

A densidade é uma medida da razão do peso do refratário para o volume total que ele ocupa. Normalmente é expressa em g/cm^3 ou kg/m^3 . A densidade

de um refratário seria uma medida indireta de sua capacidade de conter o calor. Para uma determinada temperatura de trabalho quanto menor a densidade mais isolante seria o material [32].

A porosidade aparente, algumas vezes tratada como porosidade aberta, é uma medida dos poros do refratário. A porosidade de um refratário tem efeito sobre sua capacidade de resistir à penetração de metais e escórias líquidos. Em geral, quanto maior a porosidade, mais facilmente penetrado seria o material. Por outro lado, um aumento da porosidade favorece a capacidade de isolamento térmico do material [32].

Em geral, quanto maior a densidade e menor a porosidade, mais resistente será o refratário quanto ao ataque físico e químico.

2.2.5.8 Resistência mecânica

A resistência mecânica é um dos parâmetros mais utilizados para avaliar um refratário. Os testes realizados são a resistência a compressão a temperatura ambiente (RCTA), resistência a flexão a temperatura ambiente (RFTA) e resistência a flexão a quente (RFQ) [32].

O teste de resistência mecânica a temperatura ambiente (a frio) não fornece informações diretas sobre o desempenho do refratário em altas temperaturas. Mas é importante para avaliar a eficiência da queima (grau de sinterização) e a capacidade do material resistir ao manuseio e transporte [32].

O teste de resistência mecânica na temperatura de trabalho (ou próximo dela) permite avaliar a capacidade do refratário de sobreviver diante das solicitações mecânicas durante o uso [32].

Um maior RFTA/RCTA é provavelmente resultado da combinação tipo / quantidade / reatividade dos materiais finos. Um maior teor de impurezas e maior temperatura de queima também resultam em maiores valores de RFTA/RCTA. Um maior valor de RFQ provavelmente resulta do tipo / quantidade / reatividade / pureza dos finos. Em muitos casos, um elevado valor de RFTA/RCTA significa um baixo valor de RFQ [32].

2.2.6 Envelhecimento das massas de tamponamento

Após fabricação das massas de tamponamento, estas ainda não apresentam uma plasticidade e uniformidade necessária para a aplicação. Normalmente elas necessitam ficar estocadas por alguns dias (variando de 5 a 10 dias) para que ocorra uma melhor molhabilidade / encharcamento por parte do ligante em todos os grãos que compõem o material, atingindo assim a plasticidade e uniformidade requerida para sua injeção no furo de corrida dos altos-fornos. Este período no qual a massa de tamponamento fica estoca é chamado de período de maturação da massa.

Alguns estudos publicados na literatura acompanham o aumento de resistência da massa de tamponamento (redução da plasticidade) durante seu período de maturação e tentam explicar os mecanismos que conduzem este envelhecimento. Um destes estudos é o trabalho desenvolvido por Hubert *et al.* [37].

Neste estudo, através de uma revisão inicial, os autores [37] citaram Delabre *et al.*⁽⁴⁾ e concluíram que a maturação (ou envelhecimento) da massa de tamponamento ocorre por uma perda de plasticidade observada por meio do aumento da resistência à extrusão. A curva para este parâmetro em função do tempo depende fortemente da quantidade de ligante inicial na massa de tamponamento, variando de acordo com a natureza do ligante, mais o tipo e porosidade dos agregados da massa de tamponamento. Além disso, foi comprovado que a evolução da resistência à extrusão é altamente dependente das condições de estocagem (temperatura, períodos expostos à luz solar)⁽⁵⁾.

A proposta do trabalho de Huber *et al.* [37] foi a de obter uma melhor compreensão da evolução das propriedades da massa de tamponamento durante o seu processo de envelhecimento. Algumas propriedades do ligante (piche) nas amostras estudadas também foram investigadas (densidade a 15

⁽⁴⁾ Delabre P., Dufour A., Guenard C., Hitier B., Le Runigo L., Venturini M. J.: “La masse de bouchage: un réfractaire clé pour la maîtrise des conditions de coulée du haut fourneau”, UNITECR 1991 Congress, Aachen *apud* [32].

⁽⁵⁾ Hubert P., Farda H., Poirson G.: “The total quality control installation: improvement factor for taphole clays”, UNITECR 1991 Congress, Aachen *apud* [31].

°C, viscosidade cinemática a 50 °C, quantidades de tolueno, carbono e hidrogênio).

Abaixo na tabela 2.16 encontram-se os resultados obtidos por Huber *et al.* [37] para as propriedades físicas da massa medidas em diferentes intervalos de tempo.

Tabela 2.16 Variação de algumas propriedades físicas das massas de tamponamento com o tempo de maturação [37].

Tempo de maturação (dias)	1	3	30	60
Extrusão (MPa)	47,2	49,9	58,1	57,6
Propriedades após queima a 800 °C por 2 horas				
Resistência à compressão a frio (MPa)	-	5,1	4,9	3,2
Porosidade (%)	-	32,4	32,0	31,1
Densidade (kg/m ³)	-	1980	1993	2037
Voláteis (%)	-	14,2	14,1	13,7

Hubert *et al.* [37] citaram que é comum um aumento da resistência à extrusão neste tipo de material após 30 dias da sua fabricação, ocorrendo uma estabilização desta propriedade para os dias subseqüentes. No entanto, as outras características envolvidas não apresentam significativa evolução até os 30 primeiros dias após fabricação. Passado este período, pequenas modificações são observadas: remoção de voláteis, diminuição da porosidade e densidade do produto. Isto mostra uma melhoria global nas propriedades da massa de tamponamento. Em contraste, os autores [37] mostraram que a resistência mecânica diminuiu.

Na tabela 2.17 Hubert *et al.* [37] apresentaram os resultados da análise do piche extraído do produto após alguns dias de maturação e compararam com as propriedades físico-químicas do piche original.

Embora os valores estejam dispersos, os autores [37] concluíram que:

1) A massa molecular do piche contido na massa de tamponamento aumenta até os 30 primeiros dias de fabricação e diminui após este período.

2) A taxa de carbono residual aumenta até os 10 primeiros dias e diminui após este período.

3) O oxigênio aumenta suavemente até os 10 primeiros dias e diminui após este período.

4) A 500°C, 86% do piche original foi destilado em comparação com 69% após 30 dias e 74% após 60 dias representando, uma variação de 17 a 12 %. Esta redução está de acordo com a redução da porosidade e da volatilização assim como o aumento da densidade após queima, determinados na massa de tamponamento (tabela 2.16).

Tabela 2.17 Propriedades físicas do piche extraído de massas de tamponamento em diferentes períodos de maturação [37].

Número de dias após fabricação	3	10	30	60	Piche original
Massa molecular	178	224	225	208	239
Carbono residual a 500 °C com N ₂	16,5	19,8	18,7	18,4	25,2
Destilação fracionada a 500 °C (%)	83	79	69	74	86
%C	88,0	87,0	87,0	88,0	92,4
%S	0,40	0,40	0,50	0,50	0,50
%N	1,10	1,10	1,05	1,20	1,20
%O	1,80	1,95	1,85	1,75	1,60
%H	5,50	5,60	5,40	5,65	5,40

Hubert *et al.* [37] concluíram que os resultados das análises realizadas no estudo mostraram que a maturação da massa de tamponamento expressa uma aromatização nas camadas da estrutura dos ligantes com o aumento da massa molecular e perda de voláteis. Essa transformação do ligante contribuiu para a melhora da textura do carbono contido na massa de tamponamento o qual proporciona uma melhoria global em suas propriedades físicas.

2.3 Influência de fatores operacionais no desempenho das massas de tamponamento

Com relação às variáveis de projeto dos altos-fornos que estão relacionadas às características das massas de tamponamento, Bassalo e Bittencourt [8] mostraram que as mais importantes são o volume interno do

alto-forno, o número de furos de corrida, a distância do fundo do cadinho até o nível dos furos de corridas e o tipo de blocos constituintes desses furos de corrida, se cerâmicos silimanita ou alta alumina, ou blocos de carbono microporoso.

Quanto às variáveis operacionais do alto-forno, Bassalo e Bittencourt [8] citaram a pressão de sopro (de base), a contra-pressão de topo, a temperatura de vazamento, o volume de escória, a basicidade da escória, os teores de silício e enxofre do gusa, a injeção de finos de carvão pelas ventaneiras (PCI) e o nível de enriquecimento de O_2 no ar de sopro. Estes autores mostram que estas variáveis de projeto e operacionais influenciam no desempenho da massa conforme:

- Volume interno, diâmetro de cadinho, pressão de sopro e contra-pressão de topo: são variáveis que definem o nível de produção e vazão nominal do equipamento. Um maior ritmo de produção requer uma massa de tamponamento de maiores resistências a erosão (fluxo de metal) e corrosão química.

- Distância do fundo do cadinho até o nível dos furos: é uma variável fundamental para definir a formação e estabilidade do “cogumelo”. A prática tem mostrado que maiores distâncias requerem a construção de uma proteção interna dos furos com massa estampada, o que resulta em estabilidade do “cogumelo” e comprimento do furo de corrida durante a operação do alto-forno.

- Tipo de bloco do furo de corrida (cerâmico ou carbonoso) e número de furos de corrida: são variáveis importantes que devem ser consideradas no desenvolvimento da massa em termos de características como aderência, velocidade de endurecimento e sinterização. Direciona a escolha do ligante mais adequado (piche ou resina) e tipos e níveis de pós metálicos.

- Pressão de sopro, contra-pressão de topo e temperatura de vazamento: são associadas à vazão e nível de produção do equipamento, bem como o diâmetro do furo e sua variação durante a corrida. Irão influenciar em um menor ou maior desgaste da massa de tamponamento. Uma melhoria da massa como um todo requer o uso de matérias-primas mais puras e nobres, com atenção principalmente quanto aos níveis de nitreto de silício, carbeto de

silício, pós metálicos e de carbono, que são componentes correlacionados com as resistências à erosão e corrosão.

- Volume de escória, basicidade de escória, teor de enxofre e silício do metal: são variáveis que podem ser associadas com o poder de corrosão e viscosidade da escória e do gusa.

- PCI: pode ser correlacionado com o nível de permeabilidade da carga, escoamento da produção e no escoamento/retenção da escória.

- Enriquecimento do ar com O_2 : influencia os níveis de temperatura de chama e vazamento. Resulta em adequação da massa quanto à refratariedade das matérias-primas.

2.4 Mecanismos de desgaste

O mecanismo de desgaste da massa de tamponamento em operação não é muito claro devido à dificuldade de reproduzir em laboratório o desgaste que ocorre na prática e também, à dificuldade de se acompanhar a evolução deste desgaste em campo. Sendo assim, Adou *et al.* [38] propuseram um estudo para análise da massa de tamponamento após utilização no alto-forno, observando o seu desgaste [5,38].

Neste estudo, retirou-se uma amostra do centro do furo de corrida do alto-forno 3 de Kimitsu da Nippon Steel (amostra de 200 mm de diâmetro e 3500 mm de comprimento) e foi realizada uma análise da sua seção longitudinal que é apresentada na figura 2.53 [5,38]:

Como mostra a figura 2.53, a seção longitudinal do furo de corrida apresenta uma estrutura laminar composta de muitas camadas de escória depositadas durante vazamento e um material socado até uma profundidade de aproximadamente 2000 mm. Muitas trincas verticais desenvolvidas durante a operação do forno são observadas entre 1000 e 2100 mm. A região de 1000 a 1500 mm de profundidade coincide com a camada fragilizada dos tijolos de carbono da parede do forno, logo acima do furo de corrida. Traços da penetração de gusa e escória são visíveis nas trincas entre 1500 e 2100 mm.

De 2100 mm para regiões mais profundas a massa de tamponamento encontra-se em pedaços com escória envolvendo-os. Na profundidade entre 3100 e 3500 mm, a massa de tamponamento está presente junto com escória e coque. Os pedaços de massa e os pedaços de coque são envolvidos por escória [5,38].

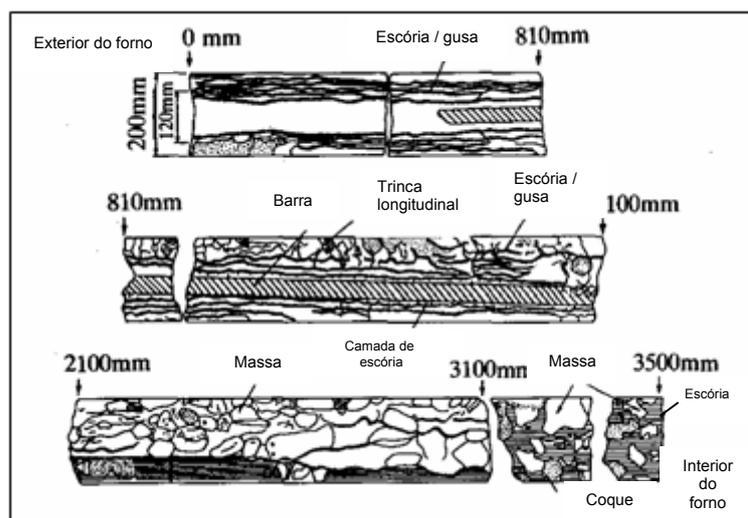


Figura 2.53 Detalhes da estrutura da massa de tamponamento após aplicação ao longo do furo de corrida no alto-forno [38].

A massa de tamponamento apresentou duas regiões específicas na sua direção radial; uma região corresponde do centro do material até 50 mm em direção à sua parede lateral e a outra de 50 mm a 100 mm a partir do centro. A área interior foi identificada como a nova massa de tamponamento e a outra como a antiga massa de tamponamento (remanescente). Esses dois tipos de massa foram analisados. A figura 2.54 mostra uma representação da composição química de cada uma dessas duas massas ao longo do comprimento do furo de corrida, sendo que a espessura das barras na terceira coluna mostra a intensidade da presença da fase. Desta análise, foi detectado componentes comuns da massa de tamponamento (Al_2O_3 , SiC , $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, SiO_2 , C) além de componentes provenientes da escória e gusa como a guelenita ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) e anortita ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), indicando a penetração desses materiais na massa de tamponamento [5,38].

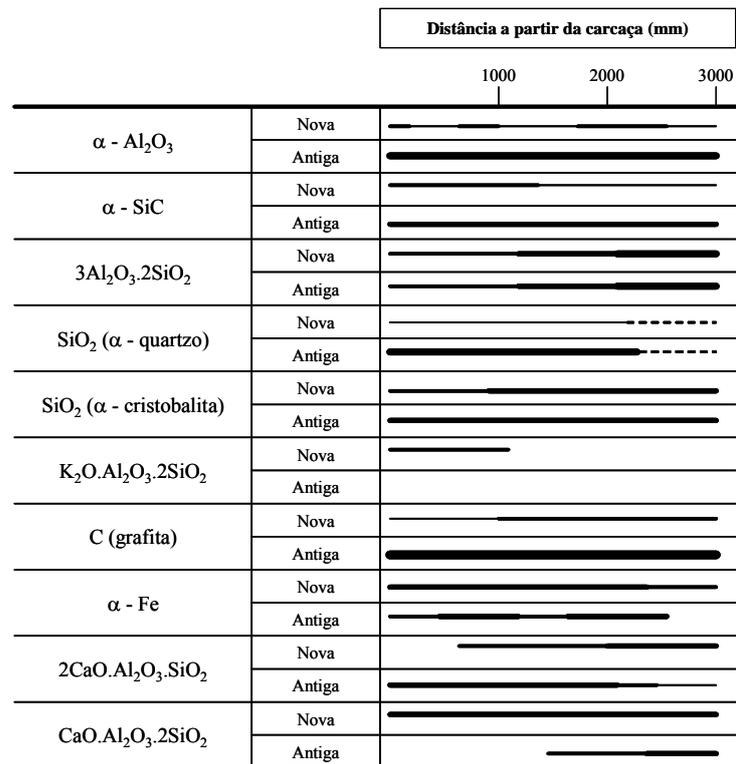


Figura 2.54 Representação da composição química entre uma massa antiga e nova ao longo do furo de corrida [38].

Como foi observado na figura 2.53, a massa de tamponamento apresenta o aspecto diferente no interior e em outras regiões com o limite até 2000 mm da carcaça do forno. Na região mais externa do furo de corrida, a massa e escória estão presentes alternadamente em uma camada laminar concêntrica porque o furo de corrida é recoberto com escória durante a corrida e preenchido com massa no momento do tamponamento. Obviamente, a escória não é depositada somente em um padrão anular mas infiltra-se em trincas e direções radiais do furo de corrida. Estes resultados das observações sugerem que o desgaste da massa de tamponamento nas regiões mais externas é atribuído à escória que não somente deposita-se na superfície da massa antiga e nova mas também infiltra-se nas trincas em direções radiais do furo de corrida, fundindo-se durante a corrida de gusa causando uma escamação da massa pelo fluxo de metal quente. Nas regiões mais internas do furo a partir de 2000 mm, a massa de tamponamento não mostra claramente uma estrutura

em formas de anéis. A massa antiga é completamente substituída pela massa nova que é fragmentada, com escória presente entre os fragmentos. Nesta região assume-se que o desgaste ocorre devido ao deslocamento dos fragmentos da massa. O modelo para estas duas regiões distintas do furo de corrida com massa de tamponamento é mostra na figura 2.57 [5,38].

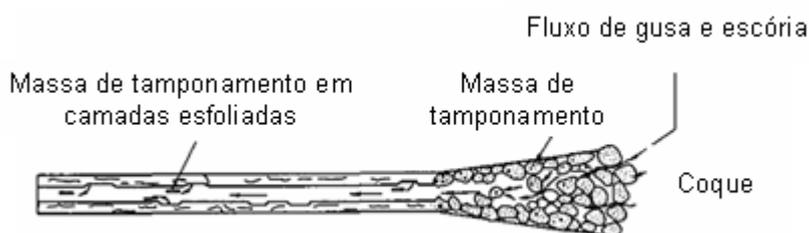


Figura 2.55 Esquema da estrutura da massa de tamponamento inserida no furo de corrida [38].

2.5 Considerações finais da Revisão Bibliográfica

Para elaboração desta revisão bibliográfica, buscou-se levantar os principais estudos publicados na literatura a respeito do tema massa de tamponamento para altos-fornos. Mais uma vez é importante mencionar que trabalhos relacionados a este produto sempre ficaram muito restritos dentro das empresas fabricantes, sendo que os estudos publicados carecem de um conteúdo técnico mais aprofundado principalmente devido ao elevado número de variáveis que estão correlacionadas neste complexo sistema das massas de tamponamento.

De qualquer forma, nesta revisão bibliográfica foram abordados quatro tópicos relacionadas às massas de tamponamento: comportamento durante operação no furo de corrida, componentes e avaliação das características das massas, influência de parâmetros operacionais do alto-forno no desempenho da massa e mecanismos de desgaste.

Com relação ao comportamento da massa durante operação no furo de corrida, foi dado um enfoque em equações que relacionam tempo de corrida

com taxa de desgaste do furo de corrida. Neste item também foi enfatizado as faixas de temperaturas ao longo do comprimento do furo de corrida na qual a massa de tamponamento é inserida.

Na análise realizada sobre a atuação das principais matérias-primas nas características das massas primeiramente foi detalhado todas as suas principais propriedades e necessidades para que se tenha uma operação de abertura, tamponamento e vazamento estável do alto-forno. Em seguida abordou-se diretamente a partir de estudos da literatura, a atuação das principais matérias-primas da composição das massas de tamponamento. Neste tópico comentou-se sobre os principais ensaios de caracterização das massas e variáveis operacionais do alto-forno que podem influenciar no desempenho da massa de tamponamento.

Finalmente, no último item mostrou-se a estrutura das massas de tamponamento inseridas nos furos de corridas de altos-fornos japoneses que foram desativados. Concluiu-se que a massa de tamponamento varia muito sua estrutura ao longo do comprimento do furo de corrida, estando sempre misturada com gusa e escória, principalmente na região mais interior do furo próximo ao cadinho do alto-forno.

Após esta revisão fica mais clara a importância do desenvolvimento deste trabalho pois há uma carência em estudar a atuação de matérias-primas específicas das massas de tamponamento com relação a suas características de densificação, adesão e usinabilidade, tentando envolver e analisar as diversas variáveis que podem atuar no estudo deste complexo produto.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento deste estudo, diversas composições de massas de tamponamento foram testadas, a fim de que se compreenda a atuação mais específica de algumas matérias-primas nas propriedades da massa e que estão diretamente relacionadas à qualidade e desempenho do produto durante aplicação. Como foi visto anteriormente na revisão bibliográfica deste trabalho, na literatura ainda não foi realizada nenhuma análise clara avaliando grupos de matérias-primas com as solicitações de maior impacto no desempenho da massa. Sendo assim, neste trabalho, foi realizada uma abordagem sistêmica da influência de alguns grupos de matérias-primas nas principais propriedades da massa de tamponamento e não apenas em uma delas e isoladamente, como ocorre na literatura em geral. É importante destacar que as amostras estudadas foram avaliadas em diversas temperaturas específicas, conforme será discutido mais adiante.

O processo de mistura das massas de tamponamento apresenta certo grau de complexidade uma vez que o misturador deve apresentar dispositivos para controle de temperatura da massa e frequência de mistura. Também é de fundamental importância que este misturador trabalhe junto a um sistema de captação de gases pois, durante a mistura, voláteis provenientes do piche líquido são liberados pela massa que é processada a uma temperatura média de 70°C, sendo estes produtos altamente tóxicos à saúde humana. Adicionalmente, com relação aos ensaios experimentais a quente que foram realizados nos produtos estudados, exigiu-se a utilização de equipamentos que possuíssem controle da atmosfera para evitar oxidação das amostras obtendo maior representatividade dos resultados.

Devido aos fatores apresentados acima, todo o trabalho experimental foi realizado no Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Magnesita Refratários S.A. que possui uma estrutura já preparada e disponível para se trabalhar com as formulações propostas neste estudo.

3.1 Composições estudadas

Para realização do trabalho, foi utilizado como massa de tamponamento padrão um produto de composição química mais nobre, normalmente aplicado em altos-fornos a coque de maior volume interno ($> 2500 \text{ m}^3$), necessitando assim de um canhão de injeção de massa e uma perfuratriz para abertura do furo de corrida de grande intensidade. Outra característica deste tipo de produto é seu elevado teor de grãos finos (menores que $212 \mu\text{m}$). Desta forma, esta é uma formulação que proporciona um produto com elevada densidade comparado a outros produtos indicados para altos-fornos de médio e pequeno volume interno ($< 2000 \text{ m}^3$) que utilizam massas com maior quantidade de material agregado (distribuição granulométrica mais grosseira).

Na tabela 3.1 encontram-se as composições das misturas que foram testadas neste trabalho. Nesta tabela encontra-se a quantidade relativa de cada matéria-prima que foi testada no trabalho.

A quantidade de piche líquido utilizado em cada formulação não foi fornecida pois, como será explicado mais adiante (item 3.2.2), o teor deste ligante variou para cada formulação a fim de que a massa alcançasse uma determinada trabalhabilidade após processamento (extrusão) entre 10,00 a 13,00 MPa.

A massa M1 foi baseada em uma marca comercial da Magnesita Refratários S.A. e as outras formulações foram derivadas deste produto a fim de que se compreendesse a atuação de algumas matérias-primas específicas da massa de tamponamento. Como pode ser observado, este produto possui baixo teor de materiais agregados (alumina), resultado do grande desenvolvimento que as massas de tamponamento sofreram nos últimos anos com o aumento da utilização de materiais especiais finos (matriz) em sua composição como, por exemplo, o nitreto de ferro-silício.

As massas M2, M3 e M4 foram propostas com o principal objetivo de avaliar a influência apenas dos agentes responsáveis pela contração (argila) e expansão (agente de expansão 1 e 2) da massa de tamponamento após queima. Acredita-se que o agente de expansão 1 atue principalmente a

temperaturas mais baixas, em torno de 800 °C. Espera-se que o agente de expansão 2 atue em temperaturas mais elevadas, normalmente, a partir de 1200 °C. Embora esta seja a expectativa, nenhum estudo anterior tem apresentado estes efeitos e em qual propriedade o impacto foi mais marcante. É importante verificar que a quantidade total desses três aditivos foi fixada em 34% nessas formulações.

Tabela 3.1 Composição das formulações analisadas para o desenvolvimento do trabalho.

Matéria-prima	Massa M1 (%)	Massa M2 (%)	Massa M3 (%)	Massa M4 (%)	Massa M5 (%)	Massa M6 (%)	Massa M7 (%)
Agente de expansão 1	32,0	28,1	23,7	38,0	32,0	32,0	32,0
Agente de expansão 2	6,0	5,2	14,3	0,0	6,0	6,0	6,0
Argila	2,4	7,1	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
Nitreto de ferro-silício	37,8	37,8	37,8	37,8	34,1	29,6	46,2
Carbeto de silício	17,8	17,8	17,8	17,8	16,1	26,0	9,4
Anti-oxidante (pó metálico)	4,0	4,0	4,0	4,0	9,4	4,0	4,0

Para elaboração da massa M2, buscou-se aumentar a porcentagem da argila, diminuindo a quantidade dos agentes responsáveis pela expansão do produto, mas mantendo a relação apresentada pela massa padrão M1 de 84,2% do agente de expansão 1 contra 15,8% para o agente de expansão 2. Nas misturas M3 e M4, foi variado apenas as quantidades dos agentes responsáveis pela expansão, mantendo a porcentagem de argila fixa de acordo com a massa padrão M1.

As massas M5, M6 e M7 tiveram o objetivo principal de avaliar a atuação dos aditivos especiais (nitreto de ferro silício e carbeto de silício) e dos anti-oxidantes nas propriedades finais das massas de tamponamento, principalmente as que estão ligadas ao grau de sinterização do produto.

O mesmo princípio que foi utilizado na elaboração das formulações anteriores (massas M2, M3 e M4) também foi utilizado para avaliar a relação entre os aditivos especiais (carbeto e nitreto de ferro silício) e pó metálico. Na mistura M5, aumentou-se a quantidade de pó metálico e diminuiu-se a

porcentagem dos aditivos especiais, mantendo a relação de proporção da massa padrão M1 de 68,0% de nitreto de ferro silício contra 32,0% de carbeta de silício. Nas misturas M6 e M7 alterou-se apenas as quantidades dos aditivos especiais, mantendo o teor de todas as outras matérias-primas de acordo com a massa padrão M1.

Na figura 3.1 apresenta-se o esquema com um resumo das principais alterações realizadas nas características das sete formulações estudadas, partindo-se da formulação padrão M1. Para compreensão dos aspectos ligados à densificação, adesão e usinabilidade da massa de tamponamento, alterou-se os aditivos relacionados à expansão (agente de expansão 1 e 2), contração (argila) e sinterização (pós metálicos, carbeta de silício e nitreto de ferro silício) da formulação padrão.



Figura 3.1 Esquema das modificações nas características das formulações estudadas.

As misturas testadas (massa M1 até M7) cumpriram a seguinte distribuição granulométrica (tabela 3.2), como segue o critério de fabricação da massa M1.

Tabela 3.2 Distribuição granulométrica proposta para as formulações estudadas.

Fração granulométrica	Porcentagem
4,75 a 1,00 mm	25% ± 3%
1,00 mm a 212 µm	8% ± 3%
< 212 µm	67% ± 3%

3.2 Processamento e ensaios preliminares

Para o processamento da massa de tamponamento, as matérias-primas foram previamente dosadas e armazenadas em um recipiente plástico antes de serem adicionadas no misturador. Antes da adição do piche líquido no misturador, este foi pré-aquecido em uma estufa a uma temperatura de 80 °C.

3.2.1 Análise granulométrica

Este ensaio foi realizado para classificar as misturas testadas e verificar se elas atenderam à distribuição granulométrica proposta para cada tipo de produto, afim de que esta não seja uma variável que interfira nos resultados dos ensaios de caracterização.

Após 2 minutos de mistura da massa seca dentro do misturador (antes da adição do piche líquido) para homogeneização, foi retirada uma amostra de 500 gramas de cada formulação para o ensaio.

O ensaio foi realizado a seco, de acordo com a norma ABNT NBR 6946 (Determinação granulométrica por peneiramento de matérias-primas refratárias e refratários não conformados).

O equipamento utilizado foi um peneirador mecânico com frequência de oscilação de 290 ± 20 ciclos/minuto e golpe rítmico de 30 ± 3 mm de queda a duas oscilações (ROTAP).

A análise da distribuição granulométrica das misturas foi realizada com os conjuntos de peneiras nas seguintes aberturas: 4,75 mm; 3,35 mm; 2,36 mm; 1,70 mm; 1,00 mm; 600 μm ; 212 μm e 75 μm . Um procedimento utilizado antes da realização do ensaio para promover maior desaglomeração das matérias-primas mais finas que compõem a massa foi deixar a amostra em repouso no álcool etílico por 20 minutos, lavar e secar o material após este período para, a partir desse momento, realizar o ensaio de análise granulométrica.

3.2.2 Processo de mistura do material

As formulações estudadas foram misturadas durante um intervalo de tempo de 25 minutos, contados a partir da adição do piche líquido. A quantidade de piche líquido variou em cada tipo de mistura testada pois a massa ficou com uma plasticidade variando de 10 a 12 MPa de extrusão logo após o processamento. A primeira medida da plasticidade da massa (índice de extrusão) foi realizada após os 25 minutos de mistura. Em situações em que a plasticidade da massa não foi atingida, adicionou-se uma quantidade de piche líquido para correção, sendo que o misturador processou a massa por mais 2 minutos para que fosse realizado um novo teste de extrusão. Este procedimento foi repetido por mais 2 vezes, caso necessário, para atingir a trabalhabilidade final objetivada (10,00 a 13,00 MPa).

Para realização do ensaio de extrusão, o conjunto forma e massa apresentaram-se com uma temperatura de $60\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$. O ensaio seguiu os procedimentos da norma ABNT NBR 9881 (Material refratário: determinação da pressão e da velocidade de extrusão de massas para tamponamento de furo de gusa) e utilizou-se um equipamento similar ao apresentado na figura 3.2.

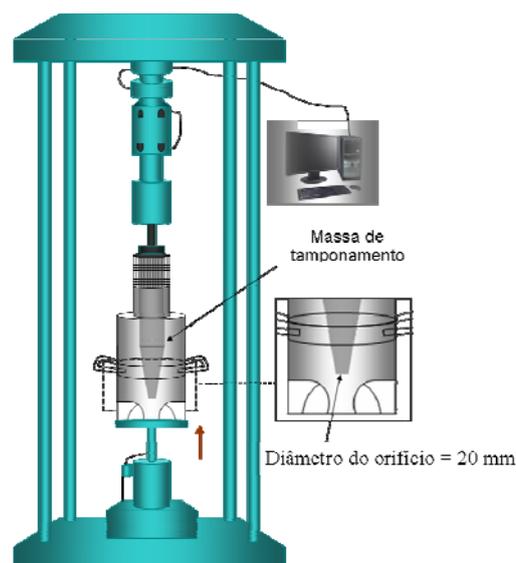


Figura 3.2 Esquema do equipamento para medida do índice de extrusão

3.2.3 Conformação e formatos dos corpos de provas

Para realização dos ensaios, os corpos de provas foram conformados utilizando, dependendo do formato e pressão de compactação, uma prensa hidráulica Farex, Siwa e/ou uma prensa hidráulica Lassman.

