

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

CARACTERÍSTICAS E MECANISMOS DE DESGASTE DOS  
REFRATÁRIOS MgO-C USADOS NA LINHA DE ESCÓRIA  
DE PANELAS DE AÇO

Frederico Concon Leite

Orientador: Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli

São Carlos  
2013



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

CARACTERÍSTICAS E MECANISMOS DE DESGASTE DOS  
REFRATÁRIOS MgO-C USADOS NA LINHA DE ESCÓRIA  
DE PANEIS DE AÇO

Frederico Concon Leite

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: Dr. Victor Carlos Pandolfelli

São Carlos  
2013

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

L533cm

Leite, Frederico Concon.

Características e mecanismos de desgaste dos refratários MgO-C usados na linha de escória de panelas de aço / Frederico Concon Leite. -- São Carlos : UFSCar, 2013. 156 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

1. Materiais refratários. 2. Magnésio-carbono. 3. Corrosão. 4. Escória (Metalurgia). 5. Panela de aço. I. Título.

CDD: 620.143 (20ª)



## **DEDICATÓRIA**

À Deus, à minha família (Jesus, Sandra, Henrique e Tatiana) e especialmente a minha esposa Sabrina e ao meu filho Augusto.

## **VITAE DO CANDIDATO**

Bacharel em Engenharia de Materiais pela UFSCar – Universidade Federal de São Carlos (2006).



MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO  
**DE FREDERICO CONCON LEITE**  
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM 02 DE AGOSTO DE 2013.

**BANCA EXAMINADORA**



---

Prof. Dr. VICTOR CARLOS PANDOLFELLI  
ORIENTADOR

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS




---

Prof. Dr. ANA CÂNDIDA MARTINS RODRIGUES  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS



---

Dr. ANA PAULA DA LUZ  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS



---

Dr. PASCHOAL BONADIA NETO  
MAGNESITA REFRAATÓRIOS S.A.





## **AGRADECIMENTOS**

À ArcelorMittal, pela oportunidade de crescimento pessoal e profissional, investimento e viabilização de recursos para a participação no programa de pós-graduação da UFSCar.

Aos gerentes da ArcelorMittal Monlevade, pela assistência, sugestões, incentivo e confiança.

Ao orientador Victor Carlos Pandolfelli, pela competência, sabedoria, compreensão e exigência, que foram fundamentais para meu aperfeiçoamento científico e profissional.

À Ana Paula da Luz, pela excepcional orientação e ensinamentos durante todo o desenvolvimento deste projeto.

À Magnesita, pela disponibilidade de recursos técnicos e laboratoriais para realização desta pesquisa, reforçando as parcerias de longo prazo entre cliente e fornecedor.

À equipe de assistência técnica da Magnesita, pelo aprendizado técnico e pela organização e esforço dedicados ao projeto.

Aos pesquisadores da Magnesita, Ana Paula Miranda e Paschoal Bonadia Neto, pela colaboração científica, discussões e empenho na realização dos testes experimentais.

Aos amigos César Takaci Sato, Fábio Cardoso, Humberto Luiz Gama de Magalhães, José Geraldo da Silva, pelo apoio, sugestões e estímulo do planejamento à conclusão deste mestrado.

A todos os colegas dos GEMM (UFSCar) e da Gerência de Redução e Aciaria (ArcelorMittal Monlevade) que participaram e contribuíram na execução deste trabalho.

Em especial à minha família, esposa Sabrina e filho Augusto, pelo constante carinho, paciência e incentivo.



## RESUMO

Panelas de aço são recipientes especiais que transportam o aço líquido desde o final do refino primário até a sua solidificação no lingotamento. Os tijolos de MgO-C têm-se destacado no revestimento destes equipamentos devido a elevada resistência química às escórias siderúrgicas e ao choque térmico. Porém, as etapas de refino têm se tornado cada vez mais agressivas aos materiais cerâmicos, principalmente na linha de escória, onde os processos de corrosão e desgaste são intensos. Este fato tem implicações significativas na redução da disponibilidade de panelas na produção e na necessidade de reparos intermediários no revestimento, além de aumentar os custos produtivos e afetar a segurança operacional. Neste contexto, o presente estudo visou avaliar os mecanismos de desgaste na linha de escória das panelas de aço, identificando os efeitos das variáveis durante a fabricação, instalação e operação dos refratários. Para tanto, a termodinâmica computacional foi amplamente utilizada para entendimento das reações e transformações que ocorrem em sistemas complexos, como no caso da interação entre refratário e escória. Esta ferramenta auxiliou na avaliação do efeito das matérias-primas, aditivos antioxidantes e materiais substitutos (como espinélio) no desempenho de novas composições cerâmicas do sistema MgO-C. Os ensaios laboratoriais indicaram a oxidação e a corrosão como os principais mecanismos de desgaste dos refratários MgO-C. No primeiro caso, verificou-se a importância de soluções na proteção ao carbono do revestimento, como por exemplo, a aplicação de tinta antioxidante no primeiro aquecimento. Adicionalmente, confirmou-se a eficiência do condicionamento de escórias na redução das taxas de corrosão dos tijolos, devido a redução do potencial químico de dissolução dos constituintes dos refratários. Assim, este projeto auxiliou a compreender o comportamento do sistema MgO-C em altas temperaturas e a propor soluções que maximizem a resistência físico-química deste refratário.



## **CHARACTERISTICS AND WEAR MECHANISMS OF MgO-C REFRACTORIES FOR STEEL LADLE SLAG LINE**

### **ABSTRACT**

Steel ladles are special vessels used for liquid steel transportation from the primary refining stage up to its solidification one at the casting shop. The MgO-C bricks have been used for lining this equipment due to its high chemical resistance to steel slags and thermal shock. However, new procedures during refining stages have increased the attack of the refractory lining, especially in the slag line, where the corrosion and wearing processes are intense. This fact has significant implications in reducing the ladle availability, leading to the need of intermediary repairs, besides increasing production costs and affecting the operational safety. In this context, the present study aims to evaluate the wear mechanisms of the steel ladle slag line by identifying the effects of some variables during the refractory production, placing and operation. In order to achieve that, the computational thermodynamics was widely used to understand the reactions and transformations that occur in complex systems, such as the interaction between refractory and slag. The software helped in evaluating the effect of raw materials, antioxidants additives and alternative materials (such as spinel) of new MgO-C ceramic compositions performance. The laboratory tests indicated the oxidation and corrosion as the main wearing mechanisms in MgO-C refractory. In the first case, it was detected the importance to develop solutions for carbon protection, such as, applying a lining antioxidant coating for the first ladle heating. In addition, the slag conditioning efficiency to reduce the bricks corrosion rate was attested, due to the chemical potential decrease for dissolving the refractory constituents. Thus, this project has improved the knowledge of MgO-C behavior at high temperatures and also helped in the development of alternative solutions (focused in operational standards and formulations) to maximize the refractory performance.



## PUBLICAÇÕES

[1] LEITE F. C., LUZ, A. P., PANDOLFELLI V. C. Características e Mecanismos de Desgaste dos Refratários MgO-C Usados na Linha de Escória de Painéis de Aço. **Cerâmica**, 2011. Aceito para publicação (Referência: 1630)

[2] LUZ, A. P., LEITE, F. C., BRITO, M. A. M., PANDOLFELLI V. C. Slag Conditioning Effects on MgO-C Refractory Corrosion Performance. **Ceramics International**, v. 39, p. 7507-7515, 2013.





## ÍNDICE DE ASSUNTOS

BANCA EXAMINADORA .....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS .....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xv
ÍNDICE DE TABELAS.....	xix
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES .....	xxi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	7
3.1. Refratários MgO – C.....	11
3.1.1. Agregados de MgO .....	12
3.1.2. Carbono.....	15
3.1.2.1. Grafite .....	16
3.1.2.2. Ligantes contendo carbono .....	18
3.2. Solicitações a que os refratários de MgO-C são submetidos durante a operação de painéis de aço.....	21
3.2.1. Oxidação .....	22
3.2.1.1. Aquecimento do revestimento das painéis de aço.....	24
3.2.2. Corrosão.....	27
3.2.2.1. Basicidade.....	29
3.2.2.2. Viscosidade.....	30
3.2.2.3. Óxidos de ferro e de alumínio .....	31
3.2.2.4. Condicionamento de escórias no refino secundário dos aços .....	32
3.2.2.5. Ensaio de corrosão típicos para refratários MgO-C.....	34
3.3. Aditivos antioxidantes e seu desempenho na inibição da oxidação de carbono .....	36
3.3.1. Alumínio.....	37

3.3.2. Silício .....	38
3.3.3. Alumínio + Silício .....	39
3.3.4. Não-metálicos a base de boro .....	40
3.3.5. Alumínio + B <sub>4</sub> C.....	41
3.4. Uso de ferramentas termodinâmicas para a previsão do comportamento de oxidação e corrosão de refratários .....	43
3.4.1. Princípios da Termodinâmica Computacional.....	44
3.4.2. FactSage <sup>TM</sup> e sua aplicação em sistemas refratários .....	47
3.5. Tendências para o futuro dos refratários MgO-C .....	48
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
4.1. Simulações termodinâmicas .....	51
4.1.1. Influência das matérias-primas .....	51
4.1.2. Corrosão .....	52
4.1.3. Condicionamento de escórias de forno panela.....	53
4.2. Tijolos refratários de MgO-C .....	54
4.2.1. Formulações refratárias .....	54
4.2.2. Matérias-primas .....	56
4.2.3. Processamento dos tijolos refratários .....	57
4.2.4. Tratamento térmico dos corpos de prova.....	57
4.3. Caracterização das propriedades físico-químicas das formulações refratárias de MgO-C.....	58
4.3.1. Porosidade e densidade aparente .....	58
4.3.2. Resistência à compressão a temperatura ambiente (RCTA).....	58
4.3.3. Resistência à flexão a quente (RFQ) .....	59
4.3.4. Resistência ao choque térmico .....	59
4.3.5. Resistência à oxidação .....	60
4.4. Difração de Raios X .....	61
4.5. Ensaio de corrosão .....	61
4.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	62
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	65
5.1. Simulações termodinâmicas .....	65

5.1.1. Efeito da basicidade e impurezas das matérias-primas, e da presença de antioxidantes na composição dos refratários MgO-C.....	65
5.1.1.1. Modelos de regressão para avaliação do desempenho das formulações refratárias .....	76
5.1.2. Estudo da interação refratário – escória.....	79
5.1.2.1. Efeito da basicidade e adição de fluorita na reatividade das escórias.....	79
5.1.2.2. Reatividade química dos agregados, matriz e do espinélio .....	82
5.1.2.3. Efeito do condicionamento de escória no desgaste químico dos refratários MgO-C .....	83
5.2. Avaliação das propriedades físico-químicas.....	86
5.2.1. Identificação das fases presentes nas formulações de MgO-C.....	86
5.2.2. Densidade e porosidade aparente.....	88
5.2.3. Resistência à compressão a temperatura ambiente.....	89
5.2.4. Resistência à flexão a quente.....	89
5.2.5. Resistência à oxidação.....	91
5.2.5.1. Uso de tinta antioxidante no primeiro aquecimento do revestimento das placas de aço .....	92
5.2.6. Resistência ao choque térmico.....	93
5.3. Ensaio de corrosão .....	95
5.3.1. Cup Test.....	95
5.3.1.1. Atmosfera Redutora .....	96
5.3.1.2. Atmosfera Oxidante.....	97
5.3.2. Forno de Indução .....	102
5.4. Avaliação microestrutural após ensaios de corrosão.....	104
5.5. Considerações técnico-comerciais das ações para redução do desgaste refratário na linha de escória de placas de aço.....	114
6. CONCLUSÕES.....	117
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	119
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	121
APÊNDICE A .....	139



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 Produção Mundial de Aço. Fonte: World Steel Association .....	7
Figura 3.2 Fluxo de produção de aço simplificado .....	8
Figura 3.3 Esquema do ciclo operacional da panela de aço na aciaria .....	9
Figura 3.4 Zoneamento do revestimento da panela de aço em função das solicitações de desgaste [3] .....	10
Figura 3.5 Ilustração esquemática da estrutura e constituintes dos refratários MgO-C [15].....	11
Figura 3.6 Efeito do tamanho de cristais de periclásio na taxa de corrosão do refratário MgO-C [26, 27] .....	12
Figura 3.7 Distribuição de impurezas e outras fases nos agregados de MgO [31]. .....	13
Figura 3.8 Efeito da pureza dos agregados de MgO na taxa de corrosão de um refratário [26, 27].....	14
Figura 3.9 Estrutura cristalina do grafite [44].....	17
Figura 3.10 Efeito da pureza do grafite em relação a taxa de corrosão de refratários MgO-C [27, 47] .....	18
Figura 3.11 Mecanismos de desgaste de refratários para panelas de aço [61]	21
Figura 3.12 Camada densa de MgO formado na superfície dos refratários de MgO-C [67].....	23
Figura 3.13 Carbonização dos ligantes e oxidação do carbono em função da temperatura [61].....	24
Figura 3.14 Refratário a base de (a) resina e (b) piche [56].....	25
Figura 3.15 Efeito das taxas de aquecimento sobre grau de oxidação dos refratários MgO-C [39] .....	26
Figura 3.16 Trincamento típico por choque térmico em diferentes formatos de tijolos refratários MgO-C [7] .....	27
Figura 3.17 Efeito da relação $\text{CaO/SiO}_2$ (basicidade) sobre a solubilidade de MgO do refratário [33] .....	29
Figura 3.18 Efeito da adição de fluorita ( $\text{CaF}_2$ ) na solubilidade de MgO na escória (Adaptado de [85]).....	31

Figura 3.19 Esquema ilustrativo da montagem dos corpos de prova para a realização do ensaio de corrosão utilizando (a) forno rotativo e (b) forno de indução .....	35
Figura 3.20 Efeito do tipo e quantidade de antioxidantes em relação a perda de carbono nos refratários MgO-C [2] .....	41
Figura 3.21 Efeito de diversos antioxidantes na corrosão dos refratários MgO-C [109] .....	43
Figura 3.22 Esquema que ilustra as mudanças da composição do líquido penetrando o material refratário [120] .....	48
Figura 5.1 Perda de carbono nos refratários MgO-C, à 1600°C em atmosfera oxidante, com 1%p de diferentes combinações antioxidantes em relação a basicidade e impurezas dos agregados de MgO.....	67
Figura 5.2 Perda de carbono nos refratários MgO-C, à 1600°C em atmosfera oxidante, com 5%p de diferentes combinações antioxidantes em relação a basicidade e impurezas dos agregados de MgO.....	68
Figura 5.3 Quantidade de fase líquida formada (%p) nos refratários MgO-C, à 1600°C em atmosfera oxidante, com 1%p de diferentes combinações antioxidantes em relação a basicidade e impurezas dos agregados de MgO..	70
Figura 5.4 Quantidade de fase líquida formada (%p) nos refratários MgO-C, à 1600°C em atmosfera oxidante, com 5%p de diferentes combinações antioxidantes em relação a basicidade e impurezas dos agregados de MgO..	71
Figura 5.5 Simulação da (a) quantidade de fase líquida formada e (b) perda de carbono nos refratários MgO-C a 1600°C utilizando-se agregados contendo 3%p de impurezas e 5%p de antioxidantes.....	73
Figura 5.6 Viscosidade da fase líquida formada nos refratários MgO-C, à 1600°C em atmosfera oxidante, com 1%p de diferentes combinações antioxidantes em relação a basicidade e impurezas dos agregados de MgO..	74
Figura 5.7 Viscosidade da fase líquida formada nos refratários MgO-C, à 1600°C em atmosfera oxidante, com 5%p de diferentes combinações antioxidantes em relação a basicidade e impurezas dos agregados de MgO..	75

Figura 5.8 Efeito da basicidade ( $B_3$ ) e quantidade de fluorita da escória siderúrgica na quantidade de MgO do refratário de referência incorporado por diferentes escórias siderúrgicas à 1600°C .....	80
Figura 5.9 Quantidade de espinélio precipitado ( $MgAl_2O_4$ ) na interface refratário – líquido formada a 1600°C em decorrência da infiltração de diferentes tipos de escória .....	81
Figura 5.10 Comportamento dos agregados, matriz e espinélio em relação à quantidade e viscosidade de fase líquida formada à 1600°C em contato com a escória Y. ....	83
Figura 5.11 Efeito do condicionamento de escórias no refratário MgO-C de referência em relação a (a) quantidade de fase líquida formada e (b) incorporação de MgO dos refratários à 1600°C .....	85
Figura 5.12 Variação da (a) densidade aparente e (b) porosidade aparente das formulações dos refratários à 200°C e 1400°C .....	88
Figura 5.13 Resistência à compressão a temperatura ambiente após secagem a 200°C e queima a 1400°C.....	89
Figura 5.14 Comportamento da resistência à flexão a quente das formulações dos refratários MgO-C a 200°C e 1400°C .....	90
Figura 5.15 Intensidade da oxidação de carbono nas formulações dos refratários MgO-C à 1400°C.....	92
Figura 5.16 Efeito do uso de tinta antioxidante sobre a oxidação no primeiro aquecimento dos refratários MgO-C utilizados da linha da escória das placas de aço por 8h a 1100°C. ....	93
Figura 5.17 Efeito dos ciclos de choque térmico no módulo de elasticidade das formulações dos refratários MgO-C .....	94
Figura 5.18 Ensaio de <i>cup test</i> em atmosfera redutora das formulações de refratários MgO-C realizadas com a escória Y (de baixa basicidade e alta concentração de fluorita) a 1400°C/3h.....	96
Figura 5.19 Seção transversal dos corpos de prova das formulações refratárias após ensaios de <i>cup test</i> realizadas com escória Y (de baixa basicidade e adição de fluorita) a 1400°C/3h ao ar.....	97



Figura 5.20 Aspecto visual externo e seção transversal dos corpos de prova das formulações refratárias após ensaios de <i>cup test</i> realizadas com escória $Y^{cond}$ a 1400°C/3h .....	98
Figura 5.21 Avaliação do desgaste químico das formulações MgO-C nos ensaios de <i>cup test</i> com escória normal e condicionada em função da (a) área da penetração de escória e (b) área contendo carbono .....	99
Figura 5.22 Interação de diferentes classes de agregados de magnésia, tipo material da matriz e tratamento de escória em relação à porcentagem de escória penetrada nas composições de refratários MgO-C.....	101
Figura 5.23 Desgaste refratário com diferentes escórias em ensaios de corrosão no forno de indução .....	103
Figura 5.24 Interação de diferentes classes de agregados de magnésia, tipo material da matriz e tratamento de escória em relação ao desgaste refratário nas composições de refratários MgO-C .....	104
Figura 5.25 Análise micrográfica da formulação A com MgO na matriz após ensaio de corrosão ( <i>cup test</i> ) com a escória Y a 1400°C/3h em atmosfera oxidante, com destaque na a) interface refratário – escória e b – c) região da escória.....	107
Figura 5.26 Análise micrográfica da formulação A com MgO na matriz após ensaio de corrosão ( <i>cup test</i> ) com a escória $Y^{cond}$ a 1400°C/3h em atmosfera oxidante, com destaque a, b e c) na interface refratário – escória, d) na região da escória e e) agregados de MgO contendo $MnO + Fe_2O_3$ na estrutura .....	108
Figura 5.27 Análise micrográfica da formulação B com espinélio na matriz após ensaio de corrosão ( <i>cup test</i> ) com a escória Y a 1400°C/3h em atmosfera oxidante, com destaque na a) interface refratário – escória e b – c) região da escória.....	110
Figura 5.28 Análise micrográfica da formulação B com espinélio na matriz após ensaio de corrosão ( <i>cup test</i> ) com a escória $Y^{cond}$ a 1400°C/3h em atmosfera oxidante, com destaque na a - b) interface refratário – escória e c) grãos de espinélio .....	111

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 Fases formadas em relação à basicidade das impurezas presentes nos agregados de MgO [17, 32].....	14
Tabela 3.2 Propriedades dos ligantes piche e resina [57].....	20
Tabela 4.1 Composições químicas das escórias utilizadas na simulação do contato refratário-líquido à 1600°C .....	52
Tabela 4.2 Fatores, níveis e variável resposta utilizados na elaboração do <i>Design of Experiments</i> (DOE) .....	55
Tabela 4.3 <i>Design of Experiments</i> com as formulações e escórias para os ensaios de corrosão dos tijolos refratários de MgO-C .....	55
Tabela 4.4 Matérias-primas utilizadas na formulação dos refratários. ....	56
Tabela 4.5 Curva de aquecimento para ensaios de oxidação em refratários MgO-C .....	61
Tabela 5.1 Modelos de regressão da perda de carbono nos refratários MgO-C à 1600°C .....	77
Tabela 5.2 Modelos de regressão da quantidade de fase líquida formada nos refratários MgO-C à 1600°C.....	77
Tabela 5.3 Composições químicas da escória Y inicial e após resultado do condicionamento obtido com o uso do programa Ladle Mass Balance .....	84
Tabela 5.5 Composição mineralógica e quantidade de cada fase presente nas formulações cerâmicas com tratamento térmico à 200°C e após queima à 1400°C em atmosfera oxidante.....	87
Tabela 5.4 Composição química da tinta antioxidante ANOX-P .....	92
Tabela 5.6 Fases previstas no primeiro contato escória – refratário (formulação A) à 1400°C.....	105
Tabela 5.7 Fases previstas no primeiro contato escória – refratário (formulação B) à 1400°C.....	109
Tabela 5.8 Composição química das escórias iniciais e finais após ensaios de corrosão <i>cup test</i> obtidas via EDS (MEV) .....	112



## SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

G	- Energia livre de Gibbs total do sistema (KJ/mol)
$G^\Phi$	- Energia livre de Gibbs de uma substância (KJ/mol)
$G^0$	- Energia livre de Gibbs padrão (KJ/mol)
$G^{ideal}$	- Energia da mistura ideal entre substâncias (KJ/mol)
$G^{xs}$	- Energia de excesso no sistema (KJ/mol)
$H^0$	- Entalpia padrão (KJ/mol)
$S^0$	- Entropia padrão (KJ/mol)
i	- Quantidade de componentes no sistema
x	- Concentração molar de uma substância (mol)
n	- Concentração molar total do sistema (mol)
R	- Constante universal dos gases perfeitos (8,31 J/mol.K)
T	- Temperatura ( $^{\circ}C$ )
$L^v$	- Coeficiente empírico de ordem v
DOE	- <i>Design of experiments</i>
TC	- Tamanho de cristais
p.a.	- Porosidade aparente
d.a.	- Densidade aparente
RCTA	- Resistência à compressão a temperatura ambiente
$\sigma_R$	- Tensão de ruptura (MPa)
$P_R$	- Força de ruptura na compressão (N)
L	- Dimensão de um dos lados da amostra cúbica (m)
RFQ	- Resistência à flexão a quente (MPa)
$P_F$	- Força de ruptura na flexão (N)
l	- Distância entre apoios no ensaio de flexão (mm)
a	- Espessura do corpo de prova (mm)
b	- Largura do corpo de prova (mm)
E	- Módulo de elasticidade ou Módulo de Young (GPa)
$V_{ps}$	- Velocidade de transmissão do pulso ultrassônico no corpo de prova (m/s)
$\rho$	- Densidade média aparente do material ( $g/cm^3$ )

$\mu$  - Razão de Poisson

MEV - Microscópio eletrônico de varredura

B<sub>3</sub> - Basicidade Ternária

## 1. INTRODUÇÃO

Ao longo das últimas décadas, a vida útil dos refratários MgO-C tem sido aprimorada por meio do uso de matérias-primas mais nobres e do maior controle das variáveis operacionais que impactam no desempenho desta classe de materiais. Para tanto, compreender os mecanismos de desgaste se torna essencial para o avanço tecnológico e aumento de produtividade nas indústrias siderúrgicas.

Devido à diversificação no programa de produção nas aciarias, verifica-se cada vez mais a necessidade de adequar as propriedades físicas e químicas dos refratários de acordo com a realidade operacional e qualidade vigentes. Neste contexto, a região da “linha de escória” das painéis de aço, onde o desgaste é mais intenso, tem sido amplamente avaliada por apresentar um elevado potencial de gerar inclusões indesejadas no produto final. Adicionalmente, o desgaste corrosivo nesta região também contribui para uma maior frequência de paradas prematuras, realização de reparos intermediários no revestimento e a redução da disponibilidade de painéis para a produção. Conseqüentemente, nota-se um significativo impacto negativo no aumento dos custos produtivos e na redução da segurança operacional do processo de produção e refino do aço.

Com isso, os refratários devem apresentar além da elevada resistência química e física a altas temperaturas, integridade durante operação sob diversas condições agressivas. Desta forma, para que ocorra a evolução tecnológica destes insumos faz-se necessário considerar os impactos não somente das matérias-primas e aditivos utilizados na etapa de fabricação, mas também das condições operacionais e da instalação do revestimento.

Os agregados de MgO apresentam características de um material básico e, por isso apresentam alta resistência ao ataque por escórias de aciaria. A resistência química deste insumo, contudo, está relacionado com sua pureza decorrente do processo de fabricação empregado. De forma geral, os grãos de MgO que possuem menor teor de impurezas, maior densidade (menor porosidade) e maiores cristais de periclásio apresentarão melhor desempenho,

resultando na redução das reações químicas do revestimento refratário com a escória.

O carbono contido no refratário (decorrente do grafite e dos ligantes poliméricos) tem a função de diminuir a molhabilidade dos tijolos pela escória, além de aumentar a resistência ao choque térmico. Entretanto, o desempenho do revestimento pode ser diretamente afetado pela oxidação do carbono em temperaturas acima de 600°C, uma vez que esta reação promove o aumento da porosidade, intensificando a penetração de oxigênio e reduzindo a sua resistência mecânica.

Atualmente, a forma mais efetiva de controlar a oxidação envolve o uso de aditivos antioxidantes nos refratários MgO-C, que são substâncias que inibem a reação do carbono com oxigênio por meio da interação com monóxido de carbono ou pela formação de uma camada densa protetora na estrutura do refratário. Contudo, outra forma de preservar o carbono dos tijolos é o controle das condições de pré-aquecimento e das oscilações térmicas do revestimento durante o ciclo operacional na aciaria.

Considerando o processo de refino de aço, a escória tem atuação fundamental na remoção de inclusões e garantia da qualidade do produto final, entretanto também é o principal agente corrosivo do refratário durante o ciclo produtivo da aciaria. Neste contexto, torna-se necessário compreender a relação entre as suas propriedades e a resistência química dos tijolos, bem como avaliar alternativas operacionais que possam maximizar a vida útil do revestimento, como por exemplo, o condicionamento de escórias.

Uma das principais ferramentas utilizadas para compreender as reações e mecanismos de desgaste químico em refratários, que geralmente envolvem fenômenos complexos a temperaturas elevadas e em condições de operação variadas, são as simulações termodinâmicas. Dentre as vantagens desta metodologia está a possibilidade de previsão do comportamento de matérias-primas e aditivos nas temperaturas de refino, auxiliando na determinação da compatibilidade entre refratário e escória e fornecendo informações para o desenvolvimento contínuo da qualidade e dos processos. Além disso, permite redução de tempo e custo na realização de experimentos laboratoriais.

Assim, neste trabalho avaliou-se a influência dos fatores envolvidos na fabricação dos tijolos de MgO-C e da operação nas aciarias no desgaste refratário, a fim de propor alternativas para ampliar a vida útil do revestimento da linha de escória das panelas de aço, aumentando a sua disponibilidade para a produção e reduzindo os custos do produto final.

A principal contribuição do atual projeto consistiu na identificação de soluções para redução do desgaste dos refratários MgO-C utilizados na linha de escória das panelas de aço. Para tanto, foram consideradas ações em relação à seleção de matérias-primas na fabricação dos tijolos, bem como cuidados no aquecimento do revestimento e procedimentos operacionais durante as etapas de refino de aço nas aciarias.





## 2. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho consistiram em:

- Avançar na compreensão dos mecanismos de desgaste dos refratários MgO-C utilizados nas linhas de escórias sob uma visão sistêmica envolvendo as matérias-primas (agregados de MgO e fontes de carbono), aditivos antioxidantes e condições operacionais de uma aciaria.
- Realizar simulações termodinâmicas para previsão do comportamento de corrosão e oxidação do sistema cerâmico MgO-C, considerando a influência das composições químicas cerâmicas e das escórias siderúrgicas.
- Validar as transformações e fases previstas nas simulações termodinâmicas por meio da realização de ensaios experimentais químicos (corrosão, oxidação) e físicos (porosidade e densidade aparente, resistência à compressão, à flexão a quente, ao choque térmico), visando comparar os dados teóricos com aqueles obtidos na prática.
- Propor soluções para reduzir o desgaste sofrido pelo revestimento da panela de aço na aciaria, a partir do desenvolvimento de novas formulações refratárias e de procedimentos operacionais.



### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nos últimos anos a produção mundial de aços presenciou um forte aumento de demanda, partindo de 752 Mt em 1995 até atingir um pico de 1.490 Mt em 2011 (Fig. 3.1). Este crescimento impulsionou a maior oferta de produtos e, conseqüentemente, a concorrência entre as siderúrgicas. Assim, as diversas empresas deste setor têm desenvolvido estratégias com foco em inovação, aumento de produtividade e melhorias de qualidade e de processos, para aprimorar as suas vantagens competitivas neste mercado globalizado.

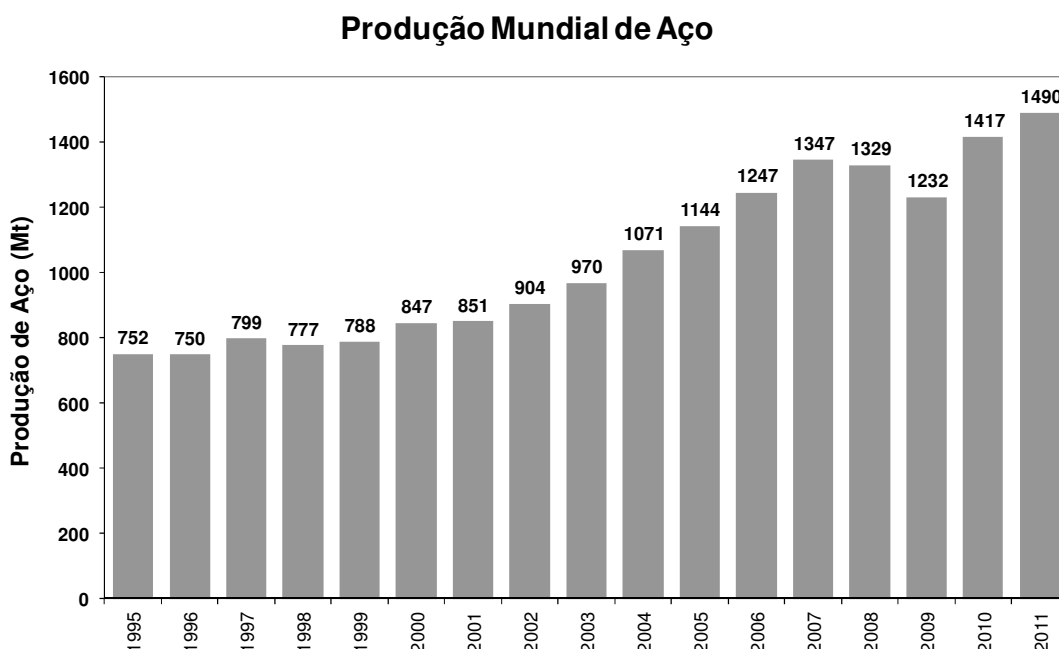


Figura 3.1 Produção Mundial de Aço. Fonte: World Steel Association

Os refratários tem se destacado como insumos essenciais nos processos de fabricação de aço, pois devido à sua elevada resistência física e química a altas temperaturas, são largamente utilizados como revestimento de diversos equipamentos metalúrgicos. E considerando que o setor siderúrgico consome cerca de 58% da produção mundial de refratários [1], as indústrias destas cerâmicas também vem se ajustando à nova realidade visando, principalmente, desenvolver novos materiais e procedimentos que atendam as

exigências inerentes à manufatura de aço, além da redução de custos, racionalização de recursos e obtenção de produtos de elevada qualidade.

Conforme apresentado na Fig. 3.2, o fluxo de produção de aço pode ser dividido em cinco etapas: (1) *Preparação da carga através da sinterização*: onde realiza-se a aglomeração de matérias-primas e minério de ferro e coqueificação do carvão; (2) *Redução*: onde tem-se a produção de ferro-gusa (liga de ferro com alto teor de carbono) por meio da reação do oxigênio com o carbono do coque, produzindo calor para fundir a carga metálica e monóxido de carbono para reduzir o minério de ferro à metal líquido; (3) *Refino Primário*: nas aciarias à oxigênio (LD) ou elétricas transforma-se o ferro-gusa e sucata em aço líquido por meio da remoção de carbono e impurezas; (4) *Refino Secundário*: onde são realizados o acerto da composição química através de adições controladas de ferro-liga em forno panela e/ou processos de tratamento adicionais, como por exemplo a degaseificação à vácuo, injeção de gases, dentre outros; (5) *Lingotamento*: onde tem a solidificação do metal líquido por processo contínuo ou convencional em formatos de placas, blocos e tarugos; e (6) *Laminação*: em que realiza-se a conformação mecânica do aço para se atingir a geometria do produto final.

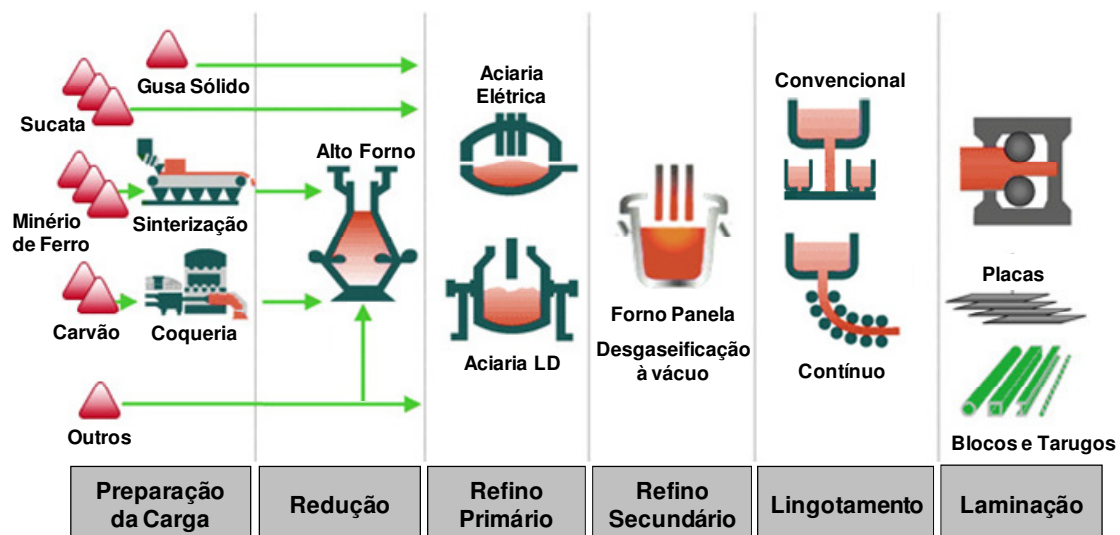


Figura 3.2 Fluxo de produção de aço simplificado

Os refratários são utilizados em todas estas etapas produtivas. Na aciaria, os equipamentos responsáveis pelo transporte do metal líquido desde o vazamento no refino primário, passando pelos processos de tratamento no refino secundário até a completa solidificação no lingotamento são as painelas de aço. Com ciclo operacional longo (Fig. 3.3), estes reservatórios apresentam os maiores tempo de residência de aço em relação aos outros revestimentos cerâmicos siderúrgicos.

A crescente demanda por aços de elevada qualidade e limpidez vem tornando os processos metalúrgicos cada vez mais agressivos aos refratários, sendo considerado que tais materiais ainda podem ser fontes de inclusões indesejadas ao processo. Este fenômeno se torna ainda mais crítico na “linha de escória”, que é a região superior das painelas de aço onde prevalece o contato entre escória e refratário e, geralmente, é o local de maior desgaste do revestimento. Neste contexto, os tijolos de MgO-C têm se destacado devido às excelentes propriedades de resistência à corrosão, choque térmico, durabilidade e flexibilidade frente às atuais solicitações operacionais. Todavia, para o desenvolvimento de soluções (como elaboração de novos materiais e procedimentos) que promovam superior desempenho no processo é imprescindível a compreensão dos mecanismos de desgaste envolvidos.

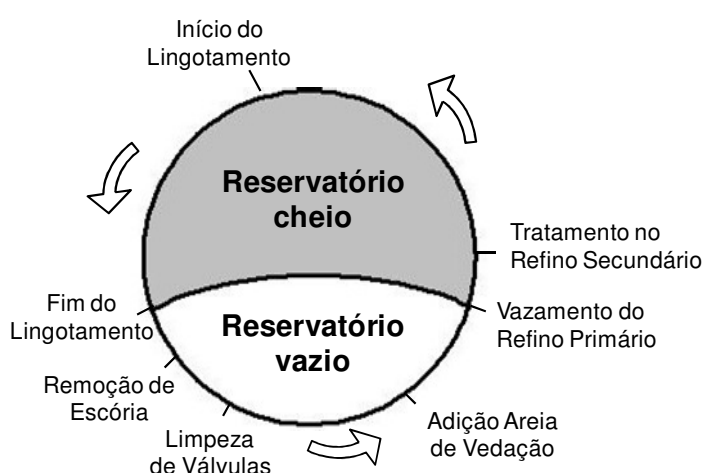


Figura 3.3 Esquema do ciclo operacional da painela de aço na aciaria

Uma alternativa que vem sendo utilizada nas últimas décadas para aprimorar o desempenho refratário das placas de aço é a elaboração do projeto de revestimento e a seleção dos materiais por zoneamento, ou seja, baseando-se em regiões da placa que apresentem solicitações físicas e químicas semelhantes (Fig. 3.4). Este procedimento tem a função de garantir um melhor balanceamento do desgaste dos refratários, evitando que uma região tenha desgaste superior a outra, o que pode ocasionar paradas prematuras e indisponibilidade do equipamento [2 - 3].

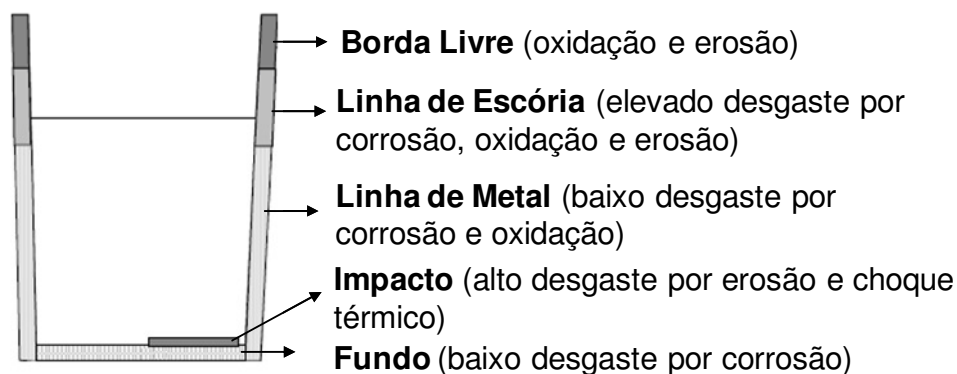


Figura 3.4 Zoneamento do revestimento da placa de aço em função das solicitações de desgaste [3]

Portanto, sabe-se que os refratários não devem apresentar apenas elevada resistência química e física a altas temperaturas, mas também se manterem íntegros sob diversas condições operacionais [4]. Para que ocorra a evolução tecnológica dos refratários de MgO-C utilizados na linha de escória das placas de aço faz-se necessário considerar os impactos não somente das matérias-primas utilizadas na etapa de fabricação (agregados de MgO, carbono, ligantes e antioxidantes), mas também os processos de fabricação dos refratários (tais como mistura, prensa, temperatura e atmosfera dos fornos, etc.), as condições operacionais (tais como basicidade, viscosidade, aquecimento, etc.) e de instalação do revestimento. Adicionalmente, modelamentos termodinâmicos e ensaios laboratoriais são algumas das ferramentas empregadas na avaliação dos mecanismos de desgaste e previsão de desempenho destes materiais. Assim, as próximas seções deste

trabalho são dedicadas às principais características deste sistema cerâmico e dos seus mecanismos de desgaste no processo de refino do aço nas aciarias.

### 3.1. Refratários MgO – C

O refratário MgO-C é considerado um material de alto desempenho para escórias siderúrgicas devido às suas excelentes propriedades físico-químicas, sendo encontrado em quantidades e custo compatíveis com as necessidades dos processos metalúrgicos [5, 6]. Sua primeira aplicação foi realizada entre 1975 e 1980 [7 - 8] no Japão na forma de tijolos e, a partir de então, tornou-se referência na produção de aço em virtude de sua refratariedade, elevada condutividade térmica, excelente resistência térmica e ao choque térmico, baixa molhabilidade por escória, alta absorção de tensões termomecânicas, etc. [8 - 11].

Tijolos de MgO-C são fabricados utilizando-se as seguintes matérias-primas: agregados de magnésia (sinterizados ou eletrofundidos), grafita lamelar natural, ligante orgânico (alcatrão, piche ou resina fenólica) e aditivos metálicos [12 - 14]. Na Fig. 3.5 tem-se uma ilustração esquemática da disposição dos componentes contidos neste tipo de refratário.

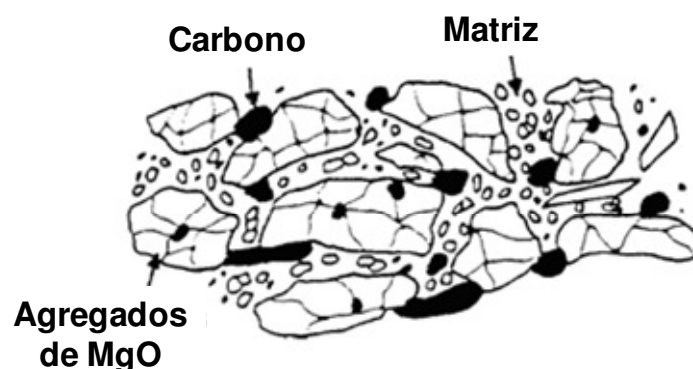


Figura 3.5 Ilustração esquemática da estrutura e constituintes dos refratários MgO-C [15]



### 3.1.1. Agregados de MgO

A magnésia ou óxido de magnésio (MgO) é a matéria-prima principal utilizada na fabricação de refratários básicos [16]. Ela pode ser obtida a partir da magnesita ( $MgCO_3$ ) ou da água do mar (via  $MgCl_2$ ), sendo oferecidas no mercado na forma de grãos sinterizados ou eletrofundidos [4, 17]. Os grãos eletrofundidos têm maior densidade, são praticamente isentos de porosidade inter e intragranular, possuem maiores cristais de periclásio e menor teor de impurezas, fato que resulta na redução das reações químicas deste material com a escória e, conseqüentemente, aumenta o desempenho do revestimento refratário [18 - 21]. Além disso, para o sistema MgO-C a resistência à oxidação e à corrosão varia conforme a fonte de magnésia empregada nas composições dos tijolos: MgO natural < sínter de MgO < MgO eletrofundido [22, 23].

Os tamanhos de cristais de periclásio normalmente encontrados no mercado mundial variam entre 70 – 180  $\mu m$  para os agregados sinterizados, enquanto os eletrofundidos são da ordem de 450 – 950  $\mu m$  [24]. Na Fig. 3.6 apresenta-se o impacto desta propriedade em relação a taxa de desgaste do refratário.

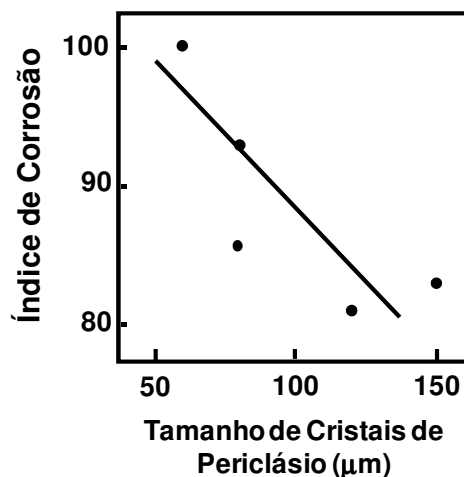


Figura 3.6 Efeito do tamanho de cristais de periclásio na taxa de corrosão do refratário MgO-C [26, 27]

Considerando que a corrosão de cristais de MgO inicia-se nas suas interfaces, tem-se que quanto menor o seu tamanho, maior será a área superficial e, por essa razão, estes apresentarão elevada reatividade ao longo do processo de dissociação e corrosão [24, 25].

A presença e distribuição de fases e/ou impurezas nos agregados de MgO também afeta enormemente as propriedades a quente das composições refratárias [28]. Observa-se na Fig. 3.7 que as impurezas (normalmente CaO e SiO<sub>2</sub>) tendem a se concentrar na região intergranular dos agregados. Assim, a elevada temperatura pode ocorrer a formação de uma fina camada de fase líquida que irá permear os grãos, influenciando a adesão destes com a estrutura. Caso a quantidade de líquido formada seja demasiada, o afastamento e até separação dos cristais poderá ocorrer, acarretando redução da resistência à corrosão do refratário [21, 29]. Além disso, devido à maior concentração de defeitos da estrutura, como trincas, poros e maior contorno de grãos, este efeito descrito acima ainda torna-se mais acentuado nos agregados sinterizados [19, 30].

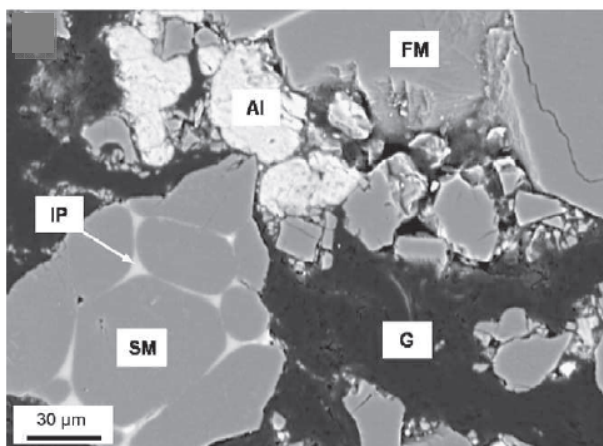


Figura 3.7 Distribuição de impurezas e outras fases nos agregados de MgO [31].

*IP – impurezas, G – grafite, FM – MgO eletrofundido, SM – MgO sinterizado, Al – Alumínio*

Portanto, visando entender o comportamento dos tijolos MgO-C frente as solicitações termomecânicas, torna-se imprescindível avaliar o efeito destes óxidos ou impurezas nas propriedades dos agregados. Landy [28] considera

que em aplicações especiais os teores de CaO e SiO<sub>2</sub> contido nos agregados de MgO devem ser menores que 2,5%, enquanto para aplicações em painéis de aço este valor é ainda mais reduzido (<1%), uma vez que quanto menor a pureza dos agregados maior a taxa de corrosão do refratário (como mostrado na Fig. 3.8).

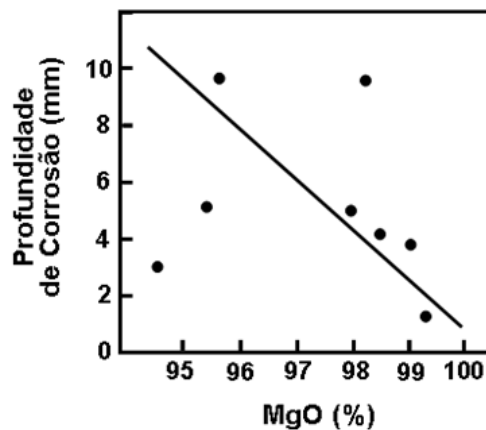


Figura 3.8 Efeito da pureza dos agregados de MgO na taxa de corrosão de um refratário [26, 27]

No sistema MgO-CaO-SiO<sub>2</sub> a temperatura de formação de fase líquida e a natureza dos minerais gerados é função da razão CaO/SiO<sub>2</sub>. Ou seja, por meio da basicidade dos agregados podem ser previstas as fases que estarão presentes em condições de equilíbrio termodinâmico (Tabela 3.1).

Tabela 3.1 Fases formadas em relação à basicidade das impurezas presentes nos agregados de MgO [17, 32]

Relação CaO/SiO <sub>2</sub>						
Basicidade	0,0 – 1,0	1,0 – 1,5	1,5 – 2,0	> 2,0		
Fases Formadas	MgO	MgO	MgO	MgO	MgO	MgO
	Espinélio	Espinélio	Espinélio	Espinélio	C <sub>2</sub> S	CaO
	M <sub>2</sub> S	CMS	C <sub>3</sub> MS <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> S	C <sub>3</sub> S
	CMS	C <sub>3</sub> MS <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> S	C <sub>2</sub> F	C <sub>2</sub> F	C <sub>2</sub> F

*M<sub>2</sub>S = Forsterita, CMS = Monticelita, C<sub>3</sub>MS<sub>2</sub> = Mervinita, C<sub>2</sub>S = Silicato dicálcio,*

*C<sub>3</sub>S = Silicato Tricálcio, C<sub>2</sub>F = Ferrita dicálcio*

Quando a razão  $\text{CaO/SiO}_2$  é inferior a 2, as composições estarão situadas na região onde se encontram os eutéticos de menores temperaturas no sistema  $\text{MgO-CaO-SiO}_2$  (entre  $1320^\circ\text{C}$  –  $1387^\circ\text{C}$ ), podendo haver a formação das fases monticelita ( $\text{CMS}$ ), mervinita ( $\text{C}_3\text{MS}_2$ ) e forsterita ( $\text{M}_2\text{S}$ ). Por outro lado, razões superiores a 2 resultam na presença de reações eutéticas somente a temperaturas mais elevadas ( $1790^\circ\text{C}$  –  $1850^\circ\text{C}$ ), devido a presença de compostos refratários como os silicatos di- e tricálcio. Portanto, tem-se que quanto maior a razão  $\text{CaO/SiO}_2$ , maior será a temperatura de início de formação de líquido [32]. Adicionalmente, o aumento do teor de  $\text{CaO}$  nos agregados de  $\text{MgO}$  prejudica o desempenho químico dos tijolos refratários quando em contato com escórias contendo alta concentração de óxidos de ferro, havendo posteriormente a formação de fases com reduzido ponto de fusão (próximas a  $1160^\circ\text{C}$ ) [17, 32].

Outra importante impureza que pode estar presente nos agregados de  $\text{MgO}$  é o óxido de boro,  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Quando contido nestes materiais mesmo em concentrações de alguns décimos percentuais em peso ( $>0,02\%$ ) este componente poderá resultar na queda da refratariedade sob carga a temperaturas relativamente baixas ( $1200$  –  $1250^\circ\text{C}$ ) e aumentar a taxa de corrosão do refratário, em virtude da formação de fase líquida em sua estrutura. Cabe ressaltar, no entanto, que esta impureza é mais predominantemente encontrada em sínter de magnésia de água do mar [33, 34].

Em resumo, visando a obtenção de uma composição do sistema  $\text{MgO-C}$  com elevada refratariedade e resistência à corrosão, torna-se desejável o emprego de agregados eletrofundidos de  $\text{MgO}$  com elevado tamanho de cristais de periclásio, baixo teor de impurezas, alta razão  $\text{CaO/SiO}_2$  e baixo teor de  $\text{B}_2\text{O}_3$  [30, 35].

### **3.1.2. Carbono**

Nas suas variadas formas, o carbono é um dos mais importantes constituintes dos refratários modernos utilizado na siderurgia, podendo geralmente ser encontrado em composições contendo alumina, zircônia e

magnésia [36, 37]. As principais razões para o uso de carbono em refratários siderúrgicos são [36]:

- Alta refratariedade e estabilidade térmica em condições não-oxidantes;
- Baixa molhabilidade por líquidos polares, em particular escórias de silicatos;
- Alta condutividade térmica;
- Aumento da resistência ao choque térmico, pelo aumento da energia de fratura e pela alta condutividade térmica;
- Facilidade de impregnação em estruturas porosas, sendo considerado um bom ligante de fases.

As fontes de carbono utilizadas nos refratários de MgO-C geralmente variam de 5 a 15% em peso, sendo empregadas na forma de sólidos (grafite, negro de fumo) ou como ligante (piche e resina polimérica) [38, 39]. Em ambos os casos, o carbono adicionado substituirá principalmente a fração fina de magnésia, a fim de manter a densidade de empacotamento do refratário [40, 41]. Em síntese, comprova-se que: (a) o grafite é o responsável por aumentar a resistência ao ataque por escória e ao choque térmico; (b) o piche pode ser usado como ligante de fases ou como agente de impregnação para preencher poros; (c) as resinas são comumente utilizadas como ligantes; e (d) o negro de fumo é considerado como um material de preenchimento [13, 36]. Nos tijolos de MgO-C, o grafite e a resina são as principais fontes de adição de carbono.

#### **3.1.2.1. Grafite**

O grafite apresenta estrutura cristalina lamelar, conforme apresentado na Fig. 3.9. Esta estrutura confere características anisotrópicas a este material, uma vez que as propriedades ao longo da camada planar são distintas daquelas obtidas entre as lamelas. Dentre os benefícios decorrentes desta estrutura está o fato de o plano basal do grafite possuir baixa energia superficial e, considerando também que as ligações entre os átomos são predominantemente covalentes, obtêm-se assim um material que apresenta baixa molhabilidade por líquidos polares (p.e., escórias siderúrgicas) [42, 43].

Contudo, Rand *et al.* [36] mostraram que em refratários do tipo MgO-C existe um teor mínimo de 5% de carbono na composição a partir do qual afeta significativamente a redução na molhabilidade.

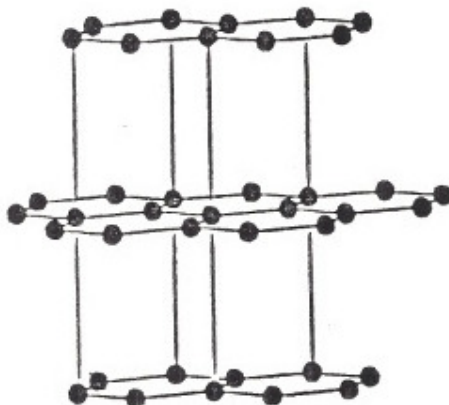


Figura 3.9 Estrutura cristalina do grafite [44]

Outra vantagem inerente a esta estrutura lamelar é a sua elevada flexibilidade [6], permitindo que ocorra a deformação plástica das lamelas durante a fabricação dos tijolos, alinhando-as perpendicularmente ao eixo de prensagem sem que ocorra a fratura do material. Esta capacidade também confere melhor preenchimento dos espaços entre os agregados, promovendo menor porosidade e melhor compactação da estrutura final [42, 43].

As reações de oxidação do grafite ocorrem nas extremidades dos cristais ou lamelas. Neste contexto, quanto maior o tamanho das lamelas e sua pureza, menor é a taxa de oxidação do grafite e maior a resistência à corrosão do refratário [45].

As cinzas ou impurezas contidas no grafite (comumente constituídas por quartzo, mica, muscovita, pirita, óxido de ferro, feldspatos, etc.) são provenientes do processo geológico de formação das jazidas minerais e encontram-se interligadas às lamelas, o que impede a separação das mesmas sem comprometer a estrutura deste material. Quanto maior o teor de impurezas das cinzas, maior a quantidade de fase líquida formada no refratário, reduzindo a resistência física e química do mesmo (Fig. 3.10). Adicionalmente, as impurezas tendem a se manter na estrutura mesmo após a decomposição do

carbono, aumentando a possibilidade de uma posterior reação com os agregados de MgO e formação de fases de baixo ponto de fusão [46].

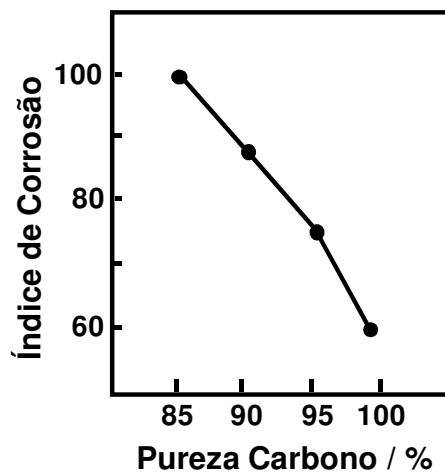


Figura 3.10 Efeito da pureza do grafite em relação a taxa de corrosão de refratários MgO-C [27, 47]

### 3.1.2.2. Ligantes contendo carbono

Ligantes são aglutinantes que atuam na coesão entre agregados e matriz, possibilitando a conformação via prensagem e permitindo o manuseio e instalação do tijolo nos equipamentos [28, 48]. O piche verde e as resinas poliméricas são tradicionalmente os ligantes mais utilizados em refratários de MgO-C devido à facilidade de uso e mistura, capacidade de adesão com agregados e finos, além de baixo riscos à saúde e ao meio ambiente [49 - 51].

Adicionalmente, os ligantes representam de 3,5 a 5,0% da composição dos refratários, sendo que durante a etapa de aquecimento sofrem reações irreversíveis por meio do processo de carbonização, resultando na formação de carbono residual (ou fixo) entre os agregados. A quantidade de carbono gerado após queima contribui para o aumento da adesão da estrutura e melhoria na resistência química do refratário. Sendo assim, normalmente procura-se utilizar fontes que resultam em alto valor de carbono fixo [50].

Desta forma, torna-se desejável que a reatividade do carbono do ligante seja a menor possível, sendo esta característica altamente influenciada pela orientação do mesmo. Em geral, quanto maior o grau de orientação

(grafitização) menor as reações envolvendo o carbono e, conseqüentemente, maior será a sua resistência à oxidação [44, 52].

Teoricamente, o carbono proveniente dos ligantes somente apresentará a estrutura planar do grafite após tratamentos térmicos acima de 2500°C. Em temperaturas inferiores os seguintes arranjos podem ser obtidos: (1) carbono grafitizável, o qual possui estrutura planar orientada similar a do grafite natural; (2) carbono não-grafitizável, apresentando unidades orientadas aleatoriamente e que são difíceis de serem cristalizadas; e (3) carbono amorfo, que não apresenta nenhuma linearidade e orientação, sendo este o material com maior reatividade e probabilidade de sofrer oxidação quando em presença de oxigênio [44, 53].

O piche é caracterizado como um termoplástico de baixo custo que possui grande afinidade por materiais inorgânicos como o MgO e que tem sua origem na decomposição térmica de compostos orgânicos provenientes, principalmente, de alcatrão de carvão e petróleo [36, 38, 53]. Este apresenta carbono residual grafitizável, o que promove a formação e orientação de longas cadeias, sendo estas responsáveis pelas características anisotrópicas desenvolvidas por este material após queima e que contribuem para aumentar resistência à corrosão [53 - 55]. Este fenômeno é decorrente da carbonização da estrutura gráfica ainda no estado de mesofase, que consiste em hidrocarbonetos aromáticos alinhados paralelamente. No entanto, esta fonte de carbono somente tem transformação efetiva em temperatura acima de 2000°C, superior ao praticado na siderurgia [49, 51, 53].

O piche ainda apresenta composição química heterogênea e sua utilização na fabricação de refratários deve ser efetuada em temperaturas na faixa de 100 a 200°C, para que o mesmo atinja fluidez adequada para a mistura e o processamento. Todavia, a grande desvantagem deste ligante é referente à elevada emissão de voláteis tóxicos e cancerígenos, que ocorrem na pirólise do mesmo. Para reduzir os aspectos negativos desta substância tem sido desenvolvidos materiais com reduzido impacto ambiental como o piche derivado de petróleo e de produtos conhecidos como Carbores<sup>®</sup> P (a partir do carvão mineral).



Já as resinas fenólicas são polímeros termofixos que apresentam boa trabalhabilidade durante processamento e alto teor de carbono fixo após queima, sendo este encontrado no estado amorfo e com estrutura isotrópica [56 - 58]. O carbono amorfo resultante deste ligante possui tal característica em virtude do arranjo polimérico que lhe deu origem e de sua elevada área superficial, ocasionando orientação curta das cadeias e impedindo a grafitação propriamente dita. Além disso, o controle e até mesmo aumento do carbono residual deste material pode ser obtido por meio da seleção de resinas em relação à densidade das ligações cruzadas formadas após cura ou por processos adicionais de cloração e pré-oxidação [44, 53].

Uma importante vantagem da resina fenólica é que ela permite mistura e processamento a frio dos materiais refratários que as contem, o que reduz custos de operação e com equipamentos [37]. Na Tabela 3.2 são sumarizadas as principais propriedades da resina e piche utilizados em refratários.

Tabela 3.2 Propriedades dos ligantes piche e resina [57]

Ligantes	PICHE	RESINA
Voláteis Tóxicos, ppm	10.000 - 15.000	0
Estrutura do Carbono	Anisotrópica	Isotrópica
Carbono Residual, %	50 - 60	40 - 50
Impurezas, %	< 0,4	0
Ponto de Amolecimento, °C	97	-
Processo de Mistura	À Quente	Temp. Ambiente

Atualmente, na fabricação de refratários do sistema MgO-C utiliza-se uma combinação de piche e resina, visando obter a otimização das propriedades do tijolo conforme as necessidades dos clientes e dos equipamentos onde estes materiais serão aplicados [59]. Todavia, novos estudos como os conduzidos por Jansen *et al.* [60] avaliaram a adição de catalisadores em resinas que resultam na redução da temperatura de grafitação do carbono residual para aquelas próximas às encontradas no aquecimento e operação dos refratários. Resultados parciais indicam

similaridade de propriedades entre estas resinas e o grafite natural, indicando seu grande potencial para uso em siderurgia e até na substituição total do piche.

### 3.2. Solicitações a que os refratários de MgO-C são submetidos durante a operação de painéis de aço

As painéis de aço são recipientes que transportam o aço líquido ao longo das etapas de produção na aciaria, desde o vazamento do refino primário até o lingotamento. Neste processo, o revestimento destes equipamentos (normalmente constituído por tijolos de MgO-C) é exposto a solicitações diversas de origens térmicas, mecânicas e químicas (Fig. 3.11), as quais têm forte influência no desempenho final dos refratários.

Considerando os refratários utilizados na linha de escória, existe a predominância dos desgastes químicos, que segundo Suruga *et al.* [22] envolvem a oxidação do carbono e a corrosão dos agregados de MgO pela escória, os quais serão abordados em detalhes nas próximas seções.

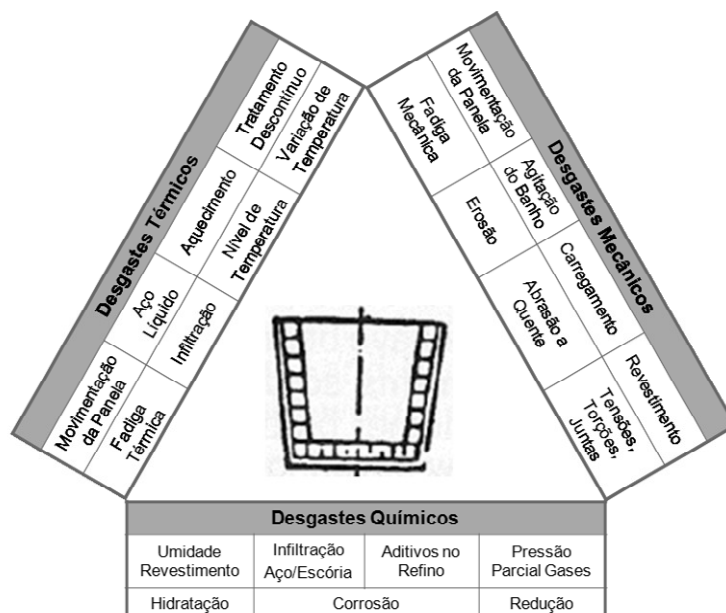


Figura 3.11 Mecanismos de desgaste de refratários para painéis de aço [61]

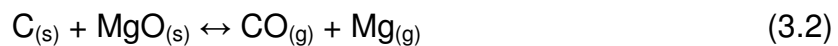
### 3.2.1. Oxidação

A oxidação do carbono dos refratários MgO-C acarreta na degradação das propriedades destes materiais, uma vez que gera o aumento da porosidade e deterioração da ligação entre os seus constituintes. Assim, durante a operação de uma panela de aço onde existe o contato de escórias fundidas com o revestimento, uma penetração mais acentuada deste líquido e posterior reação com os agregados de MgO podem provocar a dissolução e dissociação destes componentes [62, 63]. Portanto, a durabilidade dos refratários contendo carbono, sob condições operacionais em presença de oxigênio, dependerá diretamente da eficiência no controle ou retardamento da oxidação [64, 65].

O mecanismo de oxidação é classificado em duas categorias: direta e indireta. A primeira ocorre por via gasosa entre 600 – 700°C, uma vez que o carbono é consumido pelo oxigênio (Eq. 3.1).



Já a segunda ocorre a 1400°C com precipitação secundária de magnésia a partir da oxidação do gás  $\text{Mg}_{(g)}$  na superfície do refratário, resultante da interação do carbono com o oxigênio proveniente do MgO sólido (Eq. 3.2 e 3.3).



Neste último processo tem-se o desenvolvimento da chamada camada densa de MgO (ilustrada na Fig. 3.12) que atua como barreira a entrada e difusão de oxigênio e a saída de monóxido de carbono para o exterior do refratário, promovendo o equilíbrio das pressões parciais dos gases no sistema. Assim, esta proteção contribui para aumentar a resistência química

por meio da redução da porosidade e do desgaste, resultando na melhoria da durabilidade do tijolo [34, 66].

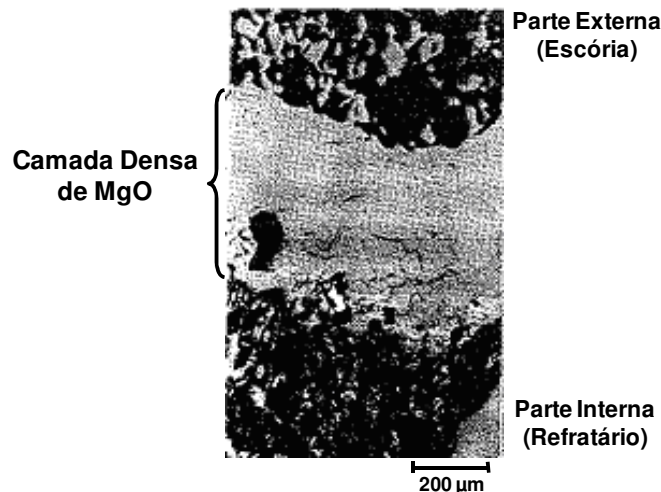
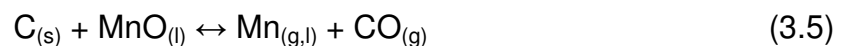
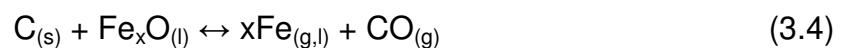


Figura 3.12 Camada densa de MgO formado na superfície dos refratários de MgO-C [67]

A oxidação também pode ocorrer na face fria do revestimento. Este efeito está associado a uma combinação de temperaturas relativamente baixas durante o início de operação do revestimento e de flutuações de temperatura ao longo da campanha [68].

Outra forma possível de oxidação do refratário de MgO-C é via fase líquida, onde algumas reações com os componentes da escória, como por exemplo óxidos de ferro e manganês (Eq. 3.4 e 3.5) podem promover o consumo de carbono e a formação de gases juntamente com o monóxido de carbono.



### 3.2.1.1. Aquecimento do revestimento das placas de aço

Geralmente os refratários de MgO-C para linha de escória em placas de aço são fornecidos na forma de tijolos curados. Entretanto, durante o primeiro aquecimento dos refratários que revestem estes equipamentos (entre 10 e 36h antes do início de operação) tem-se as reações de carbonização dos ligantes e oxidação do carbono, que são acompanhadas pela emissão de voláteis em diferentes temperaturas de acordo com o aditivo empregado na composição refratária [69]. Por exemplo, na Fig. 3.13 observa-se as faixas destas duas transformações químicas, sendo constatado a maior resistência térmica do piche em relação à resina e do grafite natural quando comparado ao carbono amorfo.

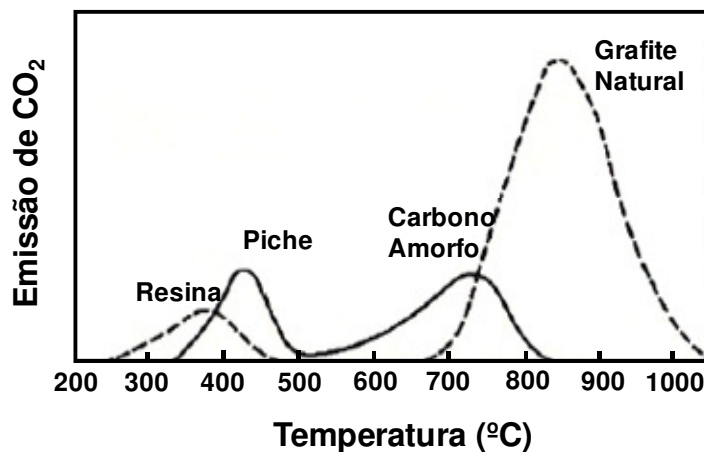


Figura 3.13 Carbonização dos ligantes e oxidação do carbono em função da temperatura [61]

Ligantes com baixo teor de carbono fixo após carbonização promovem aumento na porosidade da estrutura do refratário, uma vez que os locais ocupados pelas partículas darão origem a novos vazios [69]. Geralmente, tijolos a base de piche tem menor porosidade, quando comparado com aquele contendo resina, conforme apresentado na Fig. 3.14. Adicionalmente, a dimensão do refratário também tem impacto nesta propriedade, pois em tijolos grandes a taxa de geração de gases é baixa, aumentando a concentração de carbono disponível para reação em altas temperaturas [53].

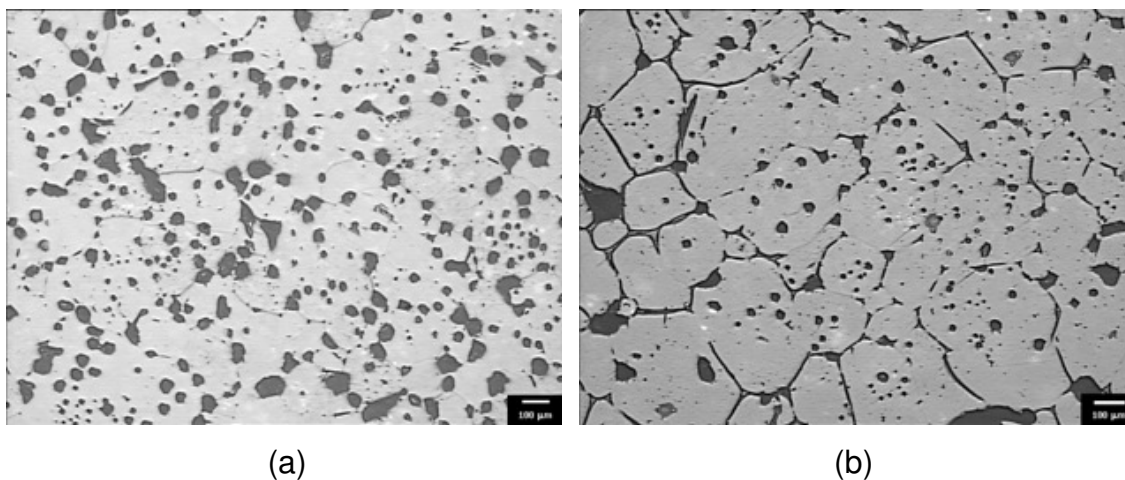


Figura 3.14 Refratário a base de (a) resina e (b) piche [56]

No entanto, foi comprovado que o grau de oxidação pode ser reduzido a partir do controle das taxas de aquecimento, auxiliando na obtenção de menor volume de poros e, conseqüentemente, ampliando a resistência física e química do refratário [70]. Por isso, cuidados especiais na prática de aquecimento do revestimento são importantes para manter a integridade do mesmo.

Os aquecedores industriais operam com mistura de combustível e oxigênio, sendo possível variar a proporção dos constituintes para equalizar a temperatura necessária e custo de operação. O aumento na injeção de oxigênio e o pré-aquecimento do ar promovem maior poder calorífero das chamas e menor gradiente térmico no revestimento [71]. Todavia, a injeção de oxigênio deve ser controlada, pois esta favorece a oxidação de carbono [72]. Neste contexto, os estudos de Labadie [70] e Hocquet [39] indicaram que a velocidade de aquecimento é inversamente proporcional a taxa de oxidação (Fig. 3.15), de forma que para maiores taxa de aquecimento haverá menor oxidação dos tijolos de MgO-C.

Embora seja recomendado utilizar elevadas taxas de aquecimento, outro ponto importante e que merece atenção consiste no balanceamento do aquecimento e da taxa de remoção de voláteis do refratário, de forma a evitar riscos à segurança operacional. Por exemplo, caso as taxas de aquecimento

sejam altas na faixa de temperatura de vaporização dos ligantes, a emissão acentuada de gases pode gerar elevada pressão interna na estrutura do refratário e aumentar a possibilidade de ocorrência de explosões. Assim, Yamaguchi *et al.* [73] destacou que durante a fase inicial de pré-aquecimento torna-se necessário operar com baixas taxas de aquecimento, fato que também auxilia na redução do volume de poros.

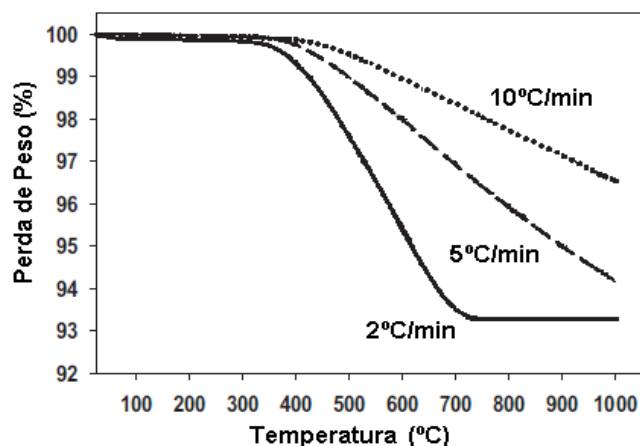


Figura 3.15 Efeito das taxas de aquecimento sobre grau de oxidação dos refratários MgO-C [39]

Adicionalmente, no primeiro aquecimento ainda pode-se utilizar uma tinta refratária antioxidante sobre a superfície dos tijolos das painéis de aço, formando uma camada protetora que dificulta ou retarda o processo de oxidação de carbono. Este procedimento minimiza eventuais problemas nas taxas de injeção de gases e na curva de queima, tornando-se uma proteção extra ao revestimento e auxiliando no aumento da vida útil do mesmo.

Durante o aquecimento altas tensões de compressão ocorrem no revestimento em decorrência da expansão dos tijolos que estão engastados entre si [74]. De acordo com a Fig. 3.16, observa-se que dependendo dos formatos dos tijolos pode ocorrer a formação de trincas verticais e horizontais na face quente do revestimento, sendo este um importante mecanismo de desgaste para os tijolos MgO-C [68]. Com isso, deve-se visar o aquecimento rápido, no entanto sem induzir tensões por choque térmico, para evitar falhas prematuras no revestimento [75, 76].

Outro ponto de observação é a flutuação térmica ao longo do ciclo produtivo. Simulações efetivadas por Hanifi [74] demonstraram o impacto negativo do aumento das oscilações térmicas e variações nas tensões geradas no revestimento das placas de aço. Conforme mencionado anteriormente, uma das formas de reduzir a oxidação é a formação da camada densa de MgO na superfície do refratário. Todavia durante o primeiro aquecimento dos tijolos não existe condições de temperatura e tempo suficientes para iniciar a geração da mesma. Com isso, não é factível considerar este mecanismo de proteção para placas durante a etapa de aquecimento [70].

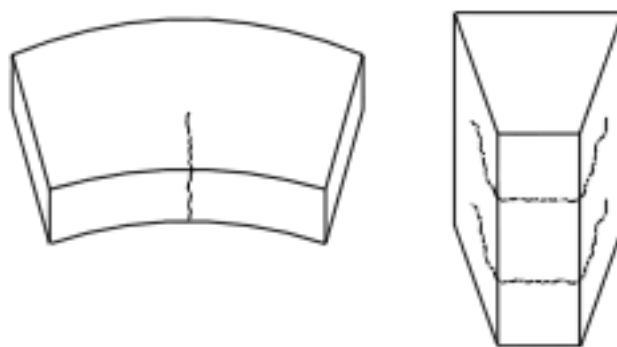


Figura 3.16 Trincamento típico por choque térmico em diferentes formatos de tijolos refratários MgO-C [7]

### 3.2.2. Corrosão

A corrosão é caracterizada pelo desgaste por um líquido de elevado potencial químico (corrosivo, p.e. escória), de forma que os produtos da reação tendem ao equilíbrio termodinâmico na região de interface sólido-líquido [77]. Assim, nas aciarias, a corrosão na placa de aço pode ser descrita como a condição de equilíbrio entre as fases sólidas do refratário e fase líquida da escória [78].

A escória é um componente fundamental na fabricação do aço, sendo ela a responsável pela proteção contra oxidação e remoção de inclusões, ajudando a melhorar a qualidade do produto final. No entanto, as escórias ainda são consideradas o principal agente corrosivo do refratário nos



processos siderúrgicos, pois estas aceleram o desgaste do revestimento contido nos equipamentos, gerando também a introdução de inclusões óxidas e não-metálicas no aço líquido [42, 79].

A taxa de corrosão é dada pelo gradiente de potencial químico (diferenças entre as composições química do sólido e líquido), sendo esta influenciada pela temperatura, composição na interface refratário/escória, densidade, viscosidade e difusividade dos reagentes [18]. Com isso, as reações químicas prosseguem até que se atinja a saturação dos constituintes do refratário na escória [80].

No caso do refratário do sistema MgO-C, escórias com baixo teor de MgO são as mais agressivas, podendo incorporar facilmente este óxido em sua composição até ser atingido o estado de saturação [19, 81]. No entanto, Liu *et al.* [82] afirmaram que uma das formas de retardar este ataque corrosivo ao refratário consiste na adição de MgO na escória para aumentar a viscosidade e acelerar saturação da mesma. Assim, o revestimento ideal seria aquele que possui baixa dissolução pela escória ou que permita a rápida saturação do líquido pelos constituintes do refratário [25].

A corrosão pode ser considerada ativa, quando se tem solubilidade ou dissociação direta do refratário na escória, ou passiva, no caso da taxa de desgaste ser dependente da precipitação e dissolução de novas fases na interface sólido-líquido. No último caso, tem-se um efeito positivo, pois as fases formadas tendem a atuar como uma barreira, evitando a penetração do líquido e a continuidade da corrosão (como por exemplo, no caso da formação da camada densa de MgO).

Adicionalmente, o ataque químico se inicia pelos componentes com maior solubilidade, ou seja, com maior potencial termodinâmico para dissolução. Assim, a utilização de agregados maiores na estrutura garante maior resistência à corrosão do refratário, uma vez que partículas pequenas com baixo raio de curvatura e formatos angulares têm maior área superficial e são mais reativas. [15, 82].

Em termos operacionais, o desempenho do refratário depende dos tratamentos metalúrgicos e ritmo de produção das aciarias [3, 47], sendo que

dentre os principais parâmetros de processo destacam-se a basicidade, a viscosidade e a concentração dos óxidos de ferro.

### 3.2.2.1. Basicidade

A escória de aciaria no estado líquido em altas temperaturas pode ser considerada como uma solução iônica e a sua basicidade expressa a facilidade pela qual os elétrons podem ser removidos dos átomos para formação de íons. Em termos gerais, a basicidade representa a proporção de óxidos básicos em relação aos ácidos, sendo que a forma mais usual de expressar esta variável no processo produtivo de aço é pela relação binária de  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  [83].

A basicidade da escória é uma ferramenta utilizada na siderurgia como indicação da extensão das reações químicas que ocorrem durante o refino do aço, uma vez que esta exerce considerável influência no desgaste do revestimento refratário das painéis, fato que pode ser comprovado pela influência deste parâmetro na solubilidade de  $\text{MgO}$  (Fig. 3.17). Segundo Akkurt *et al.* [84], o desgaste químico aumenta linearmente com a temperatura e de forma não-linear com a redução da basicidade.

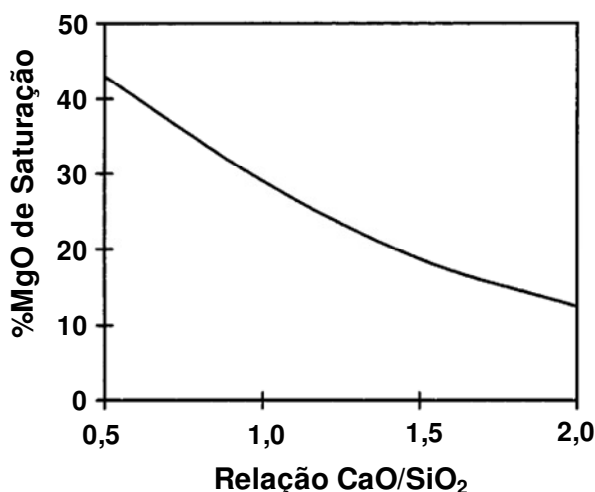


Figura 3.17 Efeito da relação  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  (basicidade) sobre a solubilidade de  $\text{MgO}$  do refratário [33]

A redução na basicidade promove o aumento da acidez da fase líquida, e, com isso, tem-se uma elevação na solubilidade de óxidos básicos para se atingir o equilíbrio do sistema. No caso dos refratários MgO-C, este estado termodinâmico é atingido pela dissolução de MgO do refratário pela escória até o seu limite de saturação. Além disso, a baixa basicidade também reduz a viscosidade e tensão superficial da escória, intensificando a dissolução de partículas pela facilidade de penetração na estrutura dos agregados [26, 33].

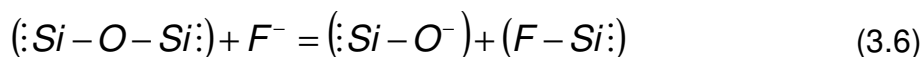
Por outro lado, a razão  $\text{CaO/SiO}_2$  ainda pode auxiliar a manter o balanceamento entre a formação e dissolução da camada densa de MgO na superfície do refratário [34]. Desta forma, um líquido com elevada basicidade poderá promover uma taxa de corrosão mais lenta quando comparado com as reações de deposição de magnésia secundária na superfície do material, favorecendo assim o desempenho do revestimento em altas temperaturas.

### **3.2.2.2. Viscosidade**

A viscosidade da escória afeta diretamente a capacidade de dissolução e de infiltração da fase líquida na estrutura dos refratários e, conseqüentemente, ela pode aumentar ou reduzir a taxa de corrosão destes materiais [34, 77]. Esta propriedade varia, principalmente, de acordo com a temperatura e a concentração de formadores e modificadores de rede (ou fundentes) presentes na fase líquida. Como regra geral, o aumento da temperatura promove a redução da viscosidade do líquido. Assim, uma vez que durante o uso se estabelece um gradiente de temperatura entre a face quente e fria do refratário, o processo de infiltração pode ser inibido pelo aumento da viscosidade ao longo da espessura do revestimento [15]. Além disso, vale ressaltar que, caso a dissolução do refratário promova o aumento da viscosidade da escória, o processo corrosivo deverá ser minimizado devido à incorporação destes componentes [15, 79].

No processo de refino primário e secundário do aço geralmente utiliza-se fluorita ( $\text{CaF}_2$ ) com a finalidade de reduzir o ponto de fusão da escória e melhorar as condições cinéticas para a absorção de inclusões [85]. Acredita-se que os íons flúor sejam responsáveis pela redução da viscosidade de escória

pela quebra das cadeias de silicatos (Eq. 3.6) e pela redução da sua tensão superficial.



A fluorita também intensifica a reatividade da escória, permitindo uma maior solubilidade ou incorporação de MgO (Fig. 3.18). Além disso, o efeito da adição de CaF<sub>2</sub> pode ser balanceado com uso de agregados eletrofundidos, uma vez que apresentam menor taxa de corrosão em relação aos sinterizados [9, 23].

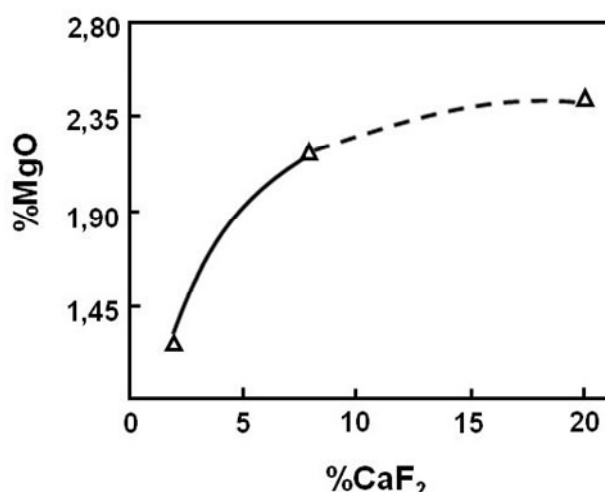


Figura 3.18 Efeito da adição de fluorita (CaF<sub>2</sub>) na solubilidade de MgO na escória (Adaptado de [85])

### 3.2.2.3. Óxidos de ferro e de alumínio

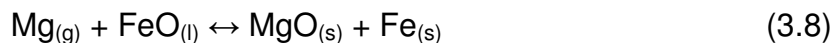
Óxidos de ferro (FeO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) são um dos principais componentes das escórias de aciaria e possuem grande impacto na corrosão do refratário, uma vez que influenciam a solubilidade de MgO e a oxidação do carbono via fase líquida [86, 87]. Estes óxidos apresentam elevada capacidade de formação de solução sólida com MgO, sendo que as fases formadas Magnésio-Wurstita (MgO.FeO) e Magnésio-Ferrita (MgO.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) podem ser encontradas na interface refratário/escória. Estas transformações são acompanhadas por

mudanças volumétricas e a solução sólida MgO-FeO<sub>x</sub> se torna ainda mais susceptível de ser formada na presença de CaO e SiO<sub>2</sub>, acelerando a dissolução dos agregados [19, 87].

Por sua vez, a oxidação do carbono pode ocorrer via fase líquida pelo FeO (Eq. 3.7), o qual acarreta a formação de uma camada descarbonetada, facilitando a penetração de escória e dissolução de MgO [26].



A presença de uma quantidade limitada de óxidos de ferro na escória pode ser benéfica para o refratário, uma vez que auxilia na formação da camada densa na superfície do revestimento (Eq. 3.8) [15, 86] e pode levar ao aumento na viscosidade do líquido [67, 88].



Escórias com alto teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promovem a formação de uma camada de espinélio (de elevada estabilidade e ponto de fusão) na superfície dos agregados ou disperso na estrutura do refratário pela reação com MgO [89, 90]. Este composto atua formando uma camada passivadora na superfície dos agregados de MgO, sendo a reatividade do sistema reduzida pela predominância da corrosão indireta no refratário [91]. Assim, quanto maior a concentração de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, maior será a formação de espinélio [90 - 92].

#### **3.2.2.4. Condicionamento de escórias no refino secundário dos aços**

Conforme já discutido, a escória tem um papel ativo nas etapas de refino e durabilidade dos equipamentos. Todavia, para obter o máximo desempenho em relação à qualidade do aço e a produtividade da aciaria é imprescindível a adequação das escórias às necessidades operacionais e ao tipo de revestimento refratário [93].

Neste contexto, o objetivo do condicionamento de escórias não é de minimizar as interações entre escória–metal–refratário, mas de auxiliar na

elaboração de escória de elevada fluidez e com volume suficiente para refino secundário por meio do balanceamento entre a quantidade de fundente adicionado e os óxidos refratários dissolvidos.

Nos refratários de MgO-C, caso não seja adicionado fontes de MgO na escória, o equilíbrio será atingido pela incorporação deste óxido proveniente do revestimento, o que aumenta a sua taxa de desgaste. Devido aos longos tempos de tratamento no forno panela e agressividade das escórias, pode-se ter uma dissolução intensa dos tijolos até se atingir a saturação do líquido.

A adição de MgO até o limite de saturação não prejudica a cinética do processo, todavia, escórias super-saturadas comumente apresentam a formação e precipitação de sólidos (fases secundárias), que aumentam a viscosidade e refratariedade da mesma no refino [93]. Com isso, o condicionamento deve ser cuidadosamente projetado para evitar a formação de espinélio no aço. Este equilíbrio é uma função da basicidade, quantidade de fundentes e teor dos demais óxidos presentes em solução na fase líquida, por isso este procedimento é único para cada tipo de escória e generalizações devem ser evitadas. De forma geral, no refino secundário deve-se utilizar materiais de elevada pureza e concentração em MgO, sendo estes adicionados o mais rapidamente possível no processo [94].

Visando auxiliar e promover alterações mais eficientes da composição das escórias, o condicionamento deixou de ser somente baseado em análises dos diagramas de fases sendo também utilizados modelos computacionais (cálculos estatísticos e matemáticos) para descrever o comportamento das fases (sólidas e líquidas) em função da temperatura. O uso combinado destes modelos com o balanço de massa do sistema auxilia na previsão dos resultados metalúrgicos e na redução dos custos com refratários, sendo previsto a quantidade de condicionadores de escória a ser introduzido [95, 96].

Assim, o conhecimento das características das escórias juntamente com o uso de modelos computacionais tem o grande benefício de promover o ajuste de composição da mesma ao longo do processo de refino secundário, de forma a otimizar o processo metalúrgico e a compatibilidade com os refratários MgO-C.

### 3.2.2.5. Ensaio de corrosão típicos para refratários MgO-C

A simulação das principais solicitações termoquímicas em laboratório, tendo como referência as peculiaridades dos processos e práticas operacionais de cada siderúrgica, é fundamental para seleção dos materiais de forma a otimizar o seu desempenho.

Para a análise dos refratários, utilizam-se amostras provenientes do revestimento após o uso industrial (post-mortem) ou de testes de corrosão em laboratórios. No primeiro caso, torna-se difícil de conhecer com exatidão as condições reais a que o material foi submetido, já no segundo não se consegue simular plenamente a realidade operacional. Este contexto cria evidentemente algumas barreiras para compreensão total dos fenômenos de corrosão [18].

As amostras post-mortem são comumente analisadas via microscopia eletrônica de varredura, onde podem ser verificadas algumas das seguintes regiões: escória, zona de reação, zona de transição e refratário [15, 97]. Por esta técnica é possível avaliar a microestrutura final, bem como as fases presentes em cada região de ataque químico do líquido penetrante.

As principais análises em laboratório do desgaste de corrosão de refratários MgO-C são efetuados via *cup test*, forno rotativo ou forno de indução [98].

O *cup test* é um ensaio estático em que se adiciona escória em uma cavidade cilíndrica usinada no centro do corpo de prova e este conjunto (escória e refratário) é introduzido em um forno e aquecido até a temperatura de ensaio. Este método não é adequado para simulações da taxa de corrosão por longos tempos, pois o volume do líquido empregado é pequeno, podendo ocorrer a rápida saturação do mesmo.

Tanto no forno de indução como no rotativo tem-se a agitação do metal e da escória, sendo esta circulação particularmente importante em sistemas que apresentam reações indiretas (como MgO-C), pois o movimento do líquido pode remover a camada passivadora formada, e assim simular com maior eficiência o processo corrosivo [98, 99].

Para o ensaio em forno rotativo monta-se o cadinho cilíndrico no sentido horizontal com seis peças formando um hexágono (Fig. 3.19a), onde cada uma delas pode ter composições distintas. O aquecimento é realizado por uma chama de acetileno e a reatividade da escória é mantida durante todo o ensaio, uma vez que vez novas adições são realizadas após determinados intervalos de tempo. A vantagem deste método é o baixo custo e a facilidade de desmontagem do sistema após a conclusão do ensaio [98]. Todavia, este método é pouco utilizado nas indústrias refratárias devido à exigência do controle da atmosfera para evitar oxidação do carbono nos tijolos contendo carbono.

Nos ensaios em forno de indução são adicionados aço e escória, os quais são fundidos por meio de aquecimento indutivo em cadinhos refratários preparados com tijolos na forma poligonal e no sentido vertical (Fig. 3.19b). Neste método, o gradiente de temperatura é facilmente controlado e a condição operacional de agitação é simulada pelo efeito indutivo [34, 99]. Similarmente ao forno rotativo, a reatividade do sistema é controlada pela renovação da escória.

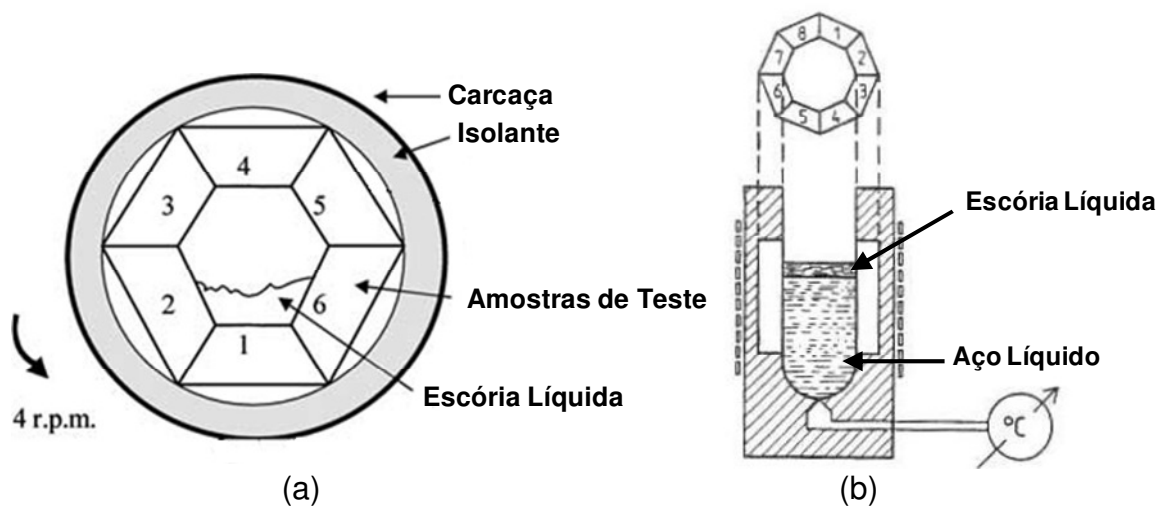


Figura 3.19 Esquema ilustrativo da montagem dos corpos de prova para a realização do ensaio de corrosão utilizando (a) forno rotativo e (b) forno de indução

Considerando os ensaios dinâmicos, o forno de indução resulta em uma simulação com maior paridade com as condições operacionais a que os



refratários da linha de escória estão expostos, entretanto maior energia, tempo e custo são requeridos nestas análises. Assim, normalmente o método utilizado na avaliação da resistência à corrosão dos tijolos está associado a fatores de qualidade da informação necessária e recursos disponíveis.