Esses corpos de provas foram conformados, dependendo do tipo de ensaio que foram submetidos, nos seguintes formatos e pressões de compactação por prensagem, apresentados na tabela 3.3.

Tabela 3.3 Dimensões e técnicas de conformação dos corpos de provas na forma de barras para caracterização das massas de tamponamento testadas.

Dimensões (mm ³)	Equipamento	Norma / Procedimento	Pressão de compactação (MPa)	Ensaio
150 x 25 x 25	Siwa	ABNT NBR 11220	8,5	Resistência à flexão nas temperaturas de 800 °C, 1000 °C, 1150 °C, 1300 °C e 1450 °C.
160 x 40 x 40	Farex	ABNT NBR 11220	8,5	Variação linear dimensional, resistência à flexão a temperatura ambiente, resistência à compressão a temperatura ambiente, densidade e porosidade de massa aparente, módulo elástico.
160 x 85 x 55	Lassman	Magnesita MPDD-I-099	47	Corrosão no forno de indução, dilatometria.
229 x 114 x 60	Lassman	Magnesita MPDD-I-099	24	Ensaio de adesão.
420 x 250 x 220	Lassman	-	24	Usinabilidade.

3.2.4 Tratamento térmico

Para realização deste estudo, as amostras passaram por tratamentos térmicos nas temperaturas de 350 °C, 800 °C, 1000 °C, 1150 °C, 1300 °C e 1450 °C com 5 horas de patamar, a uma taxa de aquecimento de 100 °C/hora e em atmosfera redutora (caixa de coque). As amostras para o ensaio de dilatométrica em atmosfera controlada sofreram tratamento térmico de 600 °C com 7 horas de patamar, também com uma taxa de aquecimento de 100 °C/hora e em atmosfera redutora (caixa de coque). As amostras para o ensaio de usinabilidade passaram por um tratamento térmico de 1400 °C com 5 horas de patamar (taxa de aquecimento de 100 °C/hora) em atmosfera redutora (caixa de coque).

3.2.5 Ensaio

3.2.5.1 *Área superficial das matérias-primas*

Para auxiliar na interpretação de alguns resultados obtidos entre as formulações testadas, determinou-se a área superficial das matérias-primas através da metodologia BET – adsorção por nitrogênio. O teste foi realizado no equipamento da marca Quantachrome e modelo Monosorb com uma mistura padrão de hélio e nitrogênio 70/30. Este resultado foi muito útil para avaliar a influência de cada matéria-prima na demanda de ligante de cada formulação.

3.2.5.2 *Termogravimetria das matérias-primas*

Este ensaio foi realizado nas 6 matérias-primas testadas neste estudo sendo o ensaio conduzido em atmosfera inerte (gás argônio) a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min até 1400 °C no equipamento Sistema de Análise

Termogravimétrica da marca Netzsch, modelo STA 409. Utilizou-se 5,0 gramas de cada amostra.

3.2.5.3 *Varição linear permanente*

Este ensaio é uma medida da variação dimensional devido à dilatação térmica permanente ao longo do comprimento, largura e espessura do corpo de prova. Avaliou-se as alterações dimensionais ao longo dessas direções do corpo de prova entre uma amostra que passou pelo processo de cura a 350 °C / 5 horas (atmosfera redutora – caixa de coque) e pelo processo de queima nas diversas temperaturas analisadas. O resultado foi obtido de acordo com a seguinte equação:

$$VLD = \frac{DF - DI}{DI} \times 100 \quad (3.1)$$

Onde:

VLD = variação linear dimensional (%);

DF = média das dimensões lineares finais (mm);

DI = média das dimensões lineares iniciais (mm).

Os corpos de provas para este ensaio possuem o formato de barras nas dimensões de 160 x 40 x 40 mm³ (item 3.2.3). O ensaio foi realizado conforme procedimento interno da Magnesita Refratários S.A. número MPDD-A-122, nas amostras tratadas termicamente nas temperaturas de 800 °C a 1450 °C sob as condições descritas no item 3.2.4.

Os resultados do teste foram correlacionados com os resultados do ensaio de adesão, conforme realizado no trabalho de Samakawa *et al.* [14].

3.2.5.4 Módulo elástico

A determinação do módulo elástico foi realizado utilizando a técnica de ultra-som, em corpos de provas no formato de barras nas dimensões de 160 x 40 x 40 mm³ (item 3.2.3) que passaram por um processo de tratamento térmico de 350 °C a 1450 °C como descrito no item 3.2.4. O procedimento para realização do ensaio seguiu a descrição do procedimento interno da Magnesita Refratários S.A. código MPDD-A-131.

O módulo elástico foi determinado utilizando a equação 3.2 abaixo:

$$ME = V^2 \times \rho \times 0,9333 \quad (3.2)$$

Onde:

ME = módulo elástico (GPa)

V = velocidade sônica (km/s)

ρ = densidade média aparente (g/cm³)

A velocidade sônica foi determinada através da relação 3.3 abaixo:

$$V_{ps} = \frac{L}{T} \quad (3.3)$$

Onde:

V_{ps} = velocidade de pulso sônico (km/s) = V

L = comprimento do corpo de prova (km)

T = tempo de transmissão do pulso sônico (s)

3.2.5.5 Resistência à flexão a temperatura ambiente (RFTA)

Este ensaio foi realizado nos corpos de provas no formato de barras nas dimensões de 160 x 40 x 40 mm³ e que passaram por um processo de tratamento térmico de 350 °C a 1450 °C como descrito no item 3.2.4.

O ensaio foi realizado em um equipamento Kratos, modelo KE 3000 MP, com capacidade de 3,0 toneladas, distância entre os apoios de 100 mm e taxa de aplicação de carga de 60 N/s (figura 3.3). Este ensaio seguiu os procedimentos descritos na norma ABNT NBR 11222 (Materiais refratários densos não conformados – Determinação das resistências à flexão e à compressão à temperatura ambiente). Como o ponto de aplicação de carga ocorreu no meio do comprimento do corpo de prova, foram produzidas duas metades que posteriormente foram utilizadas nos ensaios de resistência à compressão a temperatura ambiente, densidade e porosidade aparente.

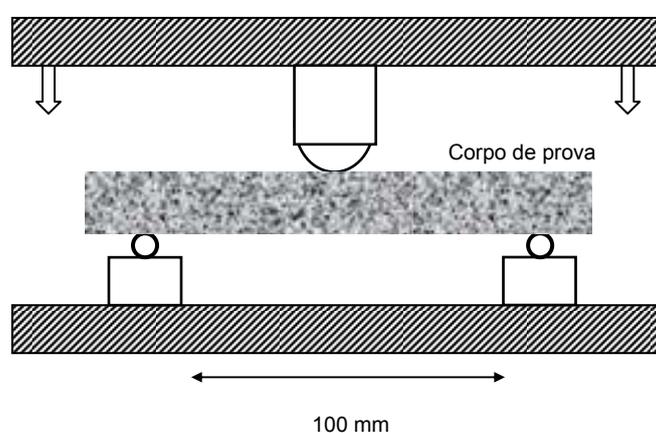


Figura 3.3 Esquema do ensaio de resistência à flexão a temperatura ambiente

Normalmente, o corpo de prova se rompe na região muito próxima à metade de seu comprimento (figura 3.4). Quando isto ocorreu, o resultado apresentado foi fornecido por meio da tensão necessária para romper o material, de acordo com a equação 3.4.

$$\sigma_f = \frac{3 \times F \times l}{2 \times b \times h^2} \quad (3.4)$$

Onde:

F = força aplicada pela prensa para romper a amostra (N).

l = comprimento inicial da amostra (m).

b = espessura inicial da amostra (m).

h = altura inicial da amostra (m).

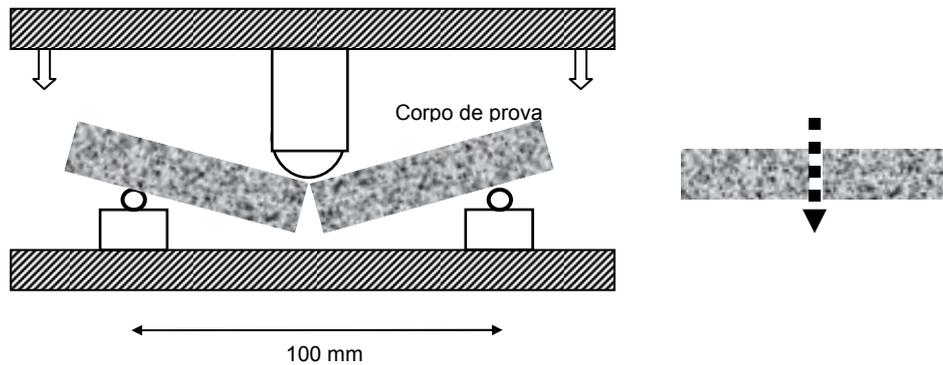


Figura 3.4 Esquema da posição da fratura no centro do comprimento do corpo de prova após ensaio de resistência à flexão a temperatura ambiente.

Em situações em que o corpo de prova se rompeu na região fora da metade do comprimento da amostra (figura 3.5), a equação 3.5 foi utilizada para obter a tensão exata de fratura do material, devido à nova distribuição de força criada para romper o material:

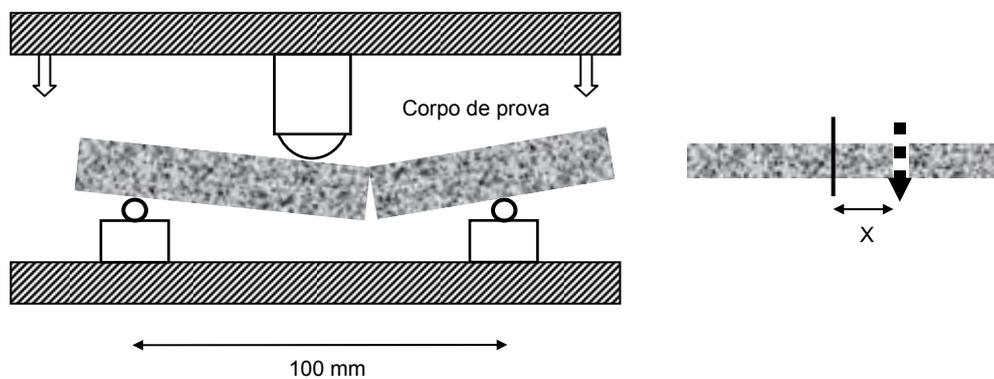


Figura 3.5 Esquema da posição da fratura fora do centro do comprimento do corpo de prova após ensaio de resistência à flexão a temperatura ambiente

$$\sigma_f = \frac{3 \times F \times l}{2 \times b \times h^2} \times \frac{\frac{l}{2} - X}{\frac{l}{2}} \quad (3.5)$$

Onde:

X = distância da metade do comprimento da amostra até o ponto em que o material romper (m).

O teste teve como principal objetivo caracterizar as diferentes misturas avaliando a influência da alteração no teor de algumas matérias-primas nos produtos testados com relação à eficiência de queima (grau de sinterização) de cada um desses produtos.

3.2.5.6 Resistência à compressão a temperatura ambiente (RCTA)

Este ensaio foi realizado em uma das metades dos corpos de provas que sobraram do ensaio de RFTA. A amostra foi envolvida na parte superior e inferior (face de maior área) por uma chapa metálica rígida com as dimensões de 45 mm de comprimento e 40 mm de largura.

O ensaio foi realizado no equipamento Kratos, modelo ECC - 100 MP de 100 toneladas, com uma taxa de aplicação de carga durante ensaio de 800 N/s. O procedimento de realização do teste seguiu a norma ABNT NBR 1222 (Determinação das resistências à flexão e à compressão à temperatura ambiente). Na figura 3.6 encontra-se um esboço do equipamento de ensaio.

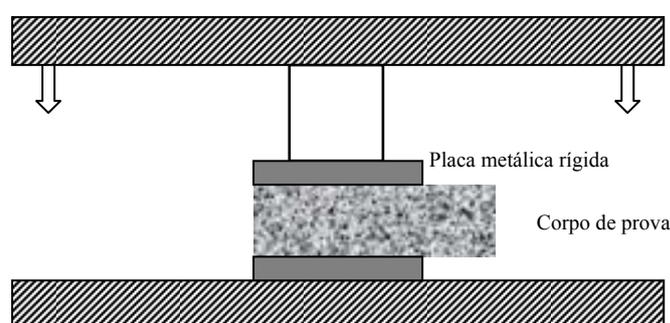


Figura 3.6 Esquema do ensaio de resistência à compressão a temperatura ambiente

O teste teve como principal objetivo caracterizar as diferentes misturas avaliando a influência da alteração no teor de algumas matérias-primas na resistência mecânica dos produtos testados.

3.2.5.7 Densidade e porosidade de massa aparente

Estes ensaios foram realizados em uma das metades das amostras que sobraram do ensaio de resistência à flexão a temperatura ambiente. Os ensaios seguiram procedimentos descritos pela norma ABNT NBR 6220 (Materiais refratários densos conformados – determinação da densidade de massa aparente, porosidade aparente, absorção e densidade aparente da parte sólida). As amostras foram imersas em água.

3.2.5.8 Resistência à flexão a quente (RFQ)

Este teste foi realizado em corpos de provas no formato de barras com as dimensões de 150 x 25 x 25 mm³ (item 3.2.3), tratados termicamente nas temperaturas de realização do ensaio.

O ensaio foi conduzido em atmosfera neutra (com injeção de gás argônio) nas seguintes temperaturas: 800 °C, 1000 °C, 1150 °C, 1300 °C e 1450 °C, com uma taxa de aplicação de carga de 7,0 N/s. A distância entre os apoios foi de 125 mm e o procedimento para execução do ensaio seguiu a norma ISO 5013 (*“Refractory products; determination of modulus of rupture at elevated temperatures”*).

3.2.5.9 Corrosão no forno de indução

Corpos de provas no formato de barras com as dimensões de 160 x 85 x 60 mm³ (item 3.2.3) tratados termicamente a 1300 °C / 5 horas em atmosfera

reduzida (caixa de coque) foram serrados para adquirirem o formato prismático com as dimensões de 160 x 70 x 45 x 30 mm³. Esses corpos de prova prismáticos foram montados formando um cadinho (8 peças) e testados no ensaio de corrosão no forno de indução (figura 3.7).

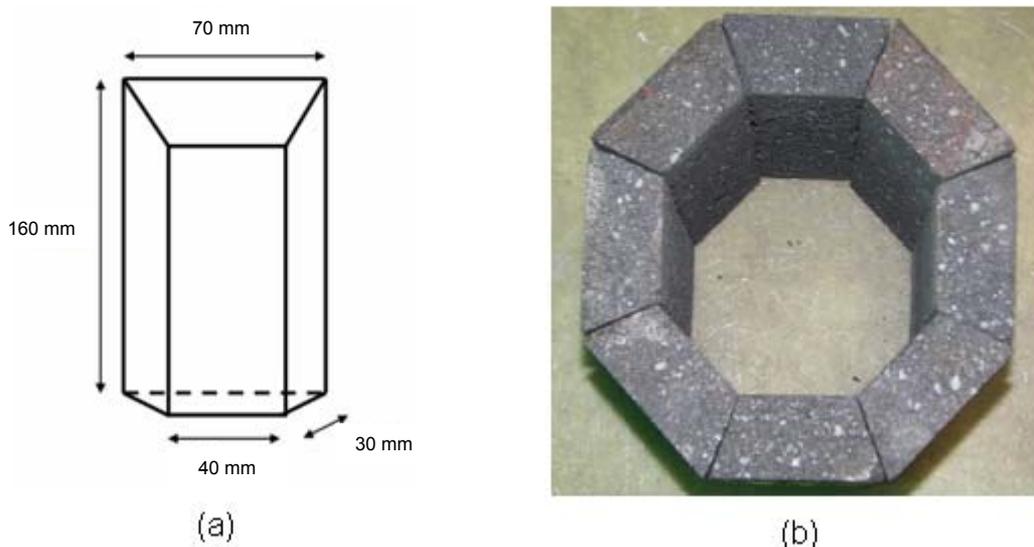


Figura 3.7 (a) Formato e dimensões de um corpo de prova utilizado para montagem do cadinho para o ensaio de escorificação no forno de indução; (b) Fotografia de um cadinho para o teste de escorificação no forno de indução.

O ensaio seguiu a descrição do procedimento interno da Magnesita Refratários S.A. código MPDD-A-130. O teste foi conduzido em um forno de indução de 50 KW, 3000 Hz e 625V, com capacidade máxima de carga de 50 kg de metal (gusa). Para realização do ensaio, a frequência do forno foi aumentada gradativamente até atingir a potência de 38 kW. O forno foi então mantido nestas condições até que ocorresse a completa fusão do gusa sólido (carga metálica) em aproximadamente 60 a 90 minutos. Após fusão do gusa, o ensaio foi iniciado, mantendo o forno a uma temperatura de 1650 °C, durante 90 minutos e realizando 3 adições de escória sintética (180 g de escória em cada adição) em intervalos de 30 minutos. Terminado o ensaio, o forno foi basculado para eliminação do material líquido e resfriamento dos corpos de prova para avaliação do desgaste sofrido.

Para realização das medidas após ensaio nos corpos de provas, o cadinho foi desmontado e cada corpo de prova foi serrado ao meio no sentido longitudinal. Um esquema das posições das medidas pode ser melhor visualizado na figura 3.8.

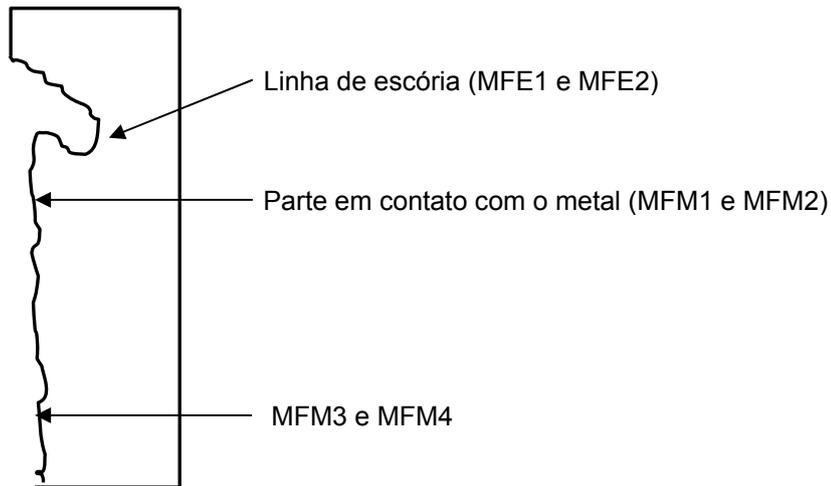


Figura 3.8 Esquema do corpo de prova após ensaio de escorificação.

A medida do desgaste na região de contato com a escória foi obtido através da equação 3.6.

$$DLE = \frac{\frac{MI1 + MI2}{2} - \frac{MFE1 + MFE2}{2}}{\frac{MI1 + MI2}{2}} \times 100 \quad (3.6)$$

Onde:

DLE = desgaste da linha de escória (em porcentagem).

MI1 = medida inicial (antes do ensaio) na ponta da peça correspondente a parte superior do cadinho (mm).

MI2 = medida inicial (antes do ensaio) na posição central da peça (mm).

MFE1 e MFE2 = medidas finais da peça (após ensaio) correspondente à linha de escória (mm).

A medida do desgaste na região de contato com o metal foi obtido através da equação 3.7.

$$DCM = \frac{\frac{MI2 + MI3}{2} - \frac{MFM1 + MFM2 + MFM3 + MFM4}{4}}{\frac{MI2 + MI3}{2}} \times 100 \quad (3.7)$$

Onde:

DCM = desgaste na região de contato com o metal (em porcentagem).

MI3 = medida inicial (antes do ensaio) da espessura da ponta da peça correspondente à parte inferior do cadinho (mm).

MFM1, MFM2, MFM3 e MFM4 = medidas finais (após ensaio) da espessura da peça correspondentes à parte em contato com o metal (mm).

A composição da escória sintética que foi processada e utilizada nos ensaios, baseou-se na análise química de uma escória de um alto-forno a coque com nível de produção superior a 10000 ton/dia de ferro gusa.

Este ensaio teve como objetivo simular de forma mais direta, o ataque químico de gusa e escória sobre a massa de tamponamento.

3.2.5.10 Dilatometria em atmosfera controlada

Este ensaio foi realizado nos corpos de provas com formato cilíndrico de 50 mm de diâmetro e 50 mm de altura, que passaram por um processo de queima a 600 °C durante 7 horas (atmosfera redutora). Essas amostras cilíndricas foram obtidas a partir das amostras prensadas no formato de barra nas dimensões 229 x 114 x 60 mm³ (item 3.2.3).

O objetivo principal do teste foi obter a curva contínua de deformação x temperatura (acompanhamento *in-situ*) quando uma amostra em leve compressão de 0,02 MPa foi ensaiada em atmosfera neutra (injeção de argônio). Descontinuidades nesta curva foram uma provável indicação de reações químicas ou mudanças de fase no material que puderam ser detectadas utilizando técnicas complementares de análises de difração de raios X e microscopia eletrônica.

O ensaio foi realizado no dilatômetro, modelo Dilatronic Theta 1600. A amostra foi aquecida a uma taxa de 5 °C / minuto até alcançar uma temperatura de 1400 °C (atmosfera de argônio).

Utilizando a mesma curva de aquecimento e para auxiliar na interpretação dos resultados obtidos foi realizado também o ensaio de dilatométrica nos agentes de expansão 1 e 2 além da argila. As amostras foram preparadas da mesma forma que as amostras dos produtos testados.

3.2.5.11 *Ensaio de adesão*

Este ensaio teve como principal objetivo avaliar, de forma comparativa, o grau de adesão dos diferentes produtos estudados em uma massa padrão.

O corpo de prova de base apresentou a mesma formulação (massa padrão A1) para todas as amostras ensaiadas. Este corpo de prova padrão com formato de barra nas dimensões de 229 x 114 x 60 mm³ (item 3.2.3), passou por um primeiro ciclo de queima a 1450 °C durante 5 horas em atmosfera redutora (item 3.2.4). Em seguida este corpo de prova foi retificado com o corte de 5 mm de cada face e feito um orifício central (na face de maior área) com uma broca de 42 mm de diâmetro. A massa a testada foi inserida neste orifício (a uma pressão de 3 MPa) e todo o conjunto passou por um segundo ciclo de queima também a 1450 °C durante 5 horas em atmosfera redutora (caixa de coque). Todo este procedimento de preparo da amostra pode ser melhor visualizado através da figura 3.9.

O ensaio foi realizado a uma taxa constante de 1 mm/min de movimentação do pistão sobre a amostra inserida no orifício do corpo de prova de base, até que esta amostra se destacasse do orifício central.

A carga aplicada foi coletada continuamente durante o ensaio e este resultado foi correlacionado com propriedades de variação linear dimensional de cada material.

Este ensaio baseou-se nos testes desenvolvidos por Samukawa *et al.* [14], onde se avaliou o efeito do teor de sílica nas propriedades das massas de tamponamento.

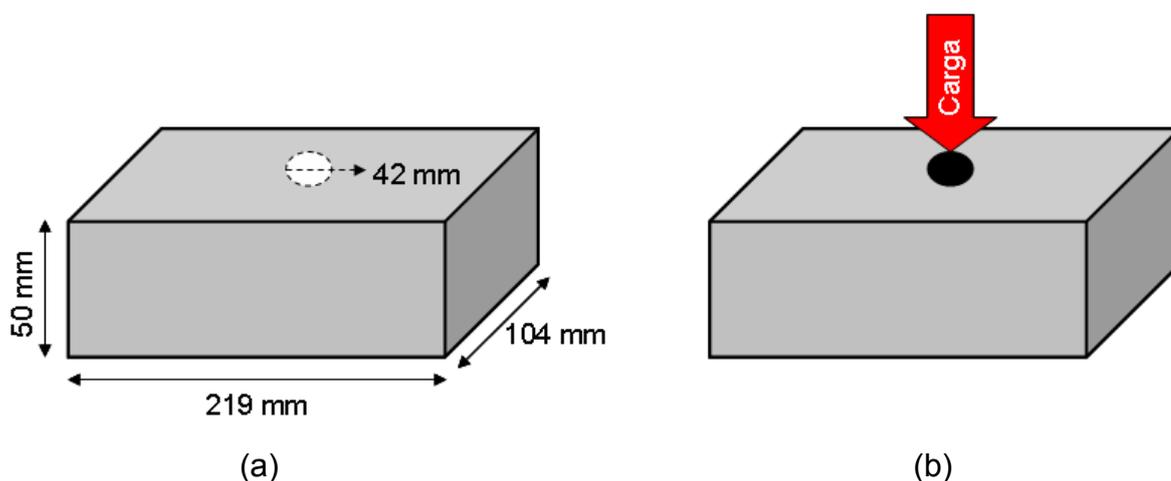


Figura 3.9 (a) Esquema do corpo de prova padrão para realização do ensaio de adesão; (b) Esquema do ensaio de adesão na massa de tamponamento [10].

3.2.5.12 Usinabilidade

Por meio deste ensaio foi avaliado, de forma comparativa, o grau de dificuldade com que cada amostra apresentou ao ser perfurada por uma broca de WC, simulando as condições de abertura do furo de corrida.

Para realização do ensaio, uma amostra em forma de barra nas dimensões de $420 \times 250 \times 220 \text{ mm}^3$ (conformada de acordo com o item 3.2.3 e tratada termicamente de acordo com o item 3.2.4) foi posicionada dentro de um forno e, para um tempo fixo de perfuração foi avaliado o comprimento do orifício realizado por uma broca de WC acoplada a uma perfuratriz de impacto. O ensaio foi realizado sob duas condições de temperatura: uma condição em temperatura ambiente e a outra condição com o forno a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo a amostra deixada nessa temperatura por 60 minutos. Um esquema do conjunto amostra, forno e perfuratriz pode ser melhor visualizado na figura 3.10.

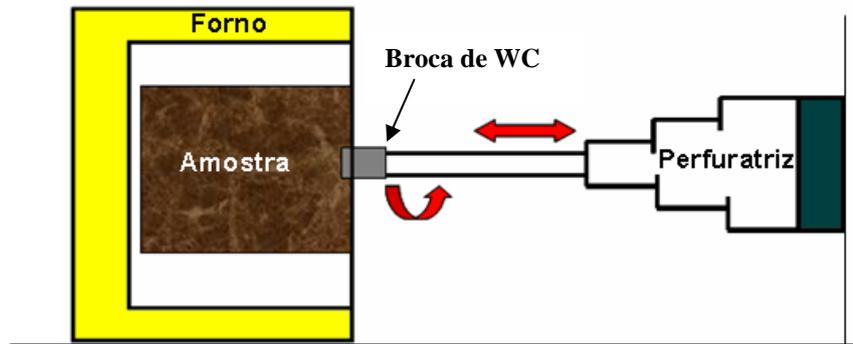


Figura 3.10 Esquema do conjunto amostra, forno e perfuratriz para o ensaio de usinabilidade.

A perfuratriz foi fixada em uma mesa com um sistema de avanço pneumático trabalhando com uma carga fixa de 5,0 kg para sua movimentação.

Os valores obtidos da profundidade do orifício criado no corpo de prova foram relacionados com o módulo elástico e porosidade dos materiais testados.

Este ensaio surgiu como uma forma mais direta para se comparar o desempenho de diferentes massas ao serem perfuradas por uma broca de WC em relação ao experimento proposto por Sumimura, Kitamura e Tanaka [35] onde não foi considerado o efeito da temperatura sobre o material testado.

3.2.5.13 Refratariedade sob carga

A refratariedade sob carga foi medida em corpos de prova de formato cilíndrico com 50 mm de diâmetro por 50 mm de altura, que passaram por um processo de queima a 600 °C durante 7 horas (atmosfera redutora). Essas amostras cilíndricas foram obtidas a partir dos corpos de prova prensados no formato de barra nas dimensões 229 x 114 x 60 mm³ (tabela 3.3).

O ensaio foi realizado no equipamento MTS – “*Material Test System*” modelo 810. A amostra foi aquecida a uma taxa de 5 °C / minuto até alcançar uma temperatura de 1400 °C (atmosfera de argônio). Aplicou-se uma carga compressiva constante de 0,2 MPa e a temperatura de refratariedade do

material foi determinada quando este apresentou uma deformação de 0,5%, conforme descrito na norma ISO 1893.

3.2.5.14 Difração de raios X (DRX)

Esta foi uma técnica auxiliar para ajudar na interpretação dos resultados de alguns ensaios. Ela foi utilizada para determinação das fases presentes no material nas diversas temperaturas de queima analisadas.

Este ensaio foi utilizado como complemento ao ensaio de dilatométrica com atmosfera controlada.

Amostras representativas das massas de tamponamento (método do pó) foram preparadas em moinhos de anéis do tipo Shaterbox para análises no difratômetro de raios X marca Panalytical, modelo X'Pert Pro. A faixa de estudo foi entre 6 e 90° com velocidade de varredura de 0,127 2Theta/s com dispositivo X'Accelerator.

Realizou-se também a difração de raios X em todas as matérias-primas variadas entre as formulações sendo estas tratadas termicamente nas temperaturas abordadas neste estudo.

3.2.5.15 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Esta também foi uma técnica auxiliar para ajudar na interpretação dos resultados de alguns ensaios. Ela foi utilizada para determinação dos constituintes presentes no material nas diversas temperaturas de queima analisadas.

O ensaio foi realizado em uma microsonda da marca Jeol, modelo JSM-5410. As amostras foram preparadas com o formato cilíndrico nas dimensões de 25,4 mm de diâmetro e 20 mm de altura, com embutimento feito através de resina acrílica e polimento convencional. Para análises gerais em elétrons restroespalhados e elétrons secundários a metalização foi feita com carbono.

3.3 Processo de Hierarquização Analítico – Método AHP

Para escolha da melhor formulação entre as 7 testadas e baseado nos resultados dos ensaios que foram obtidos e que estão relacionados às características das massas de tamponamento ligadas à adesão e sua usinabilidade, empregou-se a metodologia AHP (Processo de Hierarquização Analítico). Este é um método na tomada de decisão baseado na lógica do multi-critério desenvolvido por Saaty na década de 70.

Segundo Saaty⁽⁸⁾ e Anderson *et al.*⁽⁹⁾ citados por Lenz [17], as etapas necessárias para a construção de um modelo de priorização envolvendo critérios múltiplos através do método AHP, segue os seguintes passos:

1º) Definição do problema e especificação da solução desejada.

2º) Construção do modelo de hierarquização, definição dos objetivos, critérios e alternativas de forma hierárquica. Estruturação da hierarquia do ponto de vista global (do maior nível para níveis inferiores).

3º) Construção de uma matriz paritária, que apresenta as contribuições relevantes, ou impactos de cada elemento que governa os critérios nos níveis mais elevados.

4º) Construção da escala de prioridades dos critérios ou alternativas.

Com a melhor formulação de massa de tamponamento escolhida entre as 7 testadas, foi desenvolvido o trabalho de difração de raios X e microscopia eletrônica em todas as temperaturas abordadas neste trabalho.