### **3.3. Aditivos antioxidantes e seu desempenho na inibição da oxidação de carbono**

No sistema MgO-C, o desempenho dos refratários em operação tem relação direta com a oxidação do carbono. A consequência imediata da oxidação é o aumento da porosidade, que irá intensificar o desgaste por meio da perda de resistência mecânica e aumento da penetração de ar e escória. Portanto, os benefícios decorrentes do carbono dependem do controle de sua oxidação sob condições operacionais [100, 101].

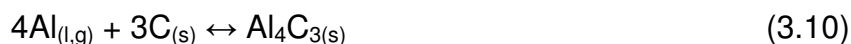
Uma alternativa para controlar a oxidação em refratários consiste no recobrimento do mesmo com óxidos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) ou carbeto de silício (SiC). Porém, outra forma mais efetiva é o uso de antioxidantes, que são substâncias que inibem a reação do carbono com oxigênio por meio da reação com monóxido de carbono ou pela formação de uma camada passivadora na estrutura do refratário [102]. Além disso, estes aditivos geram fases secundárias que apresentam expansão volumétrica e reduzem a porosidade e permeabilidade, inibindo uma posterior difusão do oxigênio no refratário [100, 101].

Os principais antioxidantes utilizados são pós metálicos (Al, Si, Mg e ligas) e compostos a base de boro ( $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{ZrB}_2$ , MgB e  $\text{CaB}_6$ ) [54]. Cada substância atua em diferentes faixas de temperatura e assim, o uso em conjunto de mais de um tipo de antioxidante pode induzir uma proteção mais eficiente para o carbono do refratário [101 - 103].

Zhang *et al.* [104] comentaram que existe um valor ótimo de adição de antioxidantes, entre 3 – 6%, pois teores muito elevados podem acarretar no aumento da porosidade do refratário, ocasionando a diminuição da resistência física e química.

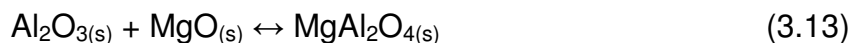
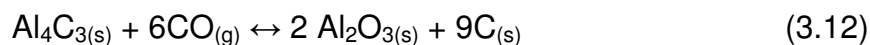
### 3.3.1. Alumínio

O alumínio é o antioxidante mais utilizado na indústria de refratários [72]. Este aditivo inicia sua atuação a partir da reação com o oxigênio, formando  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Eq. 3.9). A  $600^\circ\text{C}$  uma fina camada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  estará presente na superfície das partículas de alumínio, aprisionando esta fase metálica por um período. Posteriormente, o  $\text{Al}_{(l)}$  poderá ainda reagir com o carbono (Eq. 3.10 e 3.11) levando a formação de  $\text{Al}_4\text{C}_{3(s)}$  e  $\text{AlN}_{(s)}$  [105 - 107]. O carbetto de alumínio auxilia na adesão entre magnésia e o carbono, por uma difusão inicial do alumínio nos dois compostos, melhorando a resistência mecânica do material [108].



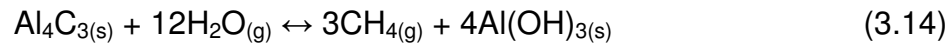
A  $1100^\circ\text{C}$ , o  $\text{Al}_4\text{C}_3$  e o  $\text{AlN}$  reagem com o  $\text{CO}_{(g)}$  (proveniente da oxidação direta do carbono e que permeia pelo refratário) para formar  $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$ . A seguir, até  $1300^\circ\text{C}$  esta alumina se combinará com  $\text{MgO}$  para formar espinélio  $\text{MgAl}_2\text{O}_4(s)$  (Eq. 3.12 e 3.13). A formação de espinélio in situ é acompanhada por aumento no volume específico do sólido que resulta em um preenchimento parcial dos poros e redução da entrada dos gases para o interior do material, havendo assim a prevenção da oxidação do carbono [105 - 109].

Vale ressaltar que a redução do monóxido de carbono  $\text{CO}_{(g)}$  a carbono  $\text{C}_{(s)}$  contribui para a inibição da oxidação e a formação de produtos contendo  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , melhorando a resistência mecânica dos materiais refratários [100, 105].



O principal problema do uso isolado de  $\text{Al}$  metálico é que a fase  $\text{Al}_4\text{C}_3$  é facilmente hidratada em temperatura ambiente, levando a formação de  $\text{Al}(\text{OH})_3$

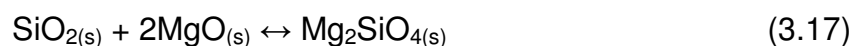
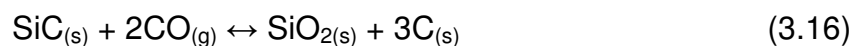
(Eq. 3.14), que provoca expansão volumétrica e o possível aparecimento de trincas no material [54, 100].



A degradação de tijolos por meio da hidratação do  $\text{Al}_4\text{C}_{3(s)}$  está associada principalmente à quantidade do composto e ao tempo de exposição ao ar. Quanto maior a quantidade de Al adicionada ao refratário, maior será o aparecimento de trincas e mais rápido ocorrerá a desintegração da peça. Embora a hidratação não seja prevista para condições como as encontradas com o refratário em operação, essa reação pode ocorrer em baixas temperaturas, representando um problema potencial para equipamentos com operação intermitente, tais como panela de aço, forno elétrico, etc. Acredita-se que o ambiente industrial durante os reparos intermediários do revestimento, que são realizadas após resfriamento, possa contribuir para o fenômeno de hidratação do  $\text{Al}_4\text{C}_{3(s)}$ . Assim, o uso exclusivo de alumínio não é recomendado para o caso de operações intermitentes ao longo da campanha [64].

### 3.3.2. Silício

A atuação do silício metálico tem início a 1200°C com a formação de SiC (Eq. 3.15) [104, 107], que poderá se apresentar na forma de *whiskers* atuando diretamente na prevenção da oxidação e aumento da resistência mecânica dos refratários [100, 104]. Com aumento de temperatura o SiC reagirá com o  $\text{CO}_{(g)}$  resultando em  $\text{SiO}_{2(s)}$  (Eq. 3.16), que a partir de 1300°C poderá ainda levar à formação de forsterita,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_{4(s)}$  (Eq. 3.17). Esta última transformação é acompanhada por expansão volumétrica, reduzindo tamanho dos poros abertos da estrutura e favorecendo a resistência química dos tijolos de MgO-C [104, 106, 107].



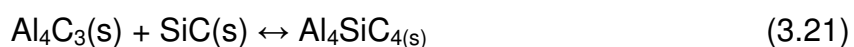
No entanto, as reações promovidas por este aditivo atuam no sentido de aumentar a corrosão do refratário, pois: (1)  $\text{SiO}_2$  precipitado na superfície reage com  $\text{MgO}$  formando  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4(s)$  que se dissolve na escória. Após dissolução, ocorre redução na basicidade da fase líquida e, conseqüentemente, aumento da solubilidade de  $\text{MgO}$  na mesma [111] e (2) o  $\text{SiO}_2$  livre no interior do refratário pode afetar a relação  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  e promover aumento da formação de fase líquida [112]. Com isso, o uso isolado de silício metálico como antioxidante não é praticado pelos fornecedores de refratários.

### 3.3.3. Alumínio + Silício

A adição conjunta de Al e Si, resulta na obtenção de resistência mecânica superior àquela verificada para os materiais que contém Al ou Si separadamente, sendo este fato atribuído ao aparecimento de uma fase eutética, que diminui a temperatura das reações do sistema, principalmente pela formação de espinélio  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  e forsterita  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (Eq. 3.19 e 3.20). Adicionalmente, estas fases podem atuar como barreira protetora à oxidação, similarmente à camada densa de  $\text{MgO}$  [13, 64]. Assim, a adição de uma liga de composição eutética Al + Si resulta boa homogeneidade no sistema  $\text{MgO-C}$  decorrente da proteção mais uniforme ao ataque químico [14, 113].



Além disso, a presença de Si reduz e/ou inibe a degradação do refratário  $\text{MgO-C}$  devido à formação da fase  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  (Eq. 3.21), que é estável em alta temperatura [13].



Em resumo, os antioxidantes metálicos são fortes agentes redutores e apresentam os benefícios de: (1) aumento da resistência mecânica; (2)

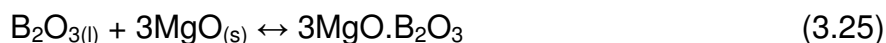
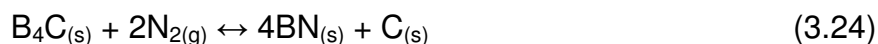
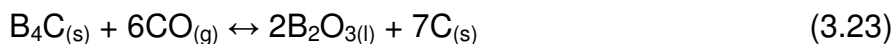
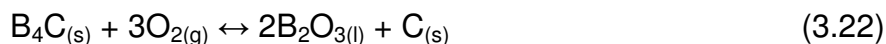
formação de fases sólidas in situ; (3) aumento da quantidade de carbono devido a redução química do  $\text{CO}_{(g)}$  e (4) formação de uma camada densa de  $\text{MgO}_{(s)}$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4_{(s)}$  ou outros óxidos estáveis em temperaturas acima de  $1200^\circ\text{C}$  [14, 20, 102]. Todavia, deve-se atentar para a propensão à oxidação durante a etapa de produção dos refratários, o que pode inibir o efeito antioxidante destes compostos quando em operação a altas temperaturas nas usinas siderúrgicas [46].

#### 3.3.4. Não-metálicos a base de boro

O uso de antioxidantes não metálicos é frequentemente associado com a formação de fases líquidas (provenientes da reação destes materiais com o oxigênio) e óxidos a partir da interação com os outros componentes do refratário a elevadas temperaturas. Tais líquidos atuam no preenchimento dos poros abertos e, conseqüentemente na prevenção da oxidação do carbono. Todavia, a quantidade utilizada de tais aditivos deve ser otimizada, pois a resistência física e química das composições refratárias podem ser afetadas de maneira negativa a elevadas temperaturas [42].

Nesta classe de antioxidantes destaca-se aqueles a base de boro (como  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{CaB}_6$  e  $\text{ZrB}_2$ ). O  $\text{B}_4\text{C}$  é considerado um antioxidante de alta efetividade na prevenção de carbono, uma vez que adições pequenas já apresentam uma significativa redução da perda deste componente em tijolos de  $\text{MgO-C}$ . [114, 115]. Este aditivo atua na formação de camada densa na superfície quente do refratário prevenindo a oxidação do carbono [100, 104].

O  $\text{B}_4\text{C}$  pode reagir com o oxigênio em temperaturas inferiores a  $600^\circ\text{C}$  (Eq. 3.22) [101]. Por outro lado, a aproximadamente a  $1000^\circ\text{C}$ , este material ainda pode reagir com  $\text{CO}_{(g)}$  ou  $\text{N}_{2(g)}$  da atmosfera para formar  $\text{B}_2\text{O}_3$  ou  $\text{BN}$ , respectivamente (Eq. 3.23 e 3.24) [100, 103, 115]. No primeiro caso tem-se o aumento de volume e formação de fase líquida, que promove maior densidade do material, por meio do fechamento de poros e recobrimento parcial das partículas [116]. Também a  $1000^\circ\text{C}$ , o  $\text{B}_2\text{O}_3$  irá reagir rapidamente com o  $\text{MgO}$  para formar a fase  $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  (Eq. 3.25).



Na Fig. 3.20 é apresentada a relação da perda de carbono em função do tipo e quantidade de antioxidantes adicionados ao refratário, considerando as temperaturas de 1300° e 1500°C. Estes dados também corroboram as análises termogravimétricas que indicam que a perda de carbono no sistema MgO-C ocorre na seguinte sequencia:  $\text{B}_4\text{C} < \text{Al-Si} < \text{Al}$  [72, 100].

$\text{B}_4\text{C}$  é um antioxidante efetivo e susceptível a oxidação, porém assim como os demais componentes a base de boro, é caro e a formação das fases líquidas ( $\text{B}_2\text{O}_3$  e  $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ) a altas temperaturas também diminui a resistência mecânica e à corrosão do refratário [100, 104, 117].

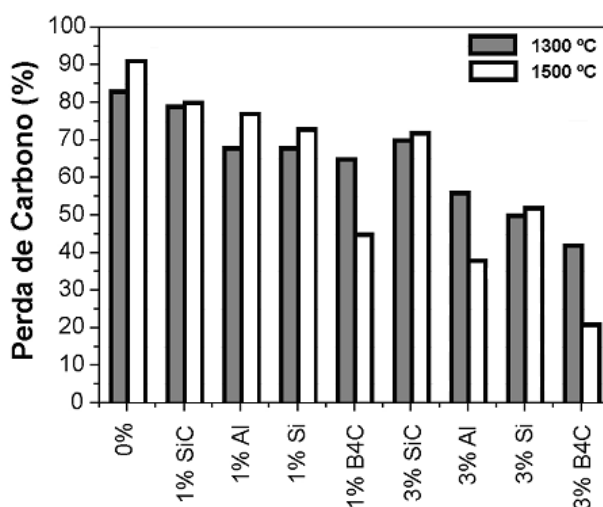


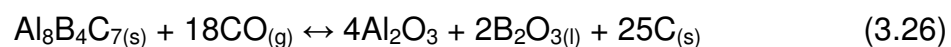
Figura 3.20 Efeito do tipo e quantidade de antioxidantes em relação a perda de carbono nos refratários MgO-C [2]

### 3.3.5. Alumínio + $\text{B}_4\text{C}$

A presença de alumínio metálico inibe parcialmente o processo de oxidação do  $\text{B}_4\text{C}$  e reduz a dissolução de  $\text{B}_2\text{O}_3$  pela escória. Acredita-se que o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reage com o MgO para formar espinélio ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) próximo à superfície

do material e, simultaneamente, o  $B_2O_{3(l)}$  evapora e reage com  $MgO$ , formando fase líquida ( $3MgO.B_2O_3$ ) acima de  $1330^\circ C$ , bloqueando efetivamente a oxidação de carbono e acelerando a formação e crescimento de cristais de  $MgAl_2O_{4(s)}$  [111]. A fase espinélio também atua na redução da quantidade de líquido rico em Al que pode ser dissolvido pelo metal, diminuindo o processo corrosivo do refratário e a incorporação do mesmo pelo aço. Neste contexto, Rigaud *et al* [102] afirmam que os dois antioxidantes juntos tem ação complementares, pois o Al atua na estrutura local e o  $B_4C$  no total, acarretando melhor eficiência em relação à oxidação.

Adicionalmente, a combinação de Al com carbetos produz compostos complexos, tais como  $Al_8B_4C_7$ , que apresentam excelente resistência à hidratação, inibem a oxidação do carbono e favorecem a formação da camada densa de  $MgO$ . O  $Al_8B_4C_7$  reduz o monóxido de carbono entre  $1000-1200^\circ C$  (Eq. 3.26) [109, 118].



Experimentalmente foi verificado que amostras de refratários de  $MgO-C$  contendo  $Al_8B_4C_7$ , após testes de oxidação em diferentes temperaturas apresentaram uma estreita camada sem carbono na superfície das peças, confirmando assim a excelente atuação como antioxidante [118].

Todavia, deve-se otimizar a adição de  $B_4C$ , pois teores elevados deste material acarretam na formação excessiva de líquido, podendo comprometer os benefícios do uso combinado dos antioxidantes [116].

No intuito de avaliar a resistência à corrosão entre os diversos sistemas de antioxidantes, Hunold [109] realizou alguns ensaios experimentais e de acordo com os resultados coletados (Fig. 3.21) a seguinte ordem quanto ao ataque corrosivo foi obtida:  $Al + B_4C > Al > B_4C$ .

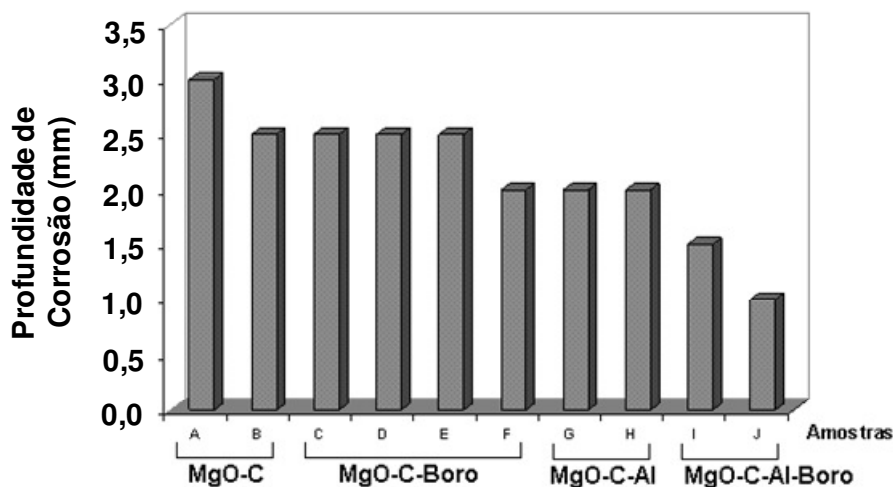


Figura 3.21 Efeito de diversos antioxidantes na corrosão dos refratários MgO-C [109]

### 3.4. Uso de ferramentas termodinâmicas para a previsão do comportamento de oxidação e corrosão de refratários

Simulações termodinâmicas tem se tornado ferramentas importantes para a compreensão das reações e mecanismos de desgaste químico em refratários, pois estas transformações geralmente envolvem fenômenos complexos a temperaturas elevadas e em condições operacionais variadas.

Cálculos termodinâmicos são baseados na minimização da energia livre do sistema (para determinada temperatura e pressão), sendo possível deduzir as reações, natureza, proporção e composição química das fases sólidas, líquidas e gasosas na condição de equilíbrio [100, 119]. Com isso, eles auxiliam na previsão dos impactos de fenômenos químicos (como corrosão e oxidação) no desgaste de diversos materiais [120]. Além disso, eles permitem prever o comportamento de matérias-primas e aditivos a elevadas temperaturas, auxiliam a determinação de compatibilidade entre refratário e escória, e fornecem informações para o desenvolvimento contínuo da qualidade e dos processos. Adicionalmente, existe um ganho importante de tempo e custo pela redução de experimentos laboratoriais [33, 97].



### 3.4.1. Princípios da Termodinâmica Computacional

O conceito termodinâmico fundamental define que em um sistema à temperatura e pressão constantes, as fases presentes, suas composições e quantidades se ajustarão de forma a atingir um mínimo para o valor de uma função termodinâmica do sistema. A energia livre de Gibbs total (Eq. 3.27) descreve tal condição, onde  $x$  é a concentração molar das substâncias e  $G^\phi$  é a energia livre da fase  $i$  [122].

$$G = \sum x_i \cdot G_i^\phi = \text{mínimo} \quad (3.27)$$

Todavia, quando considera-se os sistemas multi-componentes e multi-fásicos (como por exemplo, estudo do contato refratário e escória), esta propriedade termodinâmica  $G^\phi$  de cada fase é avaliada conforme Eq. 3.28, que considera as contribuições de componentes puros ( $G^0$ ), da mistura ideal das substâncias ( $G^{\text{ideal}}$ ) e de interações não-ideais entre os componentes ( $G^{\text{xs}}$ ), o qual se refere a energia em excesso no sistema [123].

$$G^\phi = G^0 + G^{\text{ideal}} + G^{\text{xs}} \quad (3.28)$$

A energia livre padrão ( $G^0$ ) é uma função dos estados físicos das substâncias no sistema. Este termo representa a energia da mistura sólida de substâncias puras e pode ser calculada de acordo com a Eq. 3.29, onde  $H^0$  e  $S^0$  representam a entalpia e entropia a temperatura de 25°C e pressão de 1 atm. Porém, para o modelamento matemático e computacional estas relações são utilizadas no formato polinomial proposto por Meyer e Kelley (Eq. 3.30), onde os índices  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e  $d$  são coeficientes empíricos e  $i$  refere-se ao número de componentes do sistema [123].

$$G^0 = H^0 - T \cdot S^0 \quad (3.29)$$

$$G^0 - H^0 = a + bT + cT \cdot \ln(T) + \sum d_i T^i \quad (3.30)$$

Nos casos de sistemas de vários compostos deve-se considerar a somatória de todos os constituintes presentes, com isso a expressão genérica de  $G^0$  se torna equivalente a Eq. 3.31 [122, 123].

$$G^0 = \sum x_i \cdot G_i^0 \quad (3.31)$$

O ( $G^{\text{ideal}}$ ) refere-se à entropia da mistura das substâncias, que pode ser caracterizado pela distribuição aleatória de componentes no sistema, onde não ocorre perda ou ganho de energia pela alteração de posições em uma solução substitucional ideal. Nestas condições, a contribuição da energia de Gibbs é dada como [123]:

$$G^{\text{ideal}} = RT \cdot \sum x_i \cdot \ln x_i \quad (3.32)$$

Por sua vez, o termo ( $G^{\text{xs}}$ ) representa a energia de excesso de mistura, sendo considerada a intensidade das interações entre os componentes de uma fase independentemente da composição química, avaliando a energia total da formação e substituição das ligações entre os átomos do sistema. Para soluções ideais este termo é nulo. Já nos demais casos, tem-se utilizado o polinômio de Redlich-Kister para realização dos cálculos termodinâmicos devido a sua consistência matemática e facilidade de uso. As fórmulas para soluções binárias seguem a Eq. 3.33, onde  $L^v$  é um coeficiente de ordem  $v$  que são determinados por ensaios experimentais. A determinação de  $G^{\text{xs}}$  com maior quantidade de interações é proveniente da extrapolação desta fórmula (Eq. 3.34).

$$G^{\text{xs}} = x_1 \cdot x_2 \sum L_{1,2}^v \cdot (x_1 - x_2)^v \quad (3.33)$$

$$G^{\text{xs}} = \sum \sum_{j>i} x_i \cdot x_j \sum L_{i,j}^v \cdot (x_i - x_j)^v \quad (3.34)$$

Na maioria das simulações termodinâmicas visa-se não somente a determinação das fases presentes, mas também a combinação entre estas de

forma a obter o mínimo de energia livre de Gibbs no sistema, ou seja, as quantidades e composições das mesmas no equilíbrio. Neste caso, além dos cálculos de  $G$ , uma importante restrição aos modelos computacionais é a consideração do balanço de massa do sistema (Eq. 3.35).

$$\sum a_i \cdot x_i = n_i \quad (3.35)$$

onde  $a$  representa a atividade das substâncias e  $n$  a concentração molar total no sistema [123].

Para resolução destes cálculos utiliza-se a programação linear desenvolvida segundo o método de multiplicadores de Lagrange (Eq. 3.35), que converte problemas de minimização de valores com restrição em soluções simples. Uma das vantagens destes modelos é que permitem a extrapolação das equações matemáticas também para o estado fora do equilíbrio, fornecendo informações adicionais sobre condições metaestáveis de um determinado sistema [123].

$$\frac{G}{RT} = \sum x_i \left( \frac{G^0}{RT} \right) + x_{\text{total}} \cdot \sum \left( \frac{x_i}{x_{\text{total}}} \right) \cdot \ln \left( \frac{x_i}{x_{\text{total}}} \right) \quad (3.35)$$

Com o intuito de descrever o comportamento das soluções reais, reações químicas, fases e outros aspectos de interesse em sistemas complexos, a termodinâmica computacional tem se destacado pela resolução rápida e confiável destas equações. Softwares como o FactSage<sup>TM</sup>, ThermoCalc<sup>®</sup> e CEQCSI<sup>®</sup> são exemplos de programas que realizam a transcrição dos conceitos teóricos em modelos matemáticos computacionais, os quais são otimizados através de dados experimentais. Assim, a qualidade dos resultados irá depender da precisão dos ensaios laboratoriais e dos bancos de dados termodinâmicos [121].

### 3.4.2. FactSage™ e sua aplicação em sistemas refratários

Uma ferramenta que vem se destacando e sendo amplamente utilizada nos últimos anos na análise de sistemas refratários é o FactSage™. Este programa foi desenvolvido em conjunto pelos grupos CRCT (Center for Research in Computacional Thermochemistry – Montreal) e GTT Technologies (Aachen), o qual possui módulos específicos para a execução de cálculos, assim como banco de dados que permitem os mais variados tipos de avaliações termodinâmicas.

Para a execução dos cálculos termodinâmicos dos refratários MgO-C, alguns autores alertam que cuidados devem ser tomados para tornar mais eficiente e realista as informações obtidas. Lee *et al.* [119] e Zhang *et al.* [124], normalmente consideram em suas investigações 100g de refratário MgO-C e 10g de ar, para simular uma atmosfera oxidante. Por outro lado, sugerem que na análise do contato de escórias líquidas com os refratários, os agregados e a matriz devem ser avaliados isoladamente, isso porque existe diferenças entre a reatividade de cada componente. Dessa forma, tem-se uma melhor compreensão dos mecanismos de corrosão atuantes.

Também é importante considerar o conceito de composição do líquido local no estudo das interações entre constituintes, uma vez que com a penetração haverá a formação e precipitação de fases sólidas na interface sólido-líquido [34, 97]. Assim, nas simulações deve-se avaliar este processo dinâmico e iterativo (etapa por etapa) de forma a garantir uma maior proximidade entre os resultados obtidos com as observações práticas [120].

Neste sentido, Luz *et al.* [120] estruturaram um procedimento para simulação da interação entre líquidos e refratários no processo de penetração da escória no interior do sólido. Este consiste em iniciar os cálculos a partir da mistura proporcional entre o refratário e escória (50-50%). Após a reação inicial entre os materiais e, conseqüente modificação da composição da escória, este novo líquido (agora enriquecido com as fases do sólido que se dissolveram) é colocado em contato com a composição original do refratário e um novo cálculo é realizado. A cada nova reação, este mesmo procedimento é realizado: a

composição atual do líquido é colocada em contato com os dados do refratário inicial (Fig. 3.22). O processo de simulação se interrompe quando ocorre a saturação da fase líquida penetrante pelo refratário, e não observa-se novas transformações e reações entre os constituintes.

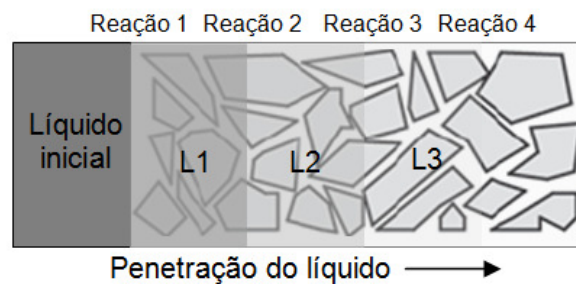


Figura 3.22 Esquema que ilustra as mudanças da composição do líquido penetrando o material refratário [120]

A desvantagem das simulações é o fato de não fornecerem informações sobre a cinética e distribuição das fases na microestrutura. Além disso, os resultados consideram situações de equilíbrio, as quais são difíceis de serem alcançadas nos sistemas cerâmicos. Assim, para completo entendimento dos mecanismos de reação e desgaste são simultaneamente necessárias as análises termodinâmicas e microestruturais dos materiais [119].

### 3.5. Tendências para o futuro dos refratários MgO-C

Devido à crescente escassez de matérias-primas de elevada pureza, as indústrias refrataristas têm investido na diversificação de fornecedores e no desenvolvimento de materiais alternativos. O campo de maior destaque é o desenvolvimento e viabilização da nanotecnologia de antioxidantes e carbono para utilização em processos de fabricação de refratários. Acredita-se que esta evolução promoverá além de aumento significativo na resistência química e física destes, uma redução na demanda de extração das jazidas, o que aumentará em muito o tempo de vida útil das mesmas.

Outro assunto largamente discutido é o impacto ambiental dos refratários MgO-C e, neste contexto, os órgãos governamentais vêm

pressionando a redução e/ou eliminação do uso de piche nas composições dos tijolos. Estudos recentes têm avaliado o desenvolvimento da grafitização catalítica de polímeros termofixos, resinas com adição de piche sólido e insumos substitutos a esta aplicação [54, 55].

As simulações termodinâmicas serão cada vez mais utilizadas como ferramentas de previsão do comportamento de reação das matérias-primas e aditivos antioxidantes, tornando assim precursoras no desenvolvimento de novas formulações refratárias. Adicionalmente, é de se esperar que estes cálculos sejam aprimorados para também auxiliar na melhoria da qualidade dos produtos na siderurgia, por meio do completo entendimento da interação aço – escória – refratário.



## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Simulações termodinâmicas

A termodinâmica computacional é uma ferramenta que auxilia no desenvolvimento e compreensão dos processos que ocorrem em sistemas complexos, normalmente constituídos por multi componentes. No presente projeto, os cálculos e simulações de equilíbrio foram executados utilizando-se o programa FactSage<sup>TM</sup> - versão 6.2, e os seguintes bancos de dados: Fact53 (compostos sólidos, líquidos e espécies gasosas) e FToxid (compostos e soluções de óxidos).

As simulações termodinâmicas foram conduzidas em duas etapas, sendo: (1) avaliado o efeito dos tipos e quantidade dos aditivos antioxidantes, teores de impurezas nas matérias-primas e materiais substitutos (como espinélio) na composição refratária, e (2) análise da interação entre refratário e escória para identificação das formulações com a melhor resistência à corrosão. Todavia, cabe ressaltar que devido à maior reatividade da matriz em relação aos agregados, este procedimento de cálculo foi realizado em duas etapas, considerando as características de cada constituinte como sugerido no trabalho de Luz *et al.* [120].

#### 4.1.1. Influência das matérias-primas

Neste contexto, as formulações refratárias foram definidas a partir da variação do teor de impurezas ( $\text{CaO} + \text{SiO}_2$ ) dos grãos de MgO entre 1 - 3% em peso, basicidade ( $\text{CaO} / \text{SiO}_2$ ) entre 0,5 - 3,0 e teor de antioxidantes entre 1 – 5%-p (avaliação do uso isolado ou combinado dos aditivos Al, Si e  $\text{B}_4\text{C}$ ), totalizando 732 simulações. Adotou-se como referência a temperatura de 1600°C e pressão constante de 1 atm.

No FactSage<sup>TM</sup> este procedimento foi executado no módulo *Equilib*, que avalia como possíveis opções os gases, líquidos e sólidos estequiométricos, bem como várias soluções sólidas não-estequiométricas. De forma geral, em



todos os casos de simulações com refratários MgO-C sugeriu-se acrescentar 10g de oxigênio aos componentes inseridos nos cálculos, visando obter uma atmosfera oxidante, conforme os estudos pré-estabelecidos por Lee *et al.* [119] e Zhang *et al.* [124].

A classificação e seleção das formulações, em relação ao material de referência, foram realizadas considerando a: (1) saturação e/ou incorporação dos elementos químicos na escória (especialmente o MgO), (2) quantidade e viscosidade da fase líquida formada e (3) perda de carbono.

#### 4.1.2. Corrosão

A segunda etapa de simulações termodinâmicas constituiu-se na avaliação dos mecanismos de desgaste dos refratários MgO-C em contato com as escórias siderúrgicas. Neste contexto foram realizados cálculos para a previsão das reações e transformações que ocorrem a 1600°C e pressão constante de 1 atm, entre escórias com características distintas, diferentes basicidades e concentração de fluorita (Tabela 4.1), e as formulações refratárias definidas na seção 4.1.1.

Tabela 4.1 Composições químicas das escórias utilizadas na simulação do contato refratário-líquido à 1600°C

Escória	%peso							
	SiO <sub>2</sub>	FeO	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	CaF <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
X	8,7	2,6	3,5	32,1	40,4	10,0	2,7	0,0
Y	62,5	4,9	0,0	1,5	18,2	1,1	5,6	5,9
Z	41,9	3,3	18,3	2,6	19,6	14,4	0,0	0,0

Novamente, o equilíbrio das fases foi previsto usando o módulo *Equilib*, porém as simulações termodinâmicas foram realizadas de forma iterativa. Este procedimento consistiu em efetuar cálculos a partir da mistura proporcional entre o refratário e a escória (50-50%). Após a reação inicial entre os materiais e, conseqüente modificação da composição da escória, este novo líquido

(agora enriquecido com os componentes do sólido) foi colocado em contato com a composição original do refratário, sendo realizado um novo cálculo. A cada nova reação, este mesmo procedimento foi repetido, ou seja, a composição atual do líquido foi colocada em contato com refratário inicial. O processo foi finalizado quando as composições da escória penetrante e do refratário não apresentaram diferenças significativas com o aumento do número de etapas de iteração.

Adicionalmente, foi verificada a reatividade da matriz do refratário e materiais substitutos (como espinélio) em relação aos agregados. Neste contexto, estimou-se a quantidade relativa de cada matéria-prima e aditivo da composição refratária que apresentava tamanho de partículas menor que 100 $\mu$ m. Novamente utilizou-se o módulo *Equilib* no FactSage<sup>TM</sup> para efetuar as simulações, porém foi necessário reajustar a quantidade de oxigênio disponível no sistema para 24,8g de forma a manter uma atmosfera oxidante. Adotou-se a temperatura de 1600°C e pressão constante de 1 atm ao longo destas análises.

Os resultados das simulações foram avaliados em função da quantidade e viscosidade da fase líquida formada, incorporação de MgO do refratário e perda de carbono. Assim, a partir destes dados foram identificadas e selecionadas as formulações com os tipos dos agregados de MgO, materiais da matriz e aditivos antioxidantes que apresentaram melhor desempenho.

#### **4.1.3. Condicionamento de escórias de forno panela**

Os cálculos de condicionamento de escória são utilizados para determinação da condição de saturação de MgO em função da basicidade, temperatura e teor de fundentes e óxidos dissolvidos na fase líquida. Assim, são ferramentas que auxiliam na elaboração de práticas operacionais para redução do desgaste químico do refratário, mantendo a qualidade dos aços.

Para determinação do limite de solubilidade de MgO das escórias foi utilizado o módulo *Equilib* do FactSage<sup>TM</sup>, sendo inseridos na simulação a temperatura e os óxidos presentes na fase líquida para verificação das transformações de fases e solubilidades relativas.

Adicionalmente, o balanço de massa do sistema foi realizado com o software *Ladle Mass Balance/Slag Model* da Magnesita S.A. Neste software são adicionados como dados de entrada a composição de escória inicial e a temperatura, obtendo-se resposta a quantidade de MgO necessária para ser atingida a saturação do líquido neste componente. Estes cálculos auxiliam a desenvolver produtos condicionadores, que podem ser aplicados durante o processo de refino secundário nas aciarias, visando evitar a dissolução de MgO dos revestimentos refratários e garantir uma maior vida útil destes materiais. Com isso, a partir dos resultados foi elaborada uma escória sintética para avaliação do efeito e desempenho do condicionamento em relação à corrosão dos refratários MgO-C.

## **4.2. Tijolos refratários de MgO-C**

### **4.2.1. Formulações refratárias**

Baseado nos dados obtidos na revisão bibliográfica e simulações termodinâmicas, novas formulações refratárias e tipos de escórias foram elaboradas a partir de uma técnica estatística desenvolvida para o planejamento experimentos *Design of Experiment* (DOE), sendo esta comumente utilizada na definição das condições, das quantidades e dos dados que devem ser coletados durante a avaliação de um determinado fenômeno e/ou processo [126, 127].

Em termos gerais, o DOE é uma ferramenta de análise de dados com multivariáveis, que permite a avaliação e a interação individual e simultânea dos fatores com diferentes níveis em relação à variável resposta. No presente projeto, visando aumentar a resistência à corrosão dos tijolos do sistema MgO-C foi elaborado um planejamento fatorial  $2^3$ , ou seja a combinação de 3 fatores com 2 níveis, sendo estes os “agregados de MgO” (níveis Classe M e L), o “material da matriz” (níveis MgO e espinélio) e o “tratamento da escória” (níveis normal e condicionada), conforme apresentado na Tabela 4.2. Os agregados de MgO classe L em relação a M apresentam maior tamanho de cristais de

periclásio (L = 2280  $\mu\text{m}$  e M = 1220  $\mu\text{m}$ ) e menor teor de impurezas CaO + SiO<sub>2</sub> (L = 1,3% e M = 2,0%).

Tabela 4.2 Fatores, níveis e variável resposta utilizados na elaboração do *Design of Experiments* (DOE)

Fatores	Nível 1	Nível 2	Variável Resposta
<b>Agregados de MgO</b>	Classe M	Classe L	Resistência à corrosão
<b>Material da matriz</b>	MgO	Espinélio	
<b>Tratamento de escória</b>	Normal	Condicionada	

Após a conclusão dos ensaios experimentais, utilizando-se o software *Minitab*<sup>®</sup> 14, foram realizadas as análises de variância ANOVA dos resultados em relação a todas as combinações possíveis entre fatores e níveis (as quais estão listadas na Tabela 4.3). A partir destes cálculos foram identificados o impacto e efeito de cada parâmetro, de forma isolada e/ou conjunta, sobre o desgaste corrosivo do revestimento de MgO-C. Maiores detalhes da forma de análise dos resultados e da técnica estatística do DOE podem ser encontradas em literatura específica sobre o tema [126, 127].

Tabela 4.3 *Design of Experiments* com as formulações e escórias para os ensaios de corrosão dos tijolos refratários de MgO-C

Formulações Cerâmicas	Agregados de MgO	Material da Matriz	Tratamento de Escória
<b>A</b>	Classe M	MgO	Normal
<b>B</b>	Classe M	Espinélio	Normal
<b>C</b>	Classe L	MgO	Normal
<b>D</b>	Classe L	Espinélio	Normal
<b>A</b>	Classe M	MgO	Condicionada
<b>B</b>	Classe M	Espinélio	Condicionada
<b>C</b>	Classe L	MgO	Condicionada
<b>D</b>	Classe L	Espinélio	Condicionada

#### 4.2.2. Matérias-primas

As matérias-primas utilizadas nas formulações dos tijolos refratários de MgO-C desenvolvidos neste trabalho foram: MgO eletrofundidos, ligantes orgânicos a base de resina e piche sólido, fontes de carbono (grafite e negro de fumo) e antioxidantes, os quais são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 Matérias-primas utilizadas na formulação dos refratários.

Matérias-primas	Especificações	Fornecedores
MgO Eletrofundido	Classe M (CaO + SiO <sub>2</sub> ) = 2,0%p, TC = 1220 μm	Magnesita Refratários S.A. (Brasil)
	Classe L (CaO + SiO <sub>2</sub> ) = 1,3%p, TC = 2280 μm	
Espinélio Eletrofundido	MgO = 33,9%p, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 64,5%p	Magnesita Refratários S.A. (Brasil)
Resina Fenólica	H <sub>2</sub> O = 7,6%p Viscosidade = 5291 cP	Dynea (Brasil)
Piche Sólido	Carbores <sup>®</sup> F Coqueificação = 82,04%p	Rütgers (Brasil)
Grafite	Graflake <sup>®</sup> 9980 C = 99,5%p, Cinzas = 0,5%p	Nacional de Grafite (Brasil)
Alumínio Metálico	101	Alcoa Alumínio (Brasil)
Silício Metálico	Silgrain	Elkem Refractories (Noruega)
Carbeto de Boro (B <sub>4</sub> C)	-	China Brasilis (China)

TC = Tamanho de cristais de periclásio

Para os aditivos foi selecionada a combinação entre os antioxidantes: alumínio, silício metálico e carbeto de boro (B<sub>4</sub>C) de melhor desempenho nas simulações termodinâmicas. Adicionalmente, foram selecionados duas qualidades de MgO eletrofundidos: 1) Classe M de maior teor de impurezas e cristais de menor tamanho (1220 μm) e 2) Classe L de maior pureza e contendo cristais maiores (2280 μm).

A formulação cerâmica A (Magnesita Refratários S.A.) foi escolhida como o material de referência para comparação das propriedades físicas e químicas com os refratários desenvolvidos neste projeto.

#### **4.2.3. Processamento dos tijolos refratários**

O processamento das composições dos tijolos refratários de MgO-C foi realizado na empresa Magnesita Refratários S.A. pela mistura em escala de laboratório dos grãos de MgO eletrofundidos, grafite e aditivos antioxidantes, com posterior adição dos ligantes. Nas formulações com espinélio, este material foi adicionado em substituição aos agregados de MgO com granulometria menor que 100  $\mu\text{m}$ .

Em seguida, foi conduzida a compactação uniaxial em uma prensa hidráulica com a aplicação de pressão de 200 MPa (na face maior), produzindo as amostras com tamanho padrão de 160 x 85 x 63 mm<sup>3</sup>.

Os corpos de prova para caracterização de propriedades físicas e químicas foram cortados com ferramenta diamantada resfriada com água, os quais foram posteriormente submetidos à secagem em estufa a 110°C por 24h. Este procedimento não ocasiona a hidratação do MgO, uma vez que o carbono e a resina presentes na estrutura dos tijolos MgO-C apresentam baixa molhabilidade com a água, minimizando a possível ocorrência de tal reação.

#### **4.2.4. Tratamento térmico dos corpos de prova**

Devido a presença de aditivos e ligantes, ao longo da etapa inicial de aquecimento dos corpos de prova tem-se a formação de novas fases e eliminação de voláteis que alteram as propriedades dos refratários MgO-C. Por isso, para garantir uma avaliação adequada e com maior reprodutibilidade dos dados coletados, a maioria dos ensaios experimentais foram realizados em corpos de prova previamente submetidos a tratamento térmico de coqueificação em atmosfera controlada.

Este procedimento consiste em revestir as amostras com coque metalúrgico e, em uma caixa refratária submetê-los ao aquecimento em forno elétrico a temperatura 1400°C por 5h seguido por resfriamento natural.

### **4.3. Caracterização das propriedades físico-químicas das formulações refratárias de MgO-C**

#### **4.3.1. Porosidade e densidade aparente**

Medidas de porosidade aparente representam a razão entre o volume de poros abertos do corpo de prova em relação ao volume aparente do mesmo. Nessa técnica, o valor da porosidade aparente (p.a.) indica indiretamente a proporção de poros abertos e interconectados presentes no material. A densidade aparente (d.a.), todavia, representa a densidade calculada considerando-se o volume ocupado pelo sólido juntamente com os poros abertos e fechados presentes em sua microestrutura.

Ambos ensaios foram realizados segundo a técnica de Arquimedes em imersão em querosene de acordo com a norma NBR 6220. As medidas foram realizadas em amostras de tijolos refratários de 40 x 40 x 40 mm<sup>3</sup> obtidas após cura e queima a 1400°C (por 5h) em atmosfera redutora.

#### **4.3.2. Resistência à compressão a temperatura ambiente (RCTA)**

Este procedimento foi realizado para avaliação da resistência do material frente a solicitações de compressão. Os ensaios foram realizados em amostras cilíndricas aplicando-se uma força de compressão com taxa de aplicação de carga constante (24,3 kN/min) em máquina de ensaios universal, conforme norma JIS (R-2206). Para avaliação estatística foram consideradas a média e desvio-padrão de três amostras (40 x 40 x 40 mm<sup>3</sup>) de cada formulação após cura e após queima das amostras a 1400°C em atmosfera redutora por 5h.

O cálculo da tensão de ruptura ( $\sigma_R$ ) foi realizado de acordo com a Eq. 4.1, onde P é a força aplicada no momento de ruptura (N), L a dimensão de um dos lados da amostra cúbica.

$$\sigma_R = \frac{P}{L^2} \quad (4.1)$$

#### 4.3.3. Resistência à flexão a quente (RFQ)

A resistência à flexão a quente indica a capacidade do material de suportar cargas mecânicas em altas temperaturas. Este ensaio é baseado na norma ASTM C583-80, sendo realizado em três amostras retangulares de 160 x 40 x 40 mm<sup>3</sup> (para cada composição) revestidas em folhas de níquel, que foram submetidas à ação de uma força de flexão enquanto mantidas a temperatura de 1400 °C.

Os ensaios foram realizados em atmosfera redutora (proporcionada pelo uso da folha de níquel) e com a aplicação de carga em um dispositivo de três pontos. Esta propriedade foi determinada segundo Eq. 4.2, onde P é a força máxima no momento da ruptura (N), l é a distância entre os apoios (127 mm), a e b representam a espessura e largura do corpo de prova (mm), respectivamente.

$$RFQ = \frac{3}{2} \left( \frac{P \cdot l}{a^2 \cdot b} \right) \quad (4.2)$$

#### 4.3.4. Resistência ao choque térmico

Os ensaios de choque térmico foram realizados com o objetivo de avaliar a resistência do material em relação às solicitações termomecânicas decorrentes da variação brusca e cíclica de temperatura. Este procedimento visa simular as variações nas propriedades físicas dos refratários que ocorrem durante o uso.

Os experimentos foram baseados na norma ASTM C1171-91, sendo efetuados ensaios com três amostras retangulares de 160 x 40 x 40 mm<sup>3</sup> submetidas a 10 ciclos de aquecimento em forno de indução em atmosfera redutora (promovida pela imersão em aço líquido) a temperatura de 1600 °C por



um período de 90s e resfriamento com ar forçado, por meio do uso de ventilador. Após cada ciclo, foi medido o módulo elástico do material pela técnica de ultrassom de forma a mensurar o dano sofrido pelo refratário. Esta propriedade foi calculada utilizando-se a velocidade que o pulso ultrassônico atravessa a amostra  $V_{ps}$  (cm/s), Eq. 4.3, onde  $E$  é o módulo de elasticidade (GPa),  $\rho$  é a densidade média aparente do refratário ( $\text{g/cm}^3$ ) e  $\mu$  é a razão de Poisson. A velocidade é uma função do comprimento do corpo de prova e o tempo de transmissão do pulso. Para o caso de materiais frágeis, como os refratários MgO-C, esta expressão pode ser reduzida como mostrado na Eq. 4.4.

$$V_{ps} = \sqrt{\frac{E(1-\mu)}{\rho(1+\mu)(1-2\mu)}} \quad (4.3)$$

$$E = V_{ps}^2 \cdot \rho \cdot 0,9333 \quad (4.4)$$

#### 4.3.5. Resistência à oxidação

Os ensaios de resistência à oxidação foram realizados para avaliação da perda de carbono dos tijolos refratários quando submetidos ao aquecimento em presença de ar. Para as análises, foram utilizados corpos de prova cúbicos (lados de 40 mm) curados a 200°C por 6h. Esses corpos de prova foram submetidos à queima em atmosfera oxidante a 1400°C por 1h, seguindo a curva de aquecimento conforme sugerido na Tabela 4.5.

Após os ensaios, as amostras foram cortadas e as seções transversais escaneadas e digitalizadas. A resistência à oxidação foi avaliada pela porcentagem (%) da área descarbonetada, medida por meio de software de análise de imagens (ImageJ – versão 1.45S).

Tabela 4.5 Curva de aquecimento para ensaios de oxidação em refratários MgO-C

Temperatura (°C)	Tempo (h)
30	0
425	2
750	2
1000	2
1175	2
1280	2
1400	3

#### 4.4. Difração de Raios X

A identificação das fases presentes nos refratários MgO-C (após cura a 200°C e após queima a 1400°C por 3h) foi determinada a partir da técnica de difração de raios X. A preparação das amostras foi realizada pela moagem dos refratários em moinho com revestimento de carbeto de tungstênio (AMEF, modelo AMP1-M, Brasil) e posterior peneiramento dos pós obtidos em malha U.S. Tyler # 325 mesh. Os pós coletados foram submetidos a análise em equipamento BRUCKER (modelo D8 Focus, Alemanha), em que foi utilizado a faixa de  $2\theta$  variando de 5 - 80°, com radiação Cu K $\alpha$  e operação de 30 mA e 40 KV. A análise quantitativa foi realizada no programa TOPAS versão 4.2.

#### 4.5. Ensaio de corrosão

Os ensaios de corrosão foram os principais procedimentos experimentais escolhidos para a avaliação dos mecanismos de desgaste e a resistência química das composições dos refratários de MgO-C. Os testes foram conduzidos via *cup test* e em fornos de indução.

O *cup test* foi realizado em amostras cúbicas de 40 x 40 x 40 mm<sup>3</sup> com orifício central de 25 mm, onde foi adicionada 18g de escória na forma de pó. Neste experimento foram utilizadas duas escórias para avaliação da agressividade destas ao sistema cerâmico MgO-C, sendo: (1) Y, cuja

composição é mostrada na Tabela 4.1, em que destaca-se a baixa basicidade ( $\text{CaO/SiO}_2 = 0,29$ ) e elevada concentração de fluorita, e (2)  $Y^{\text{cond}}$  obtida após cálculos de condicionamento, cujas informações são apresentadas e discutidas na seção 5.1.2.3. O conjunto foi colocado em um forno elétrico e aquecido até a temperatura de  $1400^\circ\text{C}$  por 3h em atmosfera oxidante e redutora. A partir deste procedimento visou-se compreender as reações promovidas pelo ataque químico no refratário até o momento da saturação da escória.

Os experimentos em forno de indução foram elaborados em parceria com a Magnesita Refratários S.A.. O cadinho de testes foi montado com oito corpos de provas (conforme Fig. 3.20b), sendo utilizadas formulações distintas para cada uma das faces do recipiente, incluindo as amostras comerciais de referência e aquelas previstas no DOE. Este procedimento permitiu não somente avaliar o desempenho de vários refratários simultaneamente, mas também reduzir o impacto de fontes externas de erros entre ensaios (como condições do ambiente, operador, lote de material, etc.) e o custo experimental. A resistência à corrosão dos refratários neste experimento foi avaliada de acordo com o percentual de desgaste da região atacada quimicamente.

Adicionalmente, o teste em forno de indução possibilitou a avaliação do desgaste corrosivo do refratário na interface entre o metal e a escória, que seria a região equivalente a linha de escória na panela de aço nas aciarias. Para tanto, foi realizada a fundição de 13kg de aço SAE1006 e, posterior adição de cerca de 180g da escória de interesse, sendo esta renovada a cada 30min com intuito de manter a sua reatividade durante todo o teste, o qual tem duração total de 4h. A temperatura dos ensaios foi de  $1600^\circ\text{C}$  com uma taxa de aquecimento de  $26^\circ\text{C}/\text{min}$ .

#### **4.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Após os ensaios de corrosão, as amostras foram cortadas e polidas para a avaliação microestrutural de sua seção transversal por microscopia eletrônica de varredura. As análises foram efetuadas em um equipamento JEOL JSM 75000F (Japão), com dispositivo de feixe de elétrons de canhão com emissão de efeito de campo (FEG – *Field Emission Gun*). Tais avaliações visaram a

observação da morfologia e distribuição de fases presentes nas regiões: (1) da escória, (2) da interface de reação entre refratário e escória, e (3) do refratário.

A identificação da composição química das fases selecionadas foi efetuada por microanálise utilizando-se a técnica de espectroscopia por dispersão de energia (EDS), que consiste na caracterização dos elementos através da emissão dos raios X pela amostra após a interação com o feixe de elétrons. Este procedimento auxilia na compreensão das transformações de fases e outros mecanismos de desgaste químico envolvidos na corrosão dos refratários MgO-C.



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Simulações termodinâmicas

A termodinâmica computacional tem sido uma importante ferramenta para a previsão de comportamentos, transformações e condições de equilíbrio em sistemas multicomponentes e multifásicos a altas temperaturas, além de também permitir a redução do tempo e a necessidade de ensaios laboratoriais. Por isso, nos últimos anos tem-se intensificado o uso desta metodologia na pesquisa e desenvolvimento dos processos siderúrgicos.

Neste trabalho, as simulações termodinâmicas foram utilizadas como uma ferramenta para auxiliar na identificação e elaboração de formulações com melhor desempenho em relação à amostra de referência. Portanto, nas próximas seções são apresentados e discutidos os resultados dos cálculos referentes aos efeitos das matérias-primas empregadas (diferentes fontes de MgO e a adição de antioxidantes) e a previsão das fases formadas na interação entre escórias fundidas e refratários MgO-C.

#### 5.1.1. Efeito da basicidade e impurezas das matérias-primas, e da presença de antioxidantes na composição dos refratários MgO-C

Inicialmente, foi realizada a análise do impacto das matérias-primas nas condições operacionais das panelas de aço. Para tanto, estruturou-se 680 formulações cerâmicas com diferentes quantidades, tipos e combinações de aditivos antioxidantes (sendo 170 cálculos para cada sistema: Al, Al + Si, Al + B<sub>4</sub>C e Al + Si + B<sub>4</sub>C), assim como distintos teores (CaO + SiO<sub>2</sub>) e basicidade (CaO / SiO<sub>2</sub>) de impurezas contidos nos agregados de MgO. Todos os cálculos foram efetuados considerando a temperatura de 1600°C e pressão total de 1 atmosfera em meio oxidante (conforme destacado na seção 4.1.1).

Para comparação do desempenho dos refratários MgO-C via simulações termodinâmicas foi considerado o resultado da quantidade e viscosidade da fase líquida formada e também da perda de carbono para cada conjunto de

dados referente aos seguintes aditivos antioxidantes: Al metálico, Al + B<sub>4</sub>C, Al + Si e Al + Si + B<sub>4</sub>C. Vale ressaltar que variações nos teores dos antioxidantes também foram analisadas (considerando valores entre 1 - 5%p), porém as figuras apresentadas nesta seção apenas destacam as tendências observadas para as quantidades fixas de aditivos em 1%p e 5%p. Em virtude do grande número de dados obtidos nos cálculos termodinâmicos, optou-se por utilizar tal forma de apresentação dos resultados para facilitar a visualização do efeito da quantidade e basicidade das impurezas contidas na fonte de MgO. Maiores detalhes das diversas composições refratárias avaliadas e todos os resultados dos cálculos estão apresentados no Apêndice A.

A primeira avaliação termodinâmica consistiu na determinação da quantidade de carbono que pode ser oxidada em altas temperaturas. Tais dados foram obtidos a partir do cálculo da diferença entre a quantidade inicial (dados de entrada) e final (obtido após as simulações) deste componente nos refratários MgO-C. O carbono é utilizado neste sistema cerâmico devido aos benefícios que este promove no aumento da refratariedade e estabilidade térmica em condições não-oxidantes, melhoria da resistência ao choque térmico e redução da molhabilidade por escórias siderúrgicas [36]. Todavia, quando ocorre a oxidação deste componente tem-se a degradação destas propriedades e aumento da porosidade da estrutura, o que favorece a penetração de escórias fundidas e posterior corrosão do revestimento. Assim, o desempenho dos tijolos refratários durante a fabricação de aço depende diretamente do controle ou retardamento do processo de oxidação [64, 65]. Com isso, a atuação de aditivos antioxidantes torna-se muito importante visando manter o carbono na estrutura dos refratários e garantir os benefícios já mencionados.

As Fig. 5.1 e Fig. 5.2 apresentam a previsão da perda de carbono, em condição de equilíbrio termodinâmico, nos refratários MgO-C com adições de 1%p e 5%p de diferentes combinações de antioxidantes, respectivamente. Em termos gerais, tem-se que para todos os sistemas (Al metálico, Al + B<sub>4</sub>C, Al + Si e Al + Si + B<sub>4</sub>C) não foi verificada variação da oxidação do carbono em função da basicidade (CaO / SiO<sub>2</sub>) e a quantidade (CaO + SiO<sub>2</sub>) de impurezas

nas matérias-primas quando analisadas em quantidades fixas de antioxidantes de 1%p ou 5%p. Neste caso, verifica-se que a oxidação indireta entre CaO e SiO<sub>2</sub> com carbono tem efeito insignificante sobre a perda de carbono nos refratários MgO-C quando comparadas em relação ao uso de aditivos antioxidantes.

Considerando a adição de 1%p de antioxidantes nos refratários MgO-C (Fig. 5.1) verifica-se que a perda de carbono e a sua variabilidade são similares entre as diferentes combinações de aditivos, sendo obtidos valores de 57,6% para uso de Al metálico, 54,1% com Al + B<sub>4</sub>C, 56,9% com Al + Si e 53,1% com Al + Si + B<sub>4</sub>C.

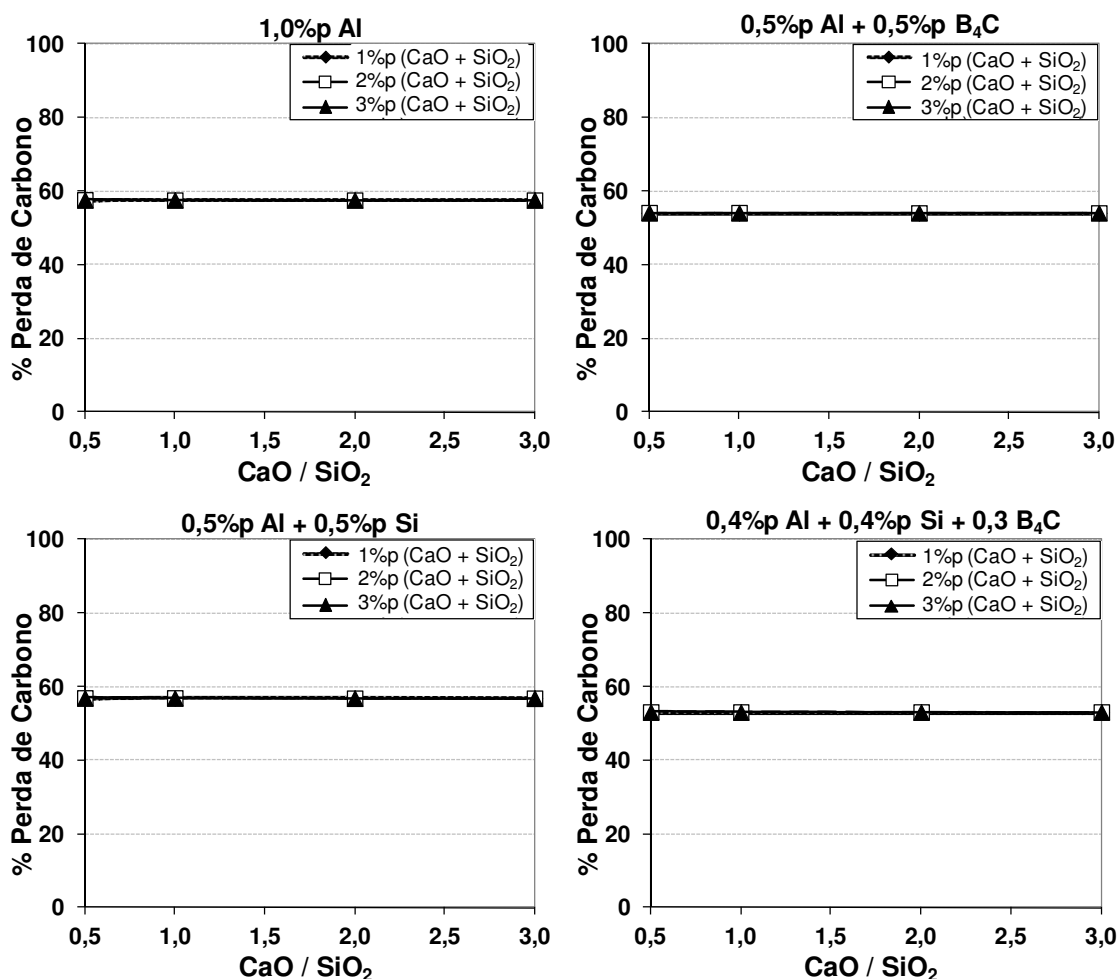


Figura 5.1 Perda de carbono nos refratários MgO-C, à 1600°C em atmosfera oxidante, com 1%p de diferentes combinações antioxidantes em relação a basicidade e impurezas dos agregados de MgO



Todavia, com 5%p de antioxidantes (Fig. 5.2) observou-se uma redução acentuada na quantidade de carbono removida dos refratários MgO-C em altas temperaturas para todas as combinações de antioxidantes. A maior disponibilidade destes aditivos (que apresentam maior tendência e afinidade com o oxigênio) nas formulações cerâmicas evitam e/ou bloqueiam de forma mais efetiva as reações de oxidação envolvendo o carbono dos tijolos.

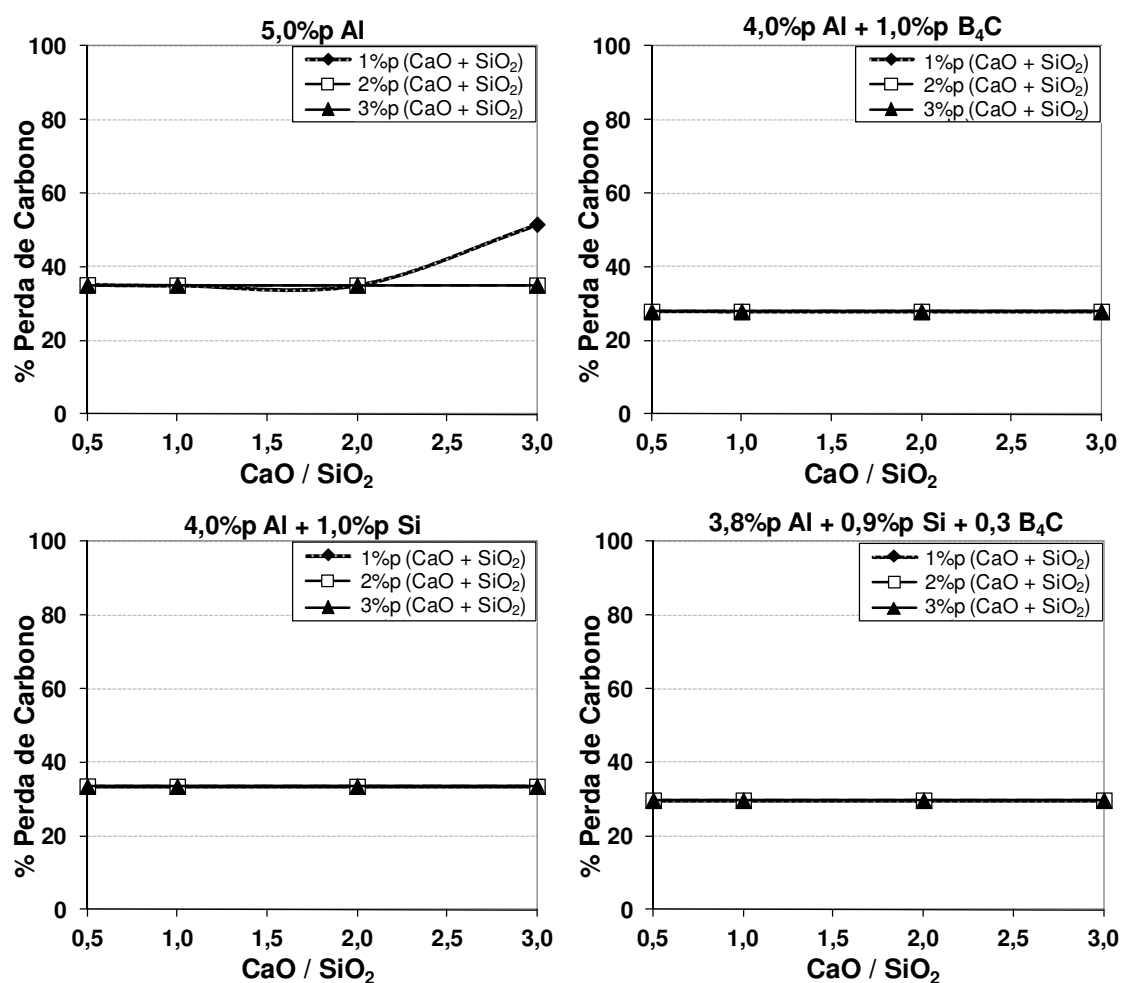


Figura 5.2 Perda de carbono nos refratários MgO-C, à 1600°C em atmosfera oxidante, com 5%p de diferentes combinações antioxidantes em relação a basicidade e impurezas dos agregados de MgO

Além disso, constatou-se que o uso combinado de 4%p Al + 1%p B<sub>4</sub>C promove maior proteção ao carbono dos tijolos de MgO-C, uma vez que o menor nível de oxidação (em torno de 27,9%) foi obtido para estas

composições (Fig. 5.2). Neste caso, as fases  $B_2O_3$  e  $3MgO.B_2O_3$  cujos pontos de fusão são  $580^\circ C$  e  $1356^\circ C$ , respectivamente desempenham um papel fundamental, evitando o processo de oxidação por meio da formação de fase líquida, que irá provocar o fechamento de poros e recobrimento parcial das partículas [116]. O uso isolado de 5%p Al metálico apresentou a média de valores de perda de carbono em 35,1%, sendo este resultado acima das demais combinações (33,5% com 4%p Al + 1%p Si e 29,7% com 3,8%p Al + 0,9%p Si + 0,3%p  $B_4C$ ). Isso ocorre porque: 1) a combinação entre Al e Si resulta na reação de formação de espinélio ( $MgAl_2O_4$ ) e forsterita ( $Mg_2SiO_4$ ) a  $1300^\circ C$ , que possuem maior reatividade com MgO, evitando a sua oxidação direta com o carbono [104, 106], e 2) o  $B_4C$  promove a formação de compostos de baixo ponto de fusão  $B_2O_3$  ( $580^\circ C$ ) e  $3MgO.B_2O_3$  ( $1356^\circ C$ ) que podem promover a densificação do material por meio do fechamento de poros e recobrimento parcial das partículas [116]. Assim, confirma-se que a oxidação pode ser reduzida e otimizada pelo aumento da quantidade e uso combinado de aditivos no refratário MgO-C.

A segunda variável analisada foi a quantidade de fase líquida formada na estrutura do refratário MgO-C a altas temperaturas em atmosfera oxidante. Considerando que o processo corrosivo é caracterizado pelo desgaste de sólidos (refratário) por um líquido de elevado potencial químico (escória), tem-se que o aumento da formação deste constituinte pode intensificar o desgaste do revestimento cerâmico em uso. Assim, o resultado almejado seria desenvolver composições cerâmicas que apresentem pouca geração de fase líquida em altas temperaturas na interação entre as matérias-primas e os aditivos existentes.

Os resultados dos cálculos termodinâmicos sobre a formação de fase líquida em composições contendo 1%p e 5%p de diferentes combinações de antioxidantes são apresentados nas Fig. 5.3 e Fig. 5.4, respectivamente. Verifica-se que o aumento das concentrações de impurezas ( $CaO + SiO_2$ ) nos agregados de MgO promove uma elevação do líquido formado em altas temperaturas e atmosfera oxidante para todos os sistemas de antioxidantes analisados (Fig. 5.3). Por exemplo, a substituição de fontes de MgO de 1%p

para 3%p de impurezas ocasiona aumento na fase líquida de 1,5%p para 4,5%p com uso de 1%p Al metálico e de 3,3%p para 5,1%p quando adicionado 0,5%p Al + 0,5%p Si. Ressalta-se que a variação da basicidade (CaO / SiO<sub>2</sub>) das impurezas nas matérias-primas não tem interferência significativa nesta variável em estudo.

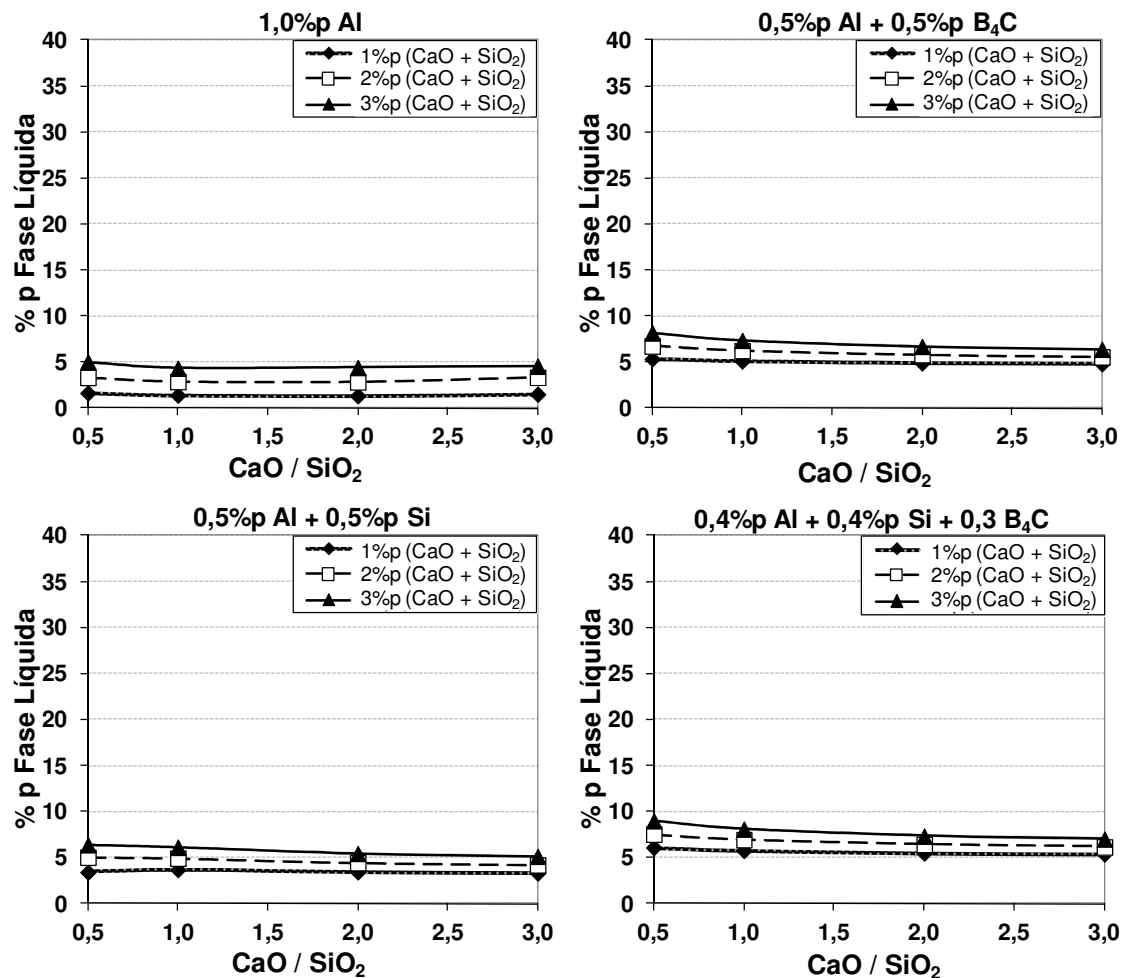


Figura 5.3 Quantidade de fase líquida formada (%p) nos refratários MgO-C, à 1600°C em atmosfera oxidante, com 1%p de diferentes combinações antioxidantes em relação a basicidade e impurezas dos agregados de MgO

Já na Fig. 5.4 é verificado um grande aumento na formação de líquido nas formulações de refratários MgO-C com 5%p de antioxidantes, principalmente com o uso de Al + B<sub>4</sub>C. Este comportamento está associado à

formação de compostos de baixo ponto de fusão ( $B_2O_3 = 580^\circ C$  e  $3MgO \cdot B_2O_3 = 1356^\circ C$ ). Por isso, deve-se ter um controle rigoroso nas adições de compostos a base de boro nas formulações de MgO-C, pois um pequeno aumento na quantidade deste componente pode levar a uma elevação significativa no volume de líquido total presente na estrutura do refratário em altas temperaturas.

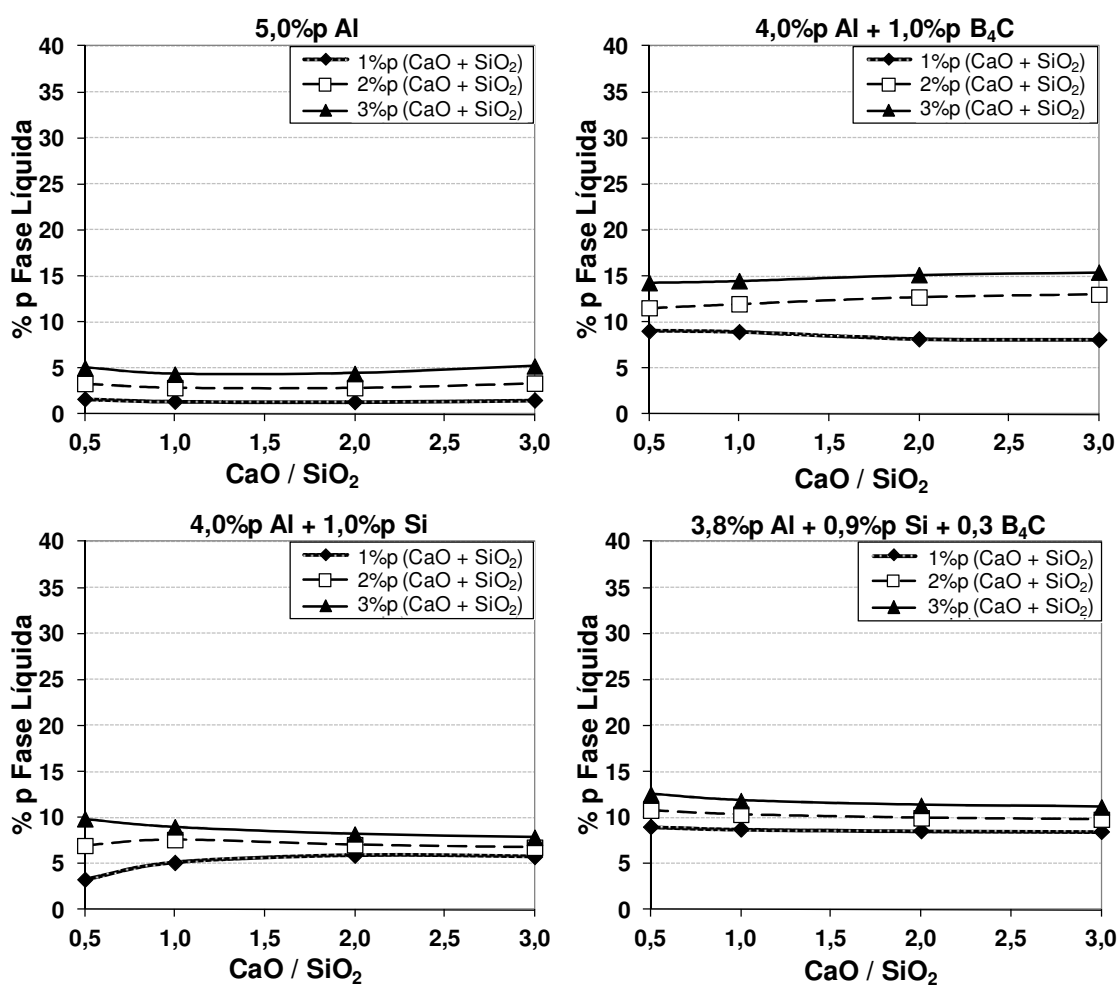


Figura 5.4 Quantidade de fase líquida formada (%p) nos refratários MgO-C, à  $1600^\circ C$  em atmosfera oxidante, com 5%p de diferentes combinações antioxidantes em relação a basicidade e impurezas dos agregados de MgO

Adicionalmente, pode-se inferir que o uso isolado de Al metálico nas formulações cerâmicas ocasiona uma maior refratariedade nos tijolos de MgO-

C, devido ao menor teor de líquido gerado. Porém, conforme discutido na seção 3.3.1, a degradação estrutural decorrente da hidratação da fase  $Al_4C_3$  em baixas temperaturas impede o uso deste aditivo na composição do revestimento de equipamentos intermitentes, como no caso das painéis de aço.

Devido a provável formação de  $Al_4C_3$ , pode-se afirmar que o uso de 4%p Al + 1%p Si parece ser a opção mais recomendada quando o objetivo é redução da fase líquida formada na estrutura do refratário MgO-C em altas temperaturas. Todavia, a utilização combinada de 3,8%p Al + 0,9%p Si + 0,3%p  $B_4C$  resulta em níveis intermediários de formação de fase líquida e perda de carbono em relação à combinação dupla dos aditivos, 4%p Al + 1%p Si e 4%p Al + 1%p  $B_4C$ , conforme mostrado na Fig. 5.5. Conforme sugerido por Luz [42] e Brant *et al* [116] as adições de  $B_4C$  devem ser rigorosamente controladas e otimizadas, para promover a formação de fase líquida suficiente apenas o fechamento de poros e recobrimento parcial das partículas, reduzindo a taxa de oxidação do carbono. Além disso, devido à pequena quantidade adicionada deste aditivo (0,3%p), acredita-se que não ocorrerá mudanças significativas no processo de corrosão total do refratário.

Assim, para aumentar a resistência à corrosão dos refratários MgO-C é fundamental que se utilize uma quantidade de antioxidantes adequada para minimizar a perda de carbono, mas também controlar a formação de fase líquida em altas temperaturas. Após a análise dos dados obtidos nas simulações termodinâmicas, neste trabalho verificou-se que esta condição é alcançada quando se utiliza no máximo 5%p destes aditivos nas formulações cerâmicas. Este fato comprova as observações de Zhang *et al*. [104] de que o valor ótimo de antioxidantes nos sistemas Al, Si e Al +  $B_4C$  está entre 3 – 6%p. Além disso, no mesmo estudo, os autores ressaltaram também que teores muito elevados destes aditivos podem acarretar o aumento da porosidade a altas temperaturas, ocasionando a diminuição da resistência mecânica e química do refratário MgO-C.

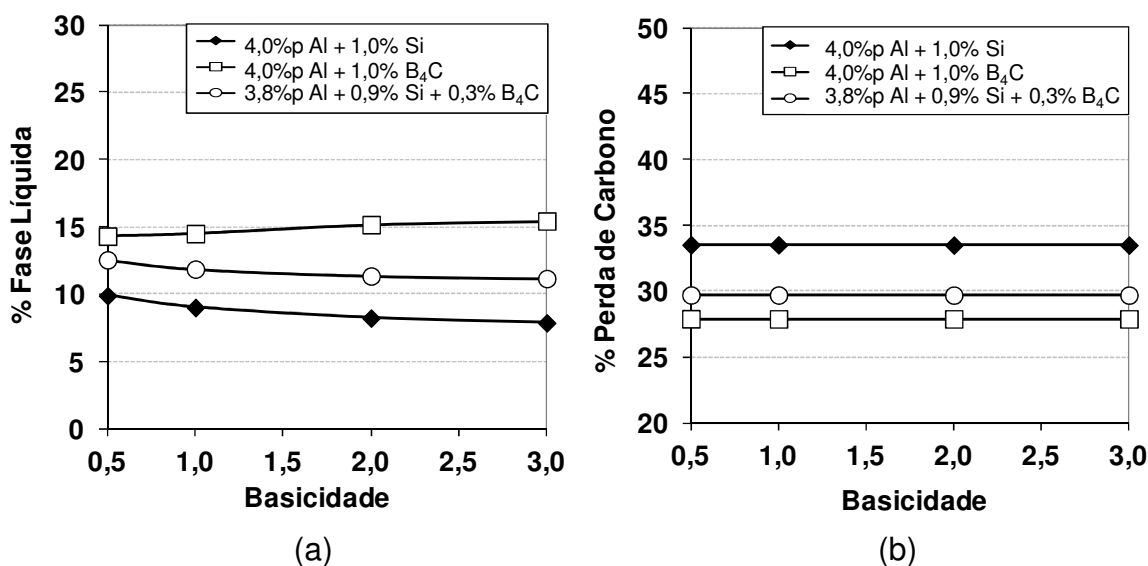


Figura 5.5 Simulação da (a) quantidade de fase líquida formada e (b) perda de carbono nos refratários MgO-C a 1600°C utilizando-se agregados contendo 3%p de impurezas e 5%p de antioxidantes

Outra variável estudada foi a viscosidade da fase líquida formada a altas temperaturas em atmosfera oxidante. Esta propriedade afeta diretamente a capacidade de dissolução e de infiltração da fase líquida na estrutura dos refratários MgO-C, uma vez que baixos valores resultam em líquidos de elevada fluidez que apresentam alta capacidade de penetração no revestimento cerâmico [34, 77]. Considerando que a viscosidade está diretamente relacionada com a temperatura e a concentração de formadores e modificadores de rede (ou fundentes) presentes, é possível avaliar as suas variações em função da composição dos óxidos dissolvidos no líquido em altas temperaturas.

Os resultados da viscosidade da fase líquida formada nas composições refratárias de MgO-C com 1%p e 5%p de antioxidantes estão apresentados nas Fig. 5.6 e Fig. 5.7, respectivamente. Pela análise da Fig. 5.6 observa-se que o aumento de basicidade ( $\text{CaO} / \text{SiO}_2$ ) das impurezas promove a pequena redução na viscosidade quando se utiliza 1%p Al metálico e 0,5%p Al + 0,5%p Si. Nos casos em que são adicionados carbeto de boro evidencia-se em função da basicidade uma pequena redução da viscosidade no sistema 0,5%p Al + 0,5%p B<sub>4</sub>C e efeito praticamente insignificante com 0,4%p Al + 0,4%p Si +

0,3%p B<sub>4</sub>C. Todavia, os valores de menor fluidez são verificados nos sistemas contendo B<sub>4</sub>C, pois a formação de compostos de baixo ponto de fusão (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 580°C e 3MgO.B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1356°C), atua na redução da viscosidade da fase líquida a altas temperaturas.

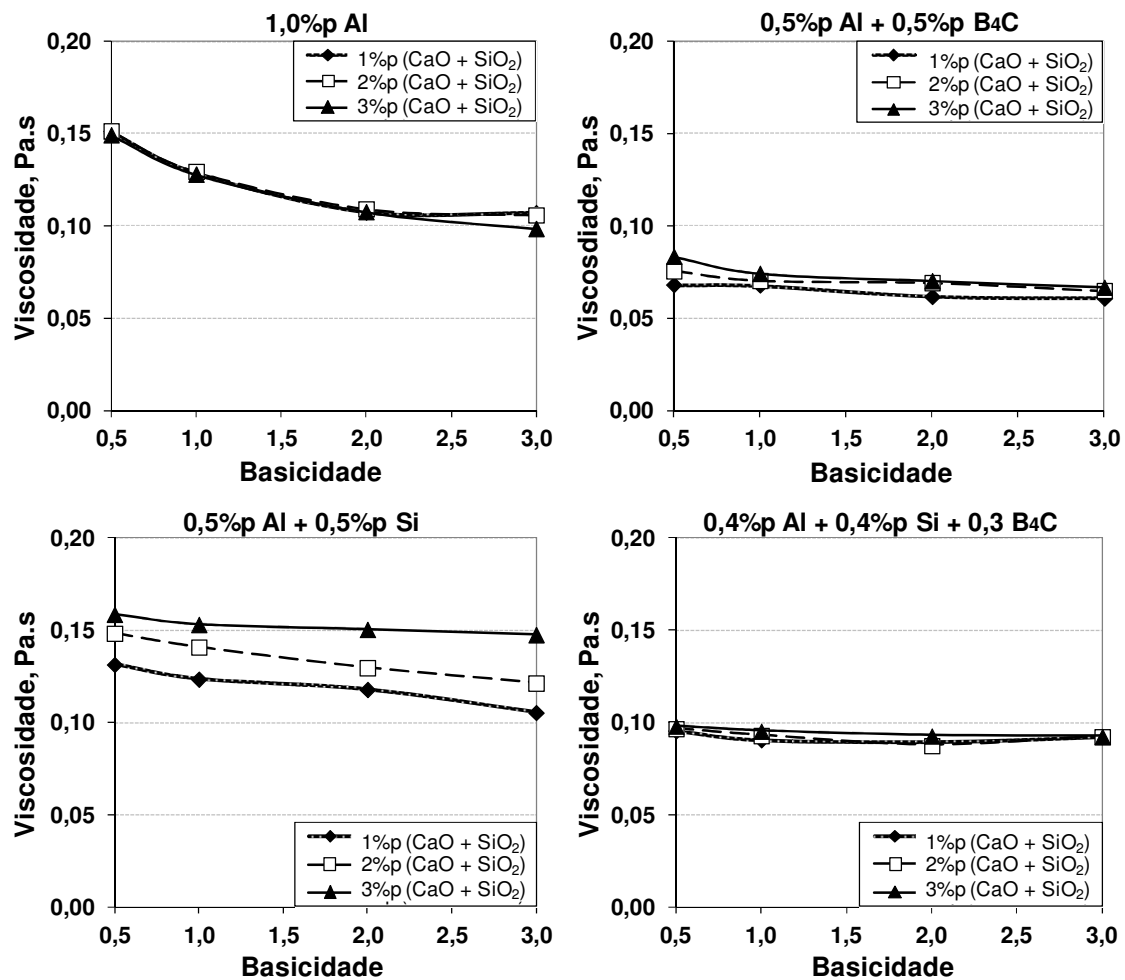


Figura 5.6 Viscosidade da fase líquida formada nos refratários MgO-C, à 1600°C em atmosfera oxidante, com 1%p de diferentes combinações antioxidantes em relação a basicidade e impurezas dos agregados de MgO

Além disso, verifica-se que o aumento do teor de impurezas (CaO + SiO<sub>2</sub>) das matérias-primas é relevante apenas para o sistema 0,5%p Al + 0,5%p Si. Neste caso, a quantidade de impurezas total nas formulações é

suficiente para proporcionar a formação de um líquido com maior viscosidade, devido a formação de  $\text{SiO}_2$ , proveniente da oxidação do Si metálico.

Considerando a elevação dos teores de antioxidantes adicionados nos refratários MgO-C para 5%p (Fig. 5.7) verificou-se que o efeito sobre a viscosidade no sistema 5%p Al metálico se mantém similar ao 1%p. No sistema 4%p Al + 1%p  $\text{B}_4\text{C}$ , tem-se o aumento da viscosidade em função do teor de impurezas presentes, todavia esta variação é pequena mesmo dentro da faixa de valores de basicidade ( $\text{CaO} / \text{SiO}_2$ ) avaliada.

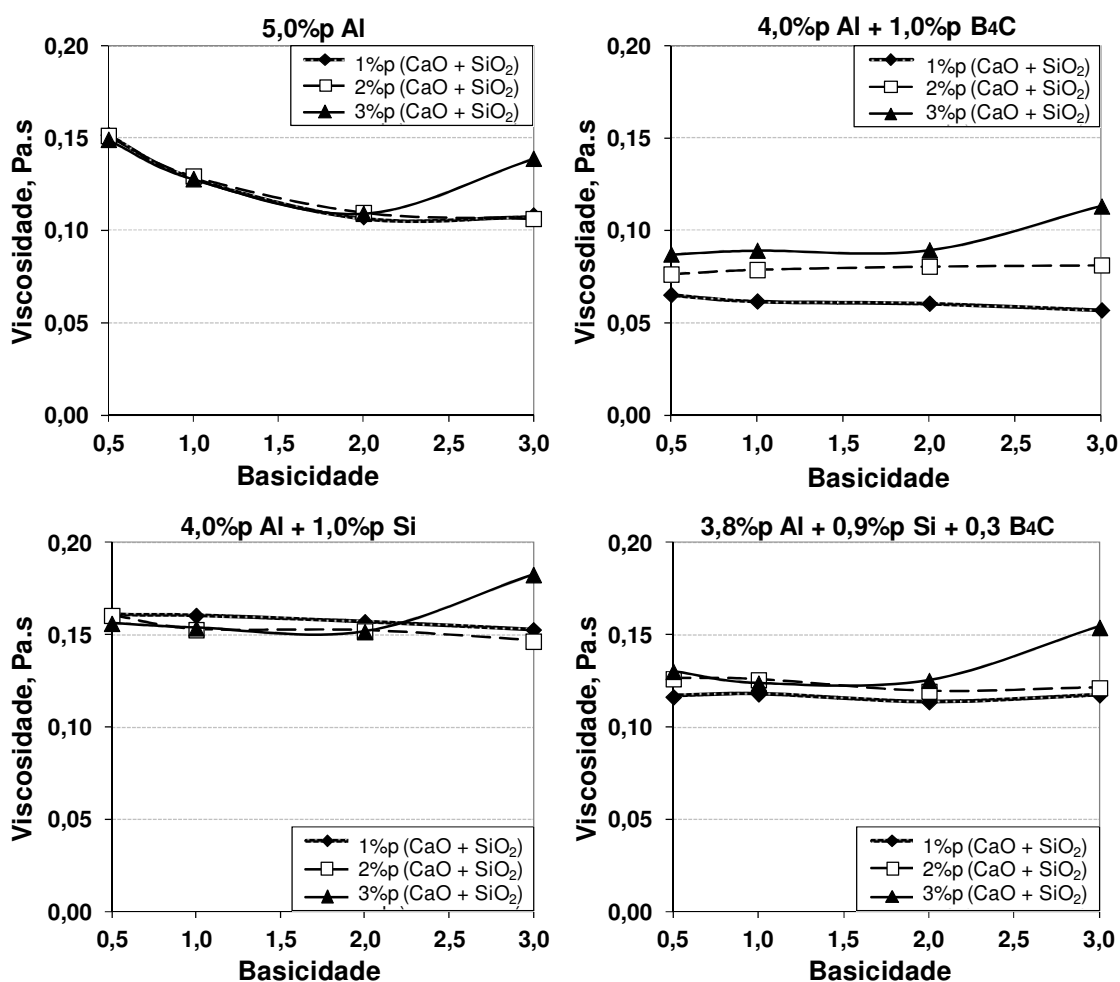


Figura 5.7 Viscosidade da fase líquida formada nos refratários MgO-C, à 1600°C em atmosfera oxidante, com 5%p de diferentes combinações antioxidantes em relação a basicidade e impurezas dos agregados de MgO



No entanto, nota-se que em todos os sistemas de antioxidantes existe uma tendência de aumento da viscosidade com elevada quantidade de impurezas ( $\text{CaO} + \text{SiO}_2 = 3\%p$ ) e basicidade alta ( $\text{CaO} / \text{SiO}_2 = 3$ ), devido a maior concentração de  $\text{SiO}_2$ , que é um formador de rede, dissolvida na fase líquida provenientes das reações envolvendo os aditivos e matérias-primas contidos nas composições.

Já nos sistemas  $4\%p \text{ Al} + 1\%p \text{ Si}$  e  $3,8\%p \text{ Al} + 0,9\%p \text{ Si} + 0,3\%p \text{ B}_4\text{C}$  observou-se valores constantes de viscosidade em patamares de 0,16 Pa.s e 0,13 Pa.s para os diferentes níveis de basicidade e impurezas das matérias-primas avaliados, respectivamente. Assim, estes últimos sistemas podem favorecer a resistência a corrosão dos refratários MgO-C, uma vez que reduzem a fluidez da fase líquida nos tijolos e/ou recobrem as partículas formando uma camada protetora de forma mais efetiva.

#### **5.1.1.1. Modelos de regressão para avaliação do desempenho das formulações refratárias**

Com a análise dos dados termodinâmicos evidenciou-se a possibilidade de elaborar modelos estatísticos de regressão para explorar ou inferir no comportamento dos refratários em altas temperaturas a partir das suas composições no sistema MgO-C. Assim, definiu-se equações para previsão da perda de carbono (Tabela 5.1) e da quantidade de fase líquida formada (Tabela 5.2) em função das características das matérias-primas e da quantidade de aditivos antioxidantes adicionados.

Os modelos de regressão para viscosidade apresentaram baixos valores de correlação  $R^2$ , o que não garante a confiabilidade na previsão da propriedade por esta metodologia e, por isso não serão apresentados neste trabalho.

O tratamento estatístico dos dados foi realizado no *software* Minitab® e os modelos de regressão foram elaborados considerando as premissas de variância constante, normalidade e independência dos resíduos (que representam a distância do ponto calculado pelo FactSage™ até a curva obtida pela equação matemática). As funções têm validação nos intervalos de

quantidade de impurezas < 3%p, basicidade entre 0,5 - 3,0 e teores de antioxidantes: Al < 5%p, Si < 5%p e B<sub>4</sub>C < 1%p. Os elevados valores de R<sup>2</sup> indicam que existe alta correlação entre os modelos de regressão e as simulações termodinâmicas, especialmente na determinação da perda de carbono dos refratários MgO-C.

Tabela 5.1 Modelos de regressão da perda de carbono nos refratários MgO-C à 1600°C

Antioxidante	Modelo de Regressão (Perda de carbono)	R <sup>2</sup>
Al + Si	102 – 3,1 C – 5,6 Al – 7,2 Si	97,6%
Al + B <sub>4</sub> C	91,1 – 2,2 C – 5,7 Al – 12,8 B <sub>4</sub> C	96,5%
Al + Si + B <sub>4</sub> C	100 – 2,9 C – 5,7 Al – 7,2 Si – 12,7 B <sub>4</sub> C	97,5%

*C = %p carbono, Al = %p Al metálico, Si = %p Si metálico, B<sub>4</sub>C = %p B<sub>4</sub>C, R<sup>2</sup> = coeficiente de correlação estatística*

Tabela 5.2 Modelos de regressão da quantidade de fase líquida formada nos refratários MgO-C à 1600°C

Antioxidante	Modelo de Regressão (Quantidade de fase líquida)	R <sup>2</sup>
Al + Si	- 3,3 – 0,7 Imp <sup>2</sup> + 5,6 Imp – 0,8 Bas <sup>2</sup> + 3,6 Bas – 0,9 Si <sup>2</sup> + 5,5 Si	78,3%
Al + B <sub>4</sub> C	0,4 + 1,9 Imp - 0,8 Bas + 0,4 Al + 6,6 B <sub>4</sub> C	96,3%
Al + Si + B <sub>4</sub> C	- 2,3 + (1,12 SiO <sub>2</sub> – 1,6 CaO <sup>2</sup> + 6,9 CaO) + (14,1 B <sub>4</sub> C – 1,0 Si <sup>2</sup> + 6,0 Si - 0,3 Al <sup>2</sup> + 1,8 Al)	83,2%

*CaO = %p CaO das fontes de MgO, SiO<sub>2</sub> = %p SiO<sub>2</sub> das fontes de MgO, %Imp = soma %p CaO + %p SiO<sub>2</sub>, Bas = basicidade binária (%p CaO / %p SiO<sub>2</sub>), Al = %p Al metálico, Si = %p Si metálico, B<sub>4</sub>C = %p B<sub>4</sub>C, R<sup>2</sup> = coeficiente de correlação estatística*

A grande vantagem dessas equações é sua utilidade como um método descritivo rápido para a estimativa de resultados e determinação da interação

entre os constituintes do sistema MgO-C para cada variável analisada. Por exemplo, se considerarmos um refratário com 15%p de carbono e agregados de MgO com 3%p de impurezas (2,25%p de CaO e 0,75%p de SiO<sub>2</sub>) e a adição de 5% de aditivos antioxidantes (4%p de Al metálico e 1%p de B<sub>4</sub>C) tem-se pelos cálculos termodinâmicos a quantidade de fase líquida formada em 15,4%p e perda de carbono em 22,3%, sendo que os modelos de regressão indicam 12,1%p e 22,5%, respectivamente.