3.3.1 Comparações paritárias

A teoria básica do processo de análise hierárquica é baseada em teoremas, corolários e definições matemáticas que tratam da comparação

⁽⁸⁾ Saaty, T. L.: “The analytic hierarchy process for decision in a complex world: Decision making for leaders”, vol.2, RWS Publications, Pittsburgh, 1999, 315p., *apud* [17].

⁽⁹⁾ Anderson, D. R.; Sweeney, D. J.; Willims, T. A.: “An introduction to management science: Quantitative approaches to decision making, West Publishing Co., Minneapolis, 8th Edition, 1997, 763p., *apud* [17].

paritária (dois a dois), dos julgamentos e dos critérios definidos na construção do modelo de priorização [17]. Neste trabalho foram apresentados de forma mais simplificada as bases teóricas do método AHP.

3.3.1.1 Descrição matemática do processo de comparação paritária

Em comparações paritárias onde se utiliza uma escala de números absolutos, para se estimar o quão mais importante ou maior é um atributo ou critério em relação ao outro, pode-se representar estas comparações da seguinte forma [17]:

Sejam:

$C_i, \dots, C_n \rightarrow$ critérios hierárquicos;

$n \rightarrow$ número de critérios;

$a_{ij} \rightarrow$ um valor numérico indicando o grau de preferência do critério C_i sobre o critério C_j ;

w_i e $w_j \rightarrow$ pesos relativos.

Teremos então:

$a_{ji} = 1/a_{ij}$ seu recíproco.

A comparação paritária entre vários critérios pode ser expressa na forma matricial, onde:

$$\begin{array}{c|cccc} & C1 & C2 & (...) & Cn \\ \hline C1 & 1 & a_{12} & (...) & a_{1n} \\ C2 & 1/a_{12} & 1 & (...) & a_{2n} \\ (...) & & & (...) & \\ Cn & 1/a_{1n} & 1/a_{2n} & (...) & 1 \end{array} \quad = \quad \begin{array}{c|c|c} W_1 & & W_1 \\ W_2 & = & N & W_2 \\ (...) & & & (...) \\ W_n & & & W_n \end{array}$$

$Aw = nw$

$A = (a_{ij})$ matriz quadrada de comparação aos pares (elementos a_{ij}).

$w \rightarrow$ vetor dos pesos relativos ou prioridades.

Os itens integrantes da hierarquia são colocados em uma matriz e comparados entre si, par a par. Utilizaram-se os pontos indicados na tabela 3.4. Cada julgamento representou o quanto um elemento é mais importante do que o outro, no caso da matriz. Quando um elemento i foi pontuado com um valor X em relação ao elemento j , este foi pontuado em $1/X$ quando comparado a i [17].

Tabela 3.4 Intensidade da importância para realização das comparações paritárias.

Intensidade da importância	Definição
1	Semelhantes ou iguais
3	Importância moderada ou fraca (pouco melhor)
5	Forte importância
7	Importância comprovada ou importância muito forte
9	Extremamente importante (absoluto)
2, 4, 6, 8	Valores intermediários – quando se procura uma intensidade intermediária entre as anteriores

3.3.1.2 Consistência

A metodologia AHP permite trabalhar com subjetividade das preferências, entretanto, a qualidade da decisão final depende da consistência entre os julgamentos. A medida da consistência foi determinada pelo cálculo da razão de consistência, definida como RC. Este indicador fornece ao tomador de decisão a necessidade ou não de revisão dos julgamentos para cada matriz de comparação formulada [17].

$$RC = IC/IR$$

RC \rightarrow razão de consistência.

IC → índice de consistência.

IR → índice aleatório (random index).

Temos:

$$IC = (\lambda_{\text{máx.}} - n)/(n-1)$$

$$Aw = \lambda_{\text{máx.}} \cdot w$$

A seguir encontra-se a tabela 3.5 com o índice aleatório (IR) em relação ao número total de critérios analisados.

Tabela 3.5 Número total de critérios analisados e índice aleatório.

N	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
IR	0	0	0,52	0,89	1,11	1,25	1,35	1,40	1,45	1,49	1,51

Como o método AHP usa o valor do autovetor para determinar os pesos dos elementos de um grupo, o vetor de prioridades w foi definido pela solução da equação matricial.

$$Aw = \lambda_{\text{máx.}} \cdot w, \text{ onde:}$$

$\lambda_{\text{máx.}}$ → é o maior autovalor da matriz A .

Em função da complexidade de se realizar cálculos matriciais para a determinação de autovalores, aplicou-se o algoritmo apresentado abaixo para as determinações da síntese de julgamentos e análise de consistência [17].

1º passo: soma dos valores de cada coluna de uma matriz de comparações paritárias onde A, B e C sejam critérios de comparações.

			A	B	C
A	=	A	$a_{11} = 1$	a_{12}	a_{13}
		B	$a_{21} = 1/a_{12}$	$a_{22} = 1$	a_{23}
		C	$a_{31} = 1/a_{13}$	$a_{32} = 1/a_{23}$	$a_{33} = 1$
		Total	$Sa = a_{11} + a_{21} + a_{31}$	$Sb = a_{12} + a_{22} + a_{32}$	$Sc = a_{13} + a_{23} + a_{33}$

2º passo: dividiu-se cada elemento a_{ij} da matriz de comparações paritárias pelo valor da soma das colunas S_a , S_b e S_c , respectivamente.

$$A' = \begin{array}{c|ccc} & A & B & C \\ \hline A & a_{11}/(a_{11}+a_{21}+a_{31}) & a_{12}/(a_{12}+a_{22}+a_{23}) & a_{13}/(a_{13}+a_{23}+a_{33}) \\ B & a_{21}/(a_{11}+a_{21}+a_{31}) & a_{22}/(a_{12}+a_{22}+a_{23}) & a_{23}/(a_{13}+a_{23}+a_{33}) \\ C & a_{31}/(a_{11}+a_{21}+a_{31}) & a_{32}/(a_{12}+a_{22}+a_{23}) & a_{33}/(a_{13}+a_{23}+a_{33}) \\ \hline Total & S'a = 1 & S'b=1 & S'c=1 \end{array}$$

3º passo: estimou-se a média das linhas da matriz de comparação paritária. Esta nova coluna será denominada de vetor de consistência.

$$A'' = \begin{array}{c|cccc} & A & B & C & Média \\ \hline A & a_{11}/ S_a & a_{12}/ S_b & a_{13}/ S_c & MA=(a_{11}/ S_a+ a_{12}/ S_b+ a_{13}/ S_c)/3 \\ B & a_{21}/ S_b & a_{22}/ S_b & a_{23}/ S_c & MB=(a_{21}/ S_a+ a_{22}/ S_b+ a_{23}/ S_c)/3 \\ C & a_{31}/ S_c & a_{32}/ S_b & a_{33}/ S_c & MC=(a_{31}/ S_a+ a_{32}/ S_b+ a_{33}/ S_c)/3 \\ \hline Total & S'a = 1 & S'b=1 & S'c=1 & \end{array}$$

$$M = \begin{array}{c} MA \\ MB \\ MC \end{array}$$

4º passo: para estimar a razão de consistência multiplicou-se cada valor da primeira coluna da matriz de comparações paritárias (A), pela prioridade relativa do primeiro item considerado e assim por diante. A soma destes vetores constituiu o novo vetor de pesos (P), conforme a seguir.

$$P = \begin{array}{c} MA \begin{array}{c} a_{11} \\ a_{21} \\ a_{31} \end{array} + MB \begin{array}{c} a_{12} \\ a_{22} \\ a_{23} \end{array} + MC \begin{array}{c} a_{13} \\ a_{23} \\ a_{33} \end{array} \\ \\ MAa_{11} + MBa_{12} + MCa_{13} \\ MAa_{21} + MBa_{22} + MCa_{23} \\ MAa_{31} + MBa_{23} + MCa_{33} \end{array}$$

5º passo: dividiram-se os elementos do vetor (P) pelo correspondente valor das prioridades (MA, MB e MC) produzindo o novo vetor P':

$$P' = \begin{vmatrix} (MAa_{11} + MBa_{12} + MCa_{13})/MA \\ (MAa_{21} + MBa_{22} + MCa_{23})/MB \\ (MAa_{31} + MBa_{23} + MCa_{33})/MC \end{vmatrix}$$

Uma aproximação para o cálculo da síntese dos julgamentos paritários a_{ij} , é o cálculo direto da raiz n -ésima do produto das notas a_{ij} das comparações entre os critérios. Neste caso pode-se simplificar o cálculo onde:

$$P' = \begin{vmatrix} (a_{11} \times a_{12} \times a_{13})^{(1/n)} \\ (a_{21} \times a_{22} \times a_{23})^{(1/n)} \\ (a_{31} \times a_{32} \times a_{33})^{(1/n)} \end{vmatrix}$$

6º passo: calculou-se o valor de $\lambda_{m\acute{a}x.}$ (autovalor) onde:

$$\lambda_{m\acute{a}x.} = \left| \left\{ \left[\frac{(MAa_{21} + MBa_{22} + MCa_{23})}{MB} + (\dots) + \frac{(MAa_{21} + MBa_{22} + MCa_{23})}{MB} + (\dots) + \frac{(MAa_{31} + MBa_{23} + MCa_{33})}{MC} \right] \right\} / n \right|$$

$n \rightarrow$ ordem da matriz quadrada ($n \times n$) de comparações paritárias; $n = 3$.

7º passo: calculou-se o índice de consistência IC:

$$IC = (\lambda_{m\acute{a}x.} - n) / (n-1)$$

8º passo: calculou-se o valor RC:

$$RC = IC / IR, \text{ com } IR = IR_n$$

9º passo: avaliou-se o valor RC que deve ser inferior a 0,10 (10%). Caso contrário, as notas das comparações paritárias a_{ij} devem ser reavaliadas, uma vez que a consistência máxima permitida no método AHP é de 10%.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para facilitar a compreensão de alguns resultados obtidos neste trabalho, inicialmente serão apresentados os testes de caracterização realizados nas matérias-primas variadas nas formulações das massas de tamponamento e, em seguida, os resultados dos ensaios realizados nestas formulações. É importante destacar que todos estes ensaios foram detalhadamente descritos na seção 3 – Materiais e Métodos.

4.1 Área superficial das matérias-primas

Na tabela 4.1 tem-se os resultados da área superficial das matérias-primas variadas nas 7 formulações testadas neste trabalho. Verificou-se que a argila apresentou uma área superficial muito superior em relação às demais matérias-primas.

Tabela 4-1 Resultados da medida da área superficial das matérias-primas variadas nas formulações estudadas.

	Área superficial B.E.T. (m ² /g)
Argila	22,89
Agente de expansão 1	3,19
Agente de expansão 2	1,12
Anti-oxidantes	0,62
Carbeto de silício	0,16
Nitreto de ferro silício	1,78

4.2 Termogravimetria das matérias-primas

A seguir encontram-se os resultados do ensaio de termogravimetria em atmosfera inerte (gás argônio) realizado nas matérias-primas até 1400 °C (figura 4.1).

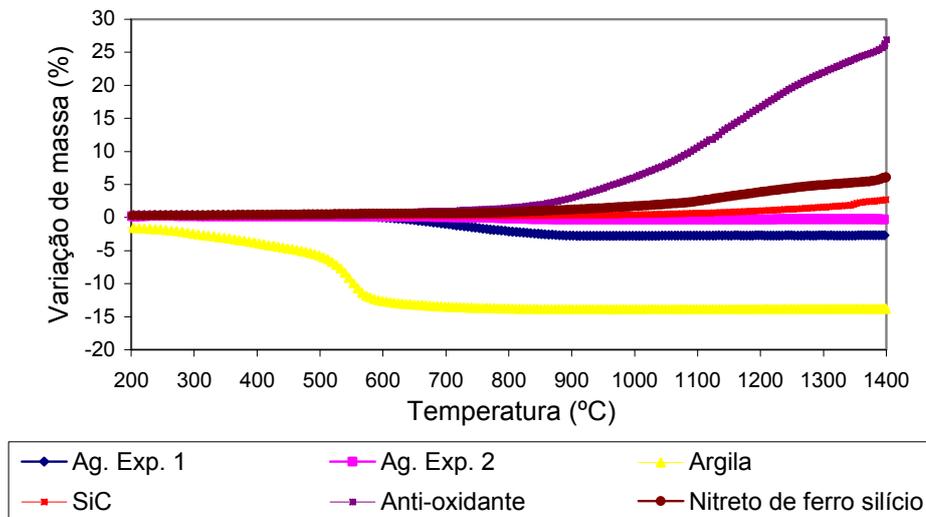


Figura 4.1 Resultado do ensaio de termogravimetria em atmosfera inerte (argônio) realizado nas matérias-primas.

Conforme apresentado na figura 4.1, a argila e o agente de expansão 1 apresentaram perda de massa. A argila apresentou perda acentuada de massa principalmente entre 500 e 600 °C e, o agente de expansão 1 entre 650 e 900 °C.

O carbetto de silício, nitreto de ferro silício e os anti-oxidantes apresentaram ganho de massa em função do aumento da temperatura, devido a oxidação por parte dessas matérias-primas. Entre essas matérias-primas os anti-oxidantes apresentaram aumento de massa superior a 25% a 1400 °C.

O agente de expansão 2 pouco variou sua massa em função do aumento da temperatura. Para essa matéria-prima verificou-se uma ligeira diminuição de massa.

4.3 Dilatometria das matérias-primas

A seguir encontram-se os resultados do ensaio de dilatometria em atmosfera inerte (gás argônio) realizado no agente de expansão 1 e 2, e na argila (figura 4.2).

Como pode ser verificado na figura 4.2 o agente de expansão 1 apresentou acréscimo na expansão a partir de 800 °C e o agente de expansão 2 a partir de 1300 °C. Já a argila, como era de se esperar, apresentou contração a partir de 600 °C devido ao início do processo de desidroxilação.

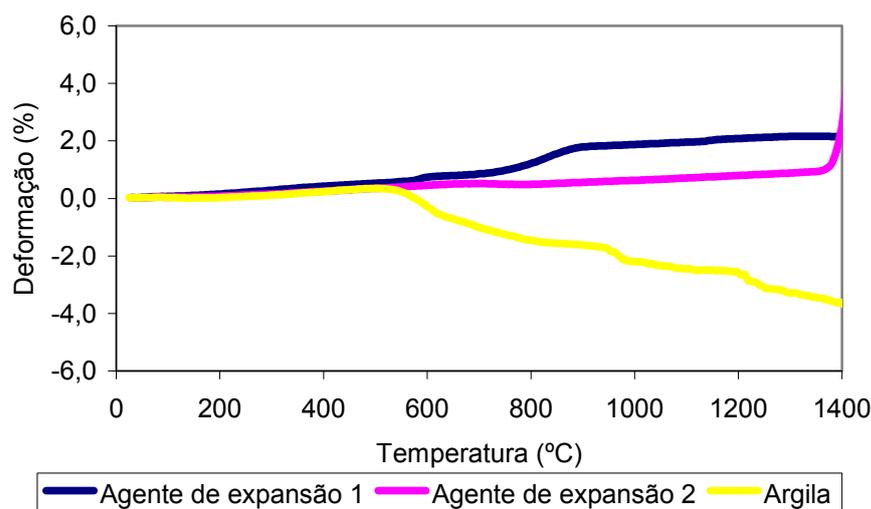


Figura 4.2 Resultado do ensaio de dilatométrica em atmosfera inerte (argônio) realizado nos agentes de expansão 1 e 2, e na argila.

4.4 Difração de raios X das matérias-primas

Nas tabelas 4.2, 4.3 e 4.4 tem-se os resultados da análise de difração de raios X da argila, do agente de expansão 1 e do agente de expansão 2, respectivamente. Estes resultados auxiliaram na interpretação dos fenômenos que ocorreram com essas matérias-primas à medida que foram expostas a temperaturas elevadas. Consequentemente, estes resultados auxiliaram na compreensão de alguns resultados obtidos com os produtos estudados.

Com relação à argila tem-se que as fases caulinita e muscovita não foram mais detectadas a partir de 800 e 1000 °C, respectivamente. Este resultado explica a curva de termogravimetria para esta matéria-prima onde se obteve perda de massa do material, principalmente entre 500 e 600 °C devido à eliminação na forma de vapor de água da hidroxila da caulinita e muscovita. Na

curva de expansão térmica da argila obteve-se uma contração do material sugerindo que a quantidade de fase líquida formada e das fases cristalinas muscovita e caulinita decompostas foram preponderantes para causar este efeito.

Tabela 4.2 Resultados obtidos da análise de difração de raios X para a argila.

Fase mineralógica (nº da ficha)	Temperatura (°C)					
	350	800	1000	1150	1300	1450
Caulinita (29-1488)	•					
Quartzo (5-490)	○	•	•	•	○	○
Muscovita (7-042)	•	□				
Rutilo (34-180)	□	□	□			
Mulita (15-776)			Δ	•	•	•
Cristobalita (27-605)				Δ	□	□
Coríndon (10-173)		Δ				
Fase amorfa	□	○	○	○	○	○
Legenda						
•	Maior / fase majoritária					
○	Médio					
□	Menor / fase minoritária					
Δ	Traços					

Conforme apresentado na análise de difração para o agente de expansão 1 (tabela 4.3) a partir de 800, 1000 e 1150 °C não se detectou respectivamente, as fases caulinita, muscovita e pirofilita. Este resultado explica a perda de massa apresentada pelo agente de expansão 1 na curva de termogravimetria entre principalmente 650 e 900 °C (figura 4.1).

Ainda como resultado da difração de raios X para o agente de expansão 1, tem-se a presença de mulita a partir de 1000 °C e cristobalita a partir de 1150 °C. Ambas são fases expansivas e explicam a elevação da curva de dilatação térmica (figura 4.2) apresentada por esta matéria-prima a partir de 800 °C. Desta forma tem-se que a pirofilita presente no agente de expansão 1 se decompôs para formar as fases mulita e cristobalita que promovem expansão do material.

Tabela 4.3 Resultados obtidos da análise de difração de raios X para o agente de expansão 1.

Fase mineralógica (nº da ficha)	Temperatura (°C)					
	350	800	1000	1150	1300	1450
Quartzo (5-490)	•	•	•	•	•	•
Pirofilita (12-203)	•	○	○			
Muscovita (7-042)	□	□				
Caulinita (29-1488)	□					
Coríndon (10-173)	□					
Rutilo (34-180)	Δ		Δ	Δ		
Mulita (15-776)			□	□	○	○
Cristobalita (27-605)				Δ	○	○
Fase amorfa			□	□	Δ	□
Legenda						
•	Maior / fase majoritária					
○	Médio					
□	Menor / fase minoritária					
Δ	Traços					

Tabela 4.4 Resultados obtidos da análise de difração de raios X para o agente de expansão 2.

Fase mineralógica (nº da ficha)	Temperatura (°C)					
	350	800	1000	1150	1300	1450
Cianita (11-046)	•	•	•	•	○	
Muscovita (7-042)	□	□				
Quartzo (5-490)	○	□	□	□	□	□
Rutilo (34-180)	Δ	Δ	Δ	Δ		
Caulinita (29-1488)	Δ					
Mulita (15-776)					○	•
Fase amorfa					Δ	□
Legenda						
•	Maior / fase majoritária					
○	Médio					
□	Menor / fase minoritária					
Δ	Traços					

No resultado apresentado para o agente de expansão 2 na tabela 4.4, verificou-se pequena presença das fases muscovita e pirofilita, até 800 °C. Este fato explica a pouca variação na curva de termogravimetria desta matéria-prima. Os primeiros traços de mulita foram detectados a partir de 1300 °C,

sendo esta fase responsável pela expansão do agente de expansão 2 observada principalmente a partir de 1360 °C conforme apresentado na figura 4.2.

A seguir tem-se nas tabelas 4.5, 4.6 e 4.7 os resultados das análises de difração de raios X para os anti-oxidantes, carbeto de silício e nitreto de ferro silício, respectivamente. As análises foram realizadas após queima das amostras em todas as temperaturas analisadas neste trabalho, em atmosfera redutora (caixa de coque).

Tabela 4.5 Resultados obtidos da análise de difração de raios X para os anti-oxidantes.

Fase mineralógica (nº da ficha)	Temperatura (°C)					
	350	800	1000	1150	1300	1450
Ferro dissilício (22-632)	•					
Alumínio (4-787)	•	•	•	•	•	•
Silício (5-565)	•	•	•	•	•	•
Corindon (10-173)		○	○	○	○	○
Carbeto de silício (29-1129)		○	•	•	•	•
Nitreto de alumínio (8-262)			□	□	□	□
Liga metálica Al ₃ FeSi ₃ (20-33)		○	○	□	□	□
Liga metálica Al ₃ FeSi (20-31)		□	□	Δ	Δ	Δ
Legenda						
•	Maior / fase majoritária					
○	Médio					
□	Menor / fase minoritária					
Δ	Traços					

Considerando a análise dos anti-oxidantes (tabela 4.5) verificou-se inicialmente a 350 °C presença das fases ferrodissilício, alumínio e silício. A partir de 800 °C verificou-se a presença de carbeto de silício devido a reação do silício com o carbono que estava presente durante a queima do material para gerar uma atmosfera redutora, conforme apresentado na equação 2.37 ($Si_{(s)} + C_{(s)} \rightarrow SiC_{(s)}$). Os primeiros traços de nitreto de alumínio foram detectados a partir de 1000 °C. Conforme apresentado na Revisão Bibliográfica pela equação 2.30, o alumínio reagiu diretamente com o nitrogênio para formar esta fase ($2Al_{(s)} + N_{2(g)} \rightarrow 2AlN_{(s)}$). Mesmo sendo queimada em caixa de

coque pequenas quantidades de nitrogênio podem favorecer esta reação. Não se verificou a presença de carbeto de alumínio (Al_4C_3) provavelmente devido ao limite de detecção da técnica e, conforme equação 2.31 da Revisão Bibliográfica, ou o carbeto de alumínio pode ter reagido com o nitrogênio para formar o nitreto de alumínio ($Al_4C_{3(s)} + 2N_{2(g)} \rightarrow 4AlN_{(s)} + 3C_{(s)}$). A partir de 800 °C o ferro esteve presente na forma de duas ligas metálicas com o alumínio e o silício (Al_9FeSi_3 e Al_5FeSi).

O aumento de massa apresentado na figura 4.1 para os anti-oxidantes foi atribuído à oxidação do alumínio pelo ar atmosférico presente durante a queima a partir de 800 °C, gerando a fase coríndom.

Tabela 4.6 Resultados obtidos da análise de difração de raios X para carbeto de silício.

Fase mineralógica (nº da ficha)	Temperatura (°C)					
	350	800	1000	1150	1300	1450
Carbeto de silício (9-252)	•	•	•	•	•	•
Silício (5-565)	•	Δ	□	□		
Grafita (23-064)	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	□
Cristobalita (27-605)				Δ	□	□
Legenda						
•	Maior / fase majoritária					
□	Menor / fase minoritária					
Δ	Traços					

Analisando os resultados das análises para o carbeto de silício (tabela 4.6) verificou-se que a 1300 °C não mais existe a ocorrência da fase silício e a fase cristobalita já aparece com maior intensidade. O silício presente oxidou devido a presença de ar atmosférico durante a queima transformando-se em cristobalita. Este resultado também foi obtido no estudo de Ishikawa *et al.* [22] no qual foi avaliado a oxidação do carbeto de silício pelo FeO. O aumento de massa observado para o carbeto de silício a partir de aproximadamente 1100 °C (figura 4.1) correspondeu à formação de cristobalita detectada pela difração de raios X nas amostras queimadas a partir de 1150 °C.

Analisando os resultados de difração de raios X para o nitreto de ferro silício (tabela 4.7) verificou-se que a partir de 1000 °C não mais se detectou a

presença do carbeto de silício estando presente as fases quartzo e principalmente cristobalita. Apesar da queima ter sido realizada em caixas de coque, pequenas quantidades de ar atmosférico presente contribuíram para a oxidação do carbeto de silício para formação tanto do quartzo, cristobalita e sinoita. A partir de 1300 °C verificou-se a presença da liga ferro silício.

Tabela 4.7 Resultados obtidos da análise de difração de raios X para o nitreto de ferro silício.

Fase mineralógica (nº da ficha)	Temperatura (°C)					
	350	800	1000	1150	1300	1450
Nitreto de silício(9-252)	•	•	•	•	•	•
Ferro (6-696)	O		O		□	□
Carbeto de silício (9-252)	O	O				
Quartzo (5-490)		□	□	□	□	□
Hematita (33-664)		Δ	□	□		
Coríndon (10-173)		Δ		Δ		
Ferrodissilício(22-632)		Δ			O	O
Silício (5-565)			□		O	O
Cristobalita (27-605)			Δ	□	O	O
Sinoita (17-545)						Δ
Legenda						
•	Maior / fase majoritária					
O	Médio					
□	Menor / fase minoritária					
Δ	Traços					

Os testes realizados nas matérias-primas variadas nas formulações testadas servirão de suporte para compreensão dos resultados obtidos nos produtos, conforme apresentado nas seções seguintes.

4.5 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

Na tabela 4.8 encontram-se os resultados obtidos da distribuição granulométrica das formulações estudadas. Objetivou-se trabalhar com uma distribuição granulométrica conforme apresentado na tabela 3.2.

Tabela 4.8 Resultados obtidos para a distribuição granulométrica das formulações estudadas.

	M1 (%)	M2 (%)	M3 (%)	M4 (%)	M5 (%)	M6 (%)	M7 (%)
4,75 - 1,00 mm	25,96	24,59	22,10	26,52	25,48	28,89	25,14
1,00 mm - 212 μm	7,86	7,99	8,80	6,78	8,63	7,87	6,47
< 212 μm	66,17	67,43	69,09	66,70	65,88	63,24	68,40
Valor q	0,154	0,147	0,137	0,154	0,155	0,174	0,148

Conforme discutido na seção de Materiais e Métodos deste trabalho, não foi avaliada a influência da distribuição granulométrica da massa de tamponamento em suas propriedades. De acordo com os resultados da tabela 4.8, tem-se que todas as formulações abordadas neste estudo apresentaram uma distribuição granulométrica similar e dentro do inicialmente proposto. Apenas a formulação M6 apresentou um desvio mais significativo em relação à distribuição granulométrica proposta (tabela 3.2) com maior quantidade de grãos grossos, não interferindo nos resultados posteriores.

O empacotamento dos grãos que compõem as massas de tamponamento influencia diretamente algumas de suas principais propriedades como a densificação, injetabilidade e usinabilidade. A fixação da variável distribuição granulométrica / empacotamento entre as formulações estudadas foi eficaz, devido ao baixo desvio entre essas formulações para o valor q da distribuição de Andreasen (tabela 4.8). Como informação complementar, o baixo valor q obtido das massas de tamponamento para a distribuição de Andreasen foi atribuído à elevada quantidade de finos que compõem o produto, sendo que para um empacotamento máximo teórico o valor q corresponde a 0,37 [12].

4.6 Porcentagem de piche e índice de extrusão

Objetivou-se trabalhar com uma faixa de extrusão do produto variando de 10,00 a 13,00 MPa. Essa faixa de 3,00 MPa de tolerância é considerada

normal entre os fabricantes de massa de tamponamento devido a variações normais que ocorrem durante o ensaio da medida do índice de extrusão, conforme descrito no item 3.2.2. Na tabela 4.9 encontram-se os resultados do índice de extrusão e o desvio em relação à média do percentual de piche líquido adicionado para obter a faixa de índice de extrusão proposta. Foi apresentado o desvio em relação à média da porcentagem de piche adicionado nas formulações para preservar a tecnologia de massa de tamponamento utilizada no desenvolvimento deste estudo. Essa informação já é suficiente para avaliar a influência de cada matéria-prima testada com relação ao consumo de piche para uma mesma plasticidade do produto.

Tabela 4.9 Porcentagem de piche e índice de extrusão após processamento das misturas estudadas.

	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
Desvio em relação à média do teor de piche adicionado (%)	-0,27	0,96	-0,53	0	0,05	-0,41	0,18
Índice de extrusão após fabricação - IEF (MPa)	10,46	10,43	10,43	11,69	10,25	12,47	10,12

Observou-se que todas as formulações atenderam a faixa de extrusão proposta, sendo que o nível de piche líquido adicionado variou entre -0,53% a 0,96% em relação à média das 7 formulações. A maior quantidade de ligante foi consumida pela formulação M2, sugerindo maior consumo de piche para a composição contendo maior teor de argila em relação às demais matérias-primas das composições de massas de tamponamento que foram abordadas. Isto se deve à maior área superficial da argila em relação às demais matérias-primas variadas (tabela 4.1).

Buscou-se sempre utilizar a menor quantidade possível de piche na massa de tamponamento para uma plasticidade específica isto é, para uma faixa de índice de extrusão indicada. A saída de voláteis liberados pelo piche adicionado à massa de tamponamento quando submetida a elevadas temperaturas, proporciona elevação da porosidade do material, afetando a integridade estrutural do produto após aplicação com possíveis quedas em

suas propriedades físico-mecânicas. Desta forma, o uso de matérias-primas na composição da massa de tamponamento que apresentam baixa absorção do piche líquido torna-se uma variável de extrema importância no momento de elaboração da formulação.

4.7 Dilatometria das formulações estudadas

A seguir encontram-se os resultados do ensaio de dilatometria para as formulações estudadas (figura 4.3).

Através da análise destes resultados verificou-se que as formulações M2, M3 e M5 apresentaram os menores valores de expansão até 1300 °C. A formulação M3 apresentou elevada expansão a partir de 1360 °C. O comportamento apresentado pelas formulações M2 e M5 foi atribuído ao elevado teor de argila e anti-oxidante, respectivamente, não contribuindo para a expansão do material com o aumento da temperatura, mas sim para sua sinterização.

Devido à elevada porcentagem do agente de expansão 1 presente na formulação M4, esta apresentou o maior grau de expansão térmica entre as formulações estudadas, principalmente nas temperaturas de 800 °C a 1350 °C. Desta forma verificou-se que o agente de expansão 1 começou a agir no produto a partir de 800 °C e este foi muito mais eficaz (até a temperatura de 1350 °C) em relação ao agente de expansão 2, proporcionando uma expansão média superior de 0,5 ponto percentual da formulação M4 em relação à formulação M3 nessa faixa de temperatura.

A atuação da argila e dos agentes de expansão 1 e 2 nos produtos foram claramente identificadas e foram coerentes com as análises de dilatometria realizadas em cada uma dessas matérias-primas (figura 4.2). A argila proporcionou contração no material levando a uma queda na expansão da formulação M2 que continha elevado teor desse aditivo e consumiu maior teor de piche líquido. As formulações M3 e M4 apresentaram aumento da expansão

justamente nas faixas de temperaturas nas quais os agentes de expansão 1 e 2 começaram a atuar, conforme figura 4.2.

Tanto o carbetto de silício como o nitreto de ferro silício pouco influenciaram na expansão térmica dos materiais uma vez que a curva para as formulações M6 e M7 mostraram-se similares. Essas duas matérias-primas anularam o efeito expansivo do agente de expansão 2 pois, a partir de 1350 °C não se verificou um acréscimo da expansão proveniente da atuação desse aditivo presente nestas formulações.