A partir das análises termodinâmicas e regressões estatísticas baseadas na avaliação da perda de carbono e na previsão da quantidade de fase líquida formada a altas temperaturas verificou-se que a associação entre os três antioxidantes 3,8%p Al + 0,9%p Si + 0,3%p B<sub>4</sub>C (especialmente em refratários contendo agregados com baixo teor de impurezas CaO + SiO<sub>2</sub> < 3%p e alta basicidade CaO / SiO<sub>2</sub> > 2) pode proporcionar uma maior proteção ao carbono associada com pequena formação de fase líquida. Por isso, acredita-se que esta combinação de aditivos pode vir a promover um melhor desempenho dos refratários MgO-C da linha de escória de painéis de aço, que estão continuamente expostos a solicitações de desgaste por ataque químico pela escória siderúrgica e oxidação do carbono pelo ar atmosférico, ao longo do ciclo operacional nas aciarias. A comprovação das vantagens da adição simultânea de diferentes tipos de antioxidantes confirma as observações de diversos autores [100 - 102], que afirmam que o uso de diversos aditivos resulta na proteção do carbono em uma ampla faixa de temperaturas, contribuindo para o aumento da durabilidade do revestimento cerâmico.

Adicionalmente, verificou-se que a proporção de Al + Si + B<sub>4</sub>C em 12:3:1 (identificada via FactSage™) é similar a quantidade de aditivos utilizada no refratário MgO-C de referência. Ou seja, evidencia-se que a composição cerâmica mais adequada, obtida por cálculos computacionais, se aproxima do praticado comercialmente pela empresa Magnesita Refratários S.A. Com isso, comprova-se o grande potencial de auxílio à pesquisa e desenvolvimento que as simulações termodinâmicas podem promover na indústria de refratários, a partir da previsibilidade de informações e redução de custos com ensaios (laboratoriais e em clientes) que esta ferramenta proporciona.

A partir do exposto, para o desenvolvimento de novas formulações refratárias neste trabalho, optou-se por considerar a mesma quantidade de aditivos em todas as composições cerâmicas de teste, por isso não foi integrado a variável quantidade de antioxidantes no *Design of Experiments* da seção 4.2.1.

### **5.1.2. Estudo da interação refratário – escória**

Para a investigação das características e mecanismos de desgaste do sistema cerâmico MgO-C é fundamental avaliar as transformações e reações que ocorrem pelo contato entre os refratários e as escórias em altas temperaturas. A compreensão dos processos químicos envolvidos na corrosão do revestimento auxilia tanto no desenvolvimento de novos materiais quanto na identificação de procedimentos e soluções que os minimizem.

Neste aspecto, as próximas seções são dedicadas ao estudo do efeito das propriedades e condicionamento das escórias no ataque químico dos refratários MgO-C, além da avaliação do comportamento reativo entre agregados e matriz das formulações cerâmicas.

#### **5.1.2.1. Efeito da basicidade e adição de fluorita na reatividade das escórias**

Nas aciarias, um dos principais parâmetros de controle operacional é a basicidade da escória, pois este dado pode ser determinante na identificação da natureza das fases formadas, ou seja, para a previsão dos compostos que estarão presentes em condições de equilíbrio. Além disso, uma prática comum nas etapas de refino do aço é a adição de fluorita para aumentar a cinética de absorção de inclusões pela escória, o que auxilia na qualidade do produto final. Contudo, estes fatores interferem no processo de corrosão dos refratários MgO-C. Para verificação deste comportamento foram realizadas simulações termodinâmicas utilizando o FactSage<sup>TM</sup>, onde foi avaliado o desempenho da formulação de referência (que utiliza agregados eletrofundidos com 98% MgO e aditivos antioxidantes no sistema Al + Si + B<sub>4</sub>C) em contato com escórias

siderúrgicas de diferentes teores de fluorita e basicidade ternária ( $B_3$ ), conforme Eq. 5.1.

$$B_3 = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3} \quad (5.1)$$

Os resultados dos cálculos computacionais são apresentados na Fig. 5.8, onde o eixo y refere-se à porcentagem de incorporação de MgO pela escória e o eixo x representa o número de etapas iterativas de cálculo. Esta análise auxilia na avaliação do potencial de corrosão das escórias siderúrgicas, pois altos valores de MgO incorporado indicam elevadas taxas de dissolução do refratário MgO-C até se atingir o equilíbrio termodinâmico.

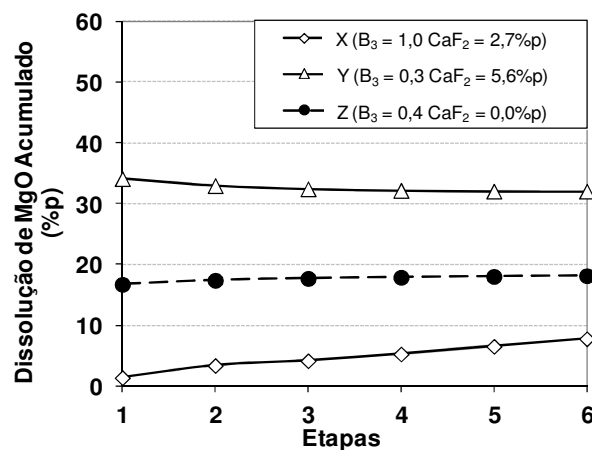


Figura 5.8 Efeito da basicidade ( $B_3$ ) e quantidade de fluorita da escória siderúrgica na quantidade de MgO do refratário de referência incorporado por diferentes escórias siderúrgicas à 1600°C

De acordo com a Fig. 5.8 observa-se que a taxa de incorporação de MgO pela fase líquida a 1600°C aumenta com a redução da basicidade ternária e a maior quantidade de fluorita adicionada na escória (este último pode ser evidenciado pela diferença dos resultados entre Y e Z, que apresentam basicidade similares). Segundo Smith *et al* [32] e Zhang *et al* [33] as principais consequências de utilizar escórias no refino de aço com razão  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  menores que 2 são: 1) a ocorrência de eutéticos, com a formação de fases

forsterita ( $\text{MgSiO}_4$ ), monticelita ( $\text{CaMgSiO}_4$ ) e mervinita ( $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ ) que apresentam baixo ponto de fusão quando comparado com o  $\text{MgO}$ , 2) a reduzida viscosidade e tensão superficial do líquido, intensificando a dissolução de partículas e a penetração na estrutura dos agregados, e 3) o aumento da solubilidade de  $\text{MgO}$ . Assim, torna-se fundamental o controle da razão  $\text{CaO} / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)$  e o desenvolvimento de procedimentos para a redução de fluorita no processo de refino, de forma a garantir a compatibilidade do processo siderúrgico com o refratário (por exemplo, por meio da prática de condicionamento de escórias que será discutido na seção 5.1.2.3).

Na avaliação das transformações e reações que ocorreram ao longo da penetração da escória na estrutura do refratário, verificou-se que as escórias de elevada basicidade podem induzir a formação de espinélio não-estequiométrico ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) na interface refratário – líquido, conforme mostrado Fig. 5.9.

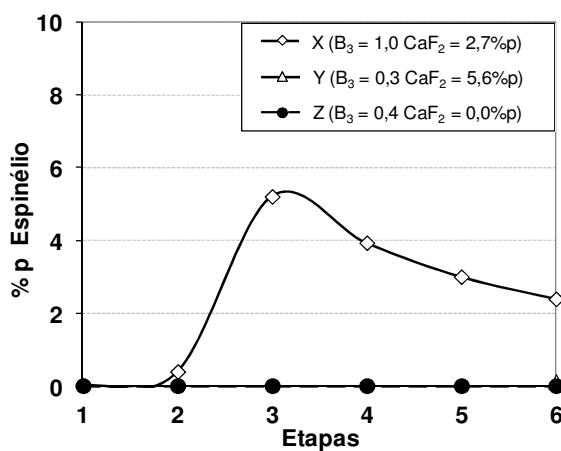


Figura 5.9 Quantidade de espinélio precipitado ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) na interface refratário – líquido formada a  $1600^\circ\text{C}$  em decorrência da infiltração de diferentes tipos de escória

Matsui *et al* [89] afirmaram que o espinélio estequiométrico apresenta elevada estabilidade, ponto de fusão ( $2135^\circ\text{C}$ ) e tem a tendência de se depositar na superfície dos agregados ou se encontrar disperso na estrutura do refratário, atuando como uma camada passivadora que pode favorecer a

corrosão indireta do refratário MgO-C, reduzindo a taxa de desgaste químico do mesmo. Com isso, acredita-se que esta fase possa inibir a penetração de líquido na estrutura dos refratários e atuar positivamente, ocasionando o aumento da resistência à corrosão do revestimento de MgO-C [125]. Por estes motivos, optou-se por adicionar o espinélio na matriz do refratário com o intuito verificar a sua reatividade em relação às fontes de MgO, que será discutido na próxima seção.

#### **5.1.2.2. Reatividade química dos agregados, matriz e do espinélio**

Outro ponto relevante no desgaste refratário é a análise da reatividade entre agregados e matriz (partículas < 100 $\mu$ m). Os constituintes mais finos têm maior área superficial e, conseqüentemente, maior potencial químico e cinético para reagir com a escória siderúrgica [119, 124]. Assim, o estudo da interação dos constituintes da matriz com o líquido auxilia a compreender os mecanismos de corrosão que ocorrem em altas temperaturas no revestimento.

Foram realizadas novas simulações termodinâmicas considerando inicialmente a interação das escórias Y com a composição da matriz (partículas com diâmetro < 100  $\mu$ m) e posteriormente com os agregados (diâmetro > 100  $\mu$ m), conforme descrito na seção 4.1.2. Para inserção dos dados dos constituintes nos softwares computacionais fez-se os cálculos da quantidade e análise química relativa entre os particulados finos e grossos (matriz e agregados). Por exemplo, para um refratário com 80%p MgO composto por 25%p de partículas menores que 100  $\mu$ m, tem-se 20%p MgO na fração fina. Porém, no caso dos antioxidantes que possuem diâmetro < 75  $\mu$ m é inserida a concentração total dos mesmos.

Os resultados são apresentados na Fig. 5.10, onde avalia-se a diferença na quantidade e viscosidade da fase líquida formada à 1600°C provenientes da interação da escória Y com os agregados de MgO e os finos (MgO e MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) isoladamente. Pela análise dos dados evidencia-se que a quantidade de fase líquida formada pela reação tanto dos agregados e da matriz (compostos por MgO ou espinélio) com a escória Y são similares, porém, ao longo do processo de infiltração e corrosão, a viscosidade da escória (enriquecida com os

componentes do refratário) é significativamente superior quando comparado com os resultados referentes à composição contendo MgO. Este fato está associado com a capacidade do espinélio de incorporar alguns íons di- e trivalentes em sua estrutura cristalina (como  $Al^{+3}$ ,  $Mn^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$  e  $Mg^{+2}$ ) que atuam como formadores de rede após dissolução na fase líquida em altas temperaturas, promovendo a redução da fluidez do mesmo.

Assim, pode-se inferir que o líquido de alta viscosidade resultante na interface de reação pode atuar como uma camada passivadora nos componentes dos refratários MgO-C, que tende a retardar o desgaste químico do mesmo. Com isso, propôs-se avaliar experimentalmente o uso de espinélio na matriz das formulações para verificar o efeito na capacidade de dissolução e de infiltração da escória no revestimento e, conseqüentemente, na taxa de corrosão destes materiais.

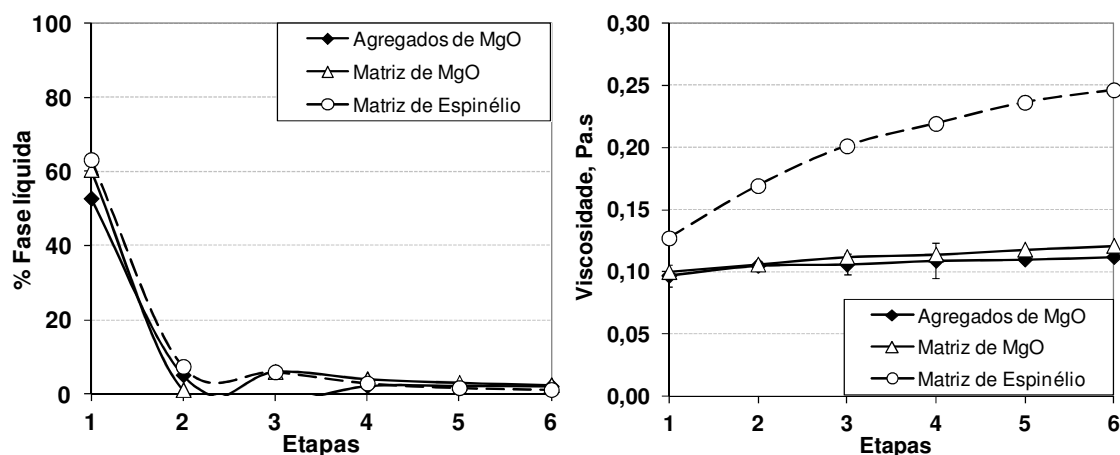


Figura 5.10 Comportamento dos agregados, matriz e espinélio em relação à quantidade e viscosidade de fase líquida formada à 1600°C em contato com a escória Y.

### 5.1.2.3. Efeito do condicionamento de escória no desgaste químico dos refratários MgO-C

O condicionamento é um procedimento que visa reduzir a reatividade da escória líquida por meio do balanceamento entre a quantidade de fundentes



adicionada e os óxidos refratários dissolvidos. Todavia, esta atividade deve ser realizada de forma controlada para não prejudicar a cinética de absorção de inclusões no refino dos aços e evitar a precipitação de sólidos (super-saturação) no banho metálico.

Em decorrência da elevada reatividade observada nas simulações termodinâmicas, a escória Y (Tabela 4.1) foi selecionada para a condução dos cálculos de condicionamento utilizando o programa *Ladle Mass Balance*. Conforme descrito na seção 4.1.3, para uma determinada temperatura e composição inicial da escória, o software escolhido determina, a partir de modelos estatísticos, o ponto de saturação máximo da mesma, fornecendo a composição química resultante da fase líquida no equilíbrio. Outros dados fornecidos nestes cálculos são a nova basicidade ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ) após ajuste e a quantidade de MgO que deve ser adicionada na escória para torná-la mais compatível com os tijolos de MgO-C. Assim, por meio do processo de condicionamento de escória promove-se uma redução no potencial corrosivo e a saturação química do líquido por meio da dissolução de fontes externas de magnésia, evitando o desgaste químico dos componentes do refratário.

A nova composição química da escória condicionada fornecida pelo programa *Ladle Mass Balance* é apresentada na Tabela 5.3. A saturação do líquido é alcançada principalmente a partir do aumento dos teores de MgO (de 1,1%p para 13,0%p) e CaO e, conseqüentemente, da basicidade ( $B_3$ ) da fase líquida (de 0,3 para 1,6).

Tabela 5.3 Composições químicas da escória Y inicial e após resultado do condicionamento obtido com o uso do programa *Ladle Mass Balance*

Escória	%peso							
	SiO <sub>2</sub>	FeO	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	CaF <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Y	62,5	4,9	0,0	1,5	18,2	1,1	5,6	5,9
Y <sup>cond</sup>	28,1	2,2	2,7	0,9	46,1	13,0	4,5	2,6

Com o intuito de verificar o efeito do condicionamento no desgaste do refratário, foi realizado o estudo da interação da escória  $Y^{\text{cond}}$  com a composição de MgO-C comercial de referência por meio de cálculos termodinâmicos, cujos resultados são apresentados na Figura 5.11. Pela análise, observa-se que este procedimento promoveu uma menor formação de fase líquida no primeiro contato refratário e escória, devido a precipitação de fases sólidas, como silicatos de cálcio ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) e carbeta de ferro – 13,7%p e 1%p, respectivamente.

Porém, o maior benefício deste procedimento está associado com a redução na incorporação de MgO pela fase líquida. A adição controlada de fontes externas de magnésia na escória siderúrgica (preferencialmente, de alta taxa de dissolução, i.e. pequeno tamanho de partículas e/ou alta área superficial) evita que este óxido seja retirado do refratário MgO-C, minimizando o processo corrosivo no revestimento das placas de aço. Confirma-se, assim, por meio das simulações termodinâmicas, a efetividade desta prática operacional para a diminuição do ataque químico da escória.

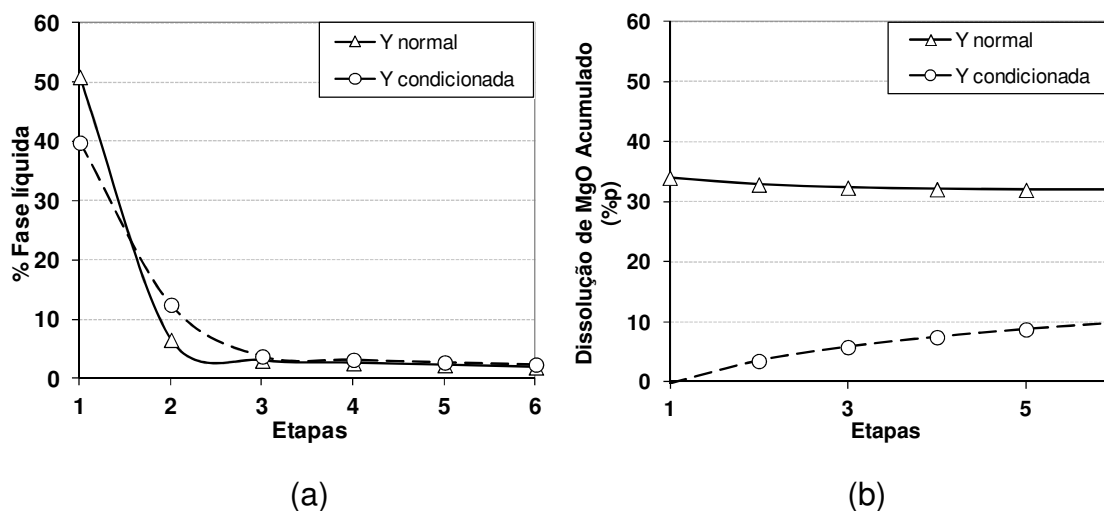


Figura 5.11 Efeito do condicionamento de escórias no refratário MgO-C de referência em relação a (a) quantidade de fase líquida formada e (b) incorporação de MgO dos refratários à 1600°C

Adicionalmente, foi avaliada a viscosidade do líquido local formado a 1600°C na interface refratário-escória referentes as escórias Y e  $Y^{\text{cond}}$ , porém

não foi verificada diferença significativa nos resultados, uma vez que a redução da concentração de  $\text{SiO}_2$  de 62,5%p para 28,1%p na escória Y foi compensada pelo aumento das concentrações de CaO e MgO em  $Y^{\text{cond}}$ .

## **5.2. Avaliação das propriedades físico-químicas**

Com intuito de compreender o efeito da classe de agregados de MgO e do tipo de material na matriz no desempenho das formulações cerâmicas (composições A, B, C e D – Tabela 4.2) foram avaliadas as seguintes propriedades: densidade e porosidade aparente, resistência à compressão à temperatura ambiente, resistência à oxidação, módulo de ruptura à quente e ao choque térmico, sendo realizadas conforme práticas descritas nas seções do item 4.3. Os resultados da resistência à corrosão são apresentados na seção 5.3.

### **5.2.1. Identificação das fases presentes nas formulações de MgO-C**

Para auxiliar na compreensão das transformações de fases e reações que ocorrem na estrutura dos tijolos durante o tratamento térmico e em operação, análises de difração de raios X foram conduzidas com o propósito de identificar e quantificar as fases cristalinas presentes nas formulações cerâmicas.

Na Tabela 5.5 são apresentados os resultados de difração de raios X quantitativo realizado nas amostras após tratamento térmico à 200°C e após queima à 1400°C em atmosfera oxidante por 3h.

A partir da análise dos dados observa-se que a quantidade inicial de carbono e aditivos antioxidantes são similares entre as formulações cerâmicas a 200°C, sendo evidenciados teores próximos de 15%p de C, 3%p de Al metálico e 1% de Si metálico. Nas amostras B e D utilizou-se espinélio na matriz, que representa a fração fina (diâmetro < 100  $\mu\text{m}$ ), equivalente a 20 – 25%p da composição dos tijolos MgO-C.

Na avaliação dos resultados após queima à 1400°C é possível evidenciar algumas reações que predominam a altas temperaturas nestes

refratários. Primeiramente, a concentração de carbono reduz acentuadamente em todas as amostras, p.e. na amostra A tem-se uma queda de 13,3%p para 2,0%p, representando perda de carbono de 85%.

Tabela 5.5 Composição mineralógica e quantidade de cada fase presente nas formulações cerâmicas com tratamento térmico à 200°C e após queima à 1400°C em atmosfera oxidante

Formulação	A		B		C		D	
	200°C	1400°C	200°C	1400°C	200°C	1400°C	200°C	1400°C
Temperatura	200°C	1400°C	200°C	1400°C	200°C	1400°C	200°C	1400°C
%p MgO	83,3	81,3	59,4	62,2	82,2	90,9	53,3	57,7
%p C	13,3	2,0	15,9	4,0	14,0	3,4	16,5	4,9
%p Al	2,5	-	3,1	-	2,3	-	3,5	-
%p Si	1,0	-	1,3	-	1,2	-	1,4	-
%p MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-	9,4	20,2	28,8	-	2,8	25,4	31,5
%p Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	-	7,2	-	4,7	-	2,7	-	5,8

Adicionalmente, verifica-se que os aditivos antioxidantes reagem a altas temperaturas conforme previsto nas simulações termodinâmicas, uma vez que:

1) Al metálico forma e/ou aumenta a concentração de espinélio, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Eq. 3.13) nos refratários a partir das reações da magnésia com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que foi resultante da interação do aditivo com oxigênio e/ou do Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> com monóxido de carbono (Eq. 3.12).

2) Si metálico reage primeiramente com o carbono para formação de carbeto de silício, SiC (Eq. 3.15), o qual interage com o monóxido de carbono, resultando em SiO<sub>2</sub>. Este composto, por sua vez, reage com o MgO, promovendo a precipitação de forsterita, Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (Eq. 3.17)

Nas análises não foi evidenciada a presença de compostos a base de boro. Acredita-se que este fato seja decorrente da baixa quantidade de B<sub>4</sub>C adicionada às formulações cerâmicas em teste, estando tais teores abaixo do limite de detecção da técnica de difração de raios X.

### 5.2.2. Densidade e porosidade aparente

A Fig. 5.12 apresenta a densidade aparente (d.a.) e porosidade aparente (p.a.) após secagem (à 200°C) e após queima em atmosfera redutora (à 1400°C) das formulações cerâmicas. Observa-se um comportamento similar entre as amostras, em que se destaca o aumento da porosidade aparente dos refratários em altas temperaturas, fato que tem impacto direto para a redução da densidade aparente dos mesmos.

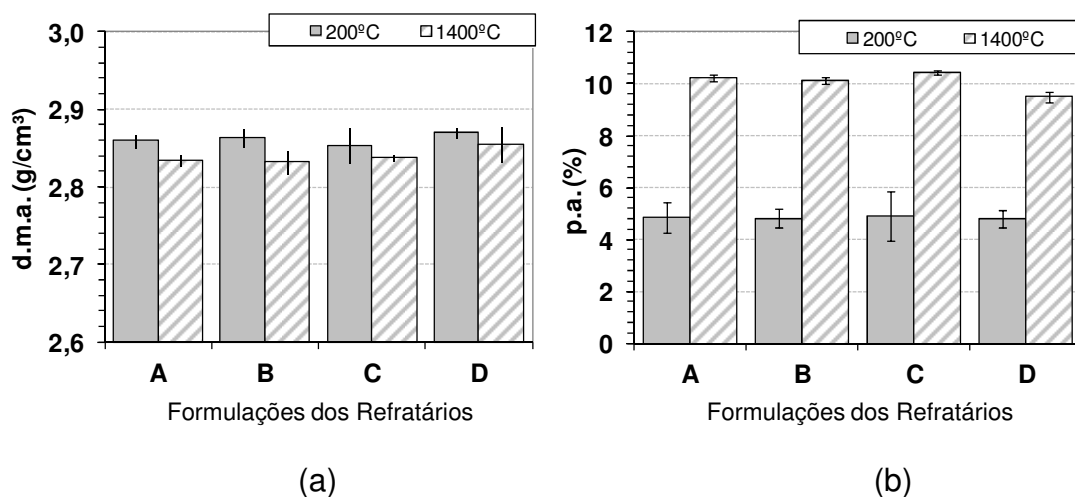


Figura 5.12 Variação da (a) densidade aparente e (b) porosidade aparente das formulações dos refratários à 200°C e 1400°C

Considerando que os refratários MgO-C testados neste trabalho contem resina fenólica como ligante, o aumento da porosidade aparente está associado a formação de poros abertos devido as reações de carbonização deste ligante e oxidação do carbono, que promovem a emissão de voláteis, conforme relatado por Lubaba *et al* [69]. Assim, estas reações ocorrem durante o primeiro aquecimento dos materiais, entre 300°C e 500°C, resultando na eliminação de gases como  $H_2O_{(g)}$ ,  $H_{2(g)}$ ,  $CH_{4(g)}$ ,  $CO_{(g)}$  e  $CO_{2(g)}$  [61].

A formulação D apresentou porosidade aparente em torno de 1% menor que as demais, todavia esta diferença é considerada pequena considerando o erro experimental associado a tais medidas.

### 5.2.3. Resistência à compressão a temperatura ambiente

Os resultados da resistência à compressão uniaxial a temperatura ambiente (RCTA) são mostrados na Fig. 5.13. Esta propriedade avalia a resistência das formulações frente às solicitações mecânicas que o revestimento refratário é submetido no ciclo operacional da aciaria.

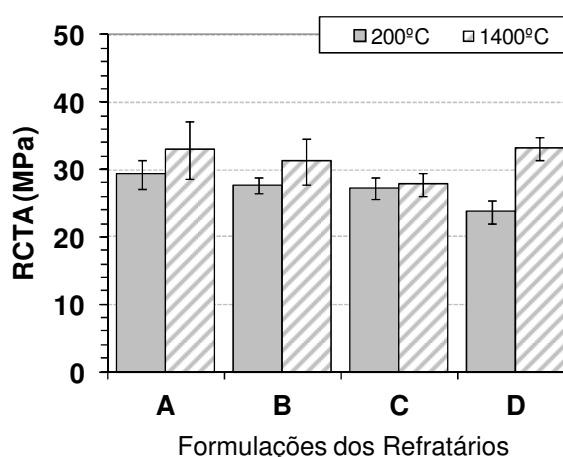


Figura 5.13 Resistência à compressão a temperatura ambiente após secagem a 200°C e queima a 1400°C

Os dados indicam que existe um ganho de capacidade de carga dos refratários após queima das amostras em alta temperatura. Considerando que todas as composições refratárias possuem o mesmo teor de resina, grafite e 5%p de antioxidantes (Al + Si + B<sub>4</sub>C, na proporção 12:3:1), presume-se que este fenômeno esteja relacionado às reações promovidas pelos aditivos que levam à formação de compostos como espinélio e forsterita, os quais aumentam a resistência mecânica dos tijolos, conforme evidenciado por Santos [13] e Castro [64].

### 5.2.4. Resistência à flexão a quente

Os refratários das panelas de aço são sujeitos a uma elevada tensão mecânica durante o ciclo operacional nas aciarias, promovida pelas atividades de içamento e transporte nas pontes rolantes. Neste contexto, a resistência à

flexão a quente é um indicador de desempenho destes materiais ao longo da campanha (vida útil) do revestimento. Os resultados obtidos nos ensaios desta propriedade são apresentados na Fig. 5.14.

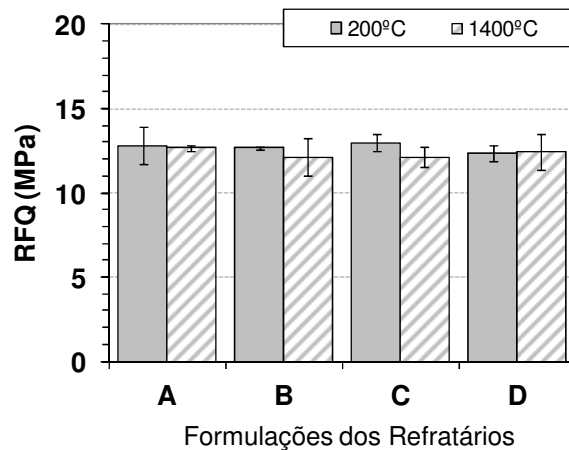


Figura 5.14 Comportamento da resistência à flexão a quente das formulações dos refratários MgO-C a 200°C e 1400°C

A análise do gráfico mostra similaridade do comportamento mecânico das formulações após secagem e queima para as todas as formulações cerâmicas. Assim, acredita-se que as variáveis analisadas (classe de agregados de MgO e diferentes materiais na matriz) não apresentam relevância na resistência à flexão a quente dos refratários MgO-C.

Segundo os estudos de Quintela [65], para temperaturas abaixo de 1300°C é evidenciado um aumento da resistência mecânica nos refratários MgO-C contendo Al como aditivo, devido aos produtos das reações deste antioxidante com os constituintes do material, tal como a formação de espinélio. Todavia, acima de 1400°C prevalece o processo de oxidação do carbono pelo MgO, que aumenta a porosidade do material (conforme Fig. 5.12), resultando na queda nos valores desta propriedade para valores próximos aos iniciais (200°C).

### 5.2.5. Resistência à oxidação

Os refratários MgO-C são fornecidos na forma de tijolos curados a 200°C, e durante a preparação térmica inicial para entrada no ciclo operacional ocorrem as reações de carbonização dos ligantes e emissão de voláteis, especialmente, decorrente da formação de monóxido de carbono [69], caracterizando-se como uma etapa crítica para controle da oxidação do revestimento.

A principal consequência da formação de uma camada descarbonetada inicial é que esta é uma região de alta porosidade e menor resistência mecânica, que apresenta maior taxa de desgaste. Para exemplificar, considerando uma panela de aço de 130 t (dimensões aproximadas de 2,5 m de diâmetro e 3,7 m de altura) e o refratário com densidade de 3,0 g/cm<sup>3</sup>, tem-se que cada 1 mm de oxidação nos tijolos representa 44kg de material cerâmico com alta tendência ao desprendimento do revestimento e incorporação ao banho metálico. Por isso, a qualidade do aço nas aciarias está diretamente associada às taxas de oxidação dos refratários MgO-C.

A partir dos resultados dos ensaios de oxidação, Fig. 5.15, observa-se que as formulações não apresentam variações significativas na perda de carbono da estrutura cerâmica. Estes resultados eram previstos, uma vez que foi utilizada a mesma combinação de antioxidantes (um total de 5%p de Al + Si + B<sub>4</sub>C, na proporção 12:3:1) nas amostras em estudo.

Vale ressaltar que a avaliação utilizando-se este método aponta para uma perda de carbono das formulações cerâmicas entre 59 – 62%, enquanto que no DRX (seção 5.2.1) foram observados valores em torno de 75 – 85%. Esta diferença pode estar associada ao fato do DRX identificar apenas fases cristalinas, contudo, uma parcela do carbono presente no refratário pode estar como material amorfo. Outro ponto de ressalva é que na análise de imagem avalia-se a camada externa oxidada, porém eventuais pontos de oxidação interna não são quantificados. Assim, ambas as técnicas possuem limitações e, por isso, comparações devem ser criteriosamente avaliadas.



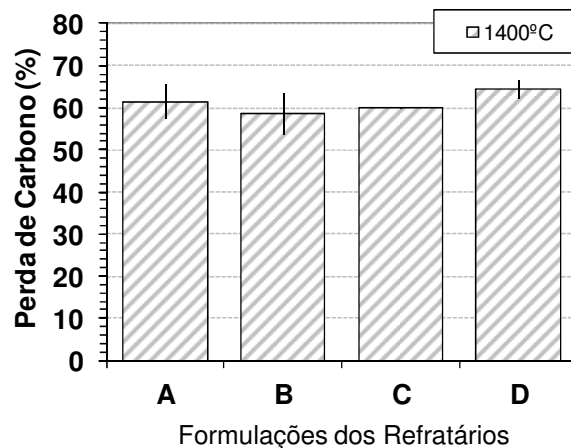


Figura 5.15 Intensidade da oxidação de carbono nas formulações dos refratários MgO-C à 1400°C

#### 5.2.5.1. Uso de tinta antioxidante no primeiro aquecimento do revestimento das placas de aço

Cuidados especiais no aquecimento inicial dos refratários são fundamentais para manter a integridade do revestimento e a qualidade do aço. Assim, com o intuito de desenvolver um procedimento que promova uma redução no grau de oxidação do carbono durante o primeiro aquecimento das placas de aço, foi avaliado o efeito do uso de tinta antioxidante ANOX-P (Tabela 5.4) na superfície dos tijolos de MgO-C.

Tabela 5.4 Composição química da tinta antioxidante ANOX-P

Material	%peso			
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
ANOX-P	72,0	13,5	10,5	0,2

Considerando que este insumo forma uma camada impermeabilizante a altas temperaturas, o uso do mesmo pode dificultar ou retardar o processo de oxidação de carbono, auxiliando no aumento da durabilidade do revestimento. Adicionalmente, esta prática operacional torna o processo mais robusto, pois esta película protetora reduz o impacto de eventuais oscilações e falhas nas taxas de injeção de gases e na curva de aquecimento.

Assim, foram realizados testes industriais com os tijolos do material de referência (formulação A) com e sem a aplicação da tinta antioxidante, sendo utilizado o gás natural como combustível para o aquecimento das placas de aço. Os resultados são apresentados na Fig. 5.16, onde observa-se a eficiência da impermeabilização da superfície promovida por este insumo, que resultou na inibição da oxidação dos refratários MgO-C.

Cabe ressaltar que, no entanto, a tinta antioxidante será efetiva apenas no primeiro aquecimento do revestimento, pois quando em contato com metal e escória este produto é facilmente removido da superfície do refratário, devido à interação química e abrasiva dos mesmos com o insumo. Com isso, esta proteção é limitada e pontual, sendo viável somente na etapa inicial de operação das placas de aço.

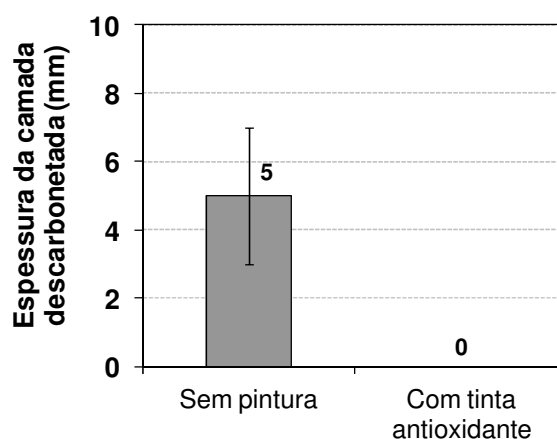


Figura 5.16 Efeito do uso de tinta antioxidante sobre a oxidação no primeiro aquecimento dos refratários MgO-C utilizados da linha da escória das placas de aço por 8h a 1100°C.

#### 5.2.6. Resistência ao choque térmico

A Fig. 5.17 mostra os resultados obtidos após os ensaios de resistência ao choque térmico em amostras pré-queimadas à 1400°C por 5h em atmosfera redutora. Primeiramente, pode-se observar que os módulos de elasticidade iniciais das formulações são similares, indicando que a influência dos materiais na matriz e qualidade dos agregados tem pouco efeito sobre as propriedades

nos tijolos pré-queimados. A análise do gráfico mostra que o primeiro ciclo térmico é o mais crítico, uma vez que nota-se uma elevada queda da rigidez dos refratários MgO-C.

Após 10 ciclos de aquecimento (em forno de indução) e resfriamento (com ar forçado), verifica-se que as formulações com espinélio, B e D, apresentaram maior rigidez residual, indicando que estes refratários sofreram um menor dano estrutural decorrente das oscilações térmicas.

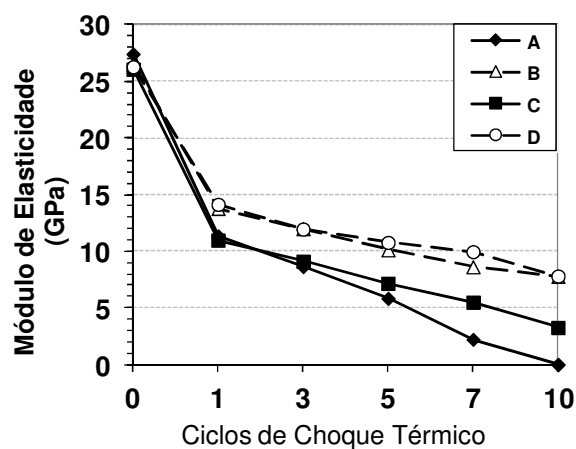


Figura 5.17 Efeito dos ciclos de choque térmico no módulo de elasticidade das formulações dos refratários MgO-C

Estes resultados podem estar associados ao fato da adição de  $MgAl_2O_4$  aumentar a resistência à propagação de trincas na estrutura dos refratários MgO-C quando submetidos a ciclagem térmica. Neste contexto, é importante avaliar a resistência ao dano de crescimento de trincas quase-estático  $R_{st}$  (Eq. 5.1), onde  $\gamma_{wof}$  é o trabalho de fratura ( $J/m^2$ ),  $E$  é o módulo elástico (GPa) e  $\alpha$  é coeficiente de expansão térmica ( $^{\circ}C^{-1}$ ) [128, 129].

$$R_{st} = \left( \frac{\gamma_{wof}}{E \cdot \alpha} \right)^{1/2} \quad (5.1)$$

Pela análise da Fig. 5.17 observa-se que todas as formulações apresentam valores próximos de módulo de elasticidade antes do início do

teste (ciclo 0), ou seja, esta propriedade também é praticamente constante para as diferentes composições dos tijolos. Todavia, o coeficiente de expansão térmica do espinélio é menor ( $7,6 \times 10^{-6}/K$ ) que a magnésia ( $13,5 \times 10^{-6}/K$ ) e, sendo assim, resulta em maior  $R_{st}$ , ou seja, aumento na resistência ao crescimento e propagação de trincas no material. Assim, pode-se inferir que o uso de espinélio na matriz é um procedimento viável para aprimorar a resistência ao choque térmico do revestimento de MgO-C.

Adicionalmente, verificou-se que apesar da amostra A (referência) apresentar valores nulos de resistência nos testes laboratoriais pela técnica de pulso ultrassônico, não foi evidenciado trincas externas e rompimento da mesma. Baseado nos dados, observou-se que o uso de diferentes agregados de MgO não tem efeito significativo na resistência ao choque térmico dos refratários MgO-C. Assim, a avaliação da viabilidade do uso de tais matérias-primas foi realizada a partir de ensaios de corrosão com diferentes escórias siderúrgicas ( $Y$  e  $Y^{cond}$ ).

### **5.3. Ensaio de corrosão**

Os ensaios de corrosão foram realizados com objetivo de avaliar a resistência química de diferentes formulações de refratários MgO-C em relação à dois tipos de escórias de aciaria, conforme DOE e procedimentos descritos na seção 4.2.1 e 4.5, respectivamente. Os testes avaliaram primeiramente o efeito da adição de escória e, posteriormente o impacto do condicionamento no desempenho dos refratários.

#### **5.3.1. Cup Test**

Os ensaios de *cup test* permitem, de maneira rápida e simples, a identificação do comportamento dos refratários MgO-C em altas temperaturas, sendo possível a avaliação da resistência química em relação aos desgastes promovidos por oxidação e corrosão por escórias em diferentes atmosferas (oxidante e redutora).

### 5.3.1.1. Atmosfera Redutora

Os testes em atmosfera redutora foram realizados com o intuito de avaliar a resistência química dos refratários MgO-C em relação a escória Y isoladamente, evitando a interferência da remoção de carbono da formulação cerâmica.

Os resultados dos ensaios laboratoriais indicaram comportamento químico similar entre as composições avaliadas. Na Fig. 5.18 são apresentadas as imagens das amostras, sendo observado que o desgaste por esta escória na condição redutora é extremamente baixo, pois não foram detectadas regiões de penetração ou ataque químico nos corpos-de-prova. Assim, destaca-se a eficiência do carbono na redução do processo corrosivo dos refratários MgO-C, principalmente devido a baixa molhabilidade que este composto apresenta com as escórias siderúrgicas.

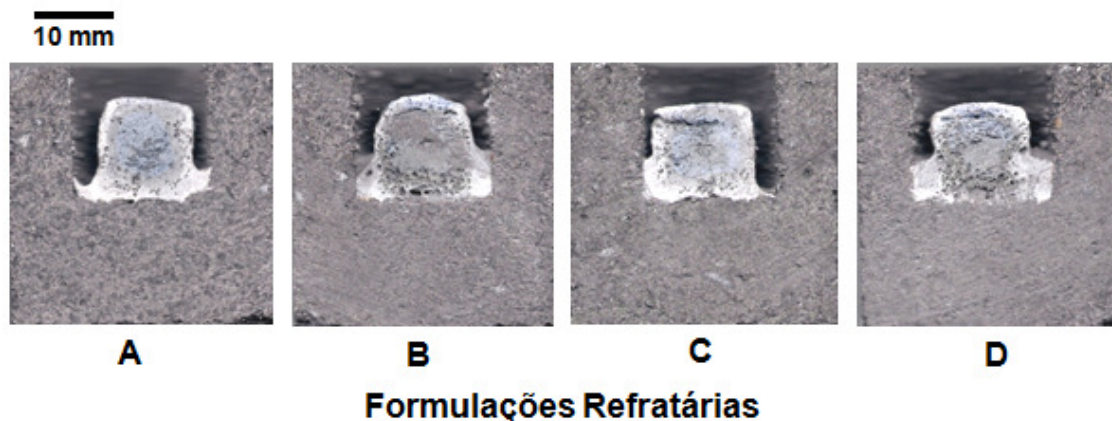


Figura 5.18 Ensaios de *cup test* em atmosfera redutora das formulações de refratários MgO-C realizadas com a escória Y (de baixa basicidade e alta concentração de fluorita) a 1400°C/3h

Em termos gerais, a redução na capacidade de infiltração da fase líquida nas amostras, inibe ou retarda o processo de ataque químico e degradação estrutural, aumentando a resistência e vida útil do material. Neste contexto, pode-se inferir que o desgaste dos refratários MgO-C é fortemente afetado pela oxidação de carbono.

A partir do exposto, afirma-se que os projetos para aumentar o desempenho dos revestimentos de MgO-C também devem considerar o desenvolvimento de mecanismos e procedimentos que promovam a redução na taxa de oxidação destes materiais.

### 5.3.1.2. Atmosfera Oxidante

Os ensaios de corrosão em atmosfera oxidante via *cup test* auxiliam na identificação do efeito combinado da remoção de carbono e ataque químico da escória. Estes testes estáticos têm o objetivo de auxiliar na compreensão das reações e transformações que ocorrem entre refratário e escória até a saturação da mesma. Neste sistema, consegue-se isolar a influência da erosão provocada pela agitação da fase líquida em altas temperaturas. Portanto, são dados importantes para comparação com os cálculos termodinâmicos, os quais são avaliados na mesma temperatura (1400°C) dos ensaios de *cup test*.

Na Fig. 5.19 são mostrados os corpos de prova após queima com a escória Y, sendo possível evidenciar em todas as formulações: 1) a camada oxidada, prolongando-se da superfície para o centro das amostras, destacando a efetividade do processo de oxidação do carbono em atmosfera oxidante, 2) a camada reagida, na região central, que é resultado das reações químicas da interação refratário – escória a altas temperaturas.

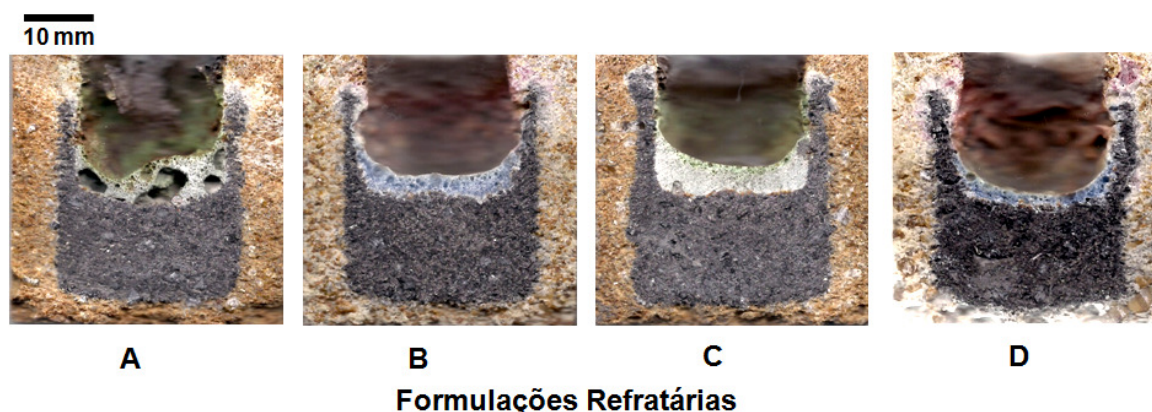


Figura 5.19 Seção transversal dos corpos de prova das formulações refratárias após ensaios de *cup test* realizadas com escória Y (de baixa basicidade e adição de fluorita) a 1400°C/3h ao ar.

As análises realizadas com a escória  $Y^{\text{cond}}$  indicaram a formação das camadas oxidada e reagida (conforme abordado acima), não sendo evidenciada uma diferença significativa no aspecto visual entre as composições refratárias, conforme apresentado na Fig. 5.20. Todavia, quando comparado com os resultados da escória Y observa-se uma preservação maior do carbono na estrutura e, aparentemente, não identifica-se um processo de corrosão intenso do refratário com a escória.

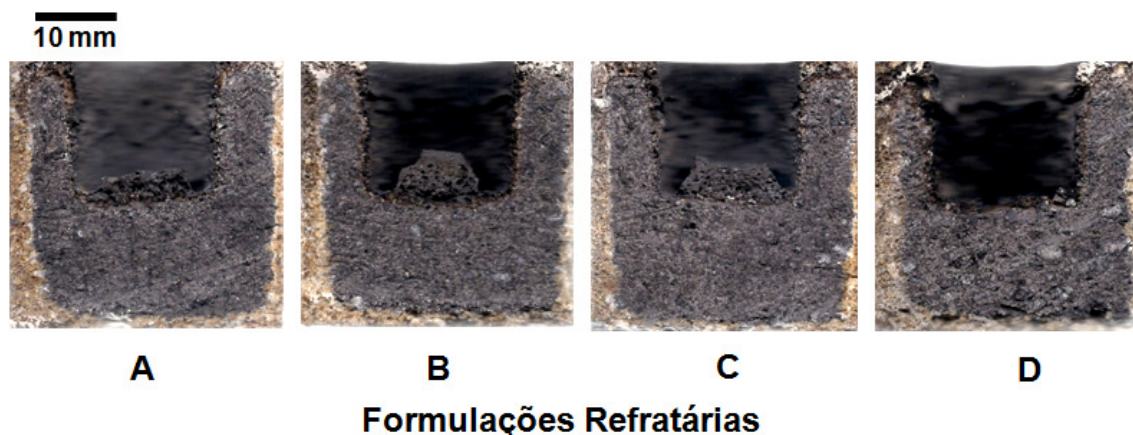


Figura 5.20 Aspecto visual externo e seção transversal dos corpos de prova das formulações refratárias após ensaios de *cup test* realizadas com escória  $Y^{\text{cond}}$  a  $1400^{\circ}\text{C}/3\text{h}$

As avaliações da resistência química das novas composições dos refratários de MgO-C frente às escórias Y e  $Y^{\text{cond}}$  foram baseadas nas medidas: (1) na área residual de carbono na estrutura e (2) da região de reação e infiltração de fase líquida, conforme apresentado na Fig. 5.21.