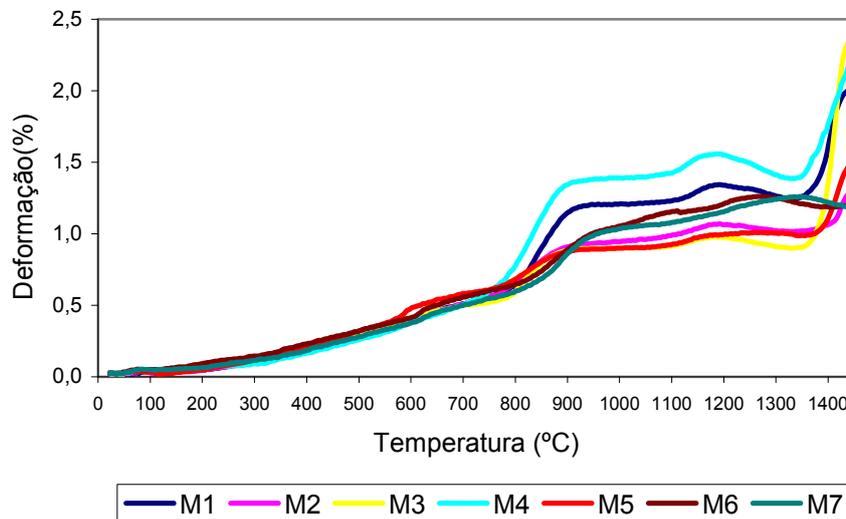


Figura 4.3 Resultados do ensaio de dilatométrico em atmosfera controlada.

Outra análise realizada globalmente entre todas as formulações no ensaio de dilatométrico foi a divisão dos resultados obtidos em regiões (figura 4.4).

Região 1, temperatura variando de 25 °C a 775 °C → Comportamento similar de expansão entre todas as sete formulações testadas. Pequenas expansões observadas nessa região consideradas praticamente desprezíveis quando comparadas às expansões e contrações de outras regiões. Desta forma apenas as oscilações mais significativas nas curvas de expansão/contração térmica foram analisadas.

Região 2, temperatura variando de 775 °C a 900 °C → Acréscimo acentuado na curva de deformação térmica. A formulação M4 com elevado

porcentagem do agente de expansão 1 foi a que apresentou o maior nível de expansão nessa região.

Região 3, temperatura variando de 900 °C a 1120 °C → As formulações apresentaram uma estabilização da expansão nessa região, exceto para a formulação M6 (elevada porcentagem de carvão de silício) que pode ter sido parcialmente oxidado nesta temperatura.

Região 4, temperatura variando de 1120 °C a 1190 °C → As formulações voltaram a apresentar aumento na expansão térmica. Esta evolução foi atribuída ao agente de expansão 1 pois ela foi mais visível na formulação M4 que apresentou excesso desse aditivo e foi menos visível na M3, com pouca quantidade do agente de expansão 1.

Região 5, temperatura variando de 1190 °C a 1340 °C → Suave contração, principalmente a formulação M4, exceto para a formulação M7 com elevado teor de nitrato de ferro silício que apresentou uma suave expansão.

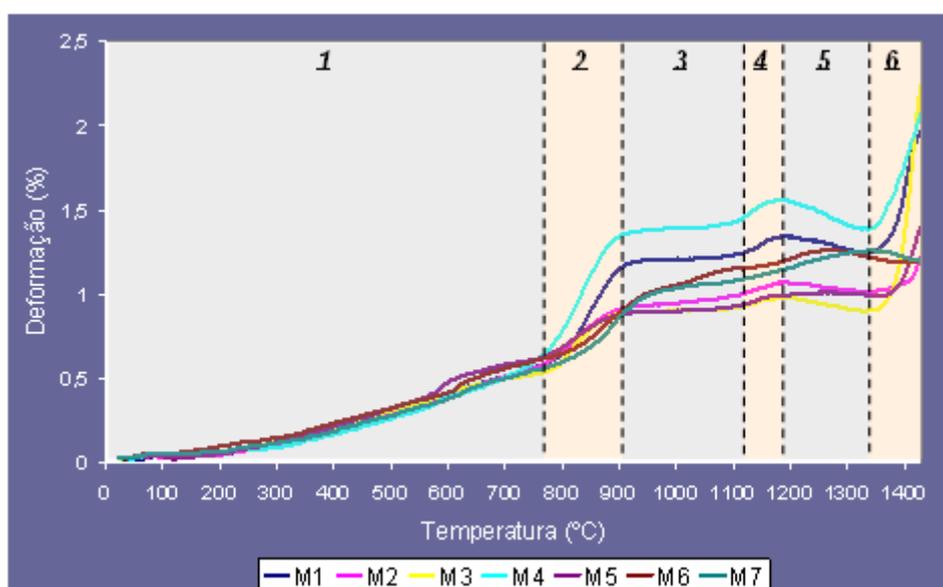


Figura 4.4 Regiões em destaque dos resultados do ensaio de dilatométrica em atmosfera controlada.

Região 6, temperaturas acima de 1340 °C → A maioria das formulações apresentou uma elevada expansão térmica sendo que, a formulação M3 (elevada concentração do agente de expansão 2), foi a que apresentou de forma mais caracterizada este comportamento. As formulações M6 e M7, com

elevada porcentagem de carbeto de silício e nitreto de ferro silício, respectivamente, apresentaram suave retração nessa região.

4.8 Variação linear dimensional (VLD) e volumétrica (VV)

A seguir nas figuras 4.5 e 4.6 encontram-se os resultados de variação linear dimensional e volumétrica dos corpos de provas após queima das formulações estudadas. Estes resultados mostram a variação residual nas dimensões dos corpos de provas das amostras que passaram pelo processo de queima em relação ao tratamento térmico inicial sofrido por elas a 350 °C.

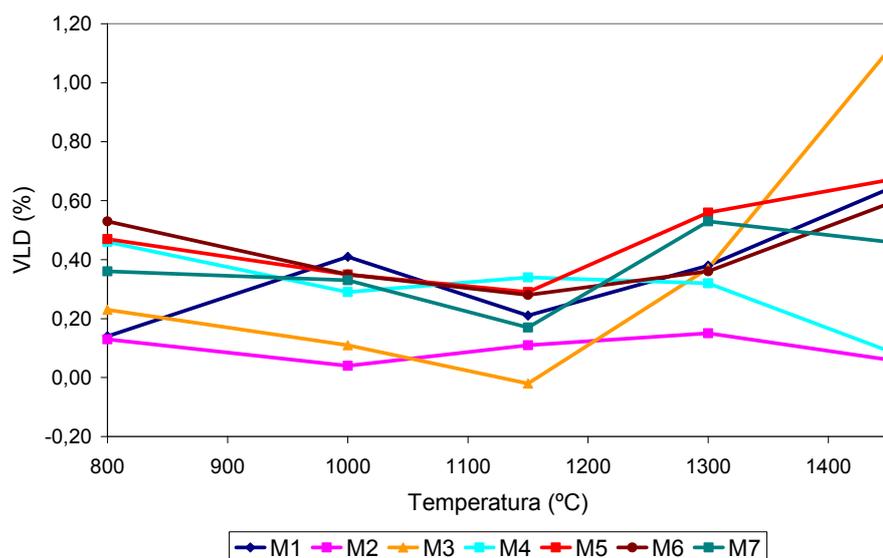


Figura 4.5 Resultados da variação linear dimensional após tratamento térmico

Analisando os resultados obtidos nas formulações M2, M3 e M4 verificou-se que tanto a formulação M2 assim como a M4 apresentaram pouca alteração dimensional residual nas diferentes temperaturas analisadas. A formulação M4, embora tenha apresentado uma expansão regular em toda faixa de temperatura abordada, registrou uma queda mais acentuada em 1300 °C na variação volumétrica devido à ausência do agente de expansão 2 e efeito sinterizante do agente de expansão 1. A formulação M3 apresentou grande alteração (expansão) tanto na variação linear assim como na variação

volumétrica a partir de 1150 °C. Desta forma verificou-se a grande eficiência do agente de expansão 2 para proporcionar uma dilatação na massa de tamponamento.

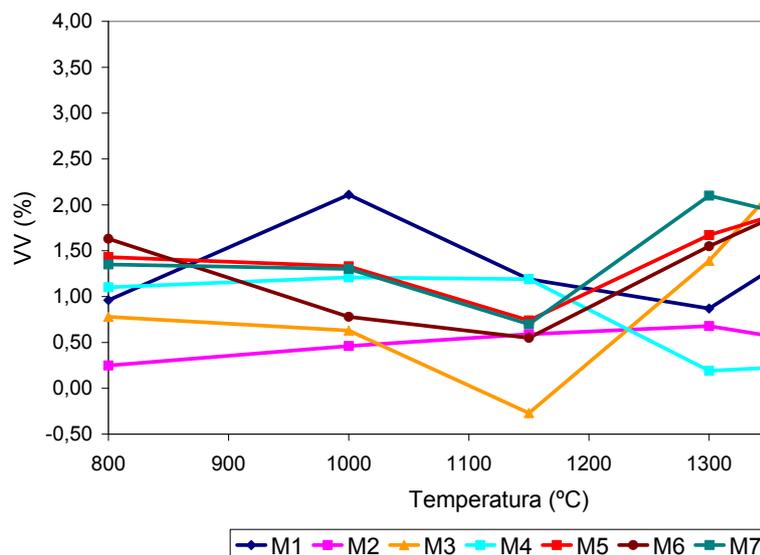


Figura 4.6 Resultados da variação volumétrica após tratamento térmico.

Dos resultados obtidos entre as formulações M5, M6 e M7 verificou-se que todas apresentaram comportamento similar sendo que os menores níveis de variação dimensional linear e volumétrica ocorreram em 1150 °C. Entre 1150 °C e 1300 °C ocorreu grande aumento da variação linear dimensional e volumétrica da formulação M7 (elevado teor de nitreto de ferro silício) e, em 1450 °C verificou-se ligeira queda nessas duas propriedades dessa formulação.

4.9 Densidade aparente e porosidade

Na figura 4.7 mostrada a seguir, tem-se os resultados da densidade média aparente das formulações estudadas após diferentes temperaturas de queima.

Verificou-se um comportamento muito similar entre as formulações analisadas. Inicialmente, ocorreu uma queda na densidade à medida em que

se aumentou a temperatura de queima. O comportamento comum da forte queda da densidade verificada até 1000 °C, entre as sete formulações analisadas, pode ser atribuída principalmente à volatilização dos agentes contidos no piche líquido utilizado.

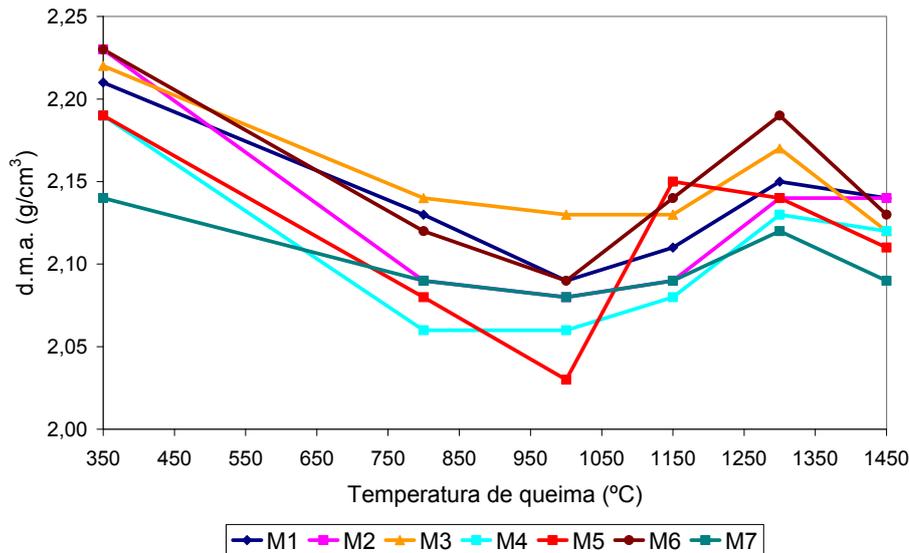


Figura 4.7 Variação da densidade média aparente (d.m.a.) com a temperatura.

Após 1000 °C observou-se um aumento da densidade sendo que, a partir de 1300 °C, outro comportamento comum foi a queda da densidade observado até 1450 °C.

Apenas a formulação M5, com elevado teor de anti-oxidantes, apresentou um comportamento distinto em relação às demais testadas. Entre 1000 °C e 1150 °C ocorreu uma grande elevação da densidade. A partir de 1150 °C, ao contrário das demais formulações, verificou-se uma pequena queda na densidade da formulação M5.

De uma maneira geral, todas as formulações testadas apresentaram comportamento similar da evolução da porosidade entre 350 °C e 800 °C (figura 4.8). Este comportamento pode ser atribuído às reações de polimerização e volatilização que ocorreu com o piche líquido adicionado, componente ligante comum entre as formulações testadas. Desta forma, como apresentado na figura 4.9, até 800 °C as reações que ocorreram com o piche foram preponderantes para o aumento da porosidade da massa de

tamponamento. A partir dessa temperatura, a porosidade variou de acordo com mecanismos complexos de sinterização e expansão do produto. Verificou-se também um comportamento muito similar entre as formulações M2 (elevado teor de argila) e M4 (elevado teor do agente de expansão 1) no qual o valor mais elevado da porosidade ocorreu após queima a 1000 °C. O aumento da porosidade para estes 2 produtos entre 800 e 1000 °C foi atribuído à decomposição das fases presentes na argila e no agente de expansão 1, conforme já discutido no item 4.4. Na Revisão Bibliográfica (item 2.2.4.5 – Álcalis) foram apresentadas as reações levantadas por Lenz e Silva [17] da eliminação dos álcalis contidos nos argilo-minerais quando expostos a temperaturas superiores a 620 °C em atmosfera redutora.

Apenas a formulação M7 não apresentou uma elevação da porosidade até 800 °C, sugerindo que o nitreto de ferro silício pode apresentar uma característica de preenchimento de poros / interstícios que estão presentes no material. O agente de expansão 2 (formulação M3) também apresentou pouco aumento da porosidade até 800 °C, sugerindo o mesmo comportamento de preenchimento como do nitreto de ferro silício.

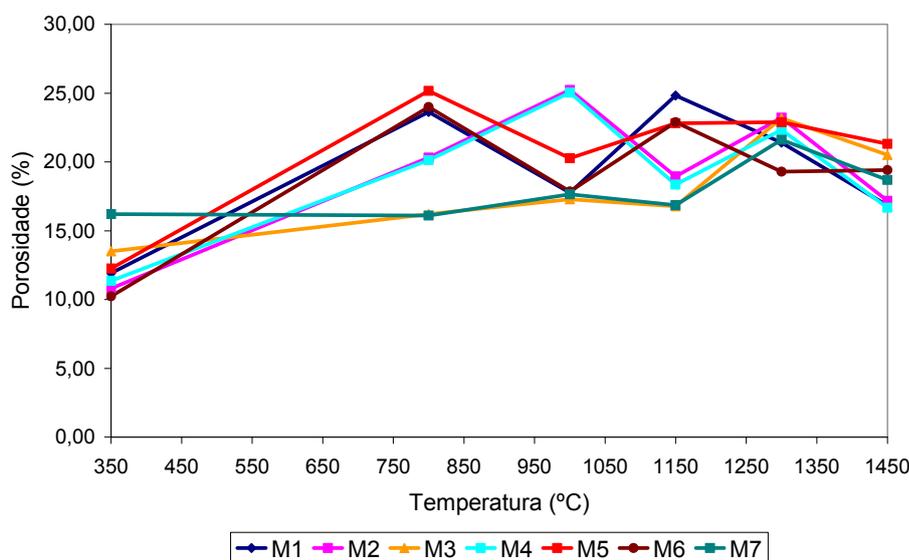


Figura 4.8 Variação da porosidade com a temperatura.

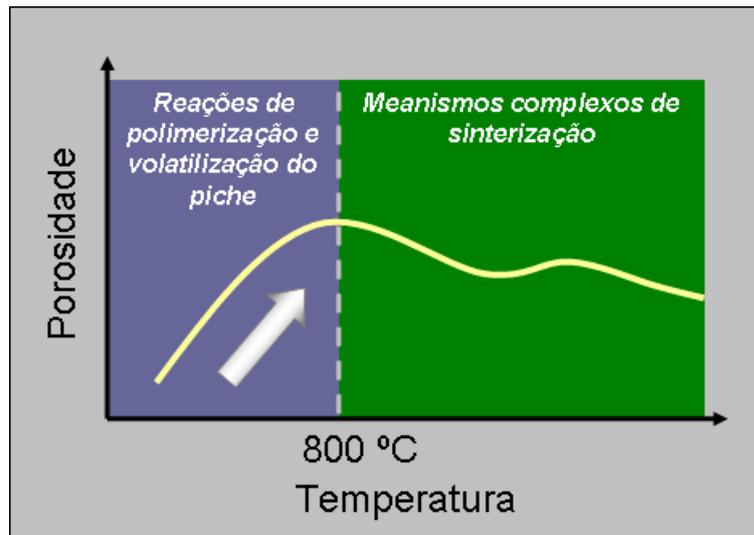


Figura 4.9 Influência do piche para aumento da porosidade da massa de tamponamento.

4.10 Resistências a compressão e flexão a temperatura ambiente e módulo elástico

Na figura 4.10 tem-se os resultados do ensaio de resistência a compressão a temperatura ambiente (RCTA) de todas as formulações testadas após queima a 350, 800, 1000, 1150, 1300 e 1450 °C. Verificou-se que a formulação padrão M1 apresentou menor resistência mecânica entre as demais e a formulação M7 (elevado teor de nitreto de ferro silício) apresentou maior resistência em todas as temperaturas analisadas. Outro resultado observado foi o da formulação M2 (elevado teor de argila) no qual verificou-se, a partir de 1000 °C, uma estabilidade da resistência mecânica à medida em que se elevou a temperatura de queima do material. Todas as formulações analisadas apresentaram resistência mecânica máxima em torno de 1300 °C com queda desta propriedade acima dessa temperatura (1450 °C).

A perda de resistência à compressão observada até 800 °C, para a maioria das formulações (exceção foi a formulação M7), é um fator que está de acordo com o que foi apresentado na figura 4.9. Até 800 °C o aumento da porosidade proporcionou a queda da resistência mecânica das formulações testadas. Entre 800 °C e 1300 °C obteve-se uma evolução da resistência mecânica das

formulações sendo este fato atribuído às reações de densificação e formação de novas fases. Em 1450 °C verificou-se queda da resistência principalmente para as formulações M6 e M7 (elevado teor de carbeto de silício e nitreto de ferro silício, respectivamente). Este fato possivelmente está associado a um processo de oxidação que ocorreu com o carbeto de silício e nitreto de ferro silício nesta temperatura causando danos às formulações M6 e M7 que apresentavam elevados teores dessas matérias-primas.

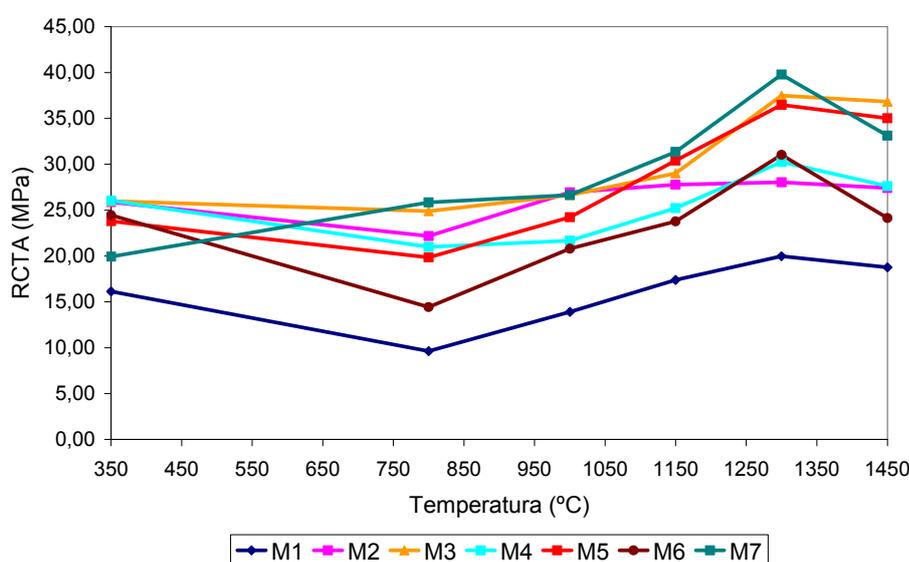


Figura 4.10 Resistência à compressão a temperatura ambiente (RCTA).

Na figura 4.11 observa-se o resultado da medida do módulo elástico entre as formulações testadas. Estes resultados estão coerentes com o que foi verificado na análise de resistência a compressão a temperatura ambiente dos materiais (Figura 4.10). A partir de 1000 °C o módulo elástico, assim como a resistência a compressão começaram a apresentar um aumento de seus valores chegando ao máximo de resistência e módulo elástico após tratamento térmico a 1300 °C.

Os resultados de resistência a flexão após tratamento térmico apresentaram grande variação entre as formulações, não sendo possível encontrar uma relação direta entre estes e os demais resultados conforme mostrado na figura 4.12. Em algumas formulações e após determinados

tratamentos térmicos, verificou-se um resultado muito similar entre as amostras como foi o caso das formulações M1, M2 e M4 tratadas a 800, 100 e 1150°C. Isto ocorreu devido aos elevados defeitos superficiais presentes nos corpos de provas testados, tendo estes defeitos significativa influência nos resultados finais.

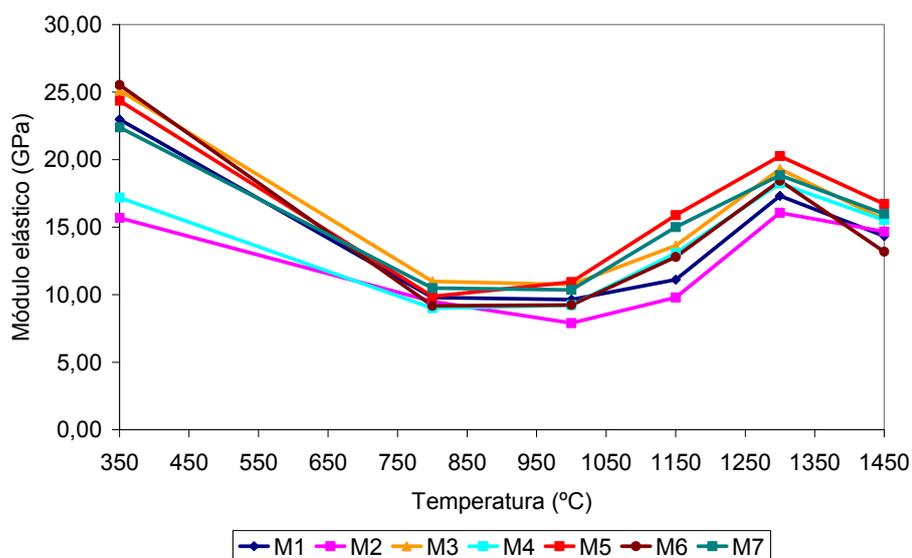


Figura 4.11 Módulo elástico entre as formulações testadas após tratamento térmico

Analisando os resultados de resistência a flexão e compressão a temperatura ambiente e módulo elástico verificou-se que as formulações M2, M3 e M4 apresentaram maior resistência à compressão (RCTA) em relação à formulação M1 nas temperaturas estudadas. Outro resultado obtido entre essas formulações foi o menor valor do módulo elástico da composição M2 em relação às demais, na maioria das temperaturas analisadas.

Comparando os resultados das formulações M3 (elevado teor do agente de expansão 2), M4 (elevado teor do agente de expansão 1) e M2 (elevado teor de argila) verificou-se que o agente de expansão 2 foi mais eficaz para promover aumento da resistência mecânica a partir de 1300 °C. Isto pode ser correlacionado com os elevados valores de RCTA a partir de 1300 °C da formulação M3 em relação às formulações M2 e M4. Desta forma tem-se que o agente de expansão 2 apresentou uma característica de ser também um bom

agente sinterizante para proporcionar aumento da resistência mecânica do material, embora seu efeito na diminuição da porosidade não seja marcante.

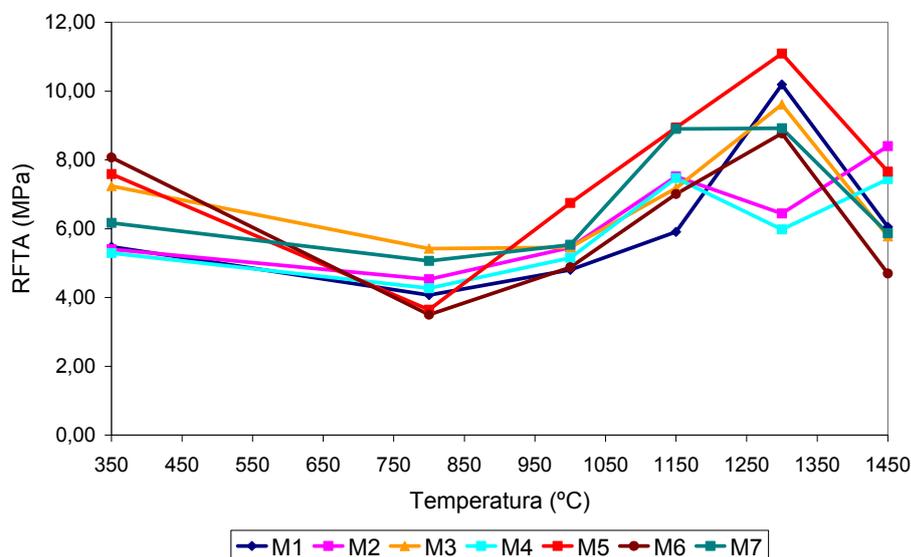


Figura 4.12 Resistência a flexão a temperatura ambiente (RFTA)

A partir de 800 °C os anti-oxidantes e o nitreto de ferro silício foram mais efetivos para garantir maior resistência mecânica ao material em relação ao carbetto de silício. Isto foi observado devido aos melhores resultados das formulações M5 e M7 comparados com a formulação M6 para o RFTA, RCTA e módulo elástico. De uma maneira geral as formulações M5 e M7 apresentaram resultados muito superiores para o RCTA e resultados similares de RFTA. Conforme apresentado na tabela 2.7 [24], o nitreto de ferro silício, quando submetido a elevadas temperaturas em atmosfera redutora, forma fases minoritárias de compostos metálicos (Fe_3Si e FeSi) sugerindo um comportamento similar das formulações M7 e M5.

4.11 Refratariedade sob carga

Analisando os resultados obtidos (figura 4.13) verificou-se que as formulações M1, M4 e M6 apresentaram maior refratariedade sobre carga com

uma faixa de temperatura variando de 1250 a 1302 °C. As formulações M2, M3 e M5 apresentaram menores temperaturas neste ensaio, sendo que estas variaram de 980 a 1030 °C. A formulação M7 apresentou uma temperatura de refratariedade intermediária neste teste (1185 °C).

Comportamento comum entre as 7 formulações foi a expansão observada em aproximadamente 900 °C, atribuído à presença do agente de expansão 1. A formulação com elevado teor dessa matéria-prima, formulação M4, foi a que apresentou maior nível de expansão.

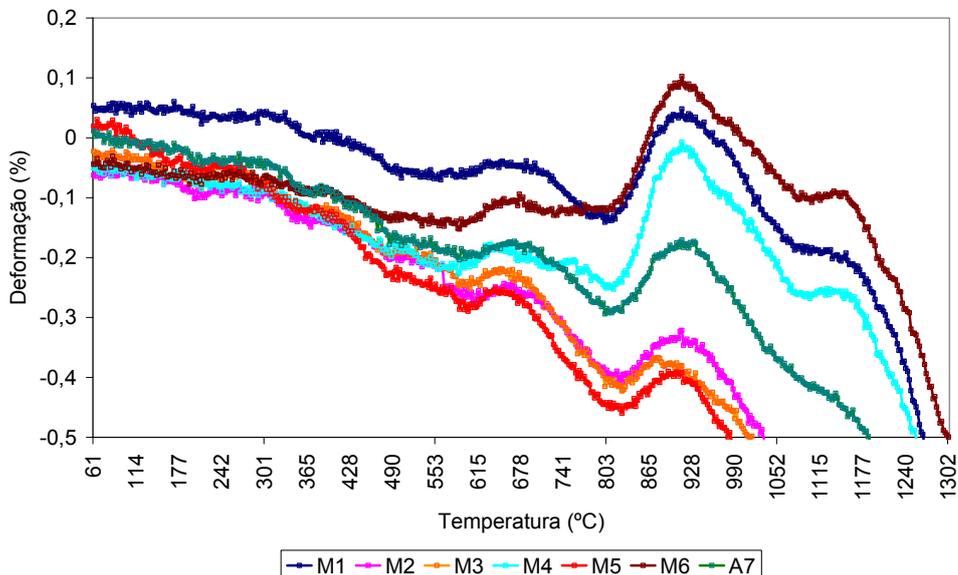


Figura 4.13 Resultado do teste de refratariedade sobre carga.

4.12 Ensaio de adesão

Na figura 4.14 encontram-se os resultados do ensaio do teste de adesão obtidos nas formulações testadas. Na abscissa desta figura, tem-se a sigla da formulação e a principal matéria-prima que foi variada em cada uma delas. Como já informado, utilizou-se a formulação M1 como corpo de prova padrão para o ensaio. É importante destacar que o ensaio foi realizado após queima a 1450 °C em atmosfera redutora do conjunto corpo de prova padrão e amostra inserida em seu orifício.

Analisando os resultados verificou-se que a formulação M4 (elevado teor do agente de expansão 1) apresentou o menor valor neste teste. Desta forma esta formulação apresentou um nível de adesão inferior em relação às demais testadas sendo esta uma propriedade fundamental exigida para as massas de tamponamento de altos-fornos. Conforme resultados apresentados até o momento tem-se que, para o agente de expansão 1, ocorreu uma elevada expansão a baixas temperaturas (entre 800 e 1300 °C) sendo que, em temperaturas mais elevadas e conforme apresentado nos resultados de variação linear dimensional, volumétrica e porosidade aparente, sua sinterização foi elevada provocando retração no material. É importante observar também o elevado desvio padrão que esta formulação apresentou, $\pm 7,33$ KN.

As formulações M3, M5 e M7 (elevados teores do agente de expansão 2, pó metálico e nitreto de ferro silício, respectivamente) apresentaram resultados superiores com relação à adesão. Conforme apresentado no resultado de refratariedade sobre carga, essas três formulações apresentaram uma baixa temperatura de refratariedade em relação às demais. Desta forma essas formulações apresentaram maior reatividade com a parede do corpo de prova padrão (maior reatividade do inserto com o substrato). Essa elevada reatividade com o substrato contribuiu para o aumento da reação de fronteira (superficial) entre a massa testada e o corpo de prova padrão.

No teste de refratariedade sobre carga a formulação M2 apresentou uma baixa temperatura de refratariedade mas não obteve bom desempenho no ensaio de adesão. Isso aconteceu pois a característica de boa aderência também está ligada à elevada expansão residual após queima, como ocorreu com principalmente as formulações M3 e M5. A formulação M2 apresentou baixa expansão residual após queima conforme resultados apresentados da variação linear dimensional e volumétrica (figuras 4.5 e 4.6, respectivamente).