O destaque nos resultados na Fig. 5.21b é o aumento da área contendo carbono nas amostras avaliadas com a escória condicionada, que representa uma redução na perda de carbono dos tijolos. A princípio, o processo de oxidação ocorre da superfície em direção ao centro do refratário, e por isso, não teria influência em relação à escória utilizada nos ensaios laboratoriais. Porém, avaliando-se as referências da literatura tem-se que:

1) O  $\text{MgO}_{(s)}$  reage com o  $\text{C}_{(s)}$  a  $1400^{\circ}\text{C}$ , formando  $\text{CO}_{(g)}$  e  $\text{Mg}_{(g)}$  (Eq. 3.2), que ao atingir a superfície reage com  $\text{O}_{2(g)}$  formando uma camada densa de

$MgO_{(s)}$  (Eq. 3.3), que bloqueia as reações de oxidação do refratário. Todavia, este fenômeno não foi evidenciado nas análises das amostras.

2) As reações dos aditivos antioxidantes Al e Si metálico no refratário  $MgO-C$  resultam na formação de  $Al_2O_3$  e  $SiO_2$ , respectivamente, que reagem com  $MgO_{(s)}$  promovendo a precipitação de espinélio (Eq. 3.13) e forsterita (Eq. 3.17), cujas reações são acompanhadas por aumento no volume específico do sólido que resultam em um preenchimento parcial dos poros e redução da entrada dos gases para o interior do material, havendo assim a prevenção da oxidação do carbono [105 - 109]. Porém, a quantidade destes aditivos é a mesma para todas as formulações em ambos ensaios de corrosão com escória  $Y$  e  $Y^{cond}$ .

Assim, a descrição do comportamento ainda não está totalmente elucidada e estudos mais detalhados são necessários para evidenciar os mecanismos e reações envolvidos neste fenômeno.

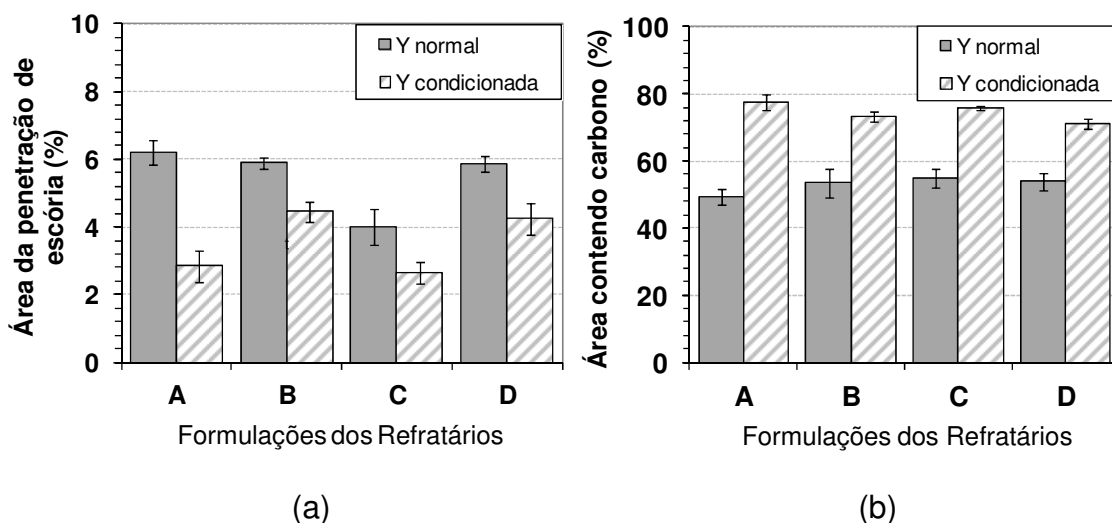


Figura 5.21 Avaliação do desgaste químico das formulações  $MgO-C$  nos ensaios de *cup test* com escória normal e condicionada em função da (a) área da penetração de escória e (b) área contendo carbono

Na Fig. 5.21a pode-se observar um aumento da resistência a corrosão em todas as formulações refratárias testadas com escória  $Y^{cond}$ . Portanto, confirma-se que a eficiência do condicionamento de escórias para aumentar o



desempenho refratário está associada a: (1) redução da incorporação de MgO do refratário pela escória, conforme abordado nas simulações termodinâmicas na seção 5.1.2.3 e (2) maior retenção de carbono no refratário, ocasionando uma menor capacidade de penetração de fase líquida nos tijolos de MgO-C.

A partir dos resultados de *cup test* observou-se que a formulação C, com agregados de MgO classe L, de maior pureza e maior tamanho de cristais, apresentou menor penetração de escória para ambas escórias testadas. Este fato indica que o uso e seleção de matérias-primas mais nobres favorece o aumento da resistência química dos refratários MgO-C.

As formulações com espinélio na matriz (B e D) apresentaram desgaste similar a amostra A (referência) no caso dos ensaios com escória Y, porém menor capacidade de penetração quando avaliada com  $Y^{cond}$  tanto em A e C, indicou que o uso de espinélio na matriz não foi efetivo para impedir a infiltração de fase líquida em altas temperaturas.

Vale ressaltar que, o software *Slag Mass Balance* foi desenvolvido para realizar cálculos de condicionamento de escórias em relação à quantidade de MgO e CaO na escória, uma vez que este visa o ajuste de composição da fase líquida para reduzir desgaste à corrosão nos refratários MgO-C. Com isso, não considera o uso e as características específicas de materiais alternativos, como o espinélio, em seus resultados. Neste caso, acredita-se que a metodologia de cálculos de condicionamento de escória tenha que ser ajustada para cada tipo de refratário em estudo, como por exemplo, a avaliação da saturação da escória em MgO e  $Al_2O_3$  nos casos do uso de espinélio na matriz dos tijolos.

Com o intuito de evidenciar a influência da classe de agregados de MgO, do tipo de material da matriz e do tratamento da escória em relação à resistência química das novas formulações de refratários MgO-C, foram realizadas as análises estatísticas via DOE (*Design of Experiments*). A vantagem da estruturação dos ensaios laboratoriais utilizando esta metodologia é a possibilidade de avaliar a interação entre os fatores de forma isolada e/ ou conjunta. Para tanto, os cálculos consideraram um grau de confiabilidade de 95% ( $\alpha = 0,05$ ), de forma a garantir a qualidade e precisão das informações.

Analisando os resultados da Fig. 5.22 pode-se evidenciar que a infiltração da fase líquida reduz com o uso de agregados classe L (de maior pureza e tamanho de cristais), utilização de MgO na matriz e pela realização do condicionamento de escórias.

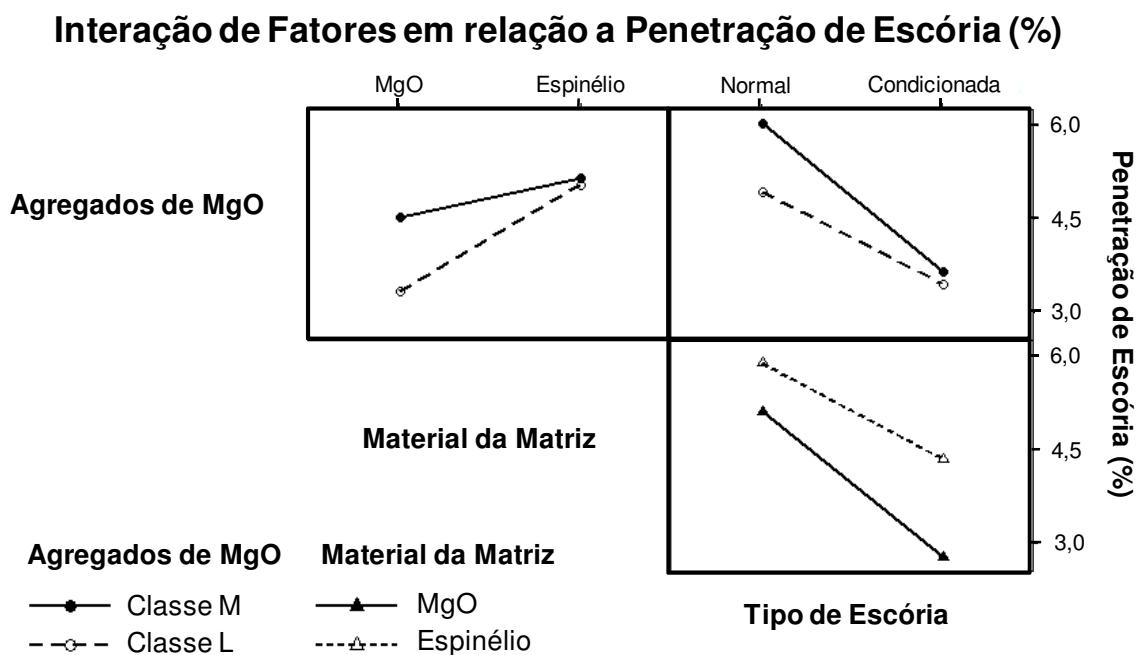


Figura 5.22 Interação de diferentes classes de agregados de magnésia, tipo material da matriz e tratamento de escória em relação à porcentagem de escória penetrada nas composições de refratários MgO-C

Pelos cálculos termodinâmicos realizados à 1400°C, esperava-se que o aumento da viscosidade da fase líquida provocado pela adição de espinélio na matriz (na escória Y: de 0,53 Pa.s para 4,28 Pa.s e na  $Y^{cond}$ : de 0,27 Pa.s para 1,18 Pa.s) proporcionasse uma redução na capacidade de infiltração da escória, dificultando e/ou inibindo o processo corrosivo nos tijolos MgO-C, todavia este comportamento não foi evidenciado nos ensaios de *cup test*. Neste caso, acredita-se que o aumento da viscosidade da fase líquida penetrante e na interface refratário – escória nos refratários MgO-C não promoveu uma redução do ataque químico aos agregados e a matriz.

Sendo assim, embora a adição de espinélio não seja efetiva para melhoria do desempenho químico dos refratários MgO-C, as diferenças dos resultados dos ensaios de corrosão e das previsões termodinâmicas podem estar associadas com fatores cinéticos e físicos, ainda não desenvolvidos nos modelos computacionais.

### 5.3.2. Forno de Indução

Visando aprimorar a compreensão dos fenômenos observados nos ensaios laboratoriais da seção anterior e realizar a simulação com maior aproximação em relação às condições de utilização do revestimento das placas de aço, foram também realizados os ensaios de corrosão dinâmicos em forno de indução. Esta paridade operacional em escala piloto é possível devido aos testes serem conduzidos em sistema aberto, com constante agitação do banho (o que permite avaliar o efeito da erosão) e renovação de escória, mantendo assim o potencial químico elevado da fase líquida em temperaturas próximas às praticadas nas aciarias (em torno de 1600°C).

Os resultados dos experimentos são mostrados na Fig. 5.23, em que pode-se observar novamente que o aumento da proteção química dos refratários MgO-C é promovido principalmente pela prática do condicionamento de escórias nas formulações com MgO na matriz (A e C). Além disso, confirmou-se que as composições com espinélio apresentam baixa resistência à corrosão em contato com as duas escórias avaliadas.

Na Fig. 5.24 estão apresentadas as análises estatísticas via DOE da interação dos fatores agregados de MgO, composição da matriz e tratamento de escória após ensaios em forno de indução. Pela avaliação dos gráficos pode-se confirmar as vantagens da implementação do condicionamento de escória, que reduz fortemente o desgaste químico dos refratários MgO-C. Adicionalmente, a utilização de agregados classe L (de maior pureza e tamanho de cristais) e MgO na matriz também auxiliam a aumentar a resistência à corrosão.

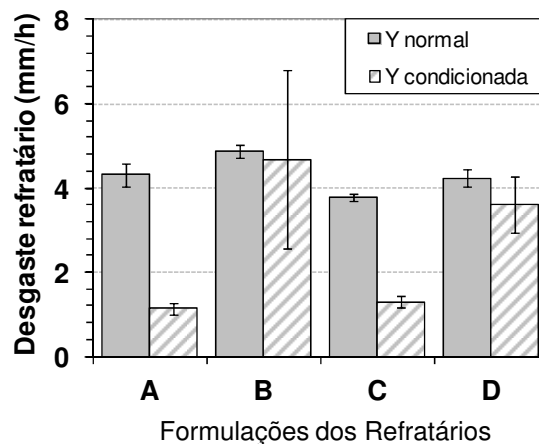


Figura 5.23 Desgaste refratário com diferentes escórias em ensaios de corrosão no forno de indução

O desempenho do MgO na matriz é superior ao espinélio, porém apresenta resultados similares para ambos agregados (classe M e L). Este fato indica que a resistência a corrosão dos refratários com finos de MgO na composição é independente da qualidade das fontes de magnésia quando submetidos aos processos de oxidação e erosivos simultaneamente, que são proporcionados nestes ensaios dinâmicos de corrosão.

Em termos comparativos, evidenciou-se uma similaridade entre os ensaios de *cup test* e de forno de indução. Os resultados de ambos experimentos confirmaram que o aumento da resistência a corrosão dos refratários MgO-C é alcançado: 1) com o uso de agregados classe L (de maior pureza e maior tamanho de cristais) e adição de MgO na matriz (fração < 100  $\mu\text{m}$ ), e 2) durante operação nas aciarias pela implementação da prática do condicionamento de escórias.

Com isso, neste projeto, verificou-se uma paridade e qualidade das informações dos testes dinâmicos (que são mais complexos e simulam a condição operacional nas aciarias) com os estáticos e, por isso na realização de desenvolvimentos futuros pode-se utilizar os ensaios de *cup test* (que são mais simples, rápidos e de menor custo) para avaliação do desempenho dos refratários MgO-C. Com o intuito de investigar os mecanismos de desgaste químico das formulações cerâmicas de MgO-C, foram conduzidas análises de

MEV e EDS da seção transversal das amostras obtidas após *cup test*, que serão discutidas na próxima seção.

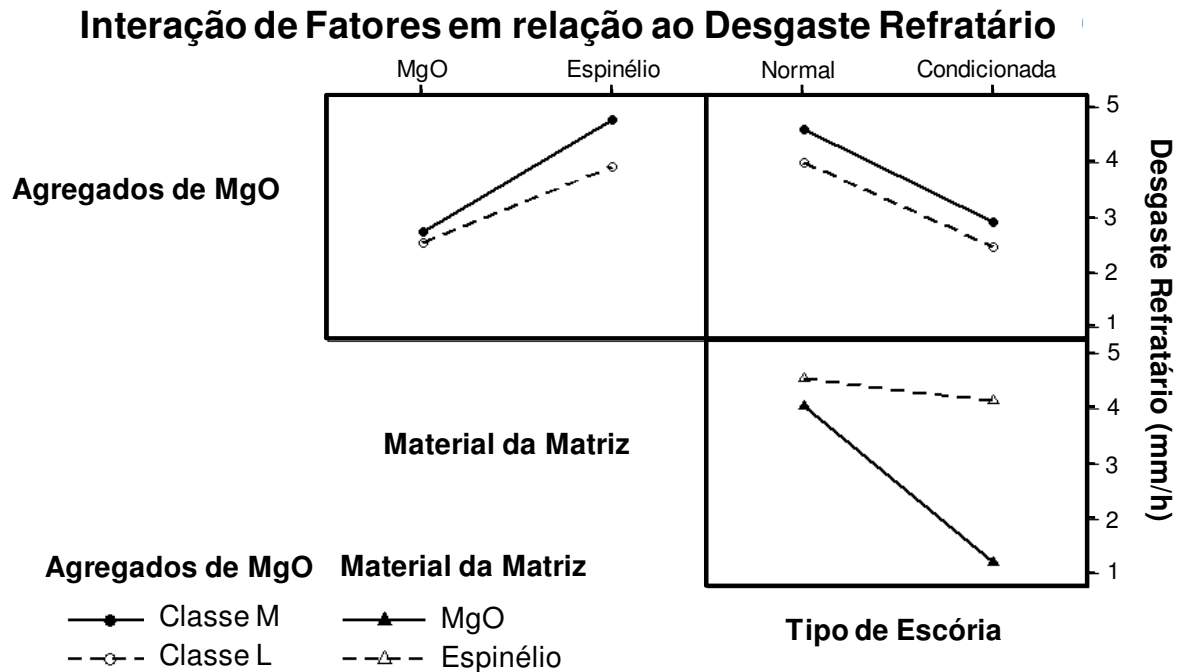


Figura 5.24 Interação de diferentes classes de agregados de magnésia, tipo material da matriz e tratamento de escória em relação ao desgaste refratário nas composições de refratários MgO-C

#### 5.4. Avaliação microestrutural após ensaios de corrosão

As avaliações microestruturais realizadas por MEV permitem avaliar a morfologia e distribuição das fases nas regiões de interface entre refratário e escória, de forma a auxiliar na compreensão dos mecanismos de desgaste químico envolvidos no sistema MgO-C. Neste contexto, foram realizadas as análises das regiões de interface de reação refratário – escória das formulações cerâmicas após ensaios de *cup test* com a escória Y e Y<sup>cond</sup> em atmosfera oxidante. Devido a similaridade das microestruturas das amostras obtidas após ensaios de corrosão optou-se pela apresentação das análises micrográficas via MEV das formulações A (com MgO) e B (com espinélio). A

rastreabilidade na estocagem dos corpos-de-prova após testes no forno de indução foi comprometida, e por isso não foi possível à realização de ensaios complementares nas mesmas.

A partir das simulações termodinâmicas, tem-se que a dissolução do MgO do refratário e sua posterior reação com  $\text{SiO}_{2(l)}$  da escória Y resulta, principalmente, na formação de forsterita ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) a  $1400^\circ\text{C}$ . Quantidades pequenas das fases espinélio ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ),  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , FeSi e  $\text{Fe}_3\text{C}$  também são previstas a altas temperaturas (Tabela 5.6).

A presença dos aditivos antioxidantes na estrutura do refratário após os ensaios de *cup test* a  $1400^\circ\text{C}$  não é prevista, uma vez que, conforme abordado na seção 3.3, a esta temperatura o Al metálico já reagiu formando  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Eq. 3.9) e posteriormente incorporado à escória, e o Si metálico reagiu formando  $\text{SiO}_2$  que pode também ter sido dissolvida na fase líquida ou ainda reagido com MgO resultando na forsterita,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (Eq. 3.17).

Tabela 5.6 Fases previstas no primeiro contato escória – refratário (formulação A) à  $1400^\circ\text{C}$

Fases (%peso)	Escórias	
	Y	Y <sup>cond</sup>
Fase líquida	42,5	37,9
$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$	41,0	-
$\text{MgO}_{(ss)}$	3,7	41,6
$\text{MgAl}_2\text{O}_{4(ss)}$	0,8	-
C	7,2	7,2
$\text{Cr}_3\text{C}_2$	2,3	1,0
FeSi	1,8	1,3
$\text{Fe}_3\text{C}$	0,8	-
$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$	-	9,3
MnSi	-	1,2
SiC	-	0,5

As alterações na composição química de Y após o condicionamento de escória (ou seja, saturação em CaO e MgO) resultam em diferentes transformações de fases, com previsão de formação de  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  e de outros compostos com quantidades minoritárias como  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , FeSi,  $\text{Fe}_3\text{C}$ , SiC e MnSi,

conforme destacado na Tabela 5.6. Neste caso, a diminuição na fase líquida para 37,9% indicou que houve o consumo da escória inicial para a precipitação destas fases (a qual representava 50% na primeira interação refratário – escória nas simulações termodinâmicas).

A partir dos cálculos computacionais verificou-se uma elevada concentração de MgO e baixa formação de fase líquida a 1400°C, reforçando a menor taxa de corrosão das formulações refratárias com MgO na matriz após a realização do condicionamento de escórias.

Pela análise da microestrutura da formulação A (Fig. 5.25), após ensaio de *cup test*, evidencia-se a presença de forsterita na interface refratário – escória Y (Fig. 5.25a). Já na Fig. 5.25b é possível a verificação de agregados de MgO dispersos na fase líquida com formação de uma camada contínua de  $Mg_2SiO_4$  na superfície. A avaliação por EDS da região da escória residual após resfriamento (Fig. 5.25c), que está enriquecida com os componentes dos refratários, indicou a tendência da segregação de duas fases distintas  $CaMgSi_2O_6$  e anortita ( $CaAl_2Si_2O_8$ ).

Na Fig. 5.26 são apresentadas as análises de MEV da formulação A após interação com escória  $Y^{cond}$  a 1400°C. Algumas diferenças nas simulações e resultados experimentais foram observadas, uma vez que cristais de  $Ca_2SiO_4$  não foram identificados na microestrutura após ensaio de *cup test*. Analisando-se a região da escória nas Fig. 5.26a e 5.26d, evidencia-se formação de duas fases distintas, sendo  $E_1$  (fase em cinza escura) formado por  $CaO + SiO_2$  e  $E_2$  (fase cinza claro com morfologia irregular) resultante de uma mistura de  $MnO + MgO + Fe_2O_3 + CaO + Al_2O_3$ .

Os agregados de MgO localizados na interface de reação incorporaram cerca de 10%p de Mn e 1%p de Fe na sua composição, resultando na presença de pequenos cristais (destacados como  $M_1$  nas Fig. 5.26b – e) na estrutura dos grãos. Todavia, conforme verificado na Fig. 5.26b, somente a região externa dos grãos de magnésia foram enriquecidos com Mn e Fe ( $M_1$ ), uma vez que áreas de puro MgO (M) ainda são identificadas nos agregados.

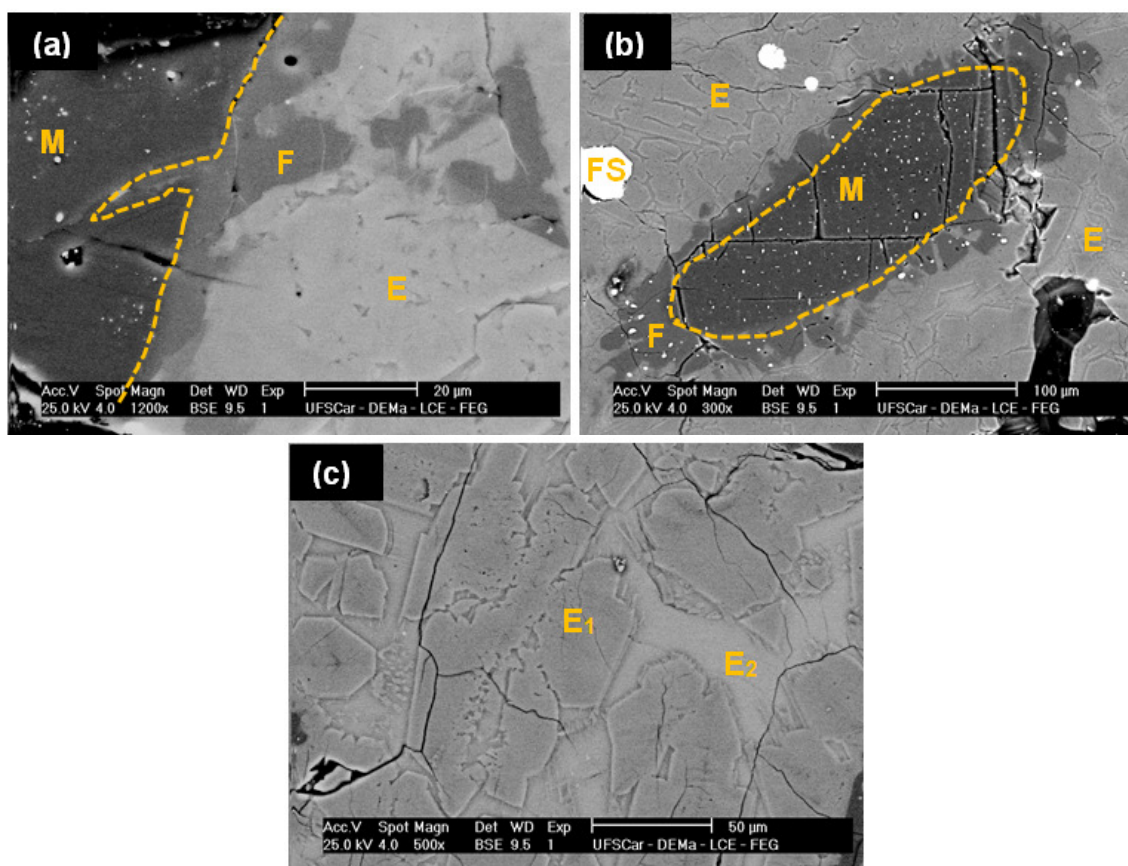


Figura 5.25 Análise micrográfica da formulação A com MgO na matriz após ensaio de corrosão (cup test) com a escória Y a 1400°C/3h em atmosfera oxidante, com destaque na a) interface refratário – escória e b – c) região da escória.

*M = MgO, F = Forsterita, FS = FeSi, E = Escória*  
*E<sub>1</sub> = CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> e E<sub>2</sub> = anortita (CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)*

A partir destas análises não foi constatado o desgaste químico da escória aos grãos de MgO, reforçando a importância do controle da composição da fase líquida (pela utilização da prática de condicionamento) para aumentar a resistência a corrosão dos refratários MgO-C em altas temperaturas.



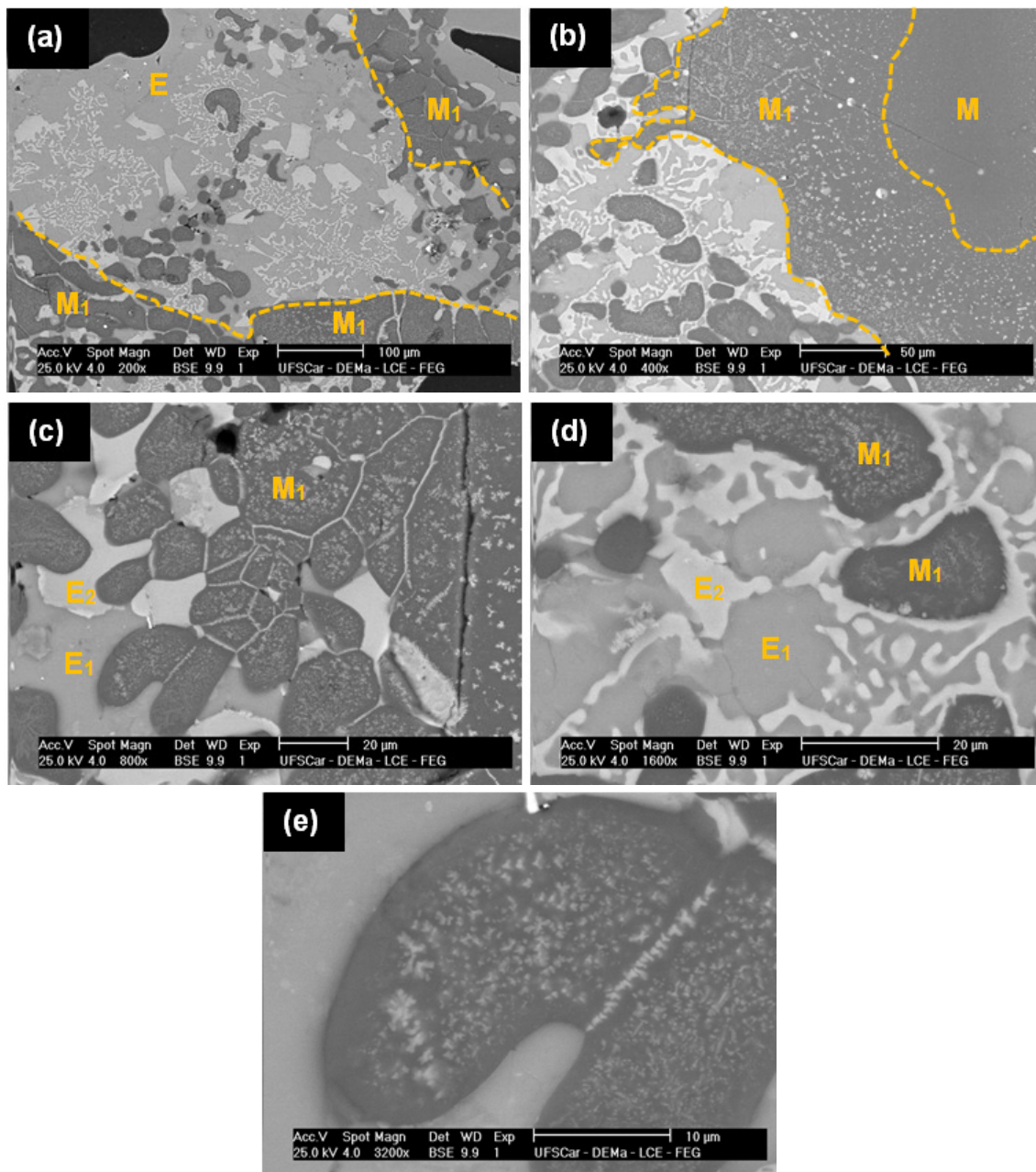


Figura 5.26 Análise micrográfica da formulação A com MgO na matriz após ensaio de corrosão (cup test) com a escória  $Y^{\text{cond}}$  a  $1400^{\circ}\text{C}/3\text{h}$  em atmosfera oxidante, com destaque a, b e c) na interface refratário – escória, d) na região da escória e e) agregados de MgO contendo  $\text{MnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$  na estrutura

$M = \text{MgO}$ ,  $M_1 = \text{MgO} + \text{MnO}$ ,  $E = \text{Escória}$ ,

$E_1 = \text{CaO} + \text{SiO}_2$  e  $E_2 = \text{mistura de MnO} + \text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3$

Na Tabela 5.7 são apresentadas as fases previstas nas simulações termodinâmicas à 1400°C para a formulação B, com espinélio na matriz em contato com escórias siderúrgicas. No caso de Y verifica-se uma elevada formação de fase líquida, decorrente da dissolução de MgO, e formação de fases minoritárias de  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  e  $\text{Fe}_3\text{C}$ .

As análises das amostras corroídas da formulação B, com espinélio na matriz (Fig. 5.27) também indicaram diferenças em relação às simulações termodinâmicas, uma vez que na dissolução de espinélio tem-se a formação de forsterita na interface refratário – escória Y (Fig. 5.27a). Já na Fig. 5.27b-c destaca-se a formação de  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  em formato lamelar na superfície dos agregados de MgO, indicando um processo contínuo de ataque químico a este componente do refratário. Embora o espinélio seja resultado da interação da  $\text{SiO}_{2(l)}$  da escória Y com MgO, estudos futuros seriam necessários para entender os motivos da ocorrência de diferentes morfologias do composto nas formulações refratárias de MgO-C.

Tabela 5.7 Fases previstas no primeiro contato escória – refratário (formulação B) à 1400°C

Fases (%peso)	Escórias	
	Y	Y <sup>cond</sup>
Fase líquida	77,4	19,0
MgO <sub>(ss)</sub>	-	6,3
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4(ss)</sub>	13,6	34,6
C	3,8	4,6
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	2,3	0,7
Fe <sub>3</sub> C	2,2	1,0
Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	-	5,9
Ca <sub>3</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	-	25,4
CaF <sub>2</sub>	0,7	2,4

Pela avaliação dos resultados termodinâmicos do contato de Y<sup>cond</sup> com formulação B tem-se a previsão da elevada redução na formação de fase líquida (17,94%, representando o menor valor entre os ensaios de corrosão) e menor taxa de dissolução de espinélio. Neste caso, ainda foi previsto a formação de fases como Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> e Fe<sub>3</sub>C.

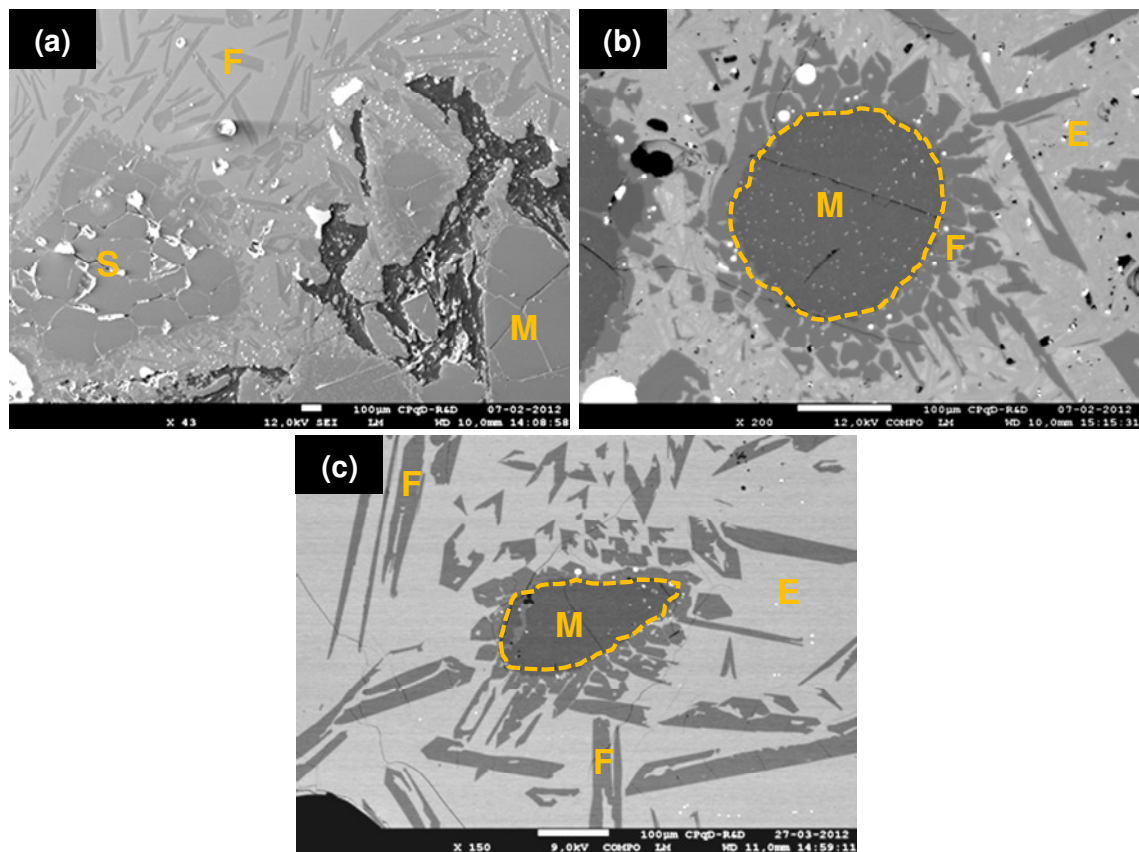


Figura 5.27 Análise micrográfica da formulação B com espinélio na matriz após ensaio de corrosão (cup test) com a escória Y a 1400°C/3h em atmosfera oxidante, com destaque na a) interface refratário – escória e b – c) região da escória

*M = MgO, S = Espinélio, E = Escória e F = Forsterita*

As micrografias da formulação B após contato da escória  $Y^{\text{cond}}$  a 1400°C estão apresentadas na Fig. 5.28. Observa-se na Fig. 5.28a que os agregados de MgO não apresentam ataque químico na superfície, indicando uma baixa taxa de corrosão neste componente e comprovando as previsões termodinâmicas. Todavia, na Fig. 5.28 a-c foi verificado: 1) processo de degradação estrutural de  $MgAl_2O_4$  da matriz pela interação com a escória siderúrgica e 2) incorporação de cerca de 2,2% de Mn no espinélio, que resultou na formação de pequenos cristais (destacados como  $S_1$  nas Fig. 5.28b – c) na estrutura.

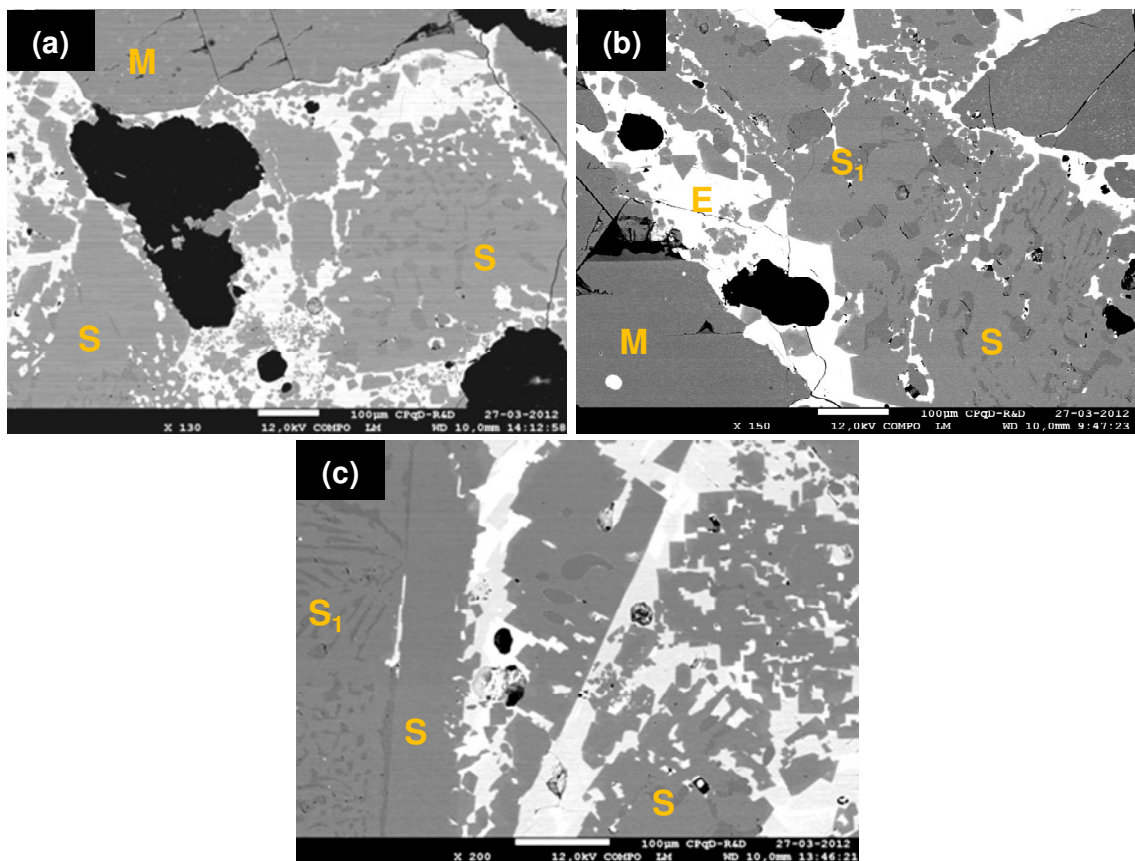


Figura 5.28 Análise micrográfica da formulação B com espinélio na matriz após ensaio de corrosão (cup test) com a escória  $Y^{cond}$  a  $1400^{\circ}C/3h$  em atmosfera oxidante, com destaque na a - b) interface refratário – escória e c) grãos de espinélio

$M = MgO$ ,  $S = \text{Espinélio}$ ,  $S_1 = MgAl_2O_4 + MnO$  e  $E = \text{Escória}$

A partir destas análises, pode-se constatar que a prática do condicionamento é efetivo para aumentar a resistência química dos agregados de MgO, especificamente. Porém, este procedimento não resultou em aumento de desempenho (e, conseqüentemente, viabilidade técnica) no caso da utilização de espinélio na formulação cerâmica dos refratários MgO-C. Neste contexto, acredita-se que o software *Ladle Mass Balance* é otimizado para realização de cálculos da composição química e determinação do limite de saturação das escórias siderúrgicas em termos de MgO e CaO. Assim, ajustes nos modelos são necessários, nos casos de adição de espinélio e outra fonte de  $Al_2O_3$ .

Na Tabela 5.8 estão apresentadas as composições químicas média das escórias finais após ensaios de corrosão estáticos com as escórias Y e  $Y^{cond}$ , as quais auxiliam a entender o processo de saturação da fase líquida em altas temperaturas. Cabe ressaltar que devido às limitações do equipamento de detecção de elementos de baixo peso atômico no MEV, não foi possível identificar compostos a base de boro e carbono. Além disso, o material condutor utilizado para o recobrimento das amostras foi o carbono e, com isso, dificultou-se a identificação e análise deste elemento.

Tabela 5.8 Composição química das escórias iniciais e finais após ensaios de corrosão *cup test* obtidas via EDS (MEV)

Teste com	Escória	%p SiO <sub>2</sub>	%p FeO	%p Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%p CaO	%p MgO	%p CaF <sub>2</sub>	%p Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>3</sub>
<b>Escória Y</b>	Y inicial	62,5	4,9	1,5	18,2	1,1	5,6	5,9	0,3
	Final em A e C	57,2	0,4	0,3	19,6	22,0	0,0	0,0	0,3
	Final em B e D	48,9	0,0	20,9	20,6	6,8	2,5	0,0	0,3
<b>Escória <math>Y^{cond}</math></b>	$Y^{cond}$ inicial	28,1	2,2	0,9	46,1	13,0	4,5	2,6	1,6
	Final em A e C	39,2	0,0	0,0	32,1	28,7	0,0	0,0	0,8
	Final em B e D	37,8	0,0	0,0	36,6	24,6	0,0	0,0	1,0

A partir dos dados pode-se observar que nas formulações A e C tem-se alta concentração de MgO na fase líquida residual, contudo a diferença em relação aos valores iniciais é de 21%p e 15,7%p em relação as escórias Y e  $Y^{cond}$ , respectivamente. Os teores de MgO obtidos após os ensaios de corrosão (mensurados por EDS) seguem a tendência dos cálculos termodinâmicos, porém apresentam maior intensidade, uma vez que nas simulações esperava-se incorporação deste composto na escória Y em 18,7%p e em  $Y^{cond}$  de 8,9%p. Ressalta-se que os resultados confirmam a observação de diversos autores [9,

23, 33] que afirmam que existe uma maior taxa de desgaste nos refratários MgO-C em escórias de baixas basicidade ( $\text{CaO} / \text{SiO}_2 < 2$ ) e com altas concentrações de fluorita, uma vez que promove aumento do limite de solubilidade de MgO e redução da viscosidade da fase líquida, respectivamente.

Na avaliação dos testes das formulações B e D com a escória Y observou-se menor taxa de incorporação de MgO e maior dissolução de espinélio (cuja composição é 73%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 27%p MgO), resultando no aumento significativo do teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na fase líquida a alta temperatura. Por outro lado, a elevada basicidade ( $B_3 = 1,6$ ) e o alto teor de MgO em  $Y^{\text{cond}}$  promoveu uma alta dissolução da matriz de espinélio, mantendo-se inalterada as fontes de magnésia. Inclusive, a redução nos teores de FeO e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na escória residual pode estar associado com a incorporação deste na estrutura do espinélio.

Pelas simulações termodinâmicas realizadas à 1400°C era esperado para a escória Y aumento em torno de 8,7%p de MgO e 24,1%p de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sendo que em  $Y^{\text{cond}}$  o resultado calculado era uma diferença de -5,1%p de MgO e 22,2%p de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Sendo assim, os cálculos computacionais não retrataram os resultados obtidos nos ensaios de corrosão nos refratários MgO-C com espinélio na matriz. Neste caso, ajustes nos dados de entrada e informações do modelo no FactSage<sup>TM</sup> (por exemplo, composição química das matérias-primas e escórias, concentrações de gases e tipo de atmosfera), devem ser reavaliadas de forma a aproximar os resultados computacionais com os valores experimentais de desempenho químico do uso do espinélio como material alternativo da matriz (< 100  $\mu\text{m}$ ).

Além disso, cabe ressaltar que nas simulações termodinâmicas não foram previstos a existência dos aditivos antioxidantes na estrutura do refratário após os ensaios de *cup test* a 1400°C. Conforme abordado na seção 3.3, tem-se que a esta temperatura o Al já reagiu formando  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Eq. 3.9) e posteriormente incorporado à escória, e o Si reagiu formando  $\text{SiO}_2$  que pode também pode ter sido dissolvida na fase líquida ou ainda reagido com MgO resultando na forsterita,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (Eq. 3.17). Devido às limitações do equipamento de detecção de elementos de baixo peso atômico no MEV, não

foi possível identificar compostos a base de boro e carbono. Além disso, o material condutor utilizado para o recobrimento das amostras foi o carbono e, com isso, dificulta-se a identificação e análise deste elemento.

Adicionalmente, acredita-se que a metodologia de cálculo utilizado no *Ladle Mass Balance* é baseada no ajuste da compatibilidade da escória de processo siderúrgico, principalmente, em relação aos refratários MgO-C convencionais. Com isso, para o desenvolvimento de novas formulações é necessário considerar adaptações no modelo e nos dados de entrada para acerto do condicionamento à composição cerâmica de interesse.

A partir das informações discutidas nesta seção, pode-se concluir que o uso de refratários MgO-C com MgO na matriz e a adoção dos procedimentos de condicionamento de escória no processo de refino secundário nas aciarias são efetivos para aumentar a resistência química do revestimento cerâmico utilizados em painéis de aço das usinas siderúrgicas.

### **5.5. Considerações técnico-comerciais das ações para redução do desgaste refratário na linha de escória de painéis de aço**

Os principais mecanismos de desgaste da linha de escória dos painéis de aço são de origem química, destacando os processos de corrosão e oxidação que ocorrem ao longo da vida útil do revestimento. Sendo assim, a partir dos resultados dos ensaios de corrosão foi possível vislumbrar algumas ações para reduzir ou abrandar esta degradação dos refratários, baseados nas etapas de fabricação dos tijolos e nos procedimentos operacionais de aquecimento e refino do aço, sendo estas:

- Utilização de tinta antioxidante durante o primeiro aquecimento do revestimento
- Implantação do condicionamento de escória durante refino secundário do aço

Todavia, somente pelos dados técnicos não é possível identificar qual é o custo-benefício das soluções acima para as aciarias, por isso é fundamental



complementar a estes as análises do estudo da viabilidade comercial das propostas.

Nos ensaios de corrosão em atmosfera redutora destacou-se o efetivo bloqueio que o carbono promove no desgaste e infiltração de escória nos refratários MgO-C. Neste caso, a aplicação de tinta antioxidante na superfície do revestimento durante o aquecimento pode ser uma alternativa para aumentar a resistência à oxidação. O consumo deste insumo é relativamente pequeno e não promove impactos no custo do revestimento. Contudo, esta solução previne as reações apenas no estágio inicial, pois para uma camada oxidada de 5 mm de espessura nos tijolos (conforme observado ao longo do ciclo de operação dos aquecedores) representa um ganho em vida útil entre 2 ou 3 corridas na aciaria. Ou seja, a eficiência desta ação é limitada.

Os grãos eletrofundidos de MgO de maior tamanho de cristais tem a produção limitada no Brasil e são destinados para aplicação em tijolos de convertedor LD. Com isso, a oferta deste insumo no mercado é restrita e o custo muito elevado para o uso no revestimento das placas de aço. Outra possibilidade seria a importação direta da China, que é o maior produtor mundial desta matéria-prima. Todavia, o país oriental tem restringido a exportação de diversas *commodities*, inclusive as fontes de MgO. Neste cenário atual, o fornecimento regular de refratários com os materiais mais nobres a aplicação tem baixa viabilidade comercial.

O condicionamento de escória é um procedimento operacional que é realizado no início da etapa de refino secundário do aço pela adição controlada de um material fino a base de MgO (de rápida dissolução e incorporação na fase líquida a altas temperaturas). A quantidade recomendada deste insumo depende do tipo, desoxidação e especificação do aço, porém geralmente não ultrapassa 3,0 kg por tonelada de metal. Sendo assim, a padronização desta prática nas aciarias ocasiona uma redução acima de 50% em relação ao custo da realização de uma troca da linha de escória. Adicionalmente, com a comprovação do desempenho na diminuição de desgaste dos refratários MgO-C, o condicionamento também auxilia efetivamente a evitar parada prematura



das painéis de aço, representando então uma solução de alta viabilidade de implementação nas usinas siderúrgicas.