Desta forma concluiu-se que a adesão é uma característica das massas de tamponamento que está relacionada à reatividade da amostra com a parede que a restringe e à expansão térmica apresentada pelo material. Como a formulação M5 apresentou resultado ligeiramente superior no teste de adesão

e foi a que apresentou menor temperatura de refratariedade sugerindo maior reatividade desse material, tem-se que o aspecto ligado à reatividade da massa foi preponderante em relação à expansão residual após queima para garantir elevada adesão do material.

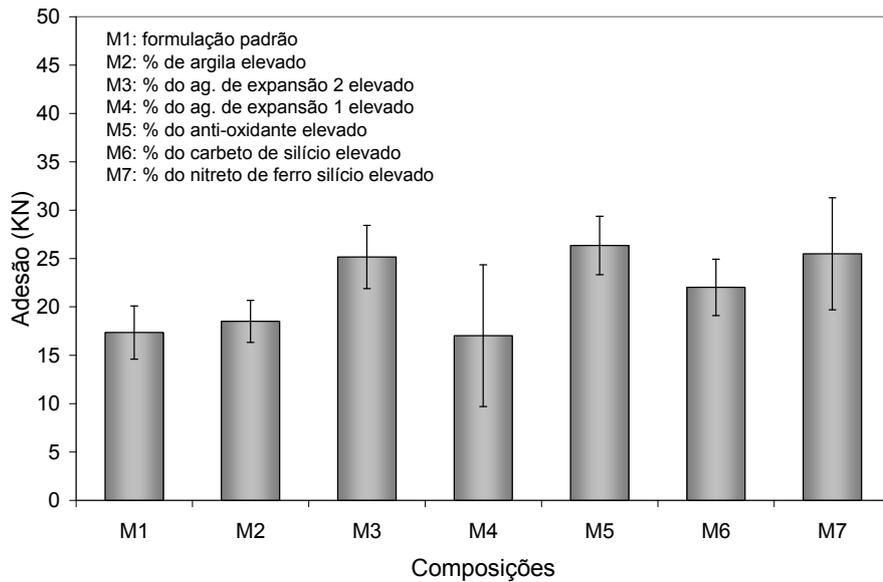


Figura 4.14 Resultado do teste de adesão.

4.13 Ponto de amolecimento

Realizou-se a determinação do ponto de amolecimento dos agentes de expansão 1 e 2 utilizados nas formulações estudadas através do teste do cone pirométrico e os resultados são mostrados na tabela 4.10.

Tabela 4.10 Resultado do ponto de amolecimento dos agentes de expansão 1 e 2.

Matérias-primas	Cone pirométrico	Temperatura de amolecimento (°C)
Agente de expansão 1	29 Orton (1659 °C)	1640 °C
Agente de expansão 2	36 Orton (1804 °C) e 38 (1835°C)	1820 °C

Foi constatado que o agente de expansão 2 apresentou uma temperatura de amolecimento maior em relação ao agente de expansão 1.

4.14 Resistência a flexão a quente

Na figura 4.15 encontram-se os resultados de resistência a flexão a quente para as formulações estudadas e tratadas termicamente nas temperaturas de 800, 1150, 1300 e 1450 °C.

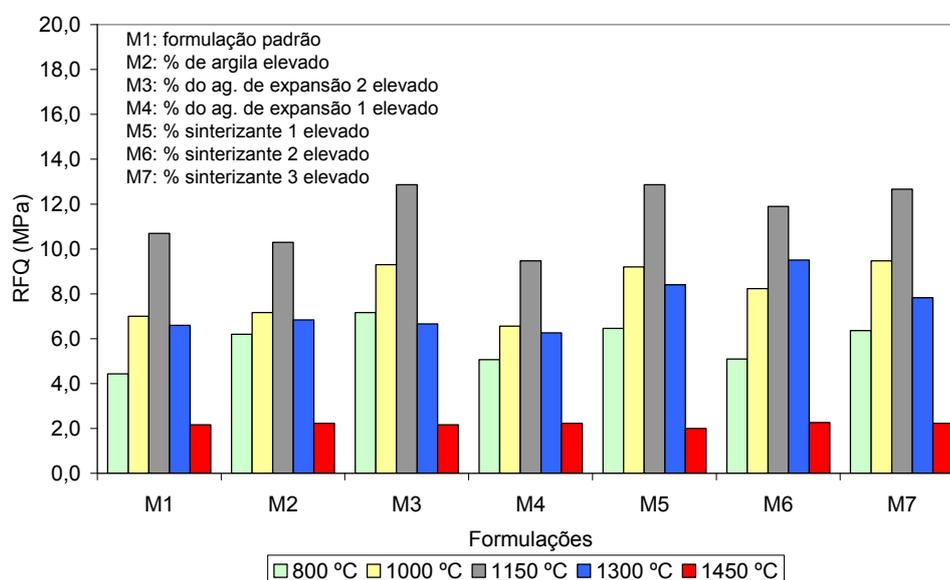


Figura 4.15 Resultado do teste de resistência à flexão a quente (RFQ).

De todas as temperaturas analisadas, em 1150 °C verificou-se o maior valor de resistência a flexão a quente para as formulações estudadas. Após esta temperatura ocorreu uma redução da resistência sendo que a 1450 °C verificou-se valores muito baixos e similares entre as formulações.

Existem três hipóteses que podem explicar o aumento de resistência à flexão até 1150 °C observado em todas as formulações analisadas. A primeira hipótese se refere ao intertravamento da estrutura do material devido à formação de fases aciculares (mulita). Trata-se de um fenômeno físico que reforçaria a estrutura do material levando a um aumento de sua resistência

mecânica a quente. Conforme será visto mais adiante na análise de difração de raios X, esse mecanismo provavelmente foi pouco atuante pois a fase mulita foi detectada a partir de 1300 °C.

A segunda hipótese seria que até 1150 °C tem-se um aumento de sinterabilidade do material. De qualquer forma este efeito foi pouco determinante para o aumento de resistência até esta temperatura pois, conforme apresentado nas figuras 4.7 e 4.8, tem-se uma variação muito grande entre as formulações para a porosidade até 1150 °C. Algumas formulações aumentaram a porosidade e outras diminuíram. O comportamento de resistência mecânica até 1150 °C foi comum e uma elevação na sinterabilidade levaria a uma redução da porosidade das formulações testadas.

O terceiro mecanismo que explicaria o aumento da resistência mecânica é que, até 1150 °C, tem-se a formação de carbeto secundários (*in situ*) no material. Conforme apresentado na Revisão Bibliográfica, equações 2.20, 2.29 e 2.37, a partir de 660 °C tem-se a formação de Al_4C_3 e, em temperaturas superiores, ocorre a formação de SiC que são fases de elevada resistência mecânica a quente. Mais adiante serão apresentados os resultados de difração de raios X mas, como há um limite de detecção do aparelho e as quantidades de alumínio metálico utilizado nas formulações estudadas foram muito pequenas, não se detectou a fase Al_4C_3 .

O comportamento comum de queda da resistência mecânica a partir de 1300 °C foi atribuído à formação de fase líquida que passa a ser preponderante sobre qualquer mecanismo de aumento de resistência mecânica que possa atuar sobre os materiais testados.

De uma maneira geral a formulação M4 (elevado teor do agente de expansão 1) apresentou menor resistência à flexão em todas as temperaturas analisadas. A formulação M2 (elevado teor de argila) também apresentou resultados inferiores. Esta menor resistência mecânica a quente poderia ser explicada pela menor refratariedade por parte da argila e do agente de expansão 1, presentes em excesso nas formulações M2 e M4, respectivamente. Como complemento, o resultado do teste do cone pirométrico

entre os agentes de expansão 1 e 2 (tabela 4.10) mostrou uma menor refratariedade por parte do agente de expansão 1.

Analisando os resultados da formulação M3 (elevado teor do agente de expansão 2) verificou-se que esta apresentou elevada resistência até a temperatura de 1150 °C sendo que os testes realizados em temperaturas superiores apresentaram resultados inferiores e similares às formulações M2 e M4.

As formulações M5, M6 e M7 apresentaram resultados semelhantes nas temperaturas analisadas e superiores em relação às formulações M1, M2, M3 e M4. Desta forma tem-se que os anti-oxidantes, nitreto de ferro silício e, principalmente, o carbeto de silício, foram muito eficazes para aumentar a resistência à flexão a quente das massas de tamponamento.

4.15 Relação entre a porosidade, módulo de ruptura a quente e grau de dificuldade de perfuração do furo de corrida dos materiais testados

Conforme citado anteriormente na Revisão Bibliográfica, Muroi [10] propôs o diagrama da figura 2.54 para prever o grau de dificuldade imposto pela massa de tamponamento durante a operação de perfuração do furo de corrida. Baseado neste diagrama e resultados da porosidade e resistência a flexão a 1450 °C, construiu-se um diagrama similar (figura 4.16).

De acordo com o diagrama de Muroi [10], observou-se que, todas as formulações estudadas encontraram-se na região de difícil perfuração. De qualquer forma, as formulações M3 e M5 ficaram na região mais próxima de um grau médio de dificuldade de perfuração devido aos seus níveis de porosidade e resistência a flexão a 1450 °C.

As formulações M1, M2 e M4 são, pelo diagrama anterior, as que apresentam maior grau de dificuldade de perfuração durante operação de abertura do furo de gusa.

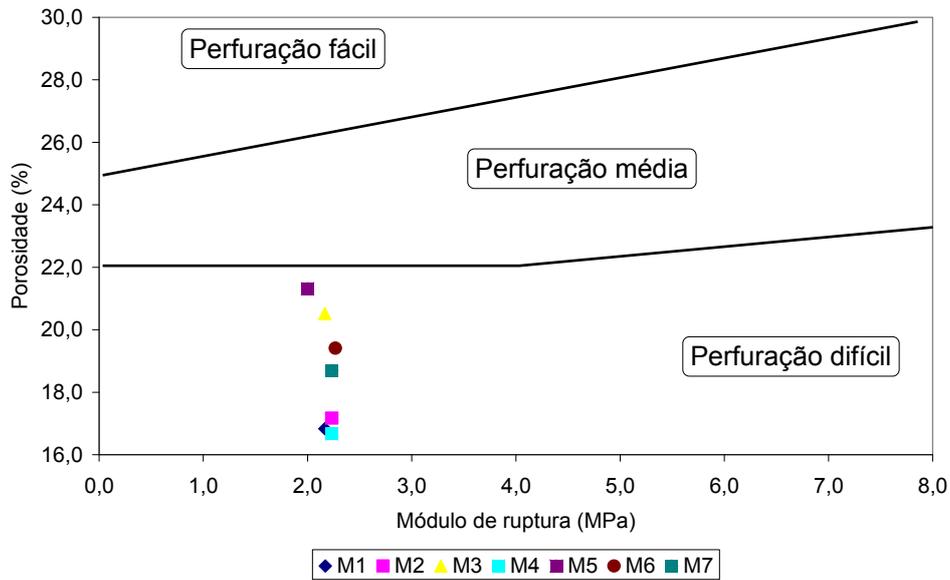


Figura 4.16 Relação entre o nível de dificuldade de perfuração do furo de gusa imposto pela massa de tamponamento com a porosidade e módulo de ruptura do material a 1450 °C.

É importante ressaltar que as massas de tamponamento para altos-fornos atuam expostas a um gradiente elevado de temperatura durante o tamponamento do alto-forno, conforme citado por Mitsui *et al.* [7]. Desta forma, elas estão sujeitas a diferentes níveis de dificuldade de perfuração durante a abertura do furo de corrida. Sendo assim, o diagrama proposto por Muroi [10], não se aplica diretamente ao projeto de formulação abordado neste estudo, uma vez que essas formulações, quando apresentam o maior nível de porosidade (após tratamento térmico a 1450 °C), já estão todas inseridas na região de difícil perfuração do diagrama.

Através de experiência prática tem-se que o maior nível de anti-oxidante na composição de uma massa de tamponamento dificulta sua perfuração. O resultado apresentado na figura 4.16 mostrou um comportamento oposto para a formulação M5 que apresentava elevado teor de anti-oxidante. Desta forma, o resultado proposto por este diagrama, a princípio, não condiz com observações de campo de projetos de formulações de massa de tamponamento como as que foram abordadas neste estudo.

4.16 Usinabilidade

A característica de usinabilidade das massas de tamponamento para altos-fornos é uma das principais exigências deste produto. Ao mesmo tempo em que se exige um material que apresente uma densificação que proporcione elevada resistência à erosão e corrosão (proporcionando elevados tempos de corridas), necessita-se também de um produto que apresente relativa facilidade ao corte pela ferramenta utilizada em campo. A massa de tamponamento deve facilitar a abertura do furo de corrida no momento exato para que não ocorra qualquer tipo de transtorno operacional para o usuário do produto e, no caso de usinas integradas, para que todo o sincronismo na produção de aço não sofra qualquer tipo de interrupção. Dessa forma, a medida da usinabilidade, ou seja, o nível de resistência que a massa de tamponamento apresenta no momento de sua perfuração através de uma broca conduzida por uma perfuratriz, deve ser bem avaliado. Neste estudo, foi desenvolvido um dispositivo, conforme citado no item 3.2.5.10, para avaliar a usinabilidade da massa de tamponamento. Para realização do ensaio uma amostra pré-queimada a 1400 °C (atmosfera redutora) em forma de barras nas dimensões 420 x 250 x 220 mm³ foi fixada dentro de um forno. O ensaio foi realizado a temperatura ambiente e com o forno a 1200 °C. Para realização dos orifícios utilizou-se uma perfuratriz de impacto com uma broca de WC acoplada, sendo que este sistema constituído pela perfuratriz e broca foi fixado em uma mesa de avanço pneumático. Para o avanço da mesa o sistema pneumático trabalhou com uma carga fixa de 5,0 kg.

Na figura 4.17 tem-se o resultado obtido do ensaio de usinabilidade realizado à temperatura ambiente. No gráfico apresentado tem-se a velocidade média para realização do furo no corpo de prova tratado termicamente a 1400 °C e o desgaste apresentado pela broca na realização deste orifício nas formulações estudadas. Supõe-se que quanto maior a velocidade média para realização do furo, menor é a resistência apresentada pelo material facilitando a realização desse orifício.

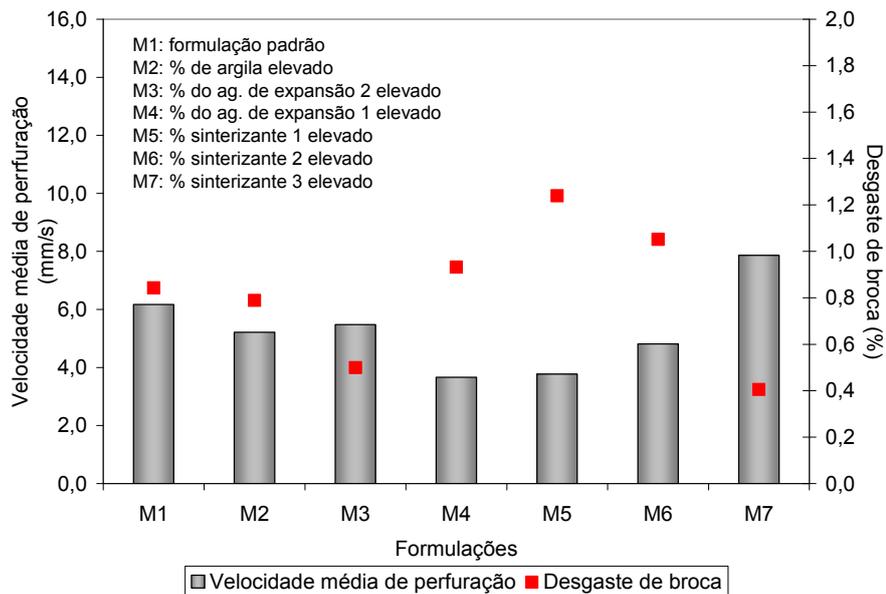


Figura 4.17 Resultado do ensaio de usinabilidade a temperatura ambiente.

Analisando os resultados verificou-se que a formulação M7 apresentou maior facilidade de realização do orifício e o menor desgaste de broca. A formulação que apresentou o maior desgaste de broca foi a formulação M5 (elevado nível de pó metálico).

A seguir (figura 4.18) tem-se a correlação entre a velocidade média de perfuração e o desgaste de broca no teste realizado a temperatura ambiente. De uma maneira geral, o quanto maior o desgaste da broca menor foi a velocidade de perfuração sendo que, a formulação M5 (elevado teor de anti-oxidante), foi a que mais contribuiu para o desgaste de broca no teste realizado a temperatura ambiente.

Na figura 4.19 encontram-se os resultados do mesmo teste de usinabilidade realizado a uma temperatura média da amostra de 700 °C. A amostra a ser testada foi inserida em um forno a 1200 °C conforme descrito no procedimento experimental deste trabalho para realização do ensaio a quente (item 3.2.5.10).

De uma maneira geral a velocidade média de perfuração do teste realizado a quente em relação ao teste de usinabilidade a temperatura ambiente foi menor para todas as amostras analisadas. No entanto, cabe ressaltar que no teste efetuado a temperatura ambiente, foram realizados três orifícios em cada

corpo, já para o teste a quente realizou-se apenas 2 orifícios. O desgaste de broca apresentado é o desgaste total para a realização dos orifícios.

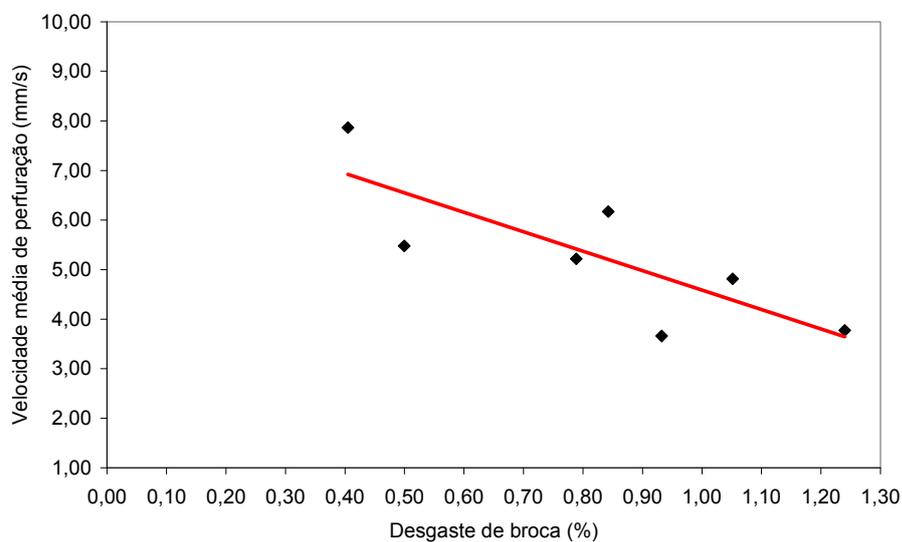


Figura 4.18 Comparação entre velocidade média de perfuração e desgaste de broca no teste de usinabilidade a temperatura ambiente.

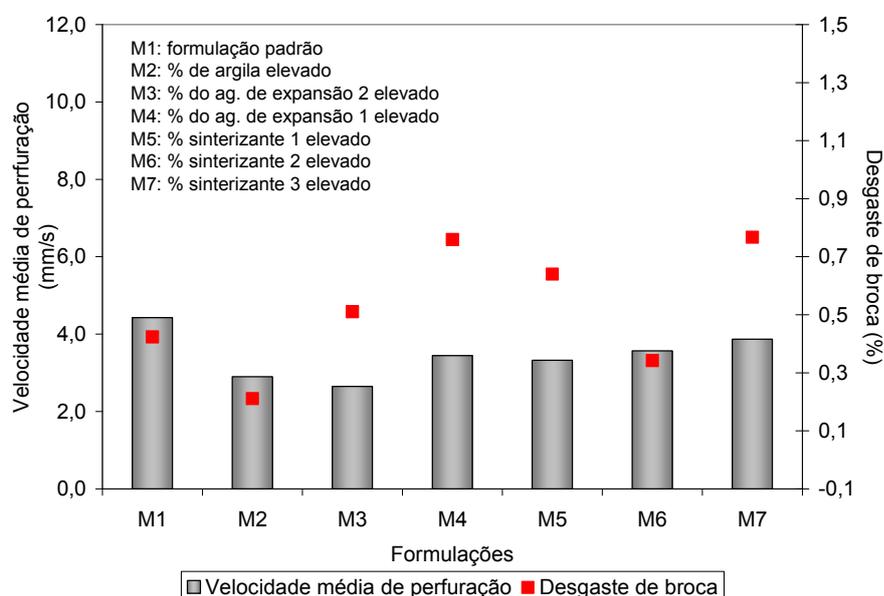


Figura 4.19 Resultado do ensaio de usinabilidade a quente.

No teste a quente a formulação M4 apresentou uma velocidade de perfuração maior em relação às formulações M2 e M3, resultado este oposto

ao teste a frio. O desgaste superior de broca apresentado para a formulação M4 em relação às duas formulações anteriores não interferiu em sua velocidade média de perfuração.

Analisando os resultados a quente entre as formulações M5, M6 e M7 (elevado teor de anti-oxidantes, carbeto de silício e nitreto de ferro silício, respectivamente) verificou-se que todas apresentaram velocidade média semelhante. A diferença foi o maior desgaste de broca observado para perfurar a amostra M7 e o baixo desgaste observado na perfuração da amostra M6, resultado este oposto ao teste realizado a frio.

Os resultados obtidos nestes ensaios não corresponderam aqueles sugeridos pelo diagrama de Muroi [10] (figuras 2.54 e 4.16), no qual se esperava que as formulações M3 e M5 apresentassem maior facilidade de perfuração e as formulações M1, M2 e M4 maior resistência no momento de realização do orifício no corpo de prova.

Conforme realizado no teste a temperatura ambiente, na figura 4.20 tem-se a correlação entre a velocidade média de perfuração e o desgaste de broca no teste realizado a quente.

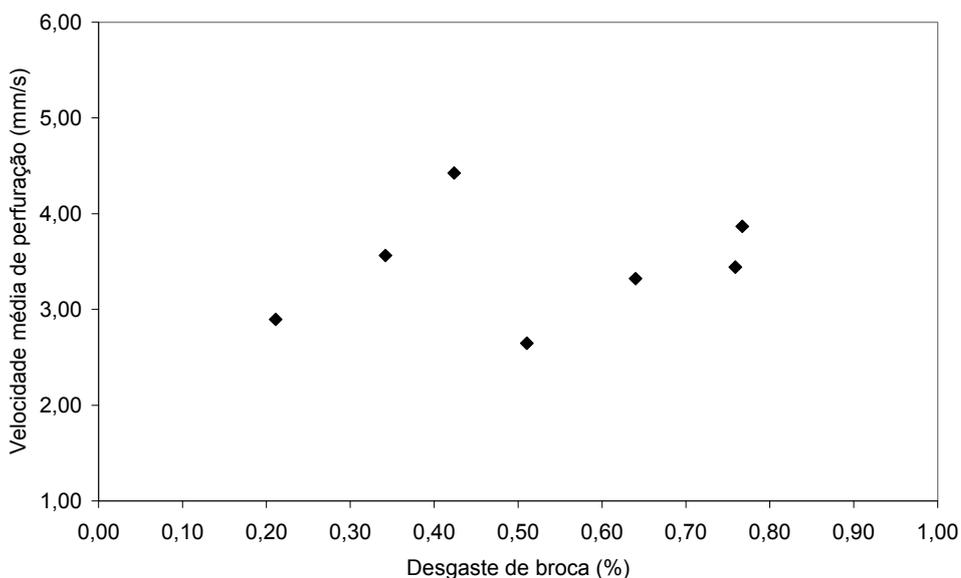


Figura 4.20 Comparação entre velocidade média de perfuração e desgaste de broca no teste de usinabilidade a quente.

Ao contrário do resultado do teste realizado a temperatura ambiente, não se verificou uma correlação entre essas variáveis sugerindo que a alteração da velocidade média de perfuração dos orifícios não sofreu influência apenas do desgaste da broca.

É importante ressaltar que o teste de usinabilidade a quente prejudicou muito o dispositivo montado para o ensaio, não sendo possível realizar testes em outras temperaturas superiores no mesmo equipamento. Verificou-se grande dificuldade de realização do orifício com a perfuratriz utilizada sendo que esta recebeu uma elevada radiação do forno, apesar do uso de uma manta protetora.

4.17 Comparação entre a velocidade média de perfuração no teste de usinabilidade e as propriedades das formulações analisadas

Baseado no trabalho de Iida, Maeda e Okamoto [36] avaliou-se a correlação entre a velocidade média de perfuração das amostras no teste de usinabilidade e o seu módulo elástico medido em todas as temperaturas citadas neste estudo. É importante ressaltar que o módulo elástico foi medido a temperatura ambiente após queima das amostras nas temperaturas abordadas neste estudo (item 3.2.4). Nas figuras 4.21 e 4.22 tem-se os resultados dessas correlações para o teste de usinabilidade realizado a temperatura ambiente e a quente, respectivamente.

Não se verificou uma correlação clara entre a velocidade média de perfuração do teste de usinabilidade realizado a temperatura ambiente e a quente com os valores do módulo elástico medido em diferentes temperaturas entre as formulações testadas.

Realizou-se também uma comparação similar entre o desgaste de broca no teste de usinabilidade a temperatura ambiente e a quente com o módulo elástico. Diferentemente dos resultados obtidos por Iida, Maeda e Okamoto [35] não se verificou qualquer tipo de correlação entre essas variáveis. É muito importante salientar que o desgaste de broca foi comparado com o módulo

elástico do material após tratamento térmico e não com o módulo elástico medido com a amostra na temperatura do teste. Talvez este tenha sido o motivo para não se encontrar uma correlação entre essa característica do produto e o seu nível de dificuldade de perfuração.

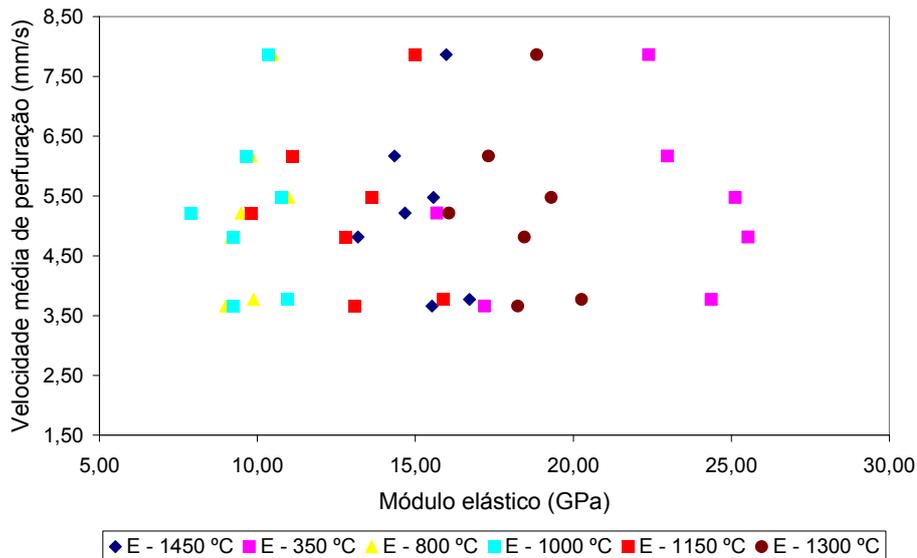


Figura 4.21 Comparação entre a velocidade média de perfuração do teste de usinabilidade a temperatura ambiente e o módulo elástico.

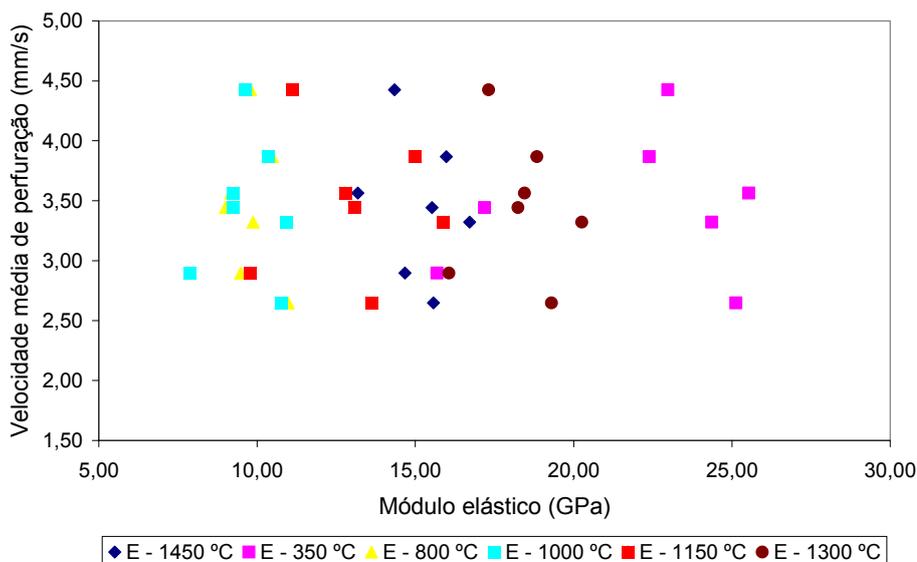


Figura 4.22 Comparação entre a velocidade média de perfuração do teste de usinabilidade a quente e o módulo elástico.

4.18 Comparação entre a velocidade média de perfuração no teste de usinabilidade e a porosidade

Nas figuras abaixo (4.23 e 4.24) tem-se os resultados das correlações entre as velocidades médias de perfuração realizadas a temperatura ambiente e a quente com a porosidade dos materiais testados, medida em todas as temperaturas abordadas neste estudo. Como pode ser verificado claramente, nenhuma correlação entre essas variáveis foi obtida. A mesma falta de correlação foi verificada quando se comparou o desgaste de broca com a porosidade do material. Também não foi possível verificar uma correlação entre a velocidade média de perfuração e o desgaste de broca com a resistência a flexão a quente dos materiais testados.

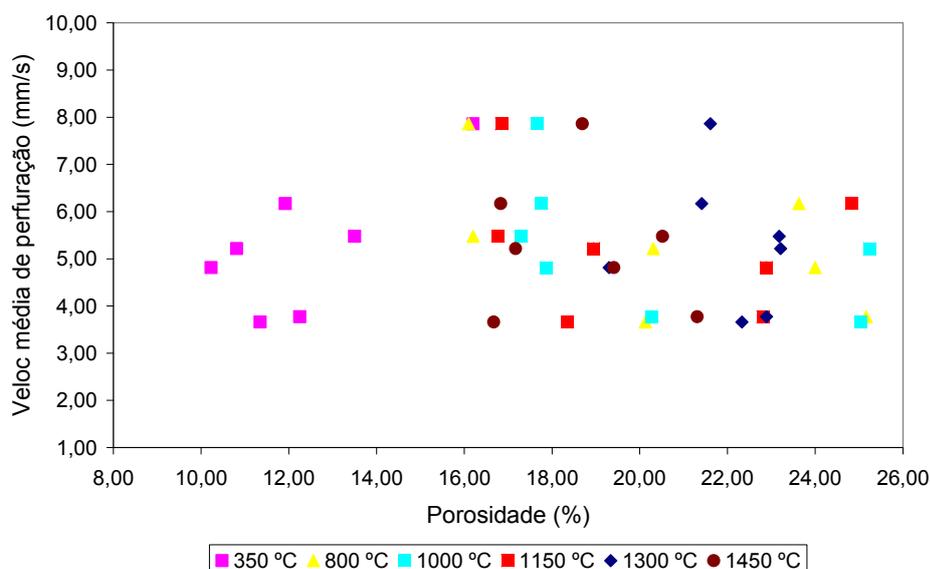


Figura 4.23 Velocidade média de perfuração do teste de usinabilidade a temperatura ambiente e porosidade dos materiais testados.