## 6. CONCLUSÕES

A partir das simulações termodinâmicas pode-se avaliar o efeito da qualidade das matérias-primas e concentração de aditivos antioxidantes em relação à perda de carbono, quantidade e viscosidade da fase líquida formada em diferentes composições cerâmicas. Pelos resultados obtidos, verificou-se que a resistência à corrosão dos refratários MgO-C em altas temperaturas aumenta: 1) com o uso de agregados de MgO com menor teor de impurezas, pois resulta em baixa formação de fase líquida na estrutura e 2) com a combinação de antioxidantes (3,8%p Al + 0,9%p Si + 0,3%p B<sub>4</sub>C) a qual promove maior proteção aos tijolos de panela de aço, uma vez que proporciona baixa perda de carbono e formação de fase líquida em altas temperaturas.

Adicionalmente, os cálculos termodinâmicos permitiram a avaliação do processo de corrosão nos refratários MgO-C, sendo evidenciado que: 1) o controle da basicidade da escória é crítico, pois o uso de escórias ácidas resultará em um impacto direto na dissolução dos tijolos em operação e 2) o condicionamento de escórias é uma solução viável e eficiente para reduzir a taxa de desgaste de MgO do revestimento na escória líquida em altas temperaturas.

Os ensaios de corrosão se mostraram essenciais na validação da resistência química das formulações cerâmicas em escala laboratorial e piloto. Os resultados em atmosfera redutora indicaram que um dos principais mecanismos de desgaste dos refratários MgO-C é a oxidação, uma vez que não foi evidenciado ataque químico pela escória nos casos em que tem-se a manutenção do carbono na estrutura cerâmica. Assim, no desenvolvimento destes refratários também deve-se considerar procedimentos e soluções que promovam a redução na taxa de oxidação, como por exemplo a aplicação de tinta antioxidante para o primeiro aquecimento das painéis de aço.

Em atmosfera oxidante, os resultados dos ensaios de corrosão estáticos (via *cup test*) e dinâmicos (em forno de indução) indicaram que o aumento da resistência a corrosão dos refratários MgO-C é alcançado: 1) com o uso de agregados de maior pureza e maior tamanho de cristais e adição de MgO na

matriz (fração < 100  $\mu\text{m}$ ) e 2) pela implementação da prática do condicionamento de escória na etapa de refino nas aciarias.

As formulações com espinélio na matriz apresentaram maior taxa de dissolução pela escória siderúrgica em relação às composições com MgO, o que torna este composto inviável para o uso na linha de escória das panelas de aço.

Pela análise estatística via DOE, o fator de maior relevância para aumento da resistência a corrosão do revestimento de MgO-C foi a realização do condicionamento de escórias. Este procedimento se mostrou efetivo na proteção dos tijolos, uma vez que reduziu significativamente a taxa de dissolução de óxidos refratários. Neste contexto, considerando as condições estudadas neste trabalho, pode-se esperar um melhor desempenho da implementação desta prática operacional na aciaria do que pela substituição de materiais na linha de escória das panelas de aço.

A vida útil dos refratários do sistema MgO-C vem sendo aprimorada por meio de novas pesquisas tanto no âmbito de inovação em materiais quanto procedimentos operacionais que promovam o aumento do desempenho do revestimento. Assim, o desempenho destes materiais não depende somente da qualidade dos insumos, mas também do processo produtivo e de cuidados na fabricação do aço. Por isso, é fundamental a colaboração e esforço mútuo de clientes, fornecedores e centros de pesquisa para a melhoria contínua e novos desenvolvimentos nesta área.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar testes industriais com os refratários de agregados de MgO de alta pureza e com tamanho grande de cristais de periclásio em painéis de aço de uma usina siderúrgica, com o intuito de analisar além da taxa de desgaste dos tijolos, também a quantidade, formato e composição das inclusões que foram incorporadas no aço. Adicionalmente, avaliar o efeito destas na qualidade do produto nas etapas de conformação mecânica (como laminação e trefilação) e em outros processos metalúrgicos utilizados pelos clientes.
- Estudar o efeito da utilização de condicionador de escória sobre a qualidade do aço. Neste sentido, sugere-se adequar a seleção e desenvolvimento de materiais de acordo com as exigências técnicas de cada aciaria, todavia o foco são produtos que tenham elevada capacidade de dissolução na escória e que não promova geração de inclusões no banho metálico.
- Avaliar a viabilidade técnico-comercial da adição de condicionador de escória sobre o custo total produtivo do aço nas aciarias. Assim, visa-se comparar se os ganhos decorrentes da implementação do novo procedimento (como a redução das paradas prematuras do equipamento e as trocas intermediárias da linha de escória) superam os gastos com a compra, estocagem e uso destes materiais.



## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PINHO M. The Refractories Industry in the ALAFAR Countries. **Refractories Worldforum**, v. 3, n. 3, p. 53-62, 2011.
2. NARUSE Y. et al. Carbon Containing Bricks for Ladle Slag Line. **Taikabutsu Overseas**, v. 4, n. 2, p. 49-57, 1984.
3. JANSEN H.; DALDRUP H. Refractories in Steel Ladles – Materials and Design. In.: AISTech The Iron and Steel Technology Conference and Exposition, 2004, Nashville, EUA. **Proceedings...** Nashville: AISTech, 2004. p. 1169-1182.
4. RIEPL K.; BARTHEL H. Large-Crystal Magnesita Clinker for Advanced Refractories, an Update and Overview, In: Unified International Technical Conference on Refractories, 1991, Aachen. **Proceedings...** Aachen: UNITECR, 1992. p. 97-102.
5. ANEZIRIS C. G.; BORZOV D.; SCHMIDT G. Improved Carbon Bonded MgO Materials as Smart Refractories. In: Tehran International Conference on Refractories, 2004, Tehran. **Proceedings...** Tehran, 2004. p. 56-63.
6. COOPER C. F. Refractory Applications of Carbon. **Transactions and Journal of the British Ceramic Society**, v. 84, n. 2, p. 48-53, 1985.
7. FIGUEIREDO A. et al. Technological Evolution of Magnesita-Carbon Bricks for Steel Ladles in Argentina. In: Unified International Technical Conference on Refractories, 2001, Cancun. **Proceedings...** Cancun, 2001. p. 635-643.
8. ALVAREZ C.; CRIADO E.; BAUDIN C. Refractarios de Magnesita-Grafito. **Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 31, n. 5, p. 397-405, 1992.

9. IDICULA S. Role of Refractories in Secondary Refining through Ladle Furnace. In: International Seminar on Refractories, 1992, Jamshepudr. **Proceedings...** Jamshepudr, 1992. p. 140-146.
10. NOMURA H. Technological Changes and Future Needs of Steel Making Refractories in Japan. **Journal of the Technical Association of Refractories**, v. 29, n. 3, p. 173-182, 2009.
11. JHUNJHUNWALA R. et al. Advances in Magnesia-Carbon Brick Applications. In: Unified International Technical Conference on Refractories, 1993, São Paulo. **Proceedings...**São Paulo, UNITECR, 1993. p. 391-400.
12. HUBBLE D. H. et al. Steelmaking Refractories. In: FRUEHAN, R. J. **The Making, Shaping and Treating of Steel**. Pittsburgh: The AISE Steel Foundation, 1998. p. 227-290.
13. SANTOS F. D. **Mecanismo de Proteção e Corrosão dos Refratários de MgO-C-Aditivos Metálicos**. 1991. 77p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1991.
14. FILHO G. C. **Mecanismo de Proteção dos Refratários de Magnésia-Carbono**. 1990. 114p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1990.
15. LEE W. E.; ZHANG S. Melt Corrosion of Oxide and Oxide-Carbon Refractories. **International Material Reviews**, v. 44, p. 77-104, 1999.
16. MENEZES I. Matérias Primas para Refratários Básicos. In: XVII Congresso Brasileiro de Cerâmica, Salvador, Brasil. **Anais...** Salvador, 1973. p. 1-34.

17. PALCO S. et al. Characterization of the Microstructure of Refractory Grade Magnesia of Different Origins. **Journal of the Canadian Ceramic Society**, v. 62, n. 4, p. 253-257, 1993.
18. BRAGANÇA S. R. Aspectos Teóricos e Práticos sobre a Corrosão de Refratários utilizados na Metalurgia. In: 54º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2010, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu, 2010. p. 1142-1151.
19. LEE W. E. et al. Influence of Microstructure on Refractories Corrosion. In: Unified International Technical Conference on Refractories, 2001, Cancun. **Proceedings...** Cancun, 2001. p. 2-10.
20. YAMAGUCHI A., Consideration on Improving Corrosion-Resistance of Refractories. **Taikabutsu Overseas**, v. 13, n. 4, p. 354-358, 1993.
21. MAEKAWA A. et al. Influence of Impurities in Fused Magnesia on Properties of MgO-C Bricks. **Taikabutsu Overseas**, v. 19, n. 4, p. 26-29, 1999.
22. SURUGA T. Effect of High Temperature on MgO-C Reaction. **Taikabutsu Overseas**, v. 18, n. 4, p. 5-10, 1998.
23. TABATA K. et al. The Influence of Slag Composition on the Refractories for Refining Ladle. **Taikabutsu Overseas**, v. 8, n. 3, p. 36-39, 1988.
24. STEINWENDER W.; BUGAJSKI J. Periclase Crystal Size – Importance, Determination, Propagation. In: Unified International Technical Conference on Refractories, 1991, Aachen. **Proceedings...** Aachen, 1991. p. 91-96.
25. YAMAGUCHI A. Considering the Evaluation and Development of Refractories. **Taikabutsu Overseas**, v. 17, n. 4, p. 6-12, 1997.



26. TAKANAGA S. Wear of Magnesia-Carbon Bricks in BOF. **Taikabutsu Overseas**, v. 13, n. 4, p. 8-14, 1993.
27. ANAN K. Wear of Refractories in Basic Oxygen Furnace (BOF). **Journal of the Technical Association of Refractories**, v. 21, n. 4, p. 241-246, 2001.
28. LANDY R. A. Magnesia Refractories. In: SCHACHT, C. A. **Refractories Handbook**. New York: Marcel Dekker Inc., 2004. p. 109-149.
29. KHALILI N. et al. The Effect of Magnesia Type on the Properties of Refractories Used by Steel Production Plants in Iran. In: Unified International Technical Conference on Refractories, 2001, Cancun. **Proceedings...** Cancun: UNITECR, 2001. 6p.
30. MATSUO A. et al. Improvements of MgO-C Brick for LD Converter. **Taikabutsu Overseas**, v. 5, n. 2, p. 3-6, 1985.
31. BAVAND-VANDCHALI M. et al. The Influence on in Situ Spinel Formation on Microstructure and Phase Evolution of MgO-C Refractories. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 3, p. 563-569, 2008.
32. SMITH P. L.; LIDDLE J.; WHITE J. Equilibrium Relationships of Carbon-Metal Oxide Refractories. **British Ceramic Transactions and Journal**, v. 84, n. 2, p. 62-69, 1985.
33. ZHANG S.; LEE W. E. Use of Phase Diagrams in Studies of Refractories Corrosion. **International Materials Review**, v. 45, n. 2, p. 41-58, 2000.
34. LEE W. E.; ZHANG S. Direct and Indirect Slag Corrosion of Oxide and Oxide-C Refractories. In: VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, 2004, Johannesburg. **Proceedings...** Johannesburg, 2004. p. 309-319.

35. MATSUI K.; KAWANO F. Effect of Impurities in Magnesia on Reaction Between Magnesia Clinker and Carbon. **Taikabutsu Overseas**, v. 14, n. 1, p. 3-12, 1994.
36. RAND B.; AHMED A. S.; RAMOS V. P. S. The Role of Carbon in Refractories. In: Tehran International Conference on Refractories, 2005, Tehran. **Proceedings...** Tehran, 2005. p. 40-55.
37. EWAIS E. M. M. Carbon Based Refractories. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 112, n. 10, p. 517-532, 2004.
38. ANEZIRIS C. G.; BORZOV D.; ULBRICHT J.; Magnesia-Carbon Bricks – A High-Duty Refractory Material. **Interceram – Refractories Manual**, p. 22-27, 2003.
39. HOCQUET S. et al. Characterisation of Oxidation Phenomena in Carbon Containing Refractory Materials for Metallurgy. In: Unified International Technical Conference on Refractories, 2007, Dresden. **Proceedings...** Dresden: UNITECR, 2007. p. 226-229.
40. TANAKA M.; KITAI T. The Influence of Magnesia Particle Size Distribution on the Physical Properties of MgO-C Bricks. In: Unified International Technical Conference on Refractories, 1995, Kyoto. **Proceedings...** Kyoto: UNITECR, 1995. p. 116-123.
41. BRANT P. O. R. C.; RAND B. Reactions of Silicon and Aluminium in MgO-Graphite Composites: I – Effects on Porosity and Microstructure. In: Unified International Technical Conference on Refractories, 1991, Aachen. **Proceedings...** Aachen: UNITECR, 1991. p. 247-250.
42. LUZ A. P. **Concretos Refratários Avançados com Alto Teor de Carbono**. 2010. 211 p. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de

Materiais) – Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

43. BRANT P. O. R. C.; CRUZ V. C. Brazilian Flake Graphites for Carbon Containing Refractories. In: Unified International Technical Conference on Refractories, 1993, São Paulo. **Proceedings...** São Paulo: UNITECR, 1993. p. 401-410.
44. MOCHIDA I. Roles of Carbon in Composite Refractories for Better Properties. **Taikabutsu Overseas**, v. 8, n. 4, p. 36-47, 1988.
45. LI X.; RIGAUD M. Effect of Graphite Quality on Oxidation and Corrosion Resistance of Magnesia-Carbon Refractories. In: 2<sup>nd</sup> International Symposium on Advances in Refractories for the Metallurgical Industry, 1996, Montreal. **Proceedings...** Montreal, 1996. p. 95-107.
46. TROELL P. T.; MICHAEL D. J. Advances in the Development and Application of Magnesia-Carbon Brick. In: Unified International Technical Conference on Refractories, 1991, Aachen. **Proceedings...** Aachen, 1991. p. 351-356.
47. CHATTERJEE S.; ESWARAN R. Continual Improved Performance MgO-C Refractory for BOF. In: Unified International Technical Conference on Refractories, 2009, Salvador. **Proceedings...** Salvador: UNITECR, 2009. p. 1-4.
48. JANSEN H. Bonding of MgO-C Bricks by Catalytically Activated Resin. **Millennium Steel International**, p. 95-98, 2007.
49. WILLIAMS P.; TAYLOR D.; LEONI H. Advanced Phenolic Resin Binder Systems for Magnesia-Carbon Refractories. In: Unified International Technical Conference on Refractories, 1993, São Paulo. **Proceedings...** São Paulo: UNITECR, 1993. p. 347-359.

50. KHOROSHAVIN L. B.; PEREPELITSYN V. A. Binders of the New Generation. **Refractories and Industrial Ceramics**, v. 41, n. 9, p. 309-312, 2000.
51. BUCHEBNER G. et al. ANKERSYN – A New Generation of Carbon-Bonded Magnesia Carbon Bricks. **RHI Bulletin**, v. 1, p. 24-27, 2006.
52. ZHANG S.; LEE W. E. Carbon Containing Castables: Current Status and Future Prospects. **British Ceramic Transactions**, v. 101, n. 1, p. 1-8, 2002.
53. RAND B.; McENANEY B. Carbon Binders from Polymeric Resins and Pitch. Part I – Pyrolysis Behaviour and Structure of the Carbons. **British Ceramic Transactions and Journal**, v. 84, n. 5, p. 147-165, 1985.
54. BITENCOURT C. S.; PANDOLFELLI V. C. Resinas Termofixas e a Produção de Refratários Contendo Carbono: Base Teórica e Insights para Futuros Desenvolvimentos. Aceito para publicação **Cerâmica**, 2010.
55. BITENCOURT C. S.; PANDOLFELLI V. C. Overview: Refratários Contendo Carbono: Propriedades, Características e Variáveis em sua Composição. Aceito para publicação **Cerâmica**, 2010.
56. ESTRADA E. J.; L. J. GONZÁLEZ, D. G. CAMPOS, Industrial Performance of MgO-C Refractories with Different Type of Binders used in Electric Arc Furnaces. In: Unified International Technical Conference on Refractories, 2009, Salvador. **Proceedings...** Salvador: UNITECR, 2009. 4 p.
57. BORZOV D.; ULBRICHT J.; SCHULLE W. T. Technological and Environmental Comparison of Different Carbon-Binders for MgO-C Refractories. In: 44<sup>o</sup> International Colloquium on Refractories, 2001, Cancun. **Proceedings...** Cancun, 2001. p. 50-52.

58. GARDZIELLA A.; SUREN J.; BELSUE M. Carbon from Phenolic Resins: Carbon Yield and Volatile Components – Recent Studies. **Interceram**, v. 41, n. 7, p. 461-467, 1992.
59. KUFFA T.; SUCIK G.; HRSAK D. The Influence of Carbon Materials on the Properties of MgO Refractories. **Materiali in Tehnologije**, v. 39, n. 6, p. 211-213, 2005.
60. JANSEN H. et al. Microstructure and Mechanical Behaviour of Magnesia-Carbon Bricks Bonded by Catalytically Activated Resins. In: Unified International Technical Conference on Refractories, 2007, Dresden. **Proceedings...** Dresden: UNITECR, 2007. p. 38-41.
61. KLEIN W. et al. Lining Conceptions for Ladle Used in Secondary Metallurgy Based on Specific Properties of Refractory Materials. **Interceram**, v. 40, n. 2, p. 89-93, 1991.
62. LIN W. et al. Decarbonization Behavior of Graphite-Containing Refractories by Molten Steel. **Taikabutsu Overseas**, v. 19, n. 4, p. 15-24, 1999.
63. WEI Y. et al. Corrosion of Magnesia Carbon Refractory at Steel-Slag Boundary during Oriented Silicon Steelmaking. In: Unified International Technical Conference on Refractories, 2009, Salvador. **Proceedings...** Slavador: UNITECR, 2009. 5 p.
64. CASTRO J. C. V. **Influência de Aditivos Metálicos sobre as Propriedades dos Tijolos Refratários de Magnésia-Carbono Ligados a Piche**. 1990. 159 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1990.

65. QUINTELA M. A. et al. MgO-C Refractories for Steel Ladles Slag Line. **Refractories Applications and News**, v. 11, n. 5, p. 15-19, 2006.
66. LEE W.; LEE T. S.; ZHANG S. Direct and Indirect Corrosion of MgO and MgO-C Refractories. In: Unified International Technical Conference on Refractories, 1999, Berlin. **Proceedings...** Berlin: UNITECR, 1999. p. 367-368.
67. YAMAGUCHI A. Control of Oxidation-Reduction in MgO-C Refractories. **Taikabutsu Overseas**, v. 4, n. 1, p. 32-37, 1984.
68. QUINTELA M. A.; PESSOA C. A.; SALGADO A. P. Análise de Desgaste de Refratários para Convertedor. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, v. 6, n. 1, p. 36-40, 2009.
69. LUBABA N. C.; RAND B.; BRETT N. H. Microstructure and Strength of MgO-Carbon Composite Refractory Materials. **British Ceramic Transactions and Journal**, v. 88, n. 2, p. 47-54, 1989.
70. LABADIE M. et al. Resistencia a la Oxidación de Ladrillos de MgO-C Bajo Diferentes Atmosferas. In: 36º Congreso de Asociacion Latinoamericana de Fabricantes de Refractarios, 2010, Lima. **Anais...** Lima, 2010. 15 p.
71. VOLKOVA O. et al. Ladle Heating Procedure and its Influence on the Oxidation Resistance of MgO-C Refractories, In: Unified International Technical Conference on Refractories, 2007, Dresden. **Proceedings...** Dresden: UNITECR, 2007. p. 476-479.
72. GOKCE A. S. et al. The Effect of Antioxidants on the Oxidation Behaviour of Magnesia-Carbon Refractory Bricks. **Ceramics International**, v. 34, n. 2, p. 323-330, 2008.

73. A. YAMAGUCHI, Y. J. KUN, Formation and Expansion of Open Pore in Carbon-Containing Refractories and Their Prevention. **Taikabutsu Overseas**, v. 14, n. 1, p. 20-25,1994.
74. HANIFI A. R. et al. FEM Simulation of the Thermo-Mechanical Behaviour of Refractories Used in Ladles of Esfahan Steel Company. In: Unified International Technical Conference on Refractories, 2005, Orlando. **Proceedings...** Orlando: UNITECR, 2005. 5 p.
75. FRANKLIN S. A.; TUCKER B. J. S. Hot Strength and Thermal Shock Resistance of Magnesia-Carbon Refractories. **British Ceramic Transactions**, v. 94, n. 4, p. 151-156, 1995.
76. BELL D. A. First Heat-Up of Ladle Linings. In: Unified International Technical Conference on Refractories, 1999, Berlin. **Proceedings...** Berlin: UNITECR, 1999. p. 292-294.
77. BROSANAN D. A. Corrosion of Refractories. In: SCHACHT, C. A. **Refractories Handbook**. New York: Marcel Dekker Inc., 2004. p. 39-77.
78. FERREIRA J. P.; BRAGANÇA S. R. Avaliação da Escória de FEA e FP em Relação à Vida Útil dos Refratários, In.: 54º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2010, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu, 2010. p. 1118-1129.
79. ÁVILA T. A. et al. Design of Slags Compatible with Refractories Systems. In: Unified International Technical Conference on Refractories, 2009, Salvador. **Proceedings...** Salvador: UNITECR, 2009. 6 p.
80. POIRIER J. et al. An Overview of Refractory Corrosion: Observations, Mechanisms and Thermodynamic Modeling. **Refractories Applications Transactions**, v. 3, n. 2, p. 2-12, 2007.

81. ENDE M. A. V.; GUO M.; JONES P. T.; BLANPAIN B.; WOLLANTS P. Wear Mechanisms of MgO-C Refractories in Contact with MnO-Rich Stainless Steel Slags. In: Unified International Technical Conference on Refractories, 2007, Dresden. **Proceedings...** Dresden: UNITECR, 2007. p. 222-225.
82. LIU J. et al. In Situ Observation of the Direct and Indirect Dissolution of MgO Particles in CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Based Slags. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 4, p. 1961-1972, 2007.
83. SOBRINHO P. J. N.; TENÓRIO J. A. S. Recuperação de Cromo Presente em Poeiras e Lamas Provenientes da Fabricação de Aço Inoxidável – Influência da Basicidade. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 4, n. 2, p. 50-55, 2007.
84. AKKURT S.; LEIGH H. D. Corrosion of MgO-C Ladle Refractories. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 82, n. 5, p. 32-40, 2003.
85. ZHANG P.; SEETHARAMAN S. Dissolution of MgO in CaO-“FeO”-CaF<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Slags Under Static Conditions. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 77, n. 4, p. 970-976, 1994.
86. KWONG J.; BENNET J. P. Extending MgO Refractory Service Life By Using an MgO Saturated Slag in the Electrical Arc Furnace. In: Unified International Technical Conference on Refractories, 2009, Salvador. **Proceedings...** Salvador: UNITECR, 2009. 5 p.
87. TAKEDA K. et al. Corrosion Mechanism of Magnesia-Carbon Brick by CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Slag. **Journal of the Technical Association of Refractories**, v. 21, n. 1, p. 51-56, 2001.



88. MUKAI K. et al. In-situ X-ray Observation and Microstructural Analysis on Slag Penetration into MgO Refractories. **Journal of the Technical Association of Refractories**, v. 21, n. 1, p. 3-10, 2001.
89. MATSUI T. et al. Corrosion of Magnesite Refractory Brick by Silicate Slag. **Journal of the Technical Association of Refractories**, v. 23, n. 1, p. 11-14, 2003.
90. MATSUI T. et al. Penetration Behavior of Silicate Slag into Magnesite Refractory Bricks. **Journal of the Technical Association of Refractories**, v. 22, n. 4, p. 302-309, 2002.
91. JITSUMORI Y.; YOSHIDA T.; YAMAGUCHI A. Effect of Starting Materials Characteristics on Microstructures and Properties of Magnesite Carbon Refractories. In: Unified International Technical Conference on Refractories, 1995, Kyoto. **Proceedings...** Kyoto: UNITECR, 1995. p. 140-147.
92. BLUMENFELD P. et al. Effect of Service Conditions on Wear Mechanisms of Steel Ladle Refractories. In: Unified International Technical Conference on Refractories, 2007, Dresden. **Proceedings...** Dresden: UNITECR, 2007. p. 213-219.
93. ÁVILA T. A. et al. Utilização de Aditivos a Base de MgO para Condicionamento de Escória e seus Benefícios para o Processo, Reatores e Refino dos Aços. In: 42<sup>o</sup> Seminário de Aciaria Internacional, 2011, Salvador. **Anais...** Salvador, 2011. 15 p.
94. LeMAR D.; PRETORIUS E. Implementation of Slag Engineering Techniques at CO-Steel Raritan to Improve Melting and Refining Practices. In: 58<sup>th</sup> Electric Furnace Conference, 2000, Orlando. **Proceedings...** Orlando, 2000. 14 p.

95. PRETORIUS E. B.; MARR R. The Effect of Slag Modeling to improve Steelmaking Processes. In: 53<sup>rd</sup> Electric Furnace Conference, 1995, Orlando. **Proceedings...** Orlando, 1995. 12 p.
96. PRETORIUS E. B.; MARR R. Computer Modeling of Refractory/Slag/Metal Interactions. In: 5<sup>th</sup> International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, 1997, Sydney. **Proceedings...** Sydney, 1997. 8 p.
97. POIRIER J. et al. Analysis and Interpretation of Refractory Microstructures in Studies of Corrosion Mechanisms by Liquid Oxides. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 8, p. 1557-1568, 2008.
98. TANAKA M. Methods of Evaluating the Corrosion Resistance of MgO-C Bricks. **Journal of the Technical Association of Refractories**, v. 23, n. 2, p. 130-133, 2003.
99. PÖTSCHKE J.; BRÜGGMANN C. Some Corrosion Phenomena in an Induction Furnace. In: Unified International Technical Conference on Refractories, 2009, Salvador. **Proceedings...** Salvador: UNITECR, 2009. 5 p.
100. LUZ A. P.; PANDOLFELLI V. C. Artigo Revisão: Atuação dos antioxidantes em refratários contendo carbono. **Cerâmica**, v. 53, p. 334-344, 2007.
101. KRIVOKORYTOV E. V. et al. I. Effect of Antioxidants on the Properties of Unfired Carbon-Bearing Refractories. **Refractories and Industrial Ceramics**, v. 40, n. 11, p. 529-533, 1999.
102. RIGAUD M. et al. Phase Evolution in Various Carbon-Bonded Basic Refractories. In: Unified International Technical Conference on Refractories, 1993, São Paulo. **Proceedings...** São Paulo: UNITECR, 1993. p. 360-371.

103. SURUGA T. Effect of Mg-B Material Addition to MgO-C Bricks. **Taikabutsu Overseas**, v. 15, n. 2, p. 25-31, 1995.
104. ZHANG S.; MARRIOT N. J.; LEE W. E. Thermochemistry and Microstructures of MgO-C Refractories Containing Various Antioxidants. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 8, p. 1037-1047, 2001.
105. ICHIKAWA K. et al. Suppression Effects of Aluminum on Oxidation of MgO-C Bricks. **Taikabutsu Overseas**, v. 15, n. 2, p. 21-24, 1995.
106. WATANABE A. et al. Behavior of Different Metals Added to MgO-C Bricks. **Taikabutsu Overseas**, v. 7, n. 2, p. 17-23, 1987.
107. WATANABE K. et al. Oxidation Behavior of MgO-C Bricks with Various Additives. In: Unified International Technical Conference on Refractories, 1995, Kyoto. **Proceedings**... Kyoto: UNITECR, 1995. p. 100-107.
108. UCHIDA S.; ICHIKAWA K. High Temperature Properties of Unburned MgO-C Bricks Containing Al and Si Powders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 11, p. 2910-2916, 1998.
109. HUNOLD K.; PÖTSCHKE J.; THIESEN M. Effect of Boron-Containing Antioxidants on the Reaction Between MgO-C Bricks, Molten Steel and Slag. In: Unified International Technical Conference on Refractories, 1999, Berlin. **Proceedings**... Berlin: UNITECR, 1999. p. 316-319.
110. MARIPAVANA J.; ARGENT B. B.; RAND B. Reactions of Silicon and Aluminium in MgO-Graphite Composites: II – Reaction Products. In: Unified International Technical Conference on Refractories, 1991, Aachen. **Proceedings**... Aachen: UNITECR, 1991. p. 251-253.

111. ZHANG S.; LEE W. E. Influence of Additives on Corrosion-Resistance and Corroded Microstructures of MgO-C refractories. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 13, p. 2393-2405, 2001.
112. TAMAKI K.; YOSHITOMI J.; HARADA M. Slag Corrosion Resistance and Slag Coating of Magnesia-Lime-Carbon Bricks. **Taikabutsu Overseas**, v. 17, n. 3, p. 18-23, 1997.
113. MOZZHERIN A. V. et al. The Design and Resistance Evolution of 150-ton Ladles Lining. **Refractories and Industrial Ceramics**, v. 50, n. 1, p. 1-9, 2009.
114. HUNOLD K. Boron Compounds in MgO-C Bricks. **International Ceramics**, v. 1, p. 2-6, 1998.
115. ITAKUSU M.; KOUNO K.; HARIMA K.; TSUBOI S. Development and Application of MgO-C Brick Restrained Deterioration of Microstructure at High Temperature. In: Unified International Technical Conference on Refractories, 2003, Osaka. **Proceedings...** Osaka: UNITECR, 2003. p. 408-410.
116. BRANT P. O. R. C.; LIMA W. A.; GROENNER C. A. Development of High Erosion and Corrosion Resistance MgO-C Bricks for BOF Applications. In: Unified International Technical Conference on Refractories, 1993, São Paulo. **Proceedings...** São Paulo: UNITECR, 1993. p. 462-471.
117. TAKEUCHI K.; YOSHIDA S.; TSUBOI S. Gas Phase Oxidation of MgO-C Bricks. **Journal of the Technical Association of Refractories**, v. 23, n. 4, p. 276-279, 2003.
118. WANG T.; YAMAGUCHI A. Antioxidation Behavior and Effect of  $Al_8B_4C_7$  Added to Carbon-Containing Refractories. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 108, n. 9, p. 818-822, 2000.

119. LEE W.; ARGENT B. B.; ZHANG S. Complex Equilibria in Refractories Design and Use. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, n. 12, p. 2911-2918, 2002.
120. LUZ A. P.; PANDOLFELLI V. C. Simulação termodinâmica e sua aplicação na avaliação do desempenho de materiais refratários. **Cerâmica**, v. 57, n. 343, p. 294-304, 2011.
121. MAGALHÃES H. L. G. **Melhoria da Limpidez do SAE 1045 Desoxidado ao Alumínio com Aplicação na Indústria Automobilística, Utilizando Termodinâmica Computacional**. 2010. 127 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Rede Temática em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2010.
122. KATTNER U. R. Thermodynamic Modeling of Multicomponent Phase Equilibria. **JOM**, v. 49, n. 12, p. 14-19, 1997.
123. SAUNDERS N.; MIODOWNIK A. P. Thermodynamic Models for Solution and Compound Phases. In: - **CALPHAD** Calculation of Phase Diagrams: A Comprehensive Guide. v. 1. New York: Pergamon, 1998. p. 91-128.
124. ZHANG S. et al. Penetration and Corrosion of Magnesia Grain by Silicate Slags. **British Ceramic Transactions**, v. 99, n. 6, p. 248-255, 2000.
125. BRAULIO, M. A. L. et al. Spinel-Containing Alumina-Based Refractory Castables. **Ceramics International**, v. 37, p. 1705-1725, 2011.
126. MONTGOMERY, D. C. The  $2^k$  Factorial Design. In: - **Design and Analysis of Experiments**. 5. ed. New York: John Wiley & Sons Inc., 2001. p. 218-286.

127. WERKEMA, M. C. C.; AGUIAR, S. Experimentos Fatoriais com Dois ou Mias Fatores. In: - **Planejamento e análise de experimentos**: como identificar as principais variáveis influentes em um processo. Vol. 8. Belo Horizonte: Editora QFCO, 1996. p. 143-185.
128. CUNHA-DUNCAN, F. N.; BRADT, R. C. Fratura de Refratários. **Cerâmica**, v. 39, n. 312, p. 199-215, 2003.
129. RODRIGUES, J. A.; PANDOLFELLI, V. C. Thermal Treatment Temperature and its Influence on the Thermal Shock Parameters of Refractory Castables. **Interceram**, v. 51, p. 186-189, 2002.



## APÊNDICE A

Formulações dos refratários MgO-C e resultados obtidos de perda de carbono, quantidade e viscosidade de fase líquida formada à 1600°C por meio das simulações termodinâmicas no FactSage™.

Nº	%MgO	%C	%CaO	%SiO <sub>2</sub>	%Al	%Si	%B <sub>4</sub> C	% Fase Líquida	Viscosidade (Poise)	% Perda de Carbono
10001	88,0	10	0,33	0,67	1			1,644	1,500	69,17
10002	88,0	10	0,33	0,67		1		0,306	1,020	67,29
10003	88,0	10	0,33	0,67			1	7,826	0,560	60,55
10005	88,0	10	0,33	0,67	0,5	0,5		3,412	1,570	68,33
10006	88,0	10	0,33	0,67	0,5		0,5	5,342	0,640	64,97
10008	87,7	10	0,33	0,67	0,5	0,5	0,3	6,099	0,950	63,76
10010	86,0	10	0,33	0,67	3			1,653	1,500	55,65
10011	86,0	10	0,33	0,67		3		0,000		49,97
10012	86,0	10	0,33	0,67			3	20,594	0,470	29,78
10014	86,0	10	0,33	0,67	1	2		3,076	1,570	51,87
10015	86,0	10	0,33	0,67	2	1		3,300	1,570	53,77
10016	86,0	10	0,33	0,67	1		2	15,713	0,470	38,39
10017	86,0	10	0,33	0,67	2		1	9,055	0,470	47,01
10020	85,7	10	0,33	0,67	1	2	0,3	11,046	1,240	47,30
10021	85,7	10	0,33	0,67	2	1	0,3	9,017	1,220	49,20
10024	84,0	10	0,33	0,67	5			1,663	1,510	42,13
10025	84,0	10	0,33	0,67		5		0,000		32,64
10026	84,0	10	0,33	0,67			5	33,339	0,470	-0,98
10028	84,0	10	0,33	0,67	1	4		2,630	1,570	34,54
10029	84,0	10	0,33	0,67	2	3		2,853	1,570	36,44
10030	84,0	10	0,33	0,67	3	2		3,077	1,570	38,34
10031	84,0	10	0,33	0,67	4	1		3,300	1,608	40,24
10032	84,0	10	0,33	0,67	1		4	29,085	0,470	7,64
10033	84,0	10	0,33	0,67	2		3	22,399	0,470	16,26
10034	84,0	10	0,33	0,67	3		2	15,717	0,470	24,87
10035	84,0	10	0,33	0,67	4		1	9,060	0,650	33,49
10040	83,7	10	0,33	0,67	1	4	0,3	11,143	1,240	29,98
10041	83,7	10	0,33	0,67	2	3	0,3	12,879	1,300	31,88
10042	83,7	10	0,33	0,67	3	2	0,3	12,909	1,300	33,78
10043	83,7	10	0,33	0,67	4	1	0,3	9,031	1,167	35,67
10048	88,0	10	0,50	0,50	1			1,401	1,300	69,14
10049	88,0	10	0,50	0,50		1		1,037	1,020	67,29
10050	88,0	10	0,50	0,50			1	7,493	0,470	60,54



Nº	%MgO	%C	%CaO	%SiO <sub>2</sub>	%Al	%Si	%B <sub>4</sub> C	% Fase Líquida	Viscosidade (Poise)	% Perda de Carbono
10052	88,0	10	0,50	0,50	0,5	0,5		3,676	1,530	68,32
10053	88,0	10	0,50	0,50	0,5		0,5	5,097	0,680	64,96
10055	87,7	10	0,50	0,50	0,5	0,5	0,3	5,784	0,840	63,75
10057	86,0	10	0,50	0,50	3			1,406	1,300	55,57
10058	86,0	10	0,50	0,50		3		0,000		49,97
10059	86,0	10	0,50	0,50			3	20,256	0,470	29,77
10061	86,0	10	0,50	0,50	1	2		4,903	1,570	51,87
10062	86,0	10	0,50	0,50	2	1		5,126	1,570	53,77
10063	86,0	10	0,50	0,50	1		2	15,494	0,470	38,39
10064	86,0	10	0,50	0,50	2		1	8,967	0,470	47,01
10067	85,7	10	0,50	0,50	1	2	0,3	11,376	1,280	47,30
10068	85,7	10	0,50	0,50	2	1	0,3	8,770	1,260	49,20
10071	84,0	10	0,50	0,50	5			1,410	1,300	42,11
10072	84,0	10	0,50	0,50		5		0,000		32,64
10073	84,0	10	0,50	0,50			5	32,999	0,470	-0,98
10075	84,0	10	0,50	0,50	1	4		4,456	1,570	34,54
10076	84,0	10	0,50	0,50	2	3		4,680	1,570	36,44
10077	84,0	10	0,50	0,50	3	2		4,903	1,570	38,34
10078	84,0	10	0,50	0,50	4	1		5,127	1,608	40,24
10079	84,0	10	0,50	0,50	1		4	28,809	0,470	7,64
10080	84,0	10	0,50	0,50	2		3	22,142	0,470	16,25
10081	84,0	10	0,50	0,50	3		2	15,497	0,470	24,87
10082	84,0	10	0,50	0,50	4		1	8,971	0,615	33,49
10087	83,7	10	0,50	0,50	1	4	0,3	11,454	1,280	29,98
10088	83,7	10	0,50	0,50	2	3	0,3	14,351	1,370	31,88
10089	83,7	10	0,50	0,50	3	2	0,3	13,611	1,350	33,78
10090	83,7	10	0,50	0,50	4	1	0,3	8,783	1,183	35,67
10095	88,0	10	0,67	0,33	1			1,338	1,090	69,13
10096	88,0	10	0,67	0,33		1		1,808	1,020	67,29
10097	88,0	10	0,67	0,33			1	7,191	0,450	60,53
10099	88,0	10	0,67	0,33	0,5	0,5		3,424	1,490	68,30
10100	88,0	10	0,67	0,33	0,5		0,5	4,900	0,580	64,95
10102	87,7	10	0,67	0,33	0,5	0,5	0,3	5,510	0,940	63,74
10104	86,0	10	0,67	0,33	3			1,345	1,090	55,61
10105	86,0	10	0,67	0,33		3		0,312	1,020	49,97
10106	86,0	10	0,67	0,33			3	19,945	0,470	29,77
10108	86,0	10	0,67	0,33	1	2		6,849	1,570	51,87
10109	86,0	10	0,67	0,33	2	1		5,900	1,570	53,76
10110	86,0	10	0,67	0,33	1		2	15,353	0,470	38,38
10111	86,0	10	0,67	0,33	2		1	6,186	0,470	47,00
10114	85,7	10	0,67	0,33	1	2	0,3	11,790	1,320	47,30

Nº	%MgO	%C	%CaO	%SiO <sub>2</sub>	%Al	%Si	%B <sub>4</sub> C	% Fase Líquida	Viscosidade (Poise)	% Perda de Carbono
10115	85,7	10	0,67	0,33	2	1	0,3	8,583	1,160	49,19
10118	84,0	10	0,67	0,33	5			1,352	1,090	42,10
10119	84,0	10	0,67	0,33		5		0,000		32,64
10120	84,0	10	0,67	0,33			5	32,684	0,470	-0,98
10122	84,0	10	0,67	0,33	1	4		6,402	1,570	34,54
10123	84,0	10	0,67	0,33	2	3		6,626	1,570	36,44
10124	84,0	10	0,67	0,33	3	2		6,849	1,570	38,34
10125	84,0	10	0,67	0,33	4	1		5,914	1,557	40,24
10126	84,0	10	0,67	0,33	1		4	28,588	0,470	7,64
10127	84,0	10	0,67	0,33	2		3	21,944	0,470	16,25
10128	84,0	10	0,67	0,33	3		2	15,356	0,470	24,87
10129	84,0	10	0,67	0,33	4		1	6,191	0,603	33,49
10134	83,7	10	0,67	0,33	1	4	0,3	11,843	1,320	29,98
10135	83,7	10	0,67	0,33	2	3	0,3	15,974	1,420	31,88
10136	83,7	10	0,67	0,33	3	2	0,3	13,355	1,400	33,78
10137	83,7	10	0,67	0,33	4	1	0,3	8,594	1,140	35,67
10142	88,0	10	0,75	0,25	1			1,504	1,070	69,12
10143	88,0	10	0,75	0,25		1		2,147	1,020	67,29
10144	88,0	10	0,75	0,25			1	7,051	0,450	60,53
10146	88,0	10	0,75	0,25	0,5	0,5		3,313	1,460	68,30
10147	88,0	10	0,75	0,25	0,5		0,5	4,813	0,580	64,95
10149	87,7	10	0,75	0,25	0,5	0,5	0,3	5,387	0,920	63,74
10151	86,0	10	0,75	0,25	3			1,516	1,070	55,61
10152	86,0	10	0,75	0,25		3		0,652	1,020	49,97
10153	86,0	10	0,75	0,25			3	19,800	0,470	29,77
10155	86,0	10	0,75	0,25	1	2		7,701	1,570	51,87
10156	86,0	10	0,75	0,25	2	1		5,766	1,560	53,76
10157	86,0	10	0,75	0,25	1		2	15,289	0,470	38,38
10158	86,0	10	0,75	0,25	2		1	5,123	0,470	47,00
10161	85,7	10	0,75	0,25	1	2	0,3	11,988	1,330	47,30
10162	85,7	10	0,75	0,25	2	1	0,3	8,499	1,170	49,19
10165	84,0	10	0,75	0,25	5			1,528	1,070	75,10
10166	84,0	10	0,75	0,25		5		0,000		32,64
10167	84,0	10	0,75	0,25			5	32,537	0,470	-0,98
10169	84,0	10	0,75	0,25	1	4		7,254	1,570	34,54
10170	84,0	10	0,75	0,25	2	3		7,478	1,570	36,44
10171	84,0	10	0,75	0,25	3	2		7,701	1,570	38,34
10172	84,0	10	0,75	0,25	4	1		5,779	1,531	40,24
10173	84,0	10	0,75	0,25	1		4	28,479	0,470	7,64
10174	84,0	10	0,75	0,25	2		3	21,849	0,470	16,25
10175	84,0	10	0,75	0,25	3		2	15,290	0,470	24,87

Nº	%MgO	%C	%CaO	%SiO <sub>2</sub>	%Al	%Si	%B <sub>4</sub> C	% Fase Líquida	Viscosidade (Poise)	% Perda de Carbono
10176	84,0	10	0,75	0,25	4		1	5,125	0,567	33,49
10181	83,7	10	0,75	0,25	1	4	0,3	12,029	1,330	29,98
10182	83,7	10	0,75	0,25	2	3	0,3	16,702	1,440	31,88
10183	83,7	10	0,75	0,25	3	2	0,3	13,234	1,420	33,78
10184	83,7	10	0,75	0,25	4	1	0,3	8,510	1,177	35,67
10189	87,0	10	0,67	1,33	1			3,325	1,510	69,16
10190	87,0	10	0,67	1,33		1		1,460	1,020	67,29
10191	87,0	10	0,67	1,33			1	9,296	0,650	60,56
10193	87,0	10	0,67	1,33	0,5	0,5		5,015	1,470	68,33
10194	87,0	10	0,67	1,33	0,5		0,5	6,742	0,700	64,98
10196	86,7	10	0,67	1,33	0,5	0,5	0,3	7,528	0,930	63,76
10198	85,0	10	0,67	1,33	3			3,334	1,510	55,65
10199	85,0	10	0,67	1,33		3		0,000		49,97
10200	85,0	10	0,67	1,33			3	22,068	0,470	29,79
10202	85,0	10	0,67	1,33	1	2		6,745	1,570	51,87
10203	85,0	10	0,67	1,33	2	1		6,968	1,570	53,77
10204	85,0	10	0,67	1,33	1		2	17,772	0,470	38,39
10205	85,0	10	0,67	1,33	2		1	11,549	0,800	47,02
10208	84,7	10	0,67	1,33	1	2	0,3	11,808	1,310	47,30
10209	84,7	10	0,67	1,33	2	1	0,3	10,780	1,370	49,20
10212	83,0	10	0,67	1,33	5			3,344	1,510	42,13
10213	83,0	10	0,67	1,33		5		0,000		32,64
10214	83,0	10	0,67	1,33			5	34,823	0,470	-0,97
10216	83,0	10	0,67	1,33	1	4		6,298	1,570	34,54
10217	83,0	10	0,67	1,33	2	3		6,522	1,570	36,44
10218	83,0	10	0,67	1,33	3	2		6,745	1,570	38,34
10219	83,0	10	0,67	1,33	4	1		6,969	1,608	40,24
10220	83,0	10	0,67	1,33	1		4	30,825	0,470	7,64
10221	83,0	10	0,67	1,33	2		3	24,768	0,470	16,26
10222	83,0	10	0,67	1,33	3		2	18,131	0,470	24,88
10223	83,0	10	0,67	1,33	4		1	11,555	0,761	33,50
10228	82,7	10	0,67	1,33	1	4	0,3	11,863	1,320	29,98
10229	82,7	10	0,67	1,33	2	3	0,3	15,948	1,420	31,88
10230	82,7	10	0,67	1,33	3	2	0,3	15,621	1,420	33,78
10231	82,7	10	0,67	1,33	4	1	0,3	10,793	1,265	35,67
10236	87,0	10	1,00	1,00	1			2,880	1,290	69,14
10237	87,0	10	1,00	1,00		1		2,913	1,020	67,29
10238	87,0	10	1,00	1,00			1	8,661	0,570	60,55
10240	87,0	10	1,00	1,00	0,5	0,5		4,917	1,410	68,31
10241	87,0	10	1,00	1,00	0,5		0,5	6,231	0,640	64,97
10243	86,7	10	1,00	1,00	0,5	0,5	0,3	6,945	0,880	63,75

Nº	%MgO	%C	%CaO	%SiO <sub>2</sub>	%Al	%Si	%B <sub>4</sub> C	% Fase Líquida	Viscosidade (Poise)	% Perda de Carbono
10245	85,0	10	1,00	1,00	3			2,884	1,290	55,62
10246	85,0	10	1,00	1,00		3		1,418	1,020	49,97
10247	85,0	10	1,00	1,00			3	21,436	0,470	29,78
10249	85,0	10	1,00	1,00	1	2		9,749	1,550	51,87
10250	85,0	10	1,00	1,00	2	1		7,595	1,560	53,76
10251	85,0	10	1,00	1,00	1		2	17,284	0,470	38,39
10252	85,0	10	1,00	1,00	2		1	11,982	0,770	47,01
10255	84,7	10	1,00	1,00	1	2	0,3	12,704	1,180	47,30
10256	84,7	10	1,00	1,00	2	1	0,3	10,342	1,210	49,19
10259	83,0	10	1,00	1,00	5			2,888	1,290	42,11
10260	83,0	10	1,00	1,00		5		0,000		32,64
10261	83,0	10	1,00	1,00			5	34,189	0,470	-0,97
10263	83,0	10	1,00	1,00	1	4		9,700	1,560	34,54
10264	83,0	10	1,00	1,00	2	3		10,172	1,570	36,44
10265	83,0	10	1,00	1,00	3	2		10,396	1,570	38,34
10266	83,0	10	1,00	1,00	4	1		7,608	1,531	40,24
10267	83,0	10	1,00	1,00	1		4	30,320	0,470	7,64
10268	83,0	10	1,00	1,00	2		3	24,468	0,470	16,26
10269	83,0	10	1,00	1,00	3		2	18,015	0,470	24,87
10270	83,0	10	1,00	1,00	4		1	11,986	0,786	33,50
10275	82,7	10	1,00	1,00	1	4	0,3	12,709	1,180	29,98
10276	82,7	10	1,00	1,00	2	3	0,3	19,122	1,510	31,88
10277	82,7	10	1,00	1,00	3	2	0,3	15,089	1,500	33,78
10278	82,7	10	1,00	1,00	4	1	0,3	10,354	1,259	35,67
10283	87,0	10	1,33	0,67	1			2,849	1,080	69,12
10284	87,0	10	1,33	0,67		1		4,367	1,020	67,29
10285	87,0	10	1,33	0,67			1	8,047	0,520	60,53
10287	87,0	10	1,33	0,67	0,5	0,5		4,438	1,300	68,29
10288	87,0	10	1,33	0,67	0,5		0,5	5,785	0,690	64,96
10290	86,7	10	1,33	0,67	0,5	0,5	0,3	6,418	0,810	63,74
10292	85,0	10	1,33	0,67	3			2,858	1,080	55,61
10293	85,0	10	1,33	0,67		3		2,871	1,020	49,97
10294	85,0	10	1,33	0,67			3	20,811	0,470	29,78
10296	85,0	10	1,33	0,67	1	2		11,049	1,500	51,87
10297	85,0	10	1,33	0,67	2	1		7,041	1,520	53,75
10298	85,0	10	1,33	0,67	1		2	16,826	0,450	38,39
10299	85,0	10	1,33	0,67	2		1	12,495	0,730	47,01
10302	84,7	10	1,33	0,67	1	2	0,3	13,594	1,020	47,30
10303	84,7	10	1,33	0,67	2	1	0,3	9,977	1,190	49,19
10306	83,0	10	1,33	0,67	5			2,866	1,090	42,10
10307	83,0	10	1,33	0,67		5		1,376	1,020	32,64

Nº	%MgO	%C	%CaO	%SiO <sub>2</sub>	%Al	%Si	%B <sub>4</sub> C	% Fase Líquida	Viscosidade (Poise)	% Perda de Carbono
10308	83,0	10	1,33	0,67			5	33,558	0,470	-0,98
10310	83,0	10	1,33	0,67	1	4		10,931	1,510	34,54
10311	83,0	10	1,33	0,67	2	3		13,823	1,570	36,44
10312	83,0	10	1,33	0,67	3	2		11,894	1,570	38,34
10313	83,0	10	1,33	0,67	4	1		7,051	1,524	40,23
10314	83,0	10	1,33	0,67	1		4	29,832	0,470	7,64
10315	83,0	10	1,33	0,67	2		3	23,491	0,470	16,25
10316	83,0	10	1,33	0,67	3		2	12,571	0,470	24,13
10317	83,0	10	1,33	0,67	4		1	12,722	0,794	33,49
10322	82,7	10	1,33	0,67	1	4	0,3	13,676	1,020	29,98
10323	82,7	10	1,33	0,67	2	3	0,3	19,382	1,580	31,88
10324	82,7	10	1,33	0,67	3	2	0,3	14,582	1,300	33,77
10325	82,7	10	1,33	0,67	4	1	0,3	9,986	1,197	35,67
10330	87,0	10	1,50	0,50	1			3,336	1,060	69,12
10331	87,0	10	1,50	0,50		1		5,097	1,020	67,29
10332	87,0	10	1,50	0,50			1	7,726	0,430	60,53
10334	87,0	10	1,50	0,50	0,5	0,5		4,209	1,230	68,28
10335	87,0	10	1,50	0,50	0,5		0,5	5,568	0,650	64,95
10337	86,7	10	1,50	0,50	0,5	0,5	0,3	6,158	0,900	63,73
10339	85,0	10	1,50	0,50	3			3,349	1,070	55,61
10340	85,0	10	1,50	0,50		3		3,602	1,020	49,97
10341	85,0	10	1,50	0,50			3	20,478	0,470	29,77
10343	85,0	10	1,50	0,50	1	2		11,231	1,490	51,87
10344	85,0	10	1,50	0,50	2	1		6,756	1,480	53,74
10345	85,0	10	1,50	0,50	1		2	16,590	0,450	38,38
10346	85,0	10	1,50	0,50	2		1	12,272	0,730	47,00
10349	84,7	10	1,50	0,50	1	2	0,3	13,273	1,170	47,30
10350	84,7	10	1,50	0,50	2	1	0,3	9,807	1,180	49,18
10353	83,0	10	1,50	0,50	5			3,362	1,070	42,10
10354	83,0	10	1,50	0,50		5		2,106	1,020	32,64
10355	83,0	10	1,50	0,50			5	33,220	0,470	-0,98
10357	83,0	10	1,50	0,50	1	4		11,544	1,490	34,54
10358	83,0	10	1,50	0,50	2	3		15,650	1,570	36,44
10359	83,0	10	1,50	0,50	3	2		11,578	1,560	38,34
10360	83,0	10	1,50	0,50	4	1		6,765	1,468	40,22
10361	83,0	10	1,50	0,50	1		4	29,576	0,470	7,64
10362	83,0	10	1,50	0,50	2		3	20,818	0,470	16,25
10363	83,0	10	1,50	0,50	3		2	10,218	0,470	24,87
10364	83,0	10	1,50	0,50	4		1	13,019	0,811	33,49
10369	82,7	10	1,50	0,50	1	4	0,3	14,190	1,030	29,98
10370	82,7	10	1,50	0,50	2	3	0,3	19,086	1,360	31,88

Nº	%MgO	%C	%CaO	%SiO <sub>2</sub>	%Al	%Si	%B <sub>4</sub> C	% Fase Líquida	Viscosidade (Poise)	% Perda de Carbono
10371	82,7	10	1,50	0,50	3	2	0,3	14,315	1,300	33,77
10372	82,7	10	1,50	0,50	4	1	0,3	9,815	1,216	35,66
10377	86,0	10	1,00	2,00	1			5,022	1,500	69,17
10378	86,0	10	1,00	2,00		1		2,565	1,020	67,29
10379	86,0	10	1,00	2,00			1	10,796	0,660	60,56
10381	86,0	10	1,00	2,00	0,5	0,5		6,354	1,220	68,33
10382	86,0	10	1,00	2,00	0,5		0,5	8,165	0,780	64,99
10384	85,7	10	1,00	2,00	0,5	0,5	0,3	8,984	0,910	63,76
10386	84,0	10	1,00	2,00	3			5,032	1,510	55,65
10387	84,0	10	1,00	2,00		3		1,069	1,020	49,97
10388	84,0	10	1,00	2,00			3	23,564	0,570	29,79
10390	84,0	10	1,00	2,00	1	2		9,744	1,560	51,87
10391	84,0	10	1,00	2,00	2	1		9,869	1,570	53,77
10392	84,0	10	1,00	2,00	1		2	19,126	0,600	38,40
10393	84,0	10	1,00	2,00	2		1	13,918	0,850	47,02
10396	83,7	10	1,00	2,00	1	2	0,3	12,711	1,180	47,30
10397	83,7	10	1,00	2,00	2	1	0,3	12,528	1,260	49,20
10400	82,0	10	1,00	2,00	5			5,041	1,500	42,13
10401	82,0	10	1,00	2,00		5		0,000		32,64
10402	82,0	10	1,00	2,00			5	36,325	0,470	-0,97
10404	82,0	10	1,00	2,00	1	4		9,701	1,570	34,54
10405	82,0	10	1,00	2,00	2	3		10,069	1,570	36,44
10406	82,0	10	1,00	2,00	3	2		10,292	1,570	38,34
10407	82,0	10	1,00	2,00	4	1		9,884	1,565	40,24
10408	82,0	10	1,00	2,00	1		4	32,186	0,470	7,64
10409	82,0	10	1,00	2,00	2		3	27,209	0,470	16,26
10410	82,0	10	1,00	2,00	3		2	20,626	0,730	24,88
10411	82,0	10	1,00	2,00	4		1	1,924	0,870	33,50
10416	81,7	10	1,00	2,00	1	4	0,3	12,718	1,190	29,98
10417	81,7	10	1,00	2,00	2	3	0,3	19,085	1,510	31,88
10418	81,7	10	1,00	2,00	3	2	0,3	17,347	1,510	33,78
10419	81,7	10	1,00	2,00	4	1	0,3	12,541	1,305	35,67
10424	86,0	10	1,50	1,50	1			4,327	1,290	69,14
10425	86,0	10	1,50	1,50		1		4,749	1,020	67,29
10426	86,0	10	1,50	1,50			1	9,809	0,610	60,55
10428	86,0	10	1,50	1,50	0,5	0,5		6,115	1,130	68,30
10429	86,0	10	1,50	1,50	0,5		0,5	7,348	0,690	64,97
10431	85,7	10	1,50	1,50	0,5	0,5	0,3	8,093	0,900	63,75
10433	84,0	10	1,50	1,50	3			4,331	1,290	55,62
10434	84,0	10	1,50	1,50		3		3,253	1,020	49,97
10435	84,0	10	1,50	1,50			3	22,586	0,470	29,79

Nº	%MgO	%C	%CaO	%SiO <sub>2</sub>	%Al	%Si	%B <sub>4</sub> C	% Fase Líquida	Viscosidade (Poise)	% Perda de Carbono
10437	84,0	10	1,50	1,50	1	2		11,663	1,480	51,87
10438	84,0	10	1,50	1,50	2	1		8,986	1,540	53,75
10439	84,0	10	1,50	1,50	1		2	18,331	0,540	38,39
10440	84,0	10	1,50	1,50	2		1	13,865	0,850	47,02
10443	83,7	10	1,50	1,50	1	2	0,3	14,250	1,020	47,30
10444	83,7	10	1,50	1,50	2	1	0,3	11,841	1,250	49,19
10447	82,0	10	1,50	1,50	5			4,335	1,290	42,11
10448	82,0	10	1,50	1,50		5		1,758	1,020	32,64
10449	82,0	10	1,50	1,50			5	35,347	0,470	-0,96
10451	82,0	10	1,50	1,50	1	4		11,521	1,490	34,54
10452	82,0	10	1,50	1,50	2	3		15,546	1,570	36,44
10453	82,0	10	1,50	1,50	3	2		13,854	1,570	38,34
10454	82,0	10	1,50	1,50	4	1		8,998	1,541	40,23
10455	82,0	10	1,50	1,50	1		4	31,377	0,470	7,64
10456	82,0	10	1,50	1,50	2		3	27,000	0,470	16,26
10457	82,0	10	1,50	1,50	3		2	20,909	0,620	24,88
10458	82,0	10	1,50	1,50	4		1	14,492	0,891	33,50
10463	81,7	10	1,50	1,50	1	4	0,3	14,180	1,020	29,98
10464	81,7	10	1,50	1,50	2	3	0,3	21,148	1,360	31,88
10465	81,7	10	1,50	1,50	3	2	0,3	16,530	1,330	33,77
10466	81,7	10	1,50	1,50	4	1	0,3	11,852	1,241	35,67
10471	86,0	10	2,00	1,00	1			4,390	1,080	69,12
10472	86,0	10	2,00	1,00		1		6,974	1,020	67,29
10473	86,0	10	2,00	1,00			1	8,890	0,550	60,53
10475	86,0	10	2,00	1,00	0,5	0,5		5,444	1,170	68,28
10476	86,0	10	2,00	1,00	0,5		0,5	6,681	0,700	64,96
10478	85,7	10	2,00	1,00	0,5	0,5	0,3	7,336	0,800	63,73
10480	84,0	10	2,00	1,00	3			4,399	1,080	55,61
10481	84,0	10	2,00	1,00		3		5,479	1,020	49,97
10482	84,0	10	2,00	1,00			3	21,651	0,450	29,78
10484	84,0	10	2,00	1,00	1	2		12,439	1,440	51,86
10485	84,0	10	2,00	1,00	2	1		8,209	1,440	53,74
10486	84,0	10	2,00	1,00	1		2	17,614	0,450	38,39
10487	84,0	10	2,00	1,00	2		1	13,197	0,810	47,01
10490	83,7	10	2,00	1,00	1	2	0,3	14,429	1,000	47,30
10491	83,7	10	2,00	1,00	2	1	0,3	11,331	1,220	49,18
10494	82,0	10	2,00	1,00	5			4,408	1,080	42,10
10495	82,0	10	2,00	1,00		5		3,983	1,020	32,64
10496	82,0	10	2,00	1,00			5	34,406	0,470	-0,98
10498	82,0	10	2,00	1,00	1	4		13,376	1,440	34,54
10499	82,0	10	2,00	1,00	2	3		17,854	1,570	69,44

Nº	%MgO	%C	%CaO	%SiO <sub>2</sub>	%Al	%Si	%B <sub>4</sub> C	% Fase Líquida	Viscosidade (Poise)	% Perda de Carbono
10500	82,0	10	2,00	1,00	3	2		12,993	1,550	38,34
10501	82,0	10	2,00	1,00	4	1		8,216	1,407	40,22
10502	82,0	10	2,00	1,00	1		4	30,628	0,470	7,64
10503	82,0	10	2,00	1,00	2		3	23,274	0,470	16,26
10504	82,0	10	2,00	1,00	3		2	17,322	0,710	24,87
10505	82,0	10	2,00	1,00	4		1	15,155	0,893	33,50
10510	81,7	10	2,00	1,00	1	4	0,3	15,826	1,030	29,98
10511	81,7	10	2,00	1,00	2	3	0,3	20,266	1,360	31,88
10512	81,7	10	2,00	1,00	3	2	0,3	15,799	1,320	33,77
10513	81,7	10	2,00	1,00	4	1	0,3	11,339	1,256	35,66
10518	86,0	10	2,25	0,75	1			4,529	0,980	69,12
10519	86,0	10	2,25	0,75		1		6,567	0,990	67,28
10520	86,0	10	2,25	0,75			1	8,436	0,510	60,52
10522	86,0	10	2,25	0,75	0,5	0,5		5,117	1,070	68,27
10523	86,0	10	2,25	0,75	0,5		0,5	6,380	0,660	64,95
10525	85,7	10	2,25	0,75	0,5	0,5	0,3	6,995	0,740	63,72
10527	84,0	10	2,25	0,75	3			5,207	1,060	55,61
10528	84,0	10	2,25	0,75		3		6,593	1,020	49,97
10529	84,0	10	2,25	0,75			3	21,179	0,450	29,77
10531	84,0	10	2,25	0,75	1	2		12,001	1,430	51,86
10532	84,0	10	2,25	0,75	2	1		7,852	1,380	53,73
10533	84,0	10	2,25	0,75	1		2	17,268	0,440	38,39
10534	84,0	10	2,25	0,75	2		1	12,888	0,710	47,01
10537	83,7	10	2,25	0,75	1	2	0,3	13,993	0,980	47,30
10538	83,7	10	2,25	0,75	2	1	0,3	11,144	1,190	49,18
10541	82,0	10	2,25	0,75	5			5,220	1,070	42,10
10542	82,0	10	2,25	0,75		5		5,097	1,020	32,64
10543	82,0	10	2,25	0,75			5	33,926	0,470	-0,98
10545	82,0	10	2,25	0,75	1	4		14,307	1,230	34,54
10546	82,0	10	2,25	0,75	2	3		17,406	1,560	36,44
10547	82,0	10	2,25	0,75	3	2		12,567	1,530	38,33
10548	82,0	10	2,25	0,75	4	1		7,858	1,376	40,22
10549	82,0	10	2,25	0,75	1		4	30,257	0,460	7,64
10550	82,0	10	2,25	0,75	2		3	21,327	0,460	16,25
10551	82,0	10	2,25	0,75	3		2	18,432	0,720	24,87
10552	82,0	10	2,25	0,75	4		1	15,425	0,885	33,49
10557	81,7	10	2,25	0,75	1	4	0,3	16,686	1,040	29,98
10558	81,7	10	2,25	0,75	2	3	0,3	19,830	1,350	31,87
10559	81,7	10	2,25	0,75	3	2	0,3	15,450	1,310	33,77
10560	81,7	10	2,25	0,75	4	1	0,3	11,151	1,184	35,66
15001	83,0	15	0,33	0,67	1			1,644	1,524	46,08



Nº	%MgO	%C	%CaO	%SiO <sub>2</sub>	%Al	%Si	%B <sub>4</sub> C	% Fase Líquida	Viscosidade (Poise)	% Perda de Carbono
15002	83,0	15	0,33	0,67		1		0,309	1,031	44,83
15003	83,0	15	0,33	0,67			1	7,826	0,550	40,33
15005	83,0	15	0,33	0,67	0,5	0,5		3,414	1,608	45,52
15006	83,0	15	0,33	0,67	0,5		0,5	5,359	0,720	43,28
15008	82,7	15	0,33	0,67	0,5	0,5	0,3	6,108	0,968	42,47
15010	81,0	15	0,33	0,67	3			1,654	1,524	37,06
15011	81,0	15	0,33	0,67		3		0,000		33,28
15012	81,0	15	0,33	0,67			3	20,594	0,496	19,82
15014	81,0	15	0,33	0,67	1	2		3,078	1,608	34,54
15015	81,0	15	0,33	0,67	2	1		3,301	1,608	35,81
15016	81,0	15	0,33	0,67	1		2	15,713	0,566	25,56
15017	81,0	15	0,33	0,67	2		1	9,055	0,650	31,31
15020	80,7	15	0,33	0,67	1	2	0,3	11,118	1,242	31,50
15021	80,7	15	0,33	0,67	2	1	0,3	9,017	1,167	32,77
15024	79,0	15	0,33	0,67	5			1,663	1,524	28,05
15025	79,0	15	0,33	0,67		5		0,000		21,73
15026	79,0	15	0,33	0,67			5	33,340	0,482	-0,69
15028	79,0	15	0,33	0,67	1	4		2,631	1,608	22,99
15029	79,0	15	0,33	0,67	2	3		2,855	1,608	24,26
15030	79,0	15	0,33	0,67	3	2		3,078	1,608	25,53
15031	79,0	15	0,33	0,67	4	1		3,302	1,608	26,80
15032	79,0	15	0,33	0,67	1		4	29,085	0,535	5,06
15033	79,0	15	0,33	0,67	2		3	22,399	0,535	10,80
15034	79,0	15	0,33	0,67	3		2	15,717	0,566	16,55
15035	79,0	15	0,33	0,67	4		1	9,060	0,650	22,30
15040	78,7	15	0,33	0,67	1	4	0,3	11,217	1,238	19,95
15041	78,7	15	0,33	0,67	2	3	0,3	12,880	1,257	21,22
15042	78,7	15	0,33	0,67	3	2	0,3	12,909	1,257	22,49
15043	78,7	15	0,33	0,67	4	1	0,3	9,031	1,167	23,75
15048	83,0	15	0,50	0,50	1			1,403	1,274	46,06
15049	83,0	15	0,50	0,50		1		1,040	1,031	44,83
15050	83,0	15	0,50	0,50			1	7,493	0,530	40,33
15052	83,0	15	0,50	0,50	0,5	0,5		3,688	1,539	45,51
15053	83,0	15	0,50	0,50	0,5		0,5	5,113	0,675	43,27
15055	82,7	15	0,50	0,50	0,5	0,5	0,3	5,793	0,980	42,47
15057	81,0	15	0,50	0,50	3			1,407	1,274	37,05
15058	81,0	15	0,50	0,50		3		0,000		33,28
15059	81,0	15	0,50	0,50			3	20,256	0,493	19,82
15061	81,0	15	0,50	0,50	1	2		4,904	1,608	34,54
15062	81,0	15	0,50	0,50	2	1		5,128	1,608	35,81
15063	81,0	15	0,50	0,50	1		2	15,494	0,549	25,56

Nº	%MgO	%C	%CaO	%SiO <sub>2</sub>	%Al	%Si	%B <sub>4</sub> C	% Fase Líquida	Viscosidade (Poise)	% Perda de Carbono
15064	81,0	15	0,50	0,50	2		1	8,967	0,615	31,30
15067	80,7	15	0,50	0,50	1	2	0,3	11,444	1,207	31,50
15068	80,7	15	0,50	0,50	2	1	0,3	8,770	1,183	32,76
15071	79,0	15	0,50	0,50	5			1,411	1,274	28,04
15072	79,0	15	0,50	0,50		5		0,000		21,73
15073	79,0	15	0,50	0,50			5	32,999	0,482	-0,69
15075	79,0	15	0,50	0,50	1	4		4,458	1,608	22,99
15076	79,0	15	0,50	0,50	2	3		4,681	1,608	24,26
15077	79,0	15	0,50	0,50	3	2		4,905	1,608	25,53
15078	79,0	15	0,50	0,50	4	1		5,128	1,608	26,80
15079	79,0	15	0,50	0,50	1		4	28,809	0,521	5,06
15080	79,0	15	0,50	0,50	2		3	22,142	0,532	10,80
15081	79,0	15	0,50	0,50	3		2	15,497	0,549	16,55
15082	79,0	15	0,50	0,50	4		1	8,971	0,615	22,30
15087	78,7	15	0,50	0,50	1	4	0,3	11,523	1,231	19,95
15088	78,7	15	0,50	0,50	2	3	0,3	14,351	1,317	21,22
15089	78,7	15	0,50	0,50	3	2	0,3	13,611	1,317	22,49
15090	78,7	15	0,50	0,50	4	1	0,3	8,783	1,183	23,75
15095	83,0	15	0,67	0,33	1			1,348	1,055	46,05
15096	83,0	15	0,67	0,33		1		1,812	1,031	44,83
15097	83,0	15	0,67	0,33			1	7,191	0,495	40,32
15099	83,0	15	0,67	0,33	0,5	0,5		3,437	1,524	45,50
15100	83,0	15	0,67	0,33	0,5		0,5	4,914	0,650	43,27
15102	82,7	15	0,67	0,33	0,5	0,5	0,3	5,519	0,949	42,46
15104	81,0	15	0,67	0,33	3			1,355	1,055	37,04
15105	81,0	15	0,67	0,33		3		0,316	1,031	33,28
15106	81,0	15	0,67	0,33			3	19,945	0,477	19,82
15108	81,0	15	0,67	0,33	1	2		6,850	1,608	34,54
15109	81,0	15	0,67	0,33	2	1		5,900	1,590	35,81
15110	81,0	15	0,67	0,33	1		2	15,353	0,549	25,55
15111	81,0	15	0,67	0,33	2		1	6,186	0,603	31,30
15114	80,7	15	0,67	0,33	1	2	0,3	11,852	1,188	31,50
15115	80,7	15	0,67	0,33	2	1	0,3	8,583	1,140	32,76
15118	79,0	15	0,67	0,33	5			1,362	1,055	28,03
15119	79,0	15	0,67	0,33		5		0,000		21,73
15120	79,0	15	0,67	0,33			5	32,684	0,479	-0,69
15122	79,0	15	0,67	0,33	1	4		6,404	1,608	22,99
15123	79,0	15	0,67	0,33	2	3		6,627	1,608	24,26
15124	79,0	15	0,67	0,33	3	2		6,851	1,608	25,53
15125	79,0	15	0,67	0,33	4	1		5,914	1,590	26,79
15126	79,0	15	0,67	0,33	1		4	28,588	0,518	5,06

Nº	%MgO	%C	%CaO	%SiO <sub>2</sub>	%Al	%Si	%B <sub>4</sub> C	% Fase Líquida	Viscosidade (Poise)	% Perda de Carbono
15127	79,0	15	0,67	0,33	2		3	21,944	0,519	10,80
15128	79,0	15	0,67	0,33	3		2	15,355	0,549	16,55
15129	79,0	15	0,67	0,33	4		1	6,190	0,603	22,30
15134	78,7	15	0,67	0,33	1	4	0,3	11,907	1,188	19,95
15135	78,7	15	0,67	0,33	2	3	0,3	15,975	1,307	21,22
15136	78,7	15	0,67	0,33	3	2	0,3	13,355	1,274	22,49
15137	78,7	15	0,67	0,33	4	1	0,3	8,594	1,140	23,75
15142	83,0	15	0,75	0,25	1			1,522	1,069	46,05
15143	83,0	15	0,75	0,25		1		2,151	1,031	44,83
15144	83,0	15	0,75	0,25			1	7,051	0,493	40,32
15146	83,0	15	0,75	0,25	0,5	0,5		3,326	1,498	45,50
15147	83,0	15	0,75	0,25	0,5		0,5	4,827	0,633	43,27
15149	82,7	15	0,75	0,25	0,5	0,5	0,3	5,396	0,933	42,46
15151	81,0	15	0,75	0,25	3			1,534	1,095	37,04
15152	81,0	15	0,75	0,25		3		0,655	1,031	33,28
15153	81,0	15	0,75	0,25			3	19,800	0,477	19,81
15155	81,0	15	0,75	0,25	1	2		7,702	1,608	34,54
15156	81,0	15	0,75	0,25	2	1		5,766	1,531	35,81
15157	81,0	15	0,75	0,25	1		2	15,289	0,533	25,55
15158	81,0	15	0,75	0,25	2		1	5,123	0,567	31,30
15161	80,7	15	0,75	0,25	1	2	0,3	12,048	1,188	31,50
15162	80,7	15	0,75	0,25	2	1	0,3	8,494	1,177	32,76
15165	79,0	15	0,75	0,25	5			1,546	1,095	28,03
15166	79,0	15	0,75	0,25		5		0,000		21,73
15167	79,0	15	0,75	0,25			5	32,537	0,479	-0,69
15169	79,0	15	0,75	0,25	1	4		7,256	1,608	22,99
15170	79,0	15	0,75	0,25	2	3		7,479	1,608	24,26
15171	79,0	15	0,75	0,25	3	2		7,703	1,608	25,53
15172	79,0	15	0,75	0,25	4	1		5,779	1,531	26,79
15173	79,0	15	0,75	0,25	1		4	28,479	0,518	5,06
15174	79,0	15	0,75	0,25	2		3	21,849	0,516	10,80
15175	79,0	15	0,75	0,25	3		2	15,290	0,533	16,55
15176	79,0	15	0,75	0,25	4		1	5,125	0,567	22,29
15181	78,7	15	0,75	0,25	1	4	0,3	12,091	1,188	19,95
15182	78,7	15	0,75	0,25	2	3	0,3	16,703	1,345	21,22
15183	78,7	15	0,75	0,25	3	2	0,3	13,235	1,267	22,49
15184	78,7	15	0,75	0,25	4	1	0,3	8,511	1,177	23,75
15189	82,0	15	0,67	1,33	1			3,325	1,515	46,08
15190	82,0	15	0,67	1,33		1		1,463	1,031	44,83
15191	82,0	15	0,67	1,33			1	9,296	0,606	40,34
15193	82,0	15	0,67	1,33	0,5	0,5		5,066	1,504	45,52

Nº	%MgO	%C	%CaO	%SiO <sub>2</sub>	%Al	%Si	%B <sub>4</sub> C	% Fase Líquida	Viscosidade (Poise)	% Perda de Carbono
15194	82,0	15	0,67	1,33	0,5		0,5	6,751	0,807	43,29
15196	81,7	15	0,67	1,33	0,5	0,5	0,3	7,534	1,041	42,47
15198	80,0	15	0,67	1,33	3			3,334	1,515	37,06
15199	80,0	15	0,67	1,33		3		0,000		33,28
15200	80,0	15	0,67	1,33			3	22,068	0,523	19,82
15202	80,0	15	0,67	1,33	1	2		6,746	1,608	34,54
15203	80,0	15	0,67	1,33	2	1		6,970	1,608	35,81
15204	80,0	15	0,67	1,33	1		2	17,795	0,631	25,56
15205	80,0	15	0,67	1,33	2		1	11,549	0,761	31,31
15208	79,7	15	0,67	1,33	1	2	0,3	11,871	1,188	31,50
15209	79,7	15	0,67	1,33	2	1	0,3	10,780	1,265	32,77
15212	78,0	15	0,67	1,33	5			3,344	1,515	28,05
15213	78,0	15	0,67	1,33		5		0,000		21,73
15214	78,0	15	0,67	1,33			5	34,823	0,511	-0,68
15216	78,0	15	0,67	1,33	1	4		6,300	1,608	22,99
15217	78,0	15	0,67	1,33	2	3		6,523	1,608	24,26
15218	78,0	15	0,67	1,33	3	2		6,747	1,608	25,53
15219	78,0	15	0,67	1,33	4	1		6,970	1,608	26,80
15220	78,0	15	0,67	1,33	1		4	30,849	0,547	5,06
15221	78,0	15	0,67	1,33	2		3	24,768	0,582	10,80
15222	78,0	15	0,67	1,33	3		2	18,131	0,650	16,55
15223	78,0	15	0,67	1,33	4		1	11,555	0,761	22,30
15228	77,7	15	0,67	1,33	1	4	0,3	11,927	1,188	19,95
15229	77,7	15	0,67	1,33	2	3	0,3	15,949	1,307	21,22
15230	77,7	15	0,67	1,33	3	2	0,3	15,622	1,307	22,49
15231	77,7	15	0,67	1,33	4	1	0,3	10,793	1,265	23,75
15236	82,0	15	1,00	1,00	1			2,882	1,297	46,06
15237	82,0	15	1,00	1,00		1		2,917	1,031	44,83
15238	82,0	15	1,00	1,00			1	8,661	0,565	40,33
15240	82,0	15	1,00	1,00	0,5	0,5		4,926	1,414	45,51
15241	82,0	15	1,00	1,00	0,5		0,5	6,240	0,764	43,28
15243	81,7	15	1,00	1,00	0,5	0,5	0,3	6,952	0,985	42,47
15245	80,0	15	1,00	1,00	3			2,886	1,297	37,05
15246	80,0	15	1,00	1,00		3		1,421	1,031	33,28
15247	80,0	15	1,00	1,00			3	21,436	0,502	19,82
15249	80,0	15	1,00	1,00	1	2		9,825	1,565	34,55
15250	80,0	15	1,00	1,00	2	1		7,595	1,531	35,81
15251	80,0	15	1,00	1,00	1		2	17,307	0,593	25,56
15252	80,0	15	1,00	1,00	2		1	11,982	0,786	31,31
15255	79,7	15	1,00	1,00	1	2	0,3	12,759	1,209	31,50
15256	79,7	15	1,00	1,00	2	1	0,3	10,343	1,259	32,76

Nº	%MgO	%C	%CaO	%SiO <sub>2</sub>	%Al	%Si	%B <sub>4</sub> C	% Fase Líquida	Viscosidade (Poise)	% Perda de Carbono
15259	78,0	15	1,00	1,00	5			2,890	1,297	28,04
15260	78,0	15	1,00	1,00		5		0,000		21,73
15261	78,0	15	1,00	1,00			5	34,189	0,493	-0,69
15263	78,0	15	1,00	1,00	1	4		9,780	1,608	22,99
15264	78,0	15	1,00	1,00	2	3		10,174	1,608	24,26
15265	78,0	15	1,00	1,00	3	2		10,398	1,608	25,53
15266	78,0	15	1,00	1,00	4	1		7,608	1,531	26,79
15267	78,0	15	1,00	1,00	1		4	30,344	0,530	5,06
15268	78,0	15	1,00	1,00	2		3	24,468	0,584	10,80
15269	78,0	15	1,00	1,00	3		2	18,015	0,614	16,55
15270	78,0	15	1,00	1,00	4		1	11,986	0,786	22,30
15275	77,7	15	1,00	1,00	1	4	0,3	12,766	1,216	19,95
15276	77,7	15	1,00	1,00	2	3	0,3	19,122	1,368	21,22
15277	77,7	15	1,00	1,00	3	2	0,3	15,089	1,293	22,49
15278	77,7	15	1,00	1,00	4	1	0,3	10,354	1,259	23,75
15283	82,0	15	1,33	0,67	1			2,861	1,101	46,05
15284	82,0	15	1,33	0,67		1		4,370	1,031	44,83
15285	82,0	15	1,33	0,67			1	8,048	0,524	40,32
15287	82,0	15	1,33	0,67	0,5	0,5		4,449	1,300	45,49
15288	82,0	15	1,33	0,67	0,5		0,5	5,794	0,691	43,27
15290	81,7	15	1,33	0,67	0,5	0,5	0,3	6,425	0,946	42,46
15292	80,0	15	1,33	0,67	3			2,869	1,101	37,04
15293	80,0	15	1,33	0,67		3		2,875	1,031	33,28
15294	80,0	15	1,33	0,67			3	20,811	0,486	19,82
15296	80,0	15	1,33	0,67	1	2		11,113	1,513	34,55
15297	80,0	15	1,33	0,67	2	1		7,042	1,524	35,80
15298	80,0	15	1,33	0,67	1		2	16,848	0,578	25,56
15299	80,0	15	1,33	0,67	2		1	12,520	0,787	31,30
15302	79,7	15	1,33	0,67	1	2	0,3	13,603	1,202	31,50
15303	79,7	15	1,33	0,67	2	1	0,3	9,977	1,197	32,76
15306	78,0	15	1,33	0,67	5			2,878	1,101	28,03
15307	78,0	15	1,33	0,67		5		1,379	1,031	21,73
15308	78,0	15	1,33	0,67			5	33,558	0,477	-0,69
15310	78,0	15	1,33	0,67	1	4		11,000	1,513	22,99
15311	78,0	15	1,33	0,67	2	3		13,825	1,608	24,26
15312	78,0	15	1,33	0,67	3	2		11,894	1,557	25,53
15313	78,0	15	1,33	0,67	4	1		7,052	1,524	26,79
15314	78,0	15	1,33	0,67	1		4	29,857	0,527	5,06
15315	78,0	15	1,33	0,67	2		3	23,490	0,567	10,80
15316	78,0	15	1,33	0,67	3		2	12,570	0,598	16,55
15317	78,0	15	1,33	0,67	4		1	12,723	0,814	22,30

Nº	%MgO	%C	%CaO	%SiO <sub>2</sub>	%Al	%Si	%B <sub>4</sub> C	% Fase Líquida	Viscosidade (Poise)	% Perda de Carbono
15322	77,7	15	1,33	0,67	1	4	0,3	13,725	1,237	19,95
15323	77,7	15	1,33	0,67	2	3	0,3	19,382	1,353	21,22
15324	77,7	15	1,33	0,67	3	2	0,3	14,582	1,298	22,48
15325	77,7	15	1,33	0,67	4	1	0,3	9,987	1,197	23,75
15330	82,0	15	1,50	0,50	1			3,355	1,054	46,05
15331	82,0	15	1,50	0,50		1		5,101	1,031	44,83
15332	82,0	15	1,50	0,50			1	7,726	0,501	40,32
15334	82,0	15	1,50	0,50	0,5	0,5		4,217	1,203	45,48
15335	82,0	15	1,50	0,50	0,5		0,5	5,576	0,646	43,27
15337	81,7	15	1,50	0,50	0,5	0,5	0,3	6,166	0,887	42,45
15339	80,0	15	1,50	0,50	3			3,368	1,054	37,04
15340	80,0	15	1,50	0,50		3		3,605	1,031	33,28
15341	80,0	15	1,50	0,50			3	20,478	0,483	19,82
15343	80,0	15	1,50	0,50	1	2		11,243	1,504	34,54
15344	80,0	15	1,50	0,50	2	1		6,757	1,498	35,80
15345	80,0	15	1,50	0,50	1		2	16,612	0,579	25,56
15346	80,0	15	1,50	0,50	2		1	12,295	0,769	31,30
15349	79,7	15	1,50	0,50	1	2	0,3	13,283	1,188	31,50
15350	79,7	15	1,50	0,50	2	1	0,3	9,807	1,216	32,76
15353	78,0	15	1,50	0,50	5			3,381	1,054	28,03
15354	78,0	15	1,50	0,50		5		2,110	1,031	21,73
15355	78,0	15	1,50	0,50			5	33,220	0,474	-0,69
15357	78,0	15	1,50	0,50	1	4		11,608	1,474	22,99
15358	78,0	15	1,50	0,50	2	3		15,652	1,608	24,26
15359	78,0	15	1,50	0,50	3	2		11,578	1,531	25,52
15360	78,0	15	1,50	0,50	4	1		6,765	1,468	26,78
15361	78,0	15	1,50	0,50	1		4	29,601	0,533	5,06
15362	78,0	15	1,50	0,50	2		3	20,817	0,566	10,80
15363	78,0	15	1,50	0,50	3		2	10,218	0,568	16,55
15364	78,0	15	1,50	0,50	4		1	13,019	0,811	22,30
15369	77,7	15	1,50	0,50	1	4	0,3	14,236	1,230	19,95
15370	77,7	15	1,50	0,50	2	3	0,3	19,086	1,346	21,22
15371	77,7	15	1,50	0,50	3	2	0,3	14,315	1,292	22,48
15372	77,7	15	1,50	0,50	4	1	0,3	9,816	1,216	23,74
15377	81,0	15	1,00	2,00	1			5,022	1,484	46,08
15378	81,0	15	1,00	2,00		1		2,568	1,031	44,83
15379	81,0	15	1,00	2,00			1	10,796	0,655	40,34
15381	81,0	15	1,00	2,00	0,5	0,5		6,395	1,415	45,52
15382	81,0	15	1,00	2,00	0,5		0,5	8,171	0,887	43,29
15384	80,7	15	1,00	2,00	0,5	0,5	0,3	8,988	1,056	42,48
15386	79,0	15	1,00	2,00	3			5,032	1,484	37,06

Nº	%MgO	%C	%CaO	%SiO <sub>2</sub>	%Al	%Si	%B <sub>4</sub> C	% Fase Líquida	Viscosidade (Poise)	% Perda de Carbono
15387	79,0	15	1,00	2,00		3		1,073	1,031	33,28
15388	79,0	15	1,00	2,00			3	23,564	0,551	19,82
15390	79,0	15	1,00	2,00	1	2		9,820	1,565	34,55
15391	79,0	15	1,00	2,00	2	1		9,869	1,565	35,81
15392	79,0	15	1,00	2,00	1		2	19,143	0,662	25,57
15393	79,0	15	1,00	2,00	2		1	13,918	0,870	31,31
15396	78,7	15	1,00	2,00	1	2	0,3	12,765	1,209	31,50
15397	78,7	15	1,00	2,00	2	1	0,3	12,528	1,305	32,76
15400	77,0	15	1,00	2,00	5			5,042	1,484	28,05
15401	77,0	15	1,00	2,00		5		0,000		21,73
15402	77,0	15	1,00	2,00			5	36,325	0,523	-0,68
15404	77,0	15	1,00	2,00	1	4		9,782	1,608	22,99
15405	77,0	15	1,00	2,00	2	3		10,070	1,608	24,26
15406	77,0	15	1,00	2,00	3	2		10,294	1,608	25,53
15407	77,0	15	1,00	2,00	4	1		9,884	1,565	26,79
15408	77,0	15	1,00	2,00	1		4	32,204	0,578	5,06
15409	77,0	15	1,00	2,00	2		3	27,209	0,650	10,80
15410	77,0	15	1,00	2,00	3		2	20,626	0,687	16,55
15411	77,0	15	1,00	2,00	4		1	13,925	0,870	22,30
15416	76,7	15	1,00	2,00	1	4	0,3	12,775	1,216	19,95
15417	76,7	15	1,00	2,00	2	3	0,3	19,086	1,368	21,22
15418	76,7	15	1,00	2,00	3	2	0,3	17,347	1,361	22,49
15419	76,7	15	1,00	2,00	4	1	0,3	12,541	1,305	23,75
15424	81,0	15	1,50	1,50	1			4,329	1,267	46,06
15425	81,0	15	1,50	1,50		1		4,752	1,031	44,83
15426	81,0	15	1,50	1,50			1	9,809	0,606	40,33
15428	81,0	15	1,50	1,50	0,5	0,5		6,122	1,346	45,50
15429	81,0	15	1,50	1,50	0,5		0,5	7,355	0,791	43,28
15431	80,7	15	1,50	1,50	0,5	0,5	0,3	8,098	1,012	42,46
15433	79,0	15	1,50	1,50	3			4,333	1,267	37,05
15434	79,0	15	1,50	1,50		3		3,257	1,031	33,28
15435	79,0	15	1,50	1,50			3	22,586	0,530	19,82
15437	79,0	15	1,50	1,50	1	2		11,724	1,504	34,55
15438	79,0	15	1,50	1,50	2	1		8,987	1,541	35,80
15439	79,0	15	1,50	1,50	1		2	18,347	0,619	25,56
15440	79,0	15	1,50	1,50	2		1	13,887	0,839	31,31
15443	78,7	15	1,50	1,50	1	2	0,3	14,294	1,230	31,50
15444	78,7	15	1,50	1,50	2	1	0,3	11,842	1,241	32,76
15447	77,0	15	1,50	1,50	5			4,337	1,267	28,04
15448	77,0	15	1,50	1,50		5		1,762	1,031	21,73
15449	77,0	15	1,50	1,50			5	35,347	0,505	-0,68

Nº	%MgO	%C	%CaO	%SiO <sub>2</sub>	%Al	%Si	%B <sub>4</sub> C	% Fase Líquida	Viscosidade (Poise)	% Perda de Carbono
15451	77,0	15	1,50	1,50	1	4		11,586	1,474	22,99
15452	77,0	15	1,50	1,50	2	3		15,548	1,608	24,26
15453	77,0	15	1,50	1,50	3	2		13,854	1,599	25,53
15454	77,0	15	1,50	1,50	4	1		8,998	1,541	26,79
15455	77,0	15	1,50	1,50	1		4	31,396	0,556	5,06
15456	77,0	15	1,50	1,50	2		3	27,000	0,615	10,80
15457	77,0	15	1,50	1,50	3		2	20,910	0,705	16,55
15458	77,0	15	1,50	1,50	4		1	14,492	0,891	22,30
15463	76,7	15	1,50	1,50	1	4	0,3	14,227	1,230	19,95
15464	76,7	15	1,50	1,50	2	3	0,3	21,165	1,390	21,22
15465	76,7	15	1,50	1,50	3	2	0,3	16,530	1,333	22,48
15466	76,7	15	1,50	1,50	4	1	0,3	11,852	1,241	23,75
15471	81,0	15	2,00	1,00	1			4,403	1,070	46,05
15472	81,0	15	2,00	1,00		1		6,978	1,031	44,83
15473	81,0	15	2,00	1,00			1	8,890	0,540	40,32
15475	81,0	15	2,00	1,00	0,5	0,5		5,435	1,193	45,48
15476	81,0	15	2,00	1,00	0,5		0,5	6,688	0,701	43,27
15478	80,7	15	2,00	1,00	0,5	0,5	0,3	7,342	0,911	42,45
15480	79,0	15	2,00	1,00	3			4,412	1,070	37,04
15481	79,0	15	2,00	1,00		3		5,482	1,031	33,28
15482	79,0	15	2,00	1,00			3	21,651	0,495	19,82
15484	79,0	15	2,00	1,00	1	2		12,427	1,406	34,54
15485	79,0	15	2,00	1,00	2	1		8,210	1,435	35,79
15486	79,0	15	2,00	1,00	1		2	17,630	0,584	25,56
15487	79,0	15	2,00	1,00	2		1	13,217	0,790	31,31
15490	78,7	15	2,00	1,00	1	2	0,3	14,437	1,209	31,50
15491	78,7	15	2,00	1,00	2	1	0,3	11,332	1,256	32,75
15494	77,0	15	2,00	1,00	5			4,421	1,101	28,03
15495	77,0	15	2,00	1,00		5		3,987	1,031	21,73
15496	77,0	15	2,00	1,00			5	34,406	0,486	-0,69
15498	77,0	15	2,00	1,00	1	4		13,428	1,424	22,99
15499	77,0	15	2,00	1,00	2	3		17,854	1,557	24,26
15500	77,0	15	2,00	1,00	3	2		12,993	1,518	25,52
15501	77,0	15	2,00	1,00	4	1		8,217	1,407	26,78
15502	77,0	15	2,00	1,00	1		4	30,646	0,525	5,06
15503	77,0	15	2,00	1,00	2		3	23,155	0,595	10,80
15504	77,0	15	2,00	1,00	3		2	17,323	0,770	16,55
15505	77,0	15	2,00	1,00	4		1	15,155	0,893	22,30
15510	76,7	15	2,00	1,00	1	4	0,3	15,865	1,221	19,95
15511	76,7	15	2,00	1,00	2	3	0,3	20,283	1,331	21,22
15512	76,7	15	2,00	1,00	3	2	0,3	15,800	1,369	22,48



Nº	%MgO	%C	%CaO	%SiO <sub>2</sub>	%Al	%Si	%B <sub>4</sub> C	% Fase Líquida	Viscosidade (Poise)	% Perda de Carbono
15513	76,7	15	2,00	1,00	4	1	0,3	11,339	1,256	23,74
15518	81,0	15	2,25	0,75	1			4,557	0,987	46,05
15519	81,0	15	2,25	0,75		1		6,567	0,995	44,82
15520	81,0	15	2,25	0,75			1	8,436	0,514	40,31
15522	81,0	15	2,25	0,75	0,5	0,5		5,131	1,044	45,48
15523	81,0	15	2,25	0,75	0,5		0,5	6,386	0,671	43,27
15525	80,7	15	2,25	0,75	0,5	0,5	0,3	7,002	0,874	42,45
15527	79,0	15	2,25	0,75	3			5,226	1,054	37,04
15528	79,0	15	2,25	0,75		3		6,597	1,031	33,28
15529	79,0	15	2,25	0,75			3	21,179	0,493	19,82
15531	79,0	15	2,25	0,75	1	2		12,012	1,459	34,54
15532	79,0	15	2,25	0,75	2	1		7,853	1,376	35,79
15533	79,0	15	2,25	0,75	1		2	17,283	0,582	25,56
15534	79,0	15	2,25	0,75	2		1	12,907	0,788	31,31
15537	78,7	15	2,25	0,75	1	2	0,3	14,001	1,195	31,50
15538	78,7	15	2,25	0,75	2	1	0,3	11,145	1,902	32,75
15541	77,0	15	2,25	0,75	5			5,239	1,707	28,03
15542	77,0	15	2,25	0,75		5		5,101	1,683	21,73
15543	77,0	15	2,25	0,75			5	33,926	0,746	-0,69
15545	77,0	15	2,25	0,75	1	4		14,355	2,327	22,99
15546	77,0	15	2,25	0,75	2	3		17,407	2,527	24,26
15547	77,0	15	2,25	0,75	3	2		12,568	2,540	25,52
15548	77,0	15	2,25	0,75	4	1		7,859	2,283	26,78
15549	77,0	15	2,25	0,75	1		4	30,276	0,834	5,06
15550	77,0	15	2,25	0,75	2		3	21,220	0,895	10,80
15551	77,0	15	2,25	0,75	3		2	18,478	1,157	16,55
15552	77,0	15	2,25	0,75	4		1	15,425	1,376	22,30
15557	76,7	15	2,25	0,75	1	4	0,3	16,721	1,959	19,95
15558	76,7	15	2,25	0,75	2	3	0,3	19,847	2,144	21,22
15559	76,7	15	2,25	0,75	3	2	0,3	15,450	2,133	22,48
15560	76,7	15	2,25	0,75	4	1	0,3	11,151	1,902	23,74