Após análises dos resultados do teste de usinabilidade e das correlações realizadas, concluiu-se que o teste desenvolvido neste estudo necessita de aprimoramentos para melhor avaliar a usinabilidade da massa de tamponamento. Algumas variáveis do teste como falta de controle do torque da broca sobre o corpo de prova, o uso de uma perfuratriz de baixa potência, a

falta de uma perfeita fixação do corpo de prova no teste a quente, entre outras, são fatores que questionam a representatividade dos resultados obtidos no ensaio. Na perfuração de uma massa de tamponamento tem-se a atuação de mecanismos complexos e, o desenvolvimento de um dispositivo para estudo dessa característica fica a título de sugestão para trabalhos futuros pois para este desenvolvimento necessita-se de um tempo maior de dedicação no projeto de um novo equipamento.

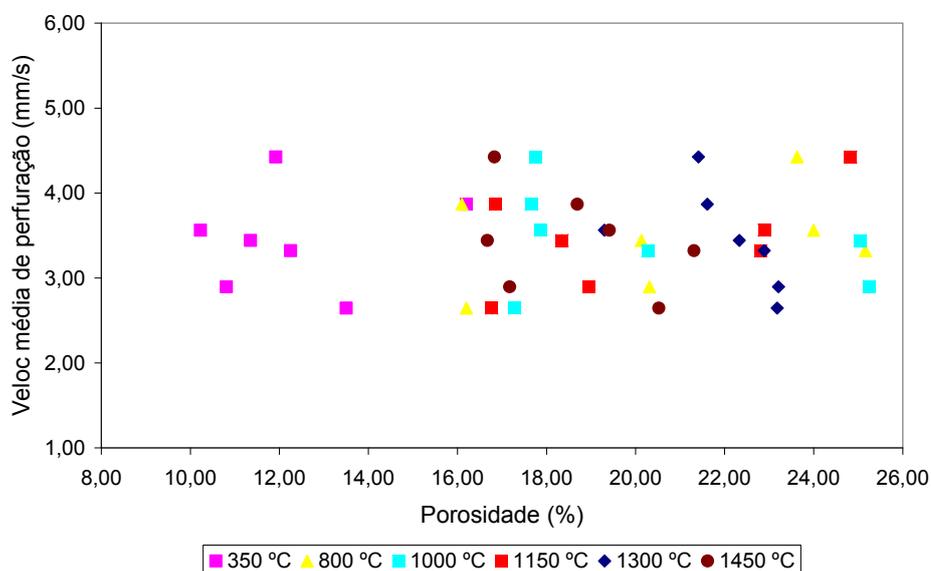


Figura 4.24 Velocidade média de perfuração do teste de usinabilidade a quente e porosidade dos materiais testados.

4.19 Corrosão no forno de indução

Para realização do ensaio de corrosão no forno de indução, foram realizadas duas baterias sendo que cada uma destas baterias foram analisadas separadamente. Isto foi efetuado visando-se isolar as variáveis de cada bateria que poderiam comprometer a interpretação do resultado tais como, diferenças na taxa de aquecimento do cadinho com as amostras, diferença na composição química do gusa utilizado, entre outras. Desta forma, avaliou-se inicialmente a resistência à corrosão dos agentes responsáveis pela contração e expansão

(formulações M2, M3 e M4) em comparação com a formulação padrão. Na segunda bateria, comparou-se a formulação padrão com os agentes sinterizantes (formulações M5, M6 e M7). O ensaio foi realizado a 1650 °C sendo que a cada 30 minutos adicionou-se escória sintética com basicidade binária de 1,25 para avaliar o grau de resistência ao ataque químico e erosivo da escória. Foram realizadas 3 adições de escória sintética.

Analisando os resultados da primeira bateria (figura 4.25), verificou-se que as formulações M2 e M3 apresentaram desgastes muito similares na região de contato com a escória e inferiores às formulações M1 e M4. O desgaste sofrido pelos corpos de provas na região de contato com o gusa líquido foi similar entre todas as formulações dessa bateria do teste. Considerando-se a experiência prática do trabalho com este produto e conforme resultado obtido, não se esperaria uma diferença significativa de resistência ao ataque de gusa e escória por parte da argila comparado com os agentes de expansão 1 e 2 testados nessas formulações. Deve-se considerar que o maior percentual de argila (6% na formulação M2) é bastante inferior às variações máximas dos outros agentes expansivos. Na prática, tem-se conhecimento que o nível de argila nessa linha de produto jamais pode superar níveis de 6 a 10% devido aos efeitos deletérios desta matéria-prima (contração, geração de trincas e baixa refratariedade).

A segunda bateria de testes revelou a eficácia do nitreto de ferro silício na prevenção ao ataque de escória no material e, como foi verificado no resultado da formulação M6, o carbeto de silício não foi tão eficaz na resistência ao ataque de escória. Conforme citado por Ishikawa *et al.* [22], o carbeto de silício não é muito eficaz para prevenção ao ataque de escória devido ao mecanismo de ataque pelo FeO levando à sua oxidação (equações 2.8, 2.9 e 2.10). Com relação ao desgaste sofrido pelo ataque do gusa, a formulação M5 apresentou uma resistência ligeiramente superior em relação às demais analisadas.

Na figura 4.26 encontram-se as fotografias dos corpos de provas após o teste, evidenciando o desgaste sofrido entre as regiões de contato com gusa e escória líquidos:

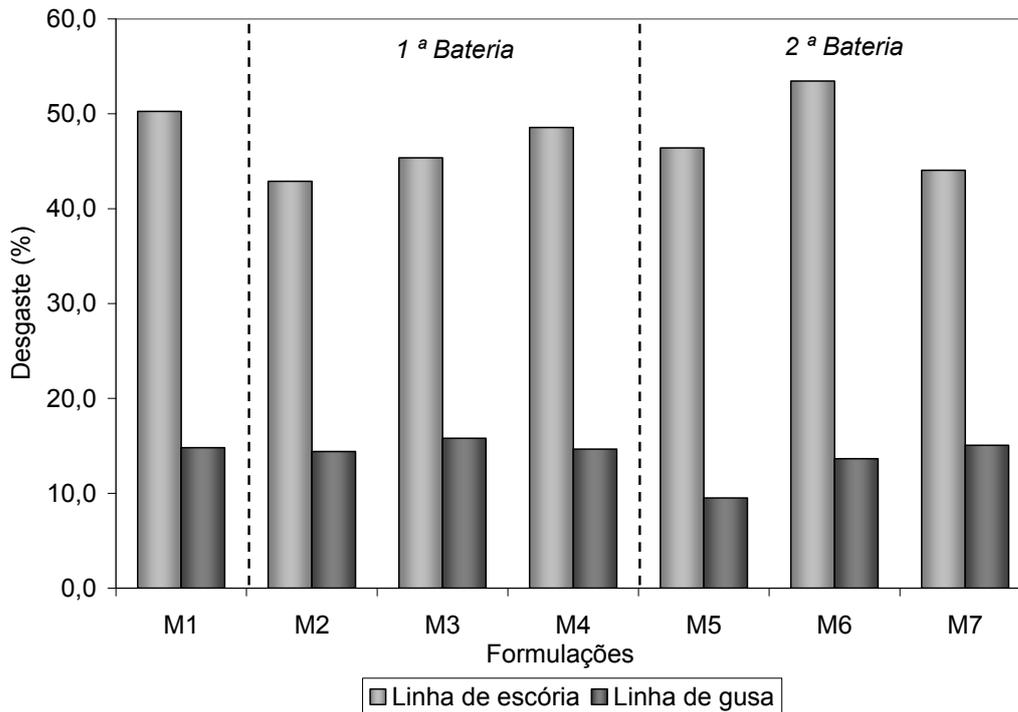


Figura 4.25 Resultado da primeira bateria do teste de corrosão no forno de indução.

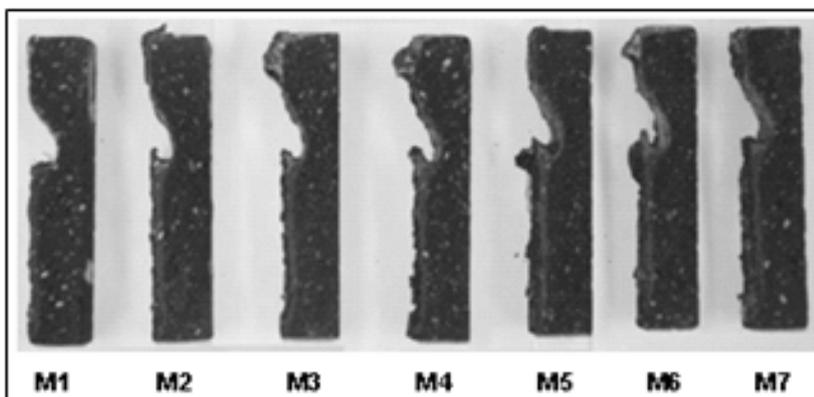


Figura 4.26 Corpos de provas após teste de corrosão no forno de indução.

Nas figuras 4.27 e 4.28 tem-se a correlação do desgaste obtido para a linha de gusa e escória no teste de corrosão no forno de indução com a porosidade medida dos materiais testados sem se verificar uma correlação efetiva entre essas propriedades.

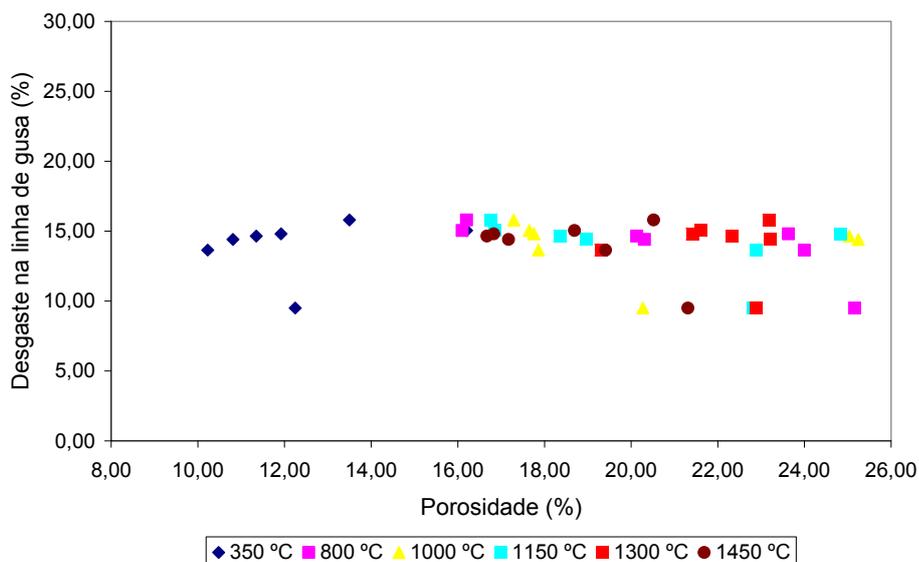


Figura 4.27 Correlação entre o desgaste da linha de gusa no teste de corrosão no forno de indução e porosidade entre os materiais testados.

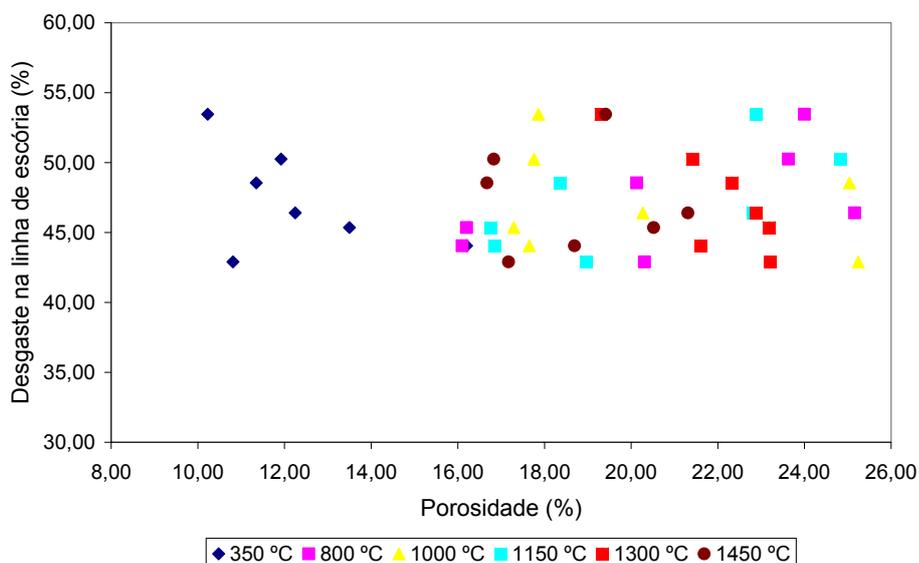


Figura 4.28 Correlação entre o desgaste da linha de escória no teste de corrosão no forno de indução e porosidade entre os materiais testados.

4.20 Processo de hierarquização analítico – Método AHP

Até o momento foi avaliado a influência das principais matérias-primas que compõem o sistema massa de tamponamento com relação às suas

características que estão relacionadas à densificação, adesão e usinabilidade. Esta caracterização foi muito importante pois, baseado nos resultados obtidos, pode-se trabalhar no melhor balanço entre essas matérias-primas visando a otimização de alguma característica específica do produto. Desta forma tem-se que uma das principais contribuições deste trabalho foi o desenvolvimento de um conhecimento para que, dependendo da necessidade de modificação de algum determinado produto, alterações possam ser realizadas de maneira rápida e precisa.

Baseado nos ensaios realizados com as 7 formulações testadas, optou-se por escolher uma formulação para análise de microestrutura / ceramografia. Esta análise tem o objetivo de conhecer a evolução microestrutural da massa de tamponamento nas temperaturas analisadas neste trabalho. Para isto, foi escolhida a formulação que apresentou o melhor desempenho nos ensaios realizados considerando as principais exigências que uma massa de tamponamento deve cumprir, associadas à sua adesão, usinabilidade e densificação.

Entende-se por adesão da massa de tamponamento a capacidade da mesma em aderir a outra massa antiga, simulando o que ocorre em campo no momento de tamponamento do furo de corrida. A massa de tamponamento tem que apresentar uma característica de boa adesão para que o furo seja completamente vedado e que a mesma possa sempre recompor o cogumelo da parte interna do forno que foi desgastado durante o vazamento. A característica de adesão da massa de tamponamento está correlacionada ao adequado nível de expansão/contração da massa e reação com o material remanescente da parede do furo [14]. Desta forma, os resultados dos ensaios de adesão e variação linear foram analisados focando uma melhor característica de adesão das formulações estudadas.

A característica de usinabilidade da massa de tamponamento está correlacionada ao nível de dificuldade que esta impõe ao ser perfurada no momento de reabertura do furo de corrida. Ou seja, para que se tenha uma boa condição de abertura do forno, a resistência mecânica da massa tem que ser suficiente para que suporte a pressão interna do forno não oferecendo

excessiva dificuldade na sua abertura. Com o intuito de avaliar a melhor formulação considerando esta característica, os resultados dos ensaios de usinabilidade, resistência a compressão a temperatura ambiente e porosidade foram comparados. Estas propriedades da massa de tamponamento foram correlacionadas conforme trabalhos da literatura citados na Revisão Bibliográfica [10, 35].

O termo densificação utilizado neste trabalho está relacionado à evolução, com a temperatura, da resistência do material ao ataque corrosivo e abrasivo do gusa e escória líquidos. Como estes mecanismos de ataque estão relacionados a fenômenos físicos e químicos, foram comparados os resultados de densidade aparente, porosidade, resistência a flexão a quente e corrosão no forno de indução entre as formulações estudadas. Estas características estão correlacionadas pois a resistência mecânica dos materiais está relacionada com a porosidade do material que por sua vez, também relaciona-se com a densidade [48]. Já o teste de corrosão no forno de indução avaliou a resistência ao ataque químico do gusa e escória nos materiais testados.

Para a escolha da melhor formulação considerando os aspectos de adesão, usinabilidade e densificação das massas de tamponamento adotou-se a metodologia AHP (*Analytic Hierarchy Process*). Este é um método de apoio na tomada de decisão baseado na lógica do multi-critério que foi desenvolvido por Saaty na década de 70. A descrição matemática do modelo adotado foi feita na seção 3.3.

4.20.1.1 *Escala de priorização e formulação escolhida*

Para construção da escala de priorização foi utilizado o método AHP, sendo que o objetivo principal foi escolher, entre todas as formulações analisadas, a melhor que atenda as propriedades das massas de tamponamento ligadas à sua resistência à corrosão/erosão, resistência mecânica, usinabilidade, adesão e ao seu custo. Estes critérios foram desdobrados, conforme figura 4.29, para realização das comparações

paritárias. Os valores apresentados na figura 4.29 são os pesos obtidos para cada variável analisada.

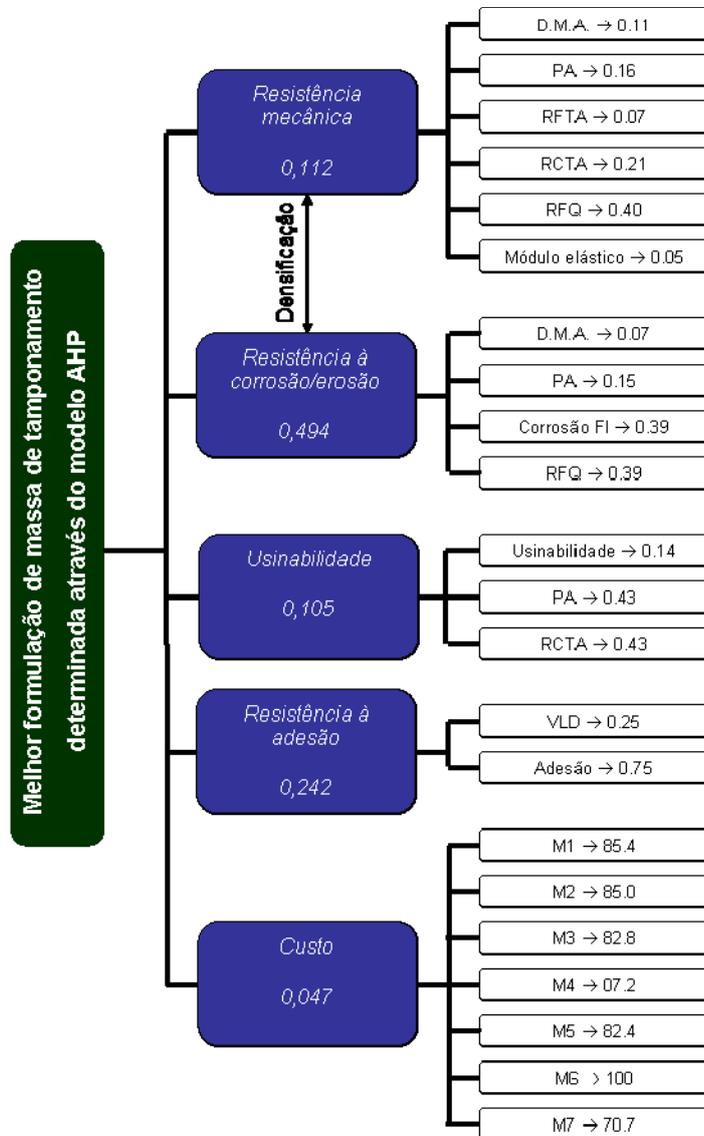


Figura 4.29 Escala de priorização para escolha da melhor formulação de massa de tamponamento baseado nos ensaios realizados.

Conforme apresentado na tabela 4.11, a formulação que apresentou a melhor pontuação na maioria das temperaturas analisadas neste estudo foi a formulação M5. Desta forma o estudo de ceramografia será realizado considerando esta formulação por entender-se que esta apresentou o melhor desempenho em todos os ensaios realizados sendo avaliado os principais aspectos que uma massa de tamponamento deve apresentar.

Tabela 4.11 Pontuações obtidas através da metodologia AHP entre as formulações estudadas.

Temperatura	800 °C	1000 °C	1150 °C	1300 °C	1450 °C	MÉDIA	DESVIO
M1	12,10	12,65	15,55	13,55	11,75	13,12	1,52
M2	13,21	14,80	15,55	14,59	12,61	14,15	1,21
M3	14,20	15,27	17,20	16,29	14,80	15,55	1,20
M4	12,58	14,02	14,80	14,23	12,29	13,58	1,09
M5	14,91	15,67	18,34	16,79	14,90	16,12	1,46
M6	14,15	14,92	17,63	16,21	13,98	15,38	1,54
M7	13,61	14,91	16,89	16,05	13,82	15,06	1,41

4.21 Difração de raios X

Na tabela 4.12 encontram-se os resultados obtidos das análises de difração de raios X⁽¹⁾ realizado na formulação M5 após tratamento térmico nas temperaturas abordadas neste estudo. Conforme evidenciado nestes resultados, fica claro como o sistema da massa de tamponamento é de extrema complexidade, uma vez que é constituído por uma grande variedade de fases cristalinas, sofrendo constantes alterações à medida que a massa é exposta ao elevado gradiente térmico durante operação.

Analisando os resultados obtidos para a formulação M5 (tabela 4.12), verificou-se a presença de silício até a temperatura de 1300 °C. A partir dessa temperatura, possivelmente a maior parte do silício restante se transformou em carbeto de silício conforme equação 2.37 ($Si_{(s)} + C_{(s)} \rightarrow SiC_{(s)}$ $\Delta G^{\circ} = -17500 + 1,930T - cal/mol$). A reação do silício formando carbeto de silício, em ambiente redutor, começa a ocorrer a partir de 1200 °C [26]. Os resultados do tratamento térmico dos anti-oxidantes em atmosfera redutora (tabela 4.5) detectou efetivamente a presença de carbeto de silício a partir de 1000 °C.

⁽¹⁾ Método do pó, equipamento PANalytical X'Pert PRO, velocidade de varredura de 0,127 2Theta/s com dispositivo X'Accelerator.

Tabela 4.12 Resultados obtidos da análise de difração de raios X na formulação M5.

Fase mineralógica (nº da ficha)	Temperatura (°C)					
	350	800	1000	1150	1300	1450
Quartzo (5-490)	•	•	•	•	•	○
Nitreto de silício (9-252)	•	•	•	•	•	○
Carbeto de silício (29-1129)	○	○	○	○	•	•
Corindon (10-173)	□	○	○	○	○	□
Silício (5-565)	□	□	□	□	Δ	
Pirofilita (12-203)	○	•	○			
Muscovita (7-042)	Δ	Δ	Δ			
Alumínio (4-787)	□	□				
Ferrodissilício (22-632)	Δ			Δ		
Caulinita (29-1488)	Δ					
Grafita (23-064)		Δ	Δ	Δ	□	□
Cristobalita (27-605)				Δ	□	○
Mulita (15-776)				Δ	□	○
Sinoita (17-545)					□	□
Fase amorfa	□	□	□	□	□	□
Legenda						
•	Maior / fase majoritária					
○	Médio					
□	Menor / fase minoritária					
Δ	Traços					

Alumínio metálico esteve presente até 800 °C, sugerindo uma elevada reatividade desse anti-oxidante. Conforme equação 2.29 ($4Al_{(l,g)} + 3C_{(s)} \rightarrow Al_4C_3(s)$ $\Delta G^\circ = -57452 + 19,09T - cal/mol$), a partir de 660 °C o alumínio metálico, em ambiente redutor, começa a se transformar em carbeto de alumínio (Al_4C_3). Nessa mesma temperatura e com presença de nitrogênio gasoso, ocorre também a formação de nitreto de alumínio (equação 2.30 – $2Al_{(s,l)} + N_{2(g)} \rightarrow 2AlN_{(s)}$ $\Delta G^\circ = -154522 + 54,15T - cal/mol$) e, o composto Al_4C_3 formado em certas condições, também pode se transformar em AlN (equação 4.31 – $Al_4C_3(s) + 2N_{2(g)} \rightarrow 4AlN_{(s)} + 3C_{(s)}$ $\Delta G^\circ = -251856 + 89,39T - cal/mol$). Como a porcentagem de alumínio metálico utilizado nessa formulação foi pequena (< 1,0%), as fases Al_4C_3 e AlN não foram detectadas em temperaturas superiores a 800 °C na análise da difração de raios X. O limite de detecção do equipamento é maior ou igual a 2%, dependendo das fases

cristalinas presentes, presença de material amorfo, compactação preferencial, preparação da amostra, quantidade de fases, entre outras variáveis. É importante ressaltar que após o tratamento térmico dos anti-oxidantes (tabela 4.5), verificou-se a presença de nitrato de alumínio a partir de 1000 °C, devido a reação do alumínio com o nitrogênio do ar atmosférico.

Os primeiros traços de grafita foram identificados a partir de 800 °C. Uma vez que não ocorreu inclusão de grafita nas formulações estudadas e como foi muito pequena a sua quantidade formada em decorrência ao aquecimento do carvão de silício (tabela 4.6), a presença da grafita a partir de 800 °C só pode ser atribuída ao início do processo de grafitação que ocorreu com o piche quando submetido a elevadas temperaturas. Dessa forma tem-se que a atuação do piche líquido na massa de tamponamento é muito dinâmica uma vez que este material sofre constantes transformações na temperatura de trabalho da massa de tamponamento. Até 800 °C há liberação de materiais voláteis por parte desse ligante e, ao mesmo tempo, a estrutura do piche sofre transformações para que, a partir de 800 °C inicie o fenômeno de grafitação. Conforme mencionado por Whiterhouse [41], as principais alterações que ocorrem com o piche quando aquecido estão esquematizadas na figura 4.30.

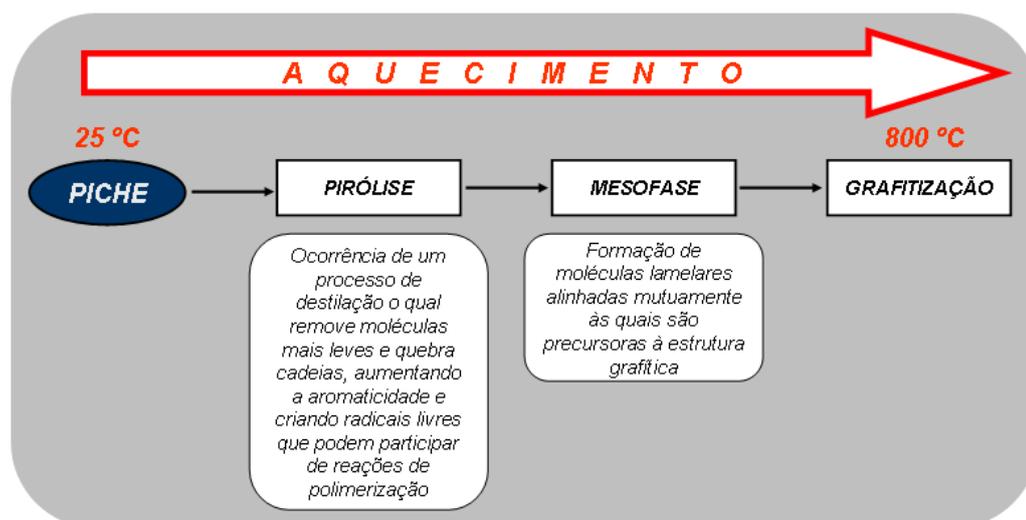


Figura 4.30 Esquema das principais reações que ocorrem com o piche líquido quando submetido à elevação de temperatura.

Band, Apleyard e Yardim [46] propuseram um diagrama mais detalhado no qual descreveram as principais reações de carbonização e grafitação que ocorre com compostos orgânicos quando submetidos a elevadas temperaturas (figura 4.31). Dependendo da composição química do produto, podem ocorrer variações das temperaturas de carbonização e grafitação dos compostos orgânicos, como por exemplo, o piche líquido contido na massa de tamponamento.

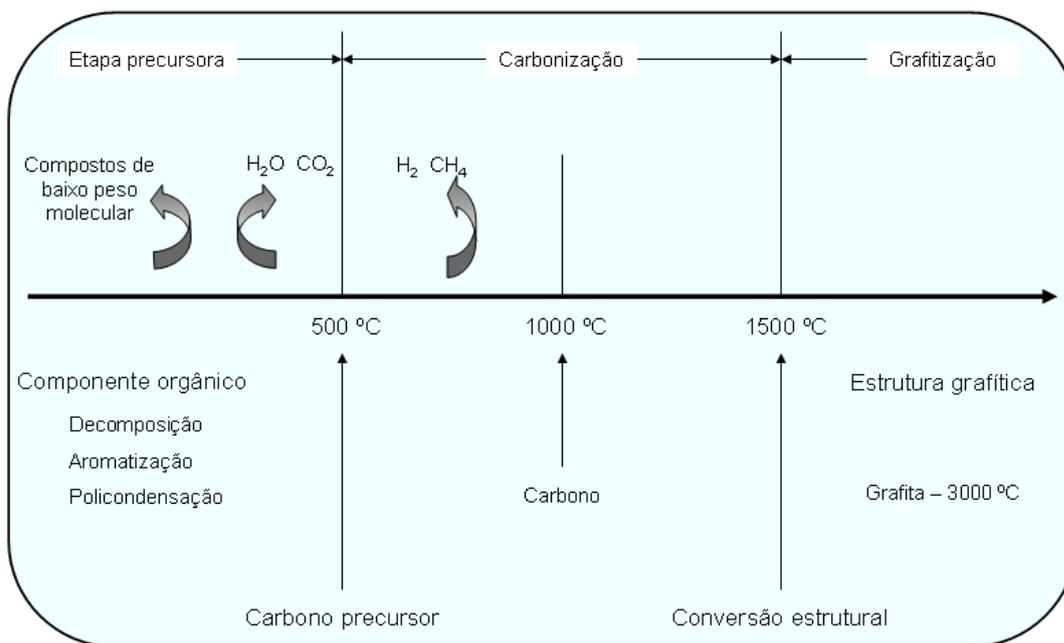


Figura 4.31 Representação esquemática do processo de carbonização e grafitação [46].

O diagrama de equilíbrio da figura 4.32, apresenta as principais fases formadas no sistema sílica alumina, no equilíbrio. A linha em vermelho corresponde à composição da massa de tamponamento abordada nesta análise. Como pode ser verificado, esta composição encontra-se na região de mulita e sílica até aproximadamente 1595 °C, considerando que o sistema esteja no equilíbrio. Acima dessa temperatura tem-se a presença de fase líquida conjuntamente com a mulita.

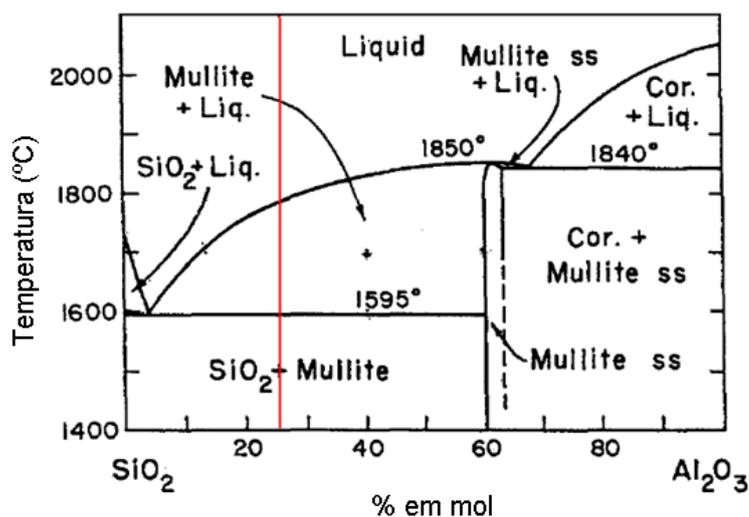


Figura 4.32 Diagrama de equilíbrio $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Os resultados da análise da formulação M5 mostraram que os primeiros traços de cristobalita começaram a ocorrer em 1150 °C, proveniente da transformação do quartzo, conforme apresentado no diagrama da figura 2.26. A ocorrência da fase cristobalita após queima a 1150 °C do produto foi atribuída às transformações sofridas pela argila e agente de expansão 1, conforme resultado das análises dessas duas matérias-primas (tabelas 4.2 e 4.4, respectivamente).

Assim como ocorreu com a fase cristobalita, a partir de 1150 °C os primeiros traços de mulita também começaram a serem observados no material. Este fato pode explicar o elevado aumento de resistência mecânica a quente verificado nessa temperatura (figura 4.15), pois a mulita, devido à sua morfologia (forma acicular), reforça a matriz do material elevando sua resistência mecânica. À medida que a temperatura de queima aumentou, a quantidade de mulita aumentou de intensidade. Das análises das matérias-primas utilizadas no produto estudado, os primeiros traços de mulita foram detectados nos agentes de expansão 1 e 2, e na argila a partir de 1000, 1300 e 1150 °C, respectivamente.

Os resultados obtidos até o momento da análise da difração de raios X justificam as principais regiões destacadas na curva de expansão térmica das formulações estudadas, conforme foi mostrado na figura 4.4:

Região 2: temperatura variando de 775 °C a 900 °C → A elevação observada na curva de expansão térmica das formulações testadas ocorreu devido à decomposição dos argilo-minerais da formulação em metacaulinita, que é uma fase instável que posteriormente se converge em mulita e cristobalita, aumentando significativamente a expansão do material [44, 45]. Analisando os resultados da difração de raios X do agente de expansão 1 (tabela 4.2), tem-se um decréscimo na quantidade de caulinita e pirofilita até 1000 °C e, a partir dessa temperatura, os primeiros traços de mulita foram observados. Dessa forma, a elevação observada na curva de expansão térmica dos produtos entre 775 e 900 °C, foi atribuído ao início do processo de mulitização ocorrido com o agente de expansão 1.

Região 4: temperatura variando de 1120 °C a 1190 °C → A expansão térmica observada nessa faixa de temperatura foi atribuída à continuidade de formação de mulita e, principalmente, ao início de formação de cristobalita, ambos provenientes da decomposição da pirofilita. Conforme apresentado no diagrama da figura 4.4, a transformação do quartzo em cristobalita é uma reação extremamente expansiva provocando uma expansão volumétrica de 15,2%. Analisando os resultados da difração de raios X para o agente de expansão 1 (tabela 4.2), os primeiros traços de cristobalita foram observados a partir de 1150 °C, justificando o comportamento observado da curva de expansão térmica nessa faixa de temperatura para os produtos analisados.

Região 6: temperaturas acima de 1340 °C → A elevada expansão térmica observada nessa faixa de temperatura foi devido à formação de mulita pela decomposição do agente de expansão 2, utilizado nas formulações.

4.22 Caracterização microestrutural

Nas figuras 4.33 a 4.38 encontram-se os resultados das análises de microscopia realizada na formulação M5 após tratamento térmico nas diferentes temperaturas abordadas neste estudo. Esta análise foi realizada utilizando um microscópio ótico e um microscópio eletrônico de varredura com

EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) acoplado conforme descrito na seção Materiais e Métodos item 3.2.5.11. Na análise química realizada pelo EDS alguns elementos como o carbono e nitrogênio não foram quantificados devido a configuração dos detectores do equipamento.

Tabela 4.13 Análise química realizada pelo EDS nas amostras da formulação M5 tratadas termicamente a 350 °C.

Legenda	Microscopia ótica						
1	Nitreto de ferro silício						
2	Alumina						
3	Carbeto de silício						
4	Ferro silício						
5	Fonte de carbono						
	MEV – resultados da análise do EDS (%)						
	Si	Fe	Al	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Observação
6	9,46	90,54					
7				100			
8	100						
9	81,44	18,56					Presença de nitrogênio
10				38,85	61,15		
11				54,16	40,78	4,61	
12	54,33	45,67					
13	81,77	16,70	1,53				
14	100						
15	53,25	46,13	0,62				

Na figura 4.33 tem-se as imagens obtidas pelo microscópio ótico e eletrônico de varredura das amostras tratadas termicamente a 350 °C. Na tabela 4.13 são apresentados os resultados da análise química realizada pelo EDS.

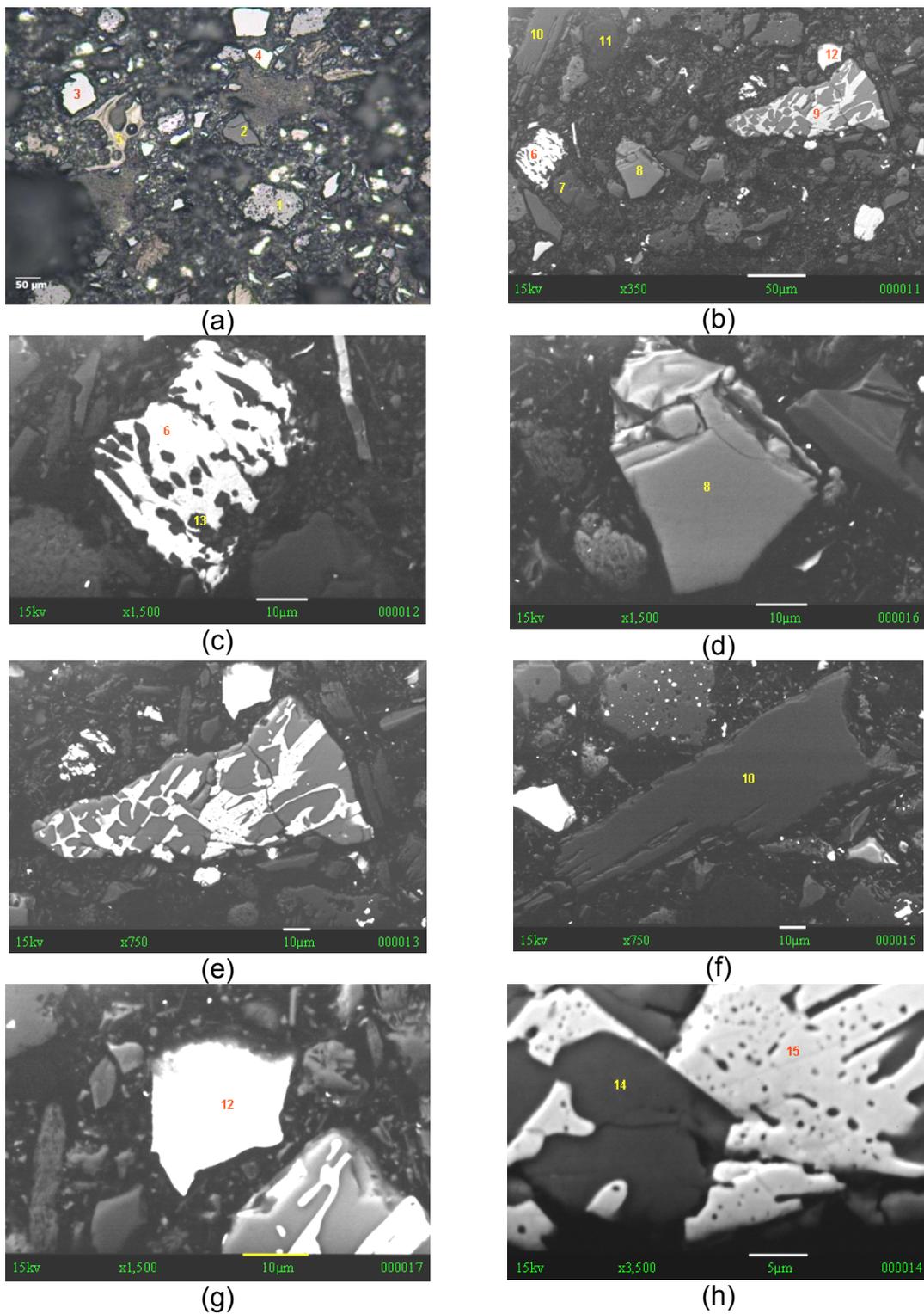


Figura 4.33 Imagens da formulação M5 tratada termicamente a 350 °C. (a) Microscópio ótico com magnificação de 200x. (b) a (f) Fotografias em elétrons retroespalhados. (g) e (h) Fotografias em elétrons secundários.

Analisando as imagens do microscópio ótico nas figuras 4.33 (a) e (b) verificou-se que após tratamento térmico a 350 °C o material apresentou uma estrutura bem estável, sem sinais de reações devido ao tratamento térmico sofrido. Nestas figuras verificou-se claramente a presença dos principais constituintes da massa de tamponamento envolvidos em uma matriz com bastante carbono. Entre os principais constituintes estão o carvão de silício, nitreto de ferro silício, alumina, materiais sílico-aluminosos e ligas metálicas como o ferro silício e alumínio.

Na análise química via EDS da região escura do nitreto de ferro silício, figura 4.33 (c), detectou-se a presença de nitrogênio não sendo possível sua quantificação devido a limitação do equipamento para esta análise. Nas figuras 4.33 (e) e (h) tem-se detalhes do nitreto de ferro silício sendo que a região rica em ferro apresentou uma porosidade elevada, aspecto este considerado comum do material.

As demais imagens presentes na figura 4.33 apresentaram detalhes de alguns constituintes das massas de tamponamento.

Na figura 4.34 tem-se as imagens obtidas pelo microscópio ótico e eletrônico de varredura das amostras tratadas termicamente a 800 °C. Na tabela 4.14 encontram-se os resultados da análise química realizada pelo EDS.

Após tratamento térmico a 800 °C verificou-se poucos sinais de reações químicas sofrido pelo material. Conforme apresentado nas figuras 4.34 (a) e (b), as matérias-primas que constituem a massa de tamponamento apresentaram um aspecto bem estável após queima nesta temperatura.

Apenas como evidenciado na figura 4.34 (d) ocorreu o início do processo de oxidação da matéria-prima em destaque. Na região mais clara a análise do EDS (pontos 13 e 15) detectou um material com elevado teor de ferro metálico. Quando se analisou a borda desse material, região mais escura (pontos 14 e 16), foi detectado a presença de oxigênio, silício e ferro sendo a análise apresenta com a quantidade de sílica e óxido de ferro presentes nesta região.

Tabela 4.14 Análise química realizada pelo EDS nas amostras da formulação M5 tratadas termicamente a 800 °C.

Legenda	Microscopia ótica							
1	Carbeto de silício							
2	Nitreto de ferro silício							
3	Ferro silício							
4	Alumínio							
	MEV – resultados da análise do EDS (%)							
	Si	Fe	Al	Ca	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
5					61,10	38,90		
6	100							
8			100					
10					28,11	71,89		
12	100							
13	5,94	94,06						
14					51,25		46,22	2,53
15	8,12	91,88						
16					35,98		64,02	
17	96,09		1,36	2,55				
18					32,94		58,85	8,21
20 centro					8,75		91,12	
20 borda					13,18		86,17	

O oxigênio esteve presente nesta temperatura devido a presença da hidroxila e álcalis dos argilo-minerais, reagindo com algumas matérias-primas que compõem o produto. Conforme já discutido (item 2.2.4.5) e citado por Lenz e Silva [17] entre 800 °C e 1000 °C ocorre liberação de álcalis (K₂O e Na₂O) contido em alguns argilo-minerais. A liberação destes materiais também contribuiu para o aumento da porosidade das formulações M2 e M4 com elevados teores de argila e agente de expansão 1, respectivamente, e conforme discutido no item 4.9.

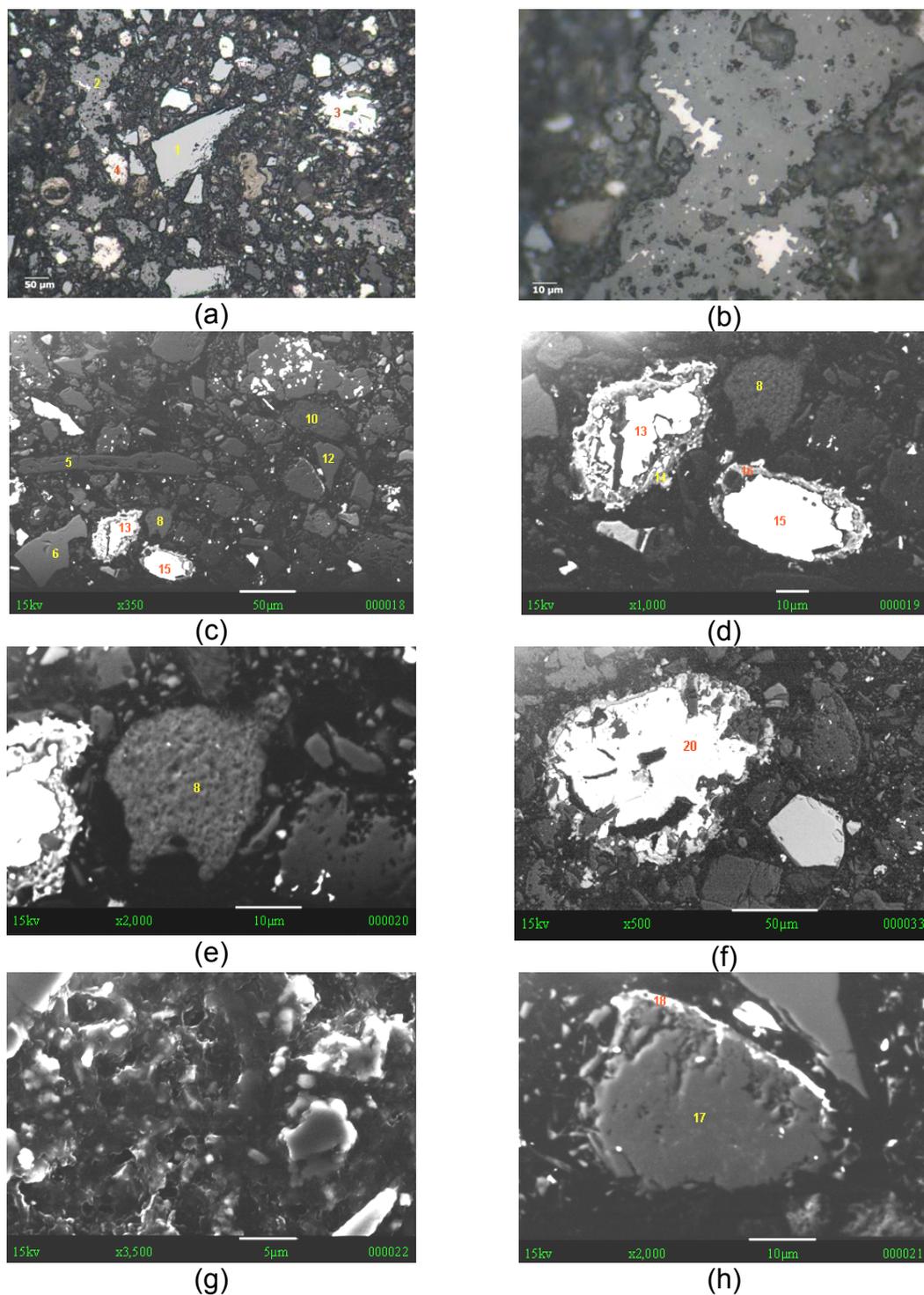


Figura 4.34 Imagens da formulação M5 tratada termicamente a 800 °C. (a) e (b) Microscópio ótico com magnificação de 200x e 1000x, respectivamente. (c) a (f) Fotografias em elétrons retroespalhados. (g) e (h) Fotografias em elétrons secundários.

A seguir na figura 4.35 tem-se as imagens das análises no material que passou por um processo de queima a 1000 °C e na tabela 4.15 o resultado da análise química do EDS.

Tabela 4.15 Análise química realizada pelo EDS nas amostras da formulação M5 tratadas termicamente a 1000 °C.

Legenda	MEV – resultados da análise do EDS								Observação
	Si	Fe	Al	Ca	Cr	K	SiO ₂	Al ₂ O ₃	
1	49,77	48,85	0,89	0,50					
2	100								
3	1,83	98,17							
4							38,95	61,05	
5							38,75	61,25	
6	100								
7	51,74	46,46			1,80				
8	98,38		1,56						Presença de carbono
9	2,33	97,67							
10	78,25	16,12	5,63						
11	81,66	4,79	10,48	1,53		1,54			Presença de carbono
12	Presença de muito silício e carbono. Pouco alumínio								

De acordo com as figuras 4.35 (a) e (c), o alumínio metálico não foi mais detectado após queima a 1000 °C. Este resultado reforça a análise da difração de raios X desse material (tabela 4.15) na qual não mais se encontrou alumínio metálico nesta temperatura. Conforme citado por Luz e Pandolfelli [26], a partir de 660 °C o alumínio metálico em ambiente redutor começa a reagir formando carbetos e, na presença de nitrogênio, ocorre a formação de nitretos. Estas reações estão descritas na tabela 2.8 da Revisão Bibliográfica. No resultado da difração de raios X apresentado pela queima do alumínio em atmosfera redutora (tabela 4.5), verificou-se a presença do nitreto de alumínio a partir de 1000 °C.

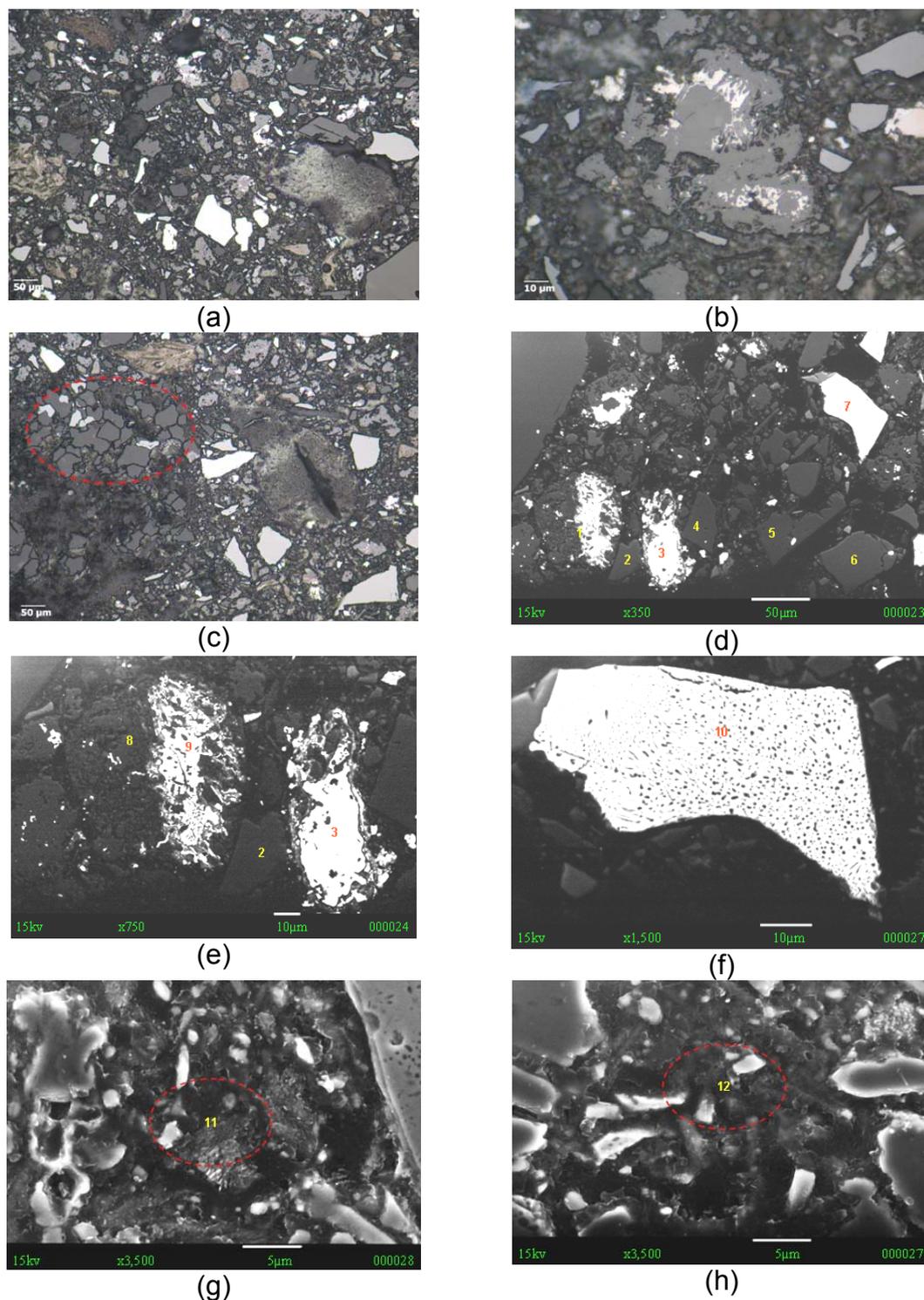


Figura 4.35 Imagens da formulação M5 tratada termicamente a 1000 °C. (a), (b) e (c) Microscópio ótico com magnificação de 200x, 1000x e 200x, respectivamente. (d) a (f) Fotografias elétrons retroespalhados. (g) e (h) Fotografias em elétrons secundários.

Após queima a 1000 °C e conforme evidenciado nas figuras 4.35 (d) e (e) verificou-se que a matéria-prima constituída basicamente por ferro e silício continuou o processo de reação com separação destes elementos iniciado a 800 °C. Na região escura (ponto 8) não mais se detectou a presença de oxigênio mas sim a presença de carbono e um elevado percentual de silício. Conforme também citado por Luz e Pandolfelli [26] no estudo sobre a atuação de anti-oxidantes em refratários contendo carbono, em ambiente redutor o silício reage com o carbono formando carbeto de silício a partir de 1200 °C (equação 2.37). Youn *et al* [13] citaram que essa reação em massas de tamponamento ocorre a partir de 1350 °C. Ao contrário do que foi citado por estes autores, verificou-se que a formação do carbeto de silício, considerando o projeto de massa de tamponamento abordado neste estudo, começou a ocorrer a partir de 1000 °C, conforme mostrado também nas análises das figuras 4.35 (g) e (h). A análise química via EDS das figuras 4.35 (g) e (h) apresentou uma matriz do produto com elevado percentual de silício e carbono, com presença também de alumínio.

A região em destaque na figura 4.35 (c) é característica de materiais com elevado teor de sílica, pois devido ao aumento da temperatura, este material sofreu expansão apresentando-se com o aspecto observado.

Na figura 4.35 (f) verificou-se que o nitreto de ferro silício manteve o mesmo aspecto das amostras analisadas em temperaturas inferiores.

Analisando as imagens do material após queima a 1150 °C na figura 4.36 verificou-se a presença de uma estrutura mais reagida em relação às anteriores sendo evidente a formação dos primeiros traços de um material acicular (figura 4.36 (h)), similar à estrutura da mulita. No resultado da análise de difração de raios X (tabela 4.16) a mulita começou a ser detectada no material a partir desta temperatura. É importante destacar que a partir de 1150 °C o material começou a apresentar aumento da resistência mecânica, conforme resultados de RCTA (figura 4.11) e RFQ (figura 4.15) sendo que no ensaio a quente ela foi máxima nesta temperatura. O início da formação da mulita promoveu o intertravamento da estrutura aumentando a resistência mecânica do material. Não foi possível realizar a análise química via EDS

desses materiais aciculares devido às suas pequenas dimensões sendo que o equipamento de análise apresentava limitações com relação ao tamanho mínimo da área a ser analisada (mínimo de $5 \mu\text{m}^2$).

Tabela 4.16 Análise química realizada pelo EDS nas amostras da formulação M5 tratadas termicamente a $1150 \text{ }^\circ\text{C}$.

Legenda	MEV – resultados da análise do EDS (%)							Observação
	Si	Fe	Al	Ca	K ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	
1	89,48	7,34	1,50	1,68				
2	100							
3						38,36	61,64	
4	100							
5					3,75	53,42	42,65	
6	100							
7	100							
8	96,91		1,79	1,30				Presença de nitrogênio
9	91,74	5,79	1,80	0,67				
10	30,64	68,08	1,27					
11	62,88	18,09	17,27	1,76				Presença de carbono
12	62,09	28,24	9,68					Presença de carbono
13						99,68	0,24	
14						15,21	84,29	

Nas demais imagens da figura 4.36 tem-se detalhes de alguns materiais constituintes da massa de tamponamento após queima a $1150 \text{ }^\circ\text{C}$.

Analisando as imagens da figura 4.37 (b), (c) e (d) do material após queima a $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ verificou-se menor quantidade de poros com presença de grãos mais reagidos e em formas arredondadas (figuras 4.37 (b) e (d)). Nesta temperatura foi evidente a maior quantidade de mulita presente conforme análise do EDS do ponto 11 da figura 4.37 (h) e (g). A mulita, além de aparecer em maior quantidade em relação à amostra tratada termicamente a $1150 \text{ }^\circ\text{C}$, também apresentou uma dimensão maior podendo ser realizada sua análise química no EDS.

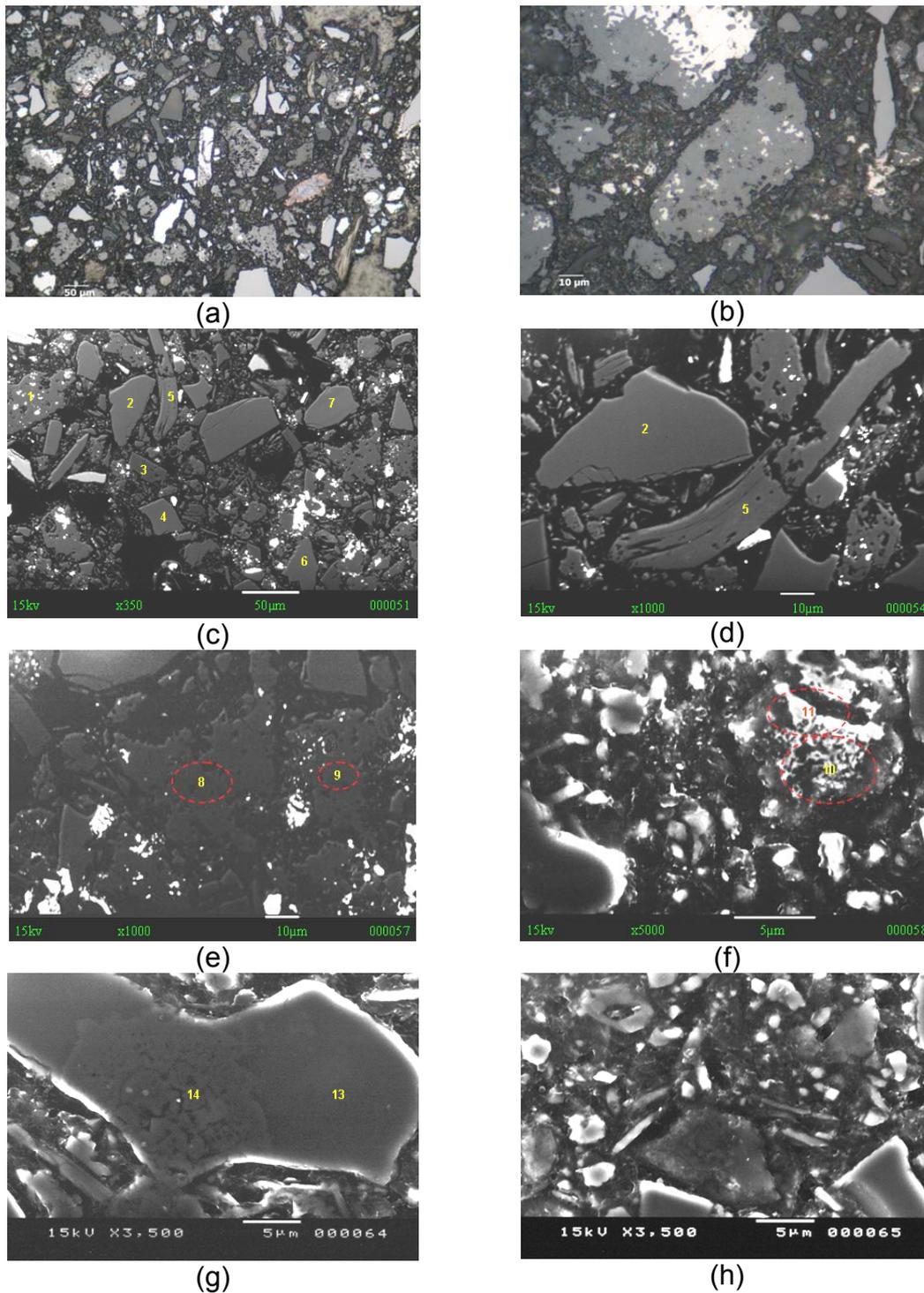


Figura 4.36 Imagens da formulação M5 tratada termicamente a 1150 °C. (a) e (b) Microscópio ótico com magnificação de 200x e 1000x, respectivamente. (c) a (e) Fotografias em elétrons retroespalhados. (f) a (h) Fotografias em elétrons secundários.

Conforme apresentado na figura 4.37 (e) a 1300 °C o nitreto de ferro silício apresentou uma estrutura muito reagida. A região escura dessa figura apresentou na análise química via EDS, presença de silício e nitrogênio. Conforme citado por Luz e Pandolfelli [26], a partir de 1200 °C o silício pode reagir com o nitrogênio formando nitreto de silício (equação 2.38).

Tabela 4.17 Análise química realizada pelo EDS nas amostras da formulação M5 tratadas termicamente a 1300 °C.

Legenda	MEV – resultados da análise do EDS (%)								Observação
	Si	Fe	Al	Ca	Fe ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	
1	89,21	6,83	3,96						
2	95,16	2,08	2,76						
5							71,58	28,42	
6					4,63	18,40	50,59	26,38	
7	48,72	50,37	0,93						
8	98,29		1,71						Presença de nitrogênio
9							59,18	40,81	
10	64,44		27,17	8,00					
11					1,98		48,36	49,66	

Analisando as imagens da figura 4.38 (a), (b), (c), (d) e (e) tem-se que após queima a 1450 °C o material sofreu elevado nível de reação apresentando uma estrutura densificada.

Nas imagens 4.38 (g) e (h) não mais foi possível avaliar a presença de mulita sendo que o material apresentou a matriz com um aspecto lamelar. Conforme citado por Luz e Pandolfelli [26] a mulita em ambiente redutor e acima de 1500 °C, decompõe-se liberando gás CO (equação 2.35). A análise da difração de raios X realizada na amostra após queima a 1450 °C detectou a presença de mulita mas como na análise do microscópio eletrônico não se registrou sua presença em seu formato típico acicular, sugere-se que a 1450 °C a mulita já começou a reagir, mudando a sua forma para posterior decomposição.

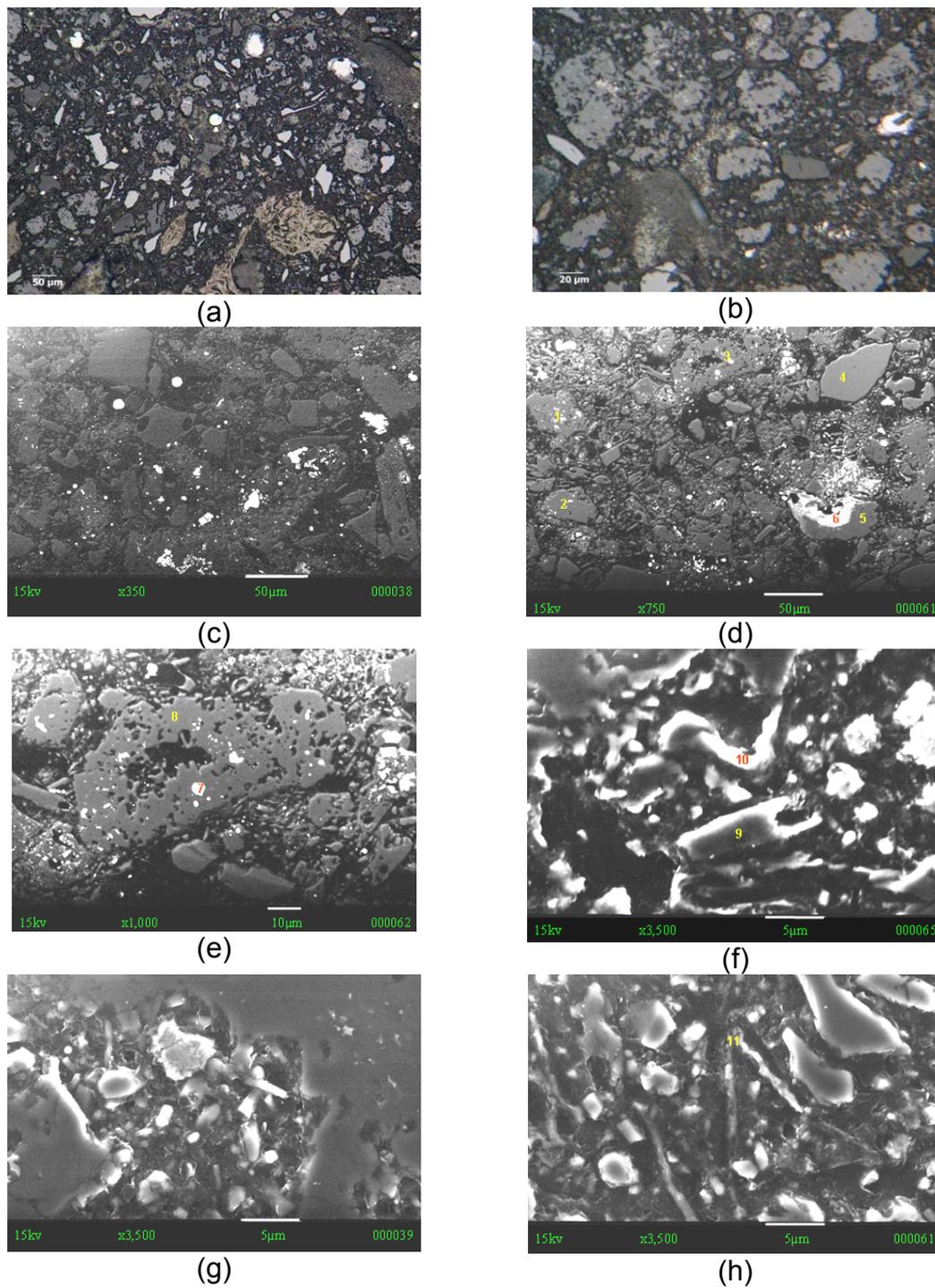


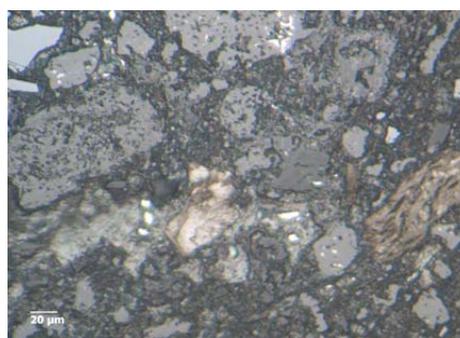
Figura 4.37 Imagens da formulação M5 tratada termicamente a 1300 °C. (a) e (b) Microscópio óptico com magnificação de 200x e 500x, respectivamente. (c) a (e) Fotografias em elétrons retroespalhados. (f) a (h) Fotografias em elétrons secundários.

Tabela 4.18 Análise química realizada pelo EDS nas amostras da formulação M5 tratadas termicamente a 1450 °C.

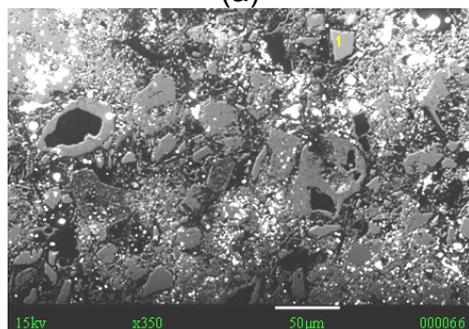
Legenda	MEV – resultados da análise do EDS (%)					Observação
	Si	Fe	Al	SiO ₂	Al ₂ O ₃	
1	100					
2	1,83	98,17				Presença de carbono
3	96,90		3,10			



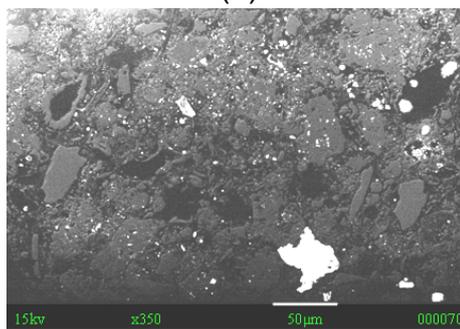
(a)



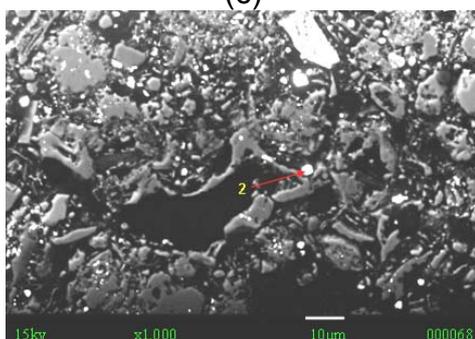
(b)



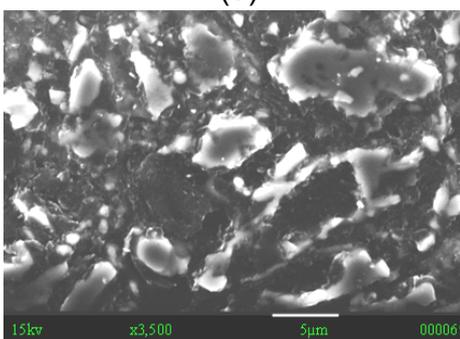
(c)



(d)



(e)



(f)

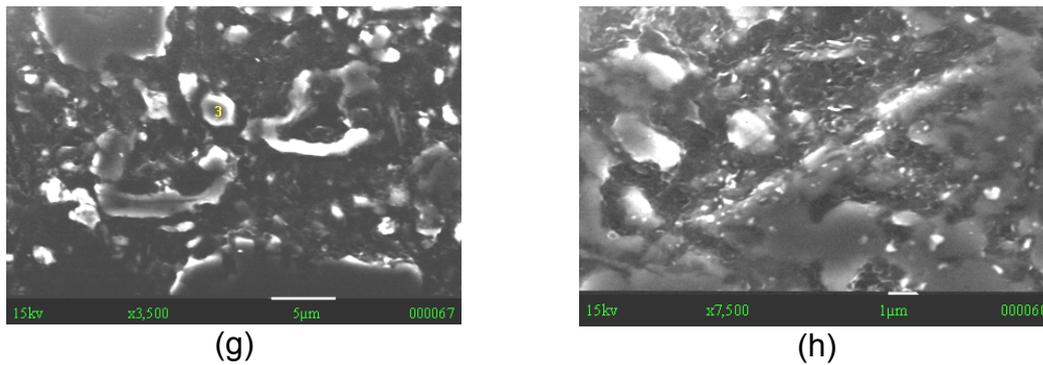


Figura 4.38 Imagens da formulação M5 tratada termicamente a 1450 °C. (a) e (b) Microscópio ótico com magnificação de 200x e 500x, respectivamente. (c) a (e) Fotografias em elétrons retroespalhados. (f) a (h) Fotografias em elétrons secundários.

As análises de difração de raios X e microscopia eletrônica realizadas na amostra M5 após os diferentes tratamentos térmicos foram muito eficazes para compreensão global dos efeitos da temperatura nas propriedades das massas de tamponamento. Apesar da complexidade envolvida no sistema massa de tamponamento devido ao elevado número de constituintes do produto, foi possível avaliar reações e transformações que ocorreram com estes constituintes alterando as características da massa de tamponamento nas temperaturas abordadas neste estudo.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Dentro da proposta inicial de abordar com um enfoque sistêmico as propriedades das massas de tamponamento, associadas aos aspectos da adesão, usinabilidade e densificação do produto, vários resultados de impacto tecnológico foram gerados.

O teste de adesão foi uma importante ferramenta que auxiliou na interpretação dos aspectos ligados a essa propriedade. A capacidade de adesão da massa de tamponamento é uma característica relacionada a aspectos físicos e químicos da interação do material, após aplicação com a massa remanescente da região interna do furo de corrida. Dessa forma, o agente de expansão 2 contribuiu para aumentar a adesão do produto, devido a um fator físico após a formação de uma fase expansiva decorrente do aumento da temperatura. Os anti-oxidantes e o nitreto de ferro silício também contribuíram para a adesão do material, no entanto, nesse caso, devido ao aspecto químico. Essas duas matérias-primas promoveram maior interação entre as superfícies da massa e do corpo de prova padrão do teste de adesão.

Da investigação das características ligadas à usinabilidade das massas, constatou-se pouca correlação entre os resultados obtidos neste trabalho com outros publicados na literatura. De qualquer forma, para o teste realizado à temperatura ambiente verificou-se que o nitreto de ferro silício proporcionou ao material uma característica de fácil perfuração e, o teste à quente apresentou um resultado oposto, sendo que o agente de expansão 1 foi o principal responsável para aumentar a facilidade de perfuração da massa. Constatou-se que a característica ligada à usinabilidade da massa de tamponamento requer maior aprofundamento nos estudos, devido à complexidade em se avaliar o comportamento do material no momento de perfuração / abertura do furo de corrida.

Entre as questões relacionadas à densificação, tem-se que o nitreto de ferro silício foi um importante agente para melhorar a resistência do material ao ataque químico da escória. Além disso, os anti-oxidantes, carbeto de silício e nitreto de ferro silício também mostraram-se muito efetivos para melhorar as

propriedades à quente do produto, conforme verificado nos resultados do teste de resistência a flexão à quente.

As principais transformações sofridas pelo material durante aquecimento foram a volatilização do piche líquido e eliminação de álcalis presentes na argila e agente de expansão 1 até 800 °C, aumentando sua porosidade. A partir dessa temperatura, verificou-se a presença de grafita, sendo esse processo de grafitação atribuído ao piche da massa de tamponamento.

Além das reações anteriores, a partir de 800 °C o agente de expansão 1 começou a contribuir com a expansão progressiva da massa, devido à formação das fases cristobalita e mulita. A partir de 1360 °C, o agente de expansão 2 começou a atuar promovendo elevada expansão ao produto pela formação de mulita. A 1450 °C, a análise de microscopia mostrou que a matriz do material assumiu uma forma lamelar, não sendo mais possível identificar a mulita na sua forma acicular, sugerindo o início de seu processo de decomposição devido ao ambiente redutor.

O uso da metodologia AHP foi eficaz para organização dos resultados obtidos entre as formulações testadas. Dentro da exigência colocada pelo modelo da escolha da melhor formulação que atendesse aspectos ligados à adesão, usinabilidade e densificação do produto, a formulação M5, com maior teor de anti-oxidantes, foi a que apresentou melhores resultados. As demais formulações elaboradas também se mostraram com bons resultados quando comparadas à formulação padrão M1, que é utilizada em um alto-forno de elevada produtividade.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugerem-se os seguintes estudos para dar continuidade ao trabalho:

- 1) Avaliar o efeito das diferentes fontes de carbono que constituem o sistema massa de tamponamento em suas características/propriedades.
- 2) Avaliar o efeito da distribuição granulométrica nas propriedades das massas de tamponamento.
- 3) Avaliar a influência dos diferentes tipos de ligantes líquidos nas propriedades das massas de tamponamento.
- 4) Desenvolver dispositivo para avaliar os aspectos de usinabilidade das massas de tamponamento.

7 REFERÊNCIAS

[1] DE CASTRO, L., F., A., FIGUEIRA, R., M., TAVARES, R., P.; Princípios Básicos e Processos de Fabricação de Gusa ao Aço Líquido, Departamento de **Engenharia Metalúrgica e de Materiais – UFMG**.

[2] **USGS – Minerals Information Iron and Steel**. Disponível em: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/iron_&steel/>. Acesso em 10 de julho de 2007.

[3] **International Iron and Steel Institute – Steel Statistical Yearbook 2007**. Disponível em: <<http://www.worldsteel.org/>>. Acesso em 10 de julho de 2007.

[4] Journal of the Technical Association of Refractories, Statistics: Refractories production in Japan, v. 28, n. 2, p. 156, 2008.

[5] SCUDELLER, L., A., M., Avaliação da massa de tamponamento através da sua caracterização e da monitoração e simulação operacional do furo de corrida de alto-forno, 1997, 234p., Dissertação (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – **Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos**.

[6] IIDA, M., EIZO, M., OKAMOTO, T.; Evaluation of apparent thermal conductivity of green tap hole mix. Apresentado em: **UNITECR 05**, Orlando, USA, 2005, Anais, p. 470-475.

[7] MITSUI, H., TORITANI, Y., YAMASAKI, S., OGUCHI, Y., KAWAKAMI, T., Recent developments in tap hole for blast furnaces, **Aachen Proceedings**, p. 98-102, 1988.

- [8] BASSALO, H., C., BITTENCOURT, L., R., M., Massas de tamponamento para furos de corrida de altos-fornos – tipos, projeto de desenvolvimento e adequação às condições operacionais. Apresentado em: **XXXII Seminário de Redução de Minério de Ferro - ABM**, Vila Velha, Brasil, 2002, Anais, p. 349-357.
- [9] BRITO, M., A., M., BASSALO, H., C., MATOS JÚNIOR, J., V., AMADO, H., Soluções para ala de corrida de altos-fornos. Apresentado em: **CONGRESO DA ASOCIACION LATINOAMERICANA DE FABRICANTES DE REFRACTARIOS - XXVIII**, 1999, Aruba, Anais, p.183-196.
- [10] MUROI, N., New taphole mud for blast furnace, **Taikabutsu Overseas**, v. 19, n. 3, p. 24-27, 1999.
- [11] MASATSUGU, K., RYOSUKE, N., TOSHIHIKO, K., HISAKI, S., TATSUYA, K., Development of high durability tap-hole mix for blast furnace. Apresentado em: **UNITECR 99**, Berlin, Germany, 1999, Anais, p. 59-61.
- [12] OLIVEIRA, I., R., STUART, A., R., PILEGGI, R., G., PANDOLFELLI, V., C., **Dispersão e empacotamento de partículas – Princípios e aplicações em processamento cerâmico**, Brasil,. Fazendo Arte Editorial, 2000, 195 p.
- [13] YOUN, S., I., KIM, K., C., CHOI, M., J., Development and application of high Al₂O₃ taphole clays for blast furnace, **UNITECR 97**, New Orleans, USA, 1997, Anais, p. 693-704.
- [14] SAMUKAWA, F., OGURA, K., MUROI, N., TANAKA, S., Effect of SiO₂ content of mud on its bonding, **Journal of the Technical Association of Refractories**, v. 20, n. 1, p. 36-39, 2000.

- [15] PEREZ, J., L., TAKEDA, K., SHIRAISHI, K., INOUE, F., HONDA, N., Development of non-polluting taphole mixture, **UNITECR 01**, Cancun, México, 2001, Anais, p. 200-207.
- [16] LEE, W. E.; RAINFORTH, W. M.; **Ceramic Microstructures – Property Control by Processing**, London: Chapman & Hall, 1994. 590 p.
- [17] LENZ E SILVA, G. F. B., Reciclagem de resíduos siderúrgicos sólidos contendo ferro via tecnologia de aglomeração através da solução de um modelo multicriterial hierárquico e de programação linear, **Tese – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo**, São Paulo, 2004. 193p.
- [18] NIU, J., TERAYAMA, S., KIMINAMI, T., MUROI, N., Effect of graphite grains on properties of castable for a blast furnace trough, **Taikabutsu Overseas**, v. 22, n. 3, p. 219-222, 2002.
- [19] KITAMURA, M., NAKAMURA, R., SUMIMURA, H., Study of the high density taphole clay for blast furnace, **Journal of the Technical Association of Refractories**, v. 22, n. 4, p. 350-354, 2002.
- [20] RIBEIRO, A. S., BASSALO, H., C., Influência do tipo e quantidade de negro de fumo em massa de tamponamento, **Magnesita S/A– CPqD– Relatório Interno**, p. 35, 2006.
- [21] ISHIKAWA, M., Monolithic refractories containing SiC, **Taikabutsu Overseas**, v. 15, n. 4, p. 26-33, 1995.
- [22] ISHIKAWA, M., NANRI, H., WAKAMATSU, M., WATANABE, K., TAKEUCHI, N., ISHIDA, S., High temperature oxidation of SiC-based monolithic refractories: (I) Oxidation by FeO, **Taikabutsu Overseas**, v. 16, n. 1, p. 3-7, 1996.

[23] YOSHIDA, S., HAYASHI, S., NONOBE, K., TAKAHASHI, H., WATANABE, A., Influence of particle size of silicon carbide on Al₂O₃-SiC-C brick properties, **Taikabutsu Overseas**, v. 15, n. 2, p. 15-20, 1995.

[24] KOMETANI, K., IIZUKA, K., KAGA, T., Behavior of ferro-Si₃N₄ in blast furnace taphole mud, **Taikabutsu Overseas**, v. 19, n. 1, p. 11-14, 1999.

[25] POUBEL, S., C., L., B., DUARTE, A., K., VASCONCELOS, W., L., Avaliação microestrutural de massas de tamponamento. Apresentado em: **51º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Salvador, Brasil, 2007, p. 01-12.

[26] LUZ, A., P., PANDOLFELLI, V., C., Atuação dos antioxidantes em refratários contendo carbono, **Cerâmica**, v. 53, p. 334-344, 2007.

[27] KAGEYAMA, T., KUBOTA, Y., KITAMURA, M., TANAKA, D., Eco-friendly high performance taphole mix, **UNITECR 05**, Orlando, USA, 2005, Anais, p. 480-483.

[28] USHIJIMA, Y., OHTSUBO, Y., MATSUNAGA, T., SUZUKI, T., TAKITA, I., Taphole clay for blast furnace, **Association for Iron & Steel Technology**, v. 1, p. 187-194, 2004.

[29] BASSALO, H., C., DUARTE, A., K., GISBERT, A., AMADO, H., Desenvolvimento de massas ligas à resina para tamponamento de furo de corrida de altos-fornos. Apresentado em: **CONGRESO DA ASOCIACION LATINOAMERICANA DE FABRICANTES DE REFRACTARIOS - XXVII**, Lima, Peru, 1998, p.199-208.

[30] OHTSUBO Y., FUJITAKE, Y., SUZUKI, T., ASANO, K., TAKITA, I., Development of blast furnace taphole mix, **UNITECR 03**, Osaka, Japan, 2003, p. 388-391.

- [31] KAKIHARA, A., YASUDA, N., SHIMIZU, I., Crack generation in taphole mixes due to rapid heating, ***Taikabutsu Overseas***, v. 20, n. 3, p. 205, 2000.
- [32] BRITO, M., A., M., BASSALO, H., Curso simplificado sobre refratários monolíticos sílico-aluminosos e aluminosos, ***Magnesita S/A– CPqD–Relatório Interno***, p. 33, 1996.
- [33] DÍAZ, L., A., TORRECILLAS, R., DE AZA, A., H., PENA, P., DE AZA, S., Alumina-rich refractory concretes with added spinel, periclase and dolomite: a comparative study of their microstructural evolution with temperature, ***Journal of the European Ceramic Society***, v. 25, p. 1499-1506, 2005.
- [34] KITAMURA, M., NAKAMURA, R., SUMIMURA, H., Evaluation method for drilled-ability of tap-hole clay, ***Journal of the Technical Association of Refractories***, v. 22, n. 3, p. 277, 2002.
- [35] SUMIMURA, H., KITAMURA, M., TANAKA, D., New test equipment for evaluating drillability of taphole clay, ***Shinagawa Technical Report***, v. 46, p. 147-152, 2003.
- [36] IIDA, M., MAEDA, E., OKAMOTO, T., Analysis of the drilling behavior of blast furnace tap hole mix, ***Journal of the Technical Association of Refractories***, v. 26, n. 3, p. 178-183, 2006.
- [37] HUBERT, P., RUER, C., PHILIPPON, B., LAMBERT, F., Evolution of taphole clays properties during ageing, ***UNITECR 95***, Kyoto, Japan, 1995, p. 129-136.
- [38] ANDOU, T., NAGAHARA, M., TSUTSUI, N., Wear mechanism of taphole mix, ***Nippon Steel Technical Report***, n. 41, p. 7-11, 1989.

[39] KAGEYAMA, T., KITAMURA, M., TANAKA, D., Effects of ultra fine addition on taphole mix, ***Shinagawa Technical Report***, v. 50, p. 41-48, 2007.

[40] MILLER, E., D., DAVIES, B., Modulus of rupture of alumina-silica refractories at elevated temperatures, ***American Ceramic Society Bulletin***, v. 45 (8), p. 710-713, 1966.

[41] WHITEHOUSE, S., A transformation diagram to characterize the pyrolysis behaviour of pitch, ***Tese***, S. Tech., 1987.

[42] Plibrico Japan Company Limited, ***Technology of monolithic refractories***, 1984.

[43] MOHANTY, P., N., SINGH, P., N., SINGH, G., D., Silica – a critical study – part I, ***Refractories Journal***, n. 2, 1982.

[44] KARAKUS, M., MOORE, R., Structure, properties and behavior of kyanite: use in refractory monolithics, ***Refractories Application and News***, v. 8, n. 3, 2003.

[45] SCHNEIDER, H., MAJDIC, A., Kinetics of the thermal decomposition of kyanite, ***Chramurgia International***, v. 6, n. 2, 1980.

[46] RAND, B., APPLEYARD, S. P., YARDIM, M. F., ***Design and control structure of advanced carbon materials for enhanced performance***, Springer Netherlands, 2001, 347 p.

[47] FANGBAO Ye, M., R., XINHONG Liu, X., Z., High temperature mechanical properties of bauxite-based SiC containing castable, ***Ceramics International***, v. 30, n. 5, p. 801-805, 2004.

[48] E., Dore, H., W., Hubner, ***Alumina-processing, properties and applications***; Springer-Verlag; New York-USA; 1984, 329 p.

Anexo A

1 Metodologia AHP – memória de cálculo

A teoria e descrição matemática do processo de comparação paritária da metodologia AHP foi apresentada na seção 3.3.1. Neste anexo serão apresentados apenas os resultados obtidos dos cálculos.

1.1 Comparação paritária – nível 1

A comparação paritária realizada no nível 1 corresponde às comparações realizadas entre as principais características das massas de tamponamento. Através destas comparações chegou-se aos pesos relativos entre essas características, conforme apresentado na tabela 1 e escala de priorização na figura 4.29.

Tabela1 Resultado na comparação paritária – nível 1.

	Resist. Mecânica	Usinabilidade	Adesão	Resist. corrosão	Custo	S'
Resist. Mecânica	1	1	0,33	0,2	5	0,112
Usinabilidade	1	1	0,33	0,14	5	0,105
Adesão	3,03	3,03	1	0,33	7	0,242
Resist. corrosão	5	7,14	3,03	1	7	0,494
Custo	0,2	0,2	0,14	0,14	1	0,047

A seguir tem-se os resultados dos cálculos da razão de consistência:

$$P' = \begin{array}{|c} 5,60 \\ 5,73 \\ 5,75 \\ 5,79 \\ 4,18 \end{array}$$

$$\begin{aligned}\lambda_{\text{máx.}} &= 5,41 \\ \text{IC} &= 0,10 \\ \text{RC} &= 0,09\end{aligned}$$

1.2 Comparação paritária – resistência mecânica

Na tabela 2 encontra-se o resultado das comparações paritárias realizada entre as variáveis relacionadas com a resistência mecânica das massas de tamponamento.

Tabela 2 Resultado na comparação paritária – resistência mecânica.

	DMA	PA	RFTA	RCTA	RFQ	E	S'
DMA	1	1	3	0,33	0,33	1	0,11
PA	1	1	3	1	0,33	3	0,16
RFTA	0,33	0,33	1	0,2	0,2	3	0,07
RCTA	3,03	1	5	1	0,33	3	0,21
RFQ	3,03	3,03	5	3,03	1	5	0,40
E	0,2	0,2	0,33	1	0,2	1	0,05

A seguir tem-se os resultados dos cálculos da razão de consistência para as comparações paritárias realizadas para a resistência mecânica.

$$P' = \begin{vmatrix} 6,46 \\ 5,97 \\ 6,55 \\ 6,25 \\ 6,11 \\ 8,35 \end{vmatrix}$$

$$\begin{aligned}\lambda_{\text{máx.}} &= 6,61 \\ \text{IC} &= 0,12 \\ \text{RC} &= 0,09\end{aligned}$$

1.3 Comparação paritária – resistência à corrosão e erosão

Na tabela 3 encontra-se o resultado das comparações paritárias realizada entre as variáveis relacionadas com a resistência à corrosão e erosão das massas de tamponamento.

Tabela 3 Resultado na comparação paritária – resistência à corrosão e erosão.

	DMA	PA	Corrosão FI	RFQ	S'
DMA	1	0,33	0,2	0,2	0,07
PA	3,03	1	0,33	0,33	0,15
Corrosão FI	5	3,03	1	1	0,39
RFQ	5	3,03	1	1	0,39

A seguir tem-se os resultados dos cálculos da razão de consistência para as comparações paritárias realizadas para a resistência à corrosão e erosão.

$$P' = \begin{vmatrix} 4,07 \\ 4,07 \\ 4,02 \\ 4,02 \end{vmatrix}$$

$$\lambda_{\text{máx.}} = 4,05$$

$$IC = 0,02$$

$$RC = 0,02$$

1.4 Comparação paritária – usinabilidade

Na tabela 4 encontra-se o resultado das comparações paritárias realizada entre as variáveis relacionadas com a usinabilidade.

Tabela 4 Resultado na comparação paritária – usinabilidade.

	PA	Usinabilidade (Perfuração)	RCTA	S'
PA	1,00	3,00	1,00	0,43
Usinabilidade (Perfuração)	0,33	1,00	0,33	0,14
RCTA	1,00	3,03	1,00	0,43

A seguir tem-se os resultados dos cálculos da razão de consistência para as comparações paritárias realizadas para a usinabilidade.

$$P' = \begin{vmatrix} & 3,00 & \\ & 3,00 & \\ & 3,00 & \end{vmatrix}$$

$$\lambda_{\text{máx.}} = 3,00$$

$$IC = 0,00$$

$$RC = 0,00$$

1.5 Comparação paritária – adesão

Na tabela 5 encontra-se o resultado das comparações paritárias realizada entre as variáveis relacionadas com a adesão das massas de tamponamento.

Tabela 5 Resultado na comparação paritária – adesão.

	VLD	Adesão	S'
VLD	1,0	0,3	0,25
Adesão	3,0	1,0	0,75

A seguir tem-se os resultados dos cálculos da razão de consistência para as comparações paritárias realizadas para a adesão.

$$P' = \begin{vmatrix} & 2,00 & \\ & 2,00 & \end{vmatrix}$$

$$\lambda_{\text{máx.}} = 2,00$$

$$IC = 0,00$$

$$RC = 0,00$$

1.6 Resultados específicos de cada formulação

Para que se estimasse um único resultado do desempenho obtido de cada formulação nos testes realizados, foi aplicado o algoritmo descrito a seguir, que considera o resultado obtido dos ensaios de caracterização das formulações e

os pesos estimados nas comparações paritárias para cada variável abordada. Dentro dessa definição, a formulação que apresentou o maior resultado após aplicação do algoritmo foi a que, considerando todas as premissas do modelo, apresentou o melhor desempenho. É importante destacar que o algoritmo foi aplicado para cada formulação considerando os resultados obtidos após tratamento térmico das amostras a 800 °C, 1000 °C, 1150 °C, 1300 °C e 1450 °C.

Algoritmo aplicado em cada formulação testada:

Formulação M_x (800 °C) = {peso obtido para a resistência mecânica x [peso da densidade de massa aparente x resultado da densidade de massa aparente após queima a 800 °C + peso da porosidade aparente x resultado da porosidade aparente após queima a 800 °C + peso da resistência a flexão a temperatura ambiente x resultado da resistência a flexão a temperatura ambiente após queima a 800 °C + peso da resistência a compressão a temperatura ambiente x resultado da resistência a compressão a temperatura ambiente após queima a 800 °C + peso da resistência a flexão a quente x resultado da resistência a flexão a 800 °C + peso do módulo elástico x resultado do módulo elástico após queima a 800 °C]} + {peso obtido para a usinabilidade x [peso obtido para a porosidade aparente x resultado da porosidade aparente após queima a 800 °C + peso da usinabilidade x (resultado da velocidade média de perfuração a temperatura ambiente + resultado da velocidade média de perfuração a quente + 1 / desgaste de broca no teste de usinabilidade a temperatura ambiente + 1 / desgaste de broca no teste de usinabilidade a quente) + peso da resistência a compressão a temperatura ambiente x resultado da resistência a compressão a temperatura ambiente após queima a 800 °C]} + {peso da adesão x [peso da variação linear dimensional x resultado da variação linear dimensional após queima a 800 °C + peso da adesão x resultado do ensaio de adesão]} + {peso da resistência à corrosão x [peso da densidade de massa aparente x resultado da densidade de massa aparente após queima a 800 °C + peso da porosidade aparente x resultado da porosidade aparente após queima a 800 °C + peso da corrosão no forno de indução x (1 / desgaste na linha de metal no teste de corrosão no forno de indução + 1 / desgaste na linha de escória no teste de corrosão no forno de indução) + peso da resistência a flexão a quente x resultado da resistência a flexão a quente a 800 °C]} + {peso do custo da formulação M x custo da formulação M }.}