UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

REJANE CARNEIRO MOTA

**Estudo “Post Mortem” em revestimentos refratários de panela de aciaria
elétrica**

**Lorena
2017**

REJANE CARNEIRO MOTA

Estudo “Post Mortem” em revestimentos refratários de panela de aciaria elétrica

Tese apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutora em Ciências pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais na área de concentração: materiais convencionais e avançados

Orientador: Prof. Dr. Fernando Vernilli Júnior

Versão reimpressa e corrigida

Lorena
2017

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Mota, Rejane Carneiro

Estudo "Post Mortem" em revestimentos refratários
de panela de aciaria elétrica / Rejane Carneiro
Mota; orientador Fernando Vernillli Junior - ed.
reimp., corr. - Lorena, 2017.
126 p.

Tese (Doutorado em Ciências - Programa de Pós
Graduação em Engenharia de Materiais na Área de
Materiais Convencionais e Avançados) - Escola de
Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.
2017

Orientador: Fernando Vernillli Junior

1. Desgaste. 2. Siderurgia. 3. Escoria. I. Título.
II. Junior, Fernando Vernillli, orient.

Dedico este trabalho primeiramente a minha querida mãe do céu, Nossa Senhora Aparecida, por esta graça alcançada, ao meu querido Pai (in memorian), minha mãe e minhas irmãs. Pelas orações dos meus amigos e familiares, que me ajudaram a fortalecer meu espírito, superar as dificuldades e colher grandes frutos.

“... caíam mil homens à tua esquerda e dez mil a tua direita, tu não serás atingido, porém verás com teus próprios olhos o castigo dos pecadores, porque o Senhor é o teu refúgio. Escolheste por asilo o Altíssimo.”

Palavra do Senhor, Salmo 90, Bíblia sagrada.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Professor Dr. Fernando Vernilli, que me ajudou a desenvolver esse trabalho, auxiliando-me nas minhas dúvidas e colaborando com muita ética na minha vida acadêmica e profissional.

Ao Professor Dr. Alejandro Varez Alvarez, pela receptividade e co-orientação durante as análises laboratoriais na Universidad Carlos III de Madrid.

A empresa Amsted Maxion, pela oportunidade de realização deste trabalho de doutorado na EEL-USP.

A CAPES pela concessão e suporte financeiro desta tese de doutorado.

A Ludmila Osuna da biblioteca EEL-USP, além de uma excelente profissional, uma verdadeira amiga. Pelo seu apoio, conselhos e incentivos, que ajudaram a obter mais maturidade e me tornar um ser humano melhor.

A minha lindíssima amiga Andressa Moreira, inteligente e maravilhosa, amiga para todas as horas, que sempre teve ouvidos para ouvir meus desesperos, meus choros e ajudar na minha tese de doutorado.

Aos meus queridos amigos do grupo de pesquisa do mestrado e doutorado.

Ao meu querido amigo Marcelo Belchior, pela força e oportunidade de ter conhecido a Amsted Maxion.

A minha supervisora de estágio docente Professora Dra. Daniela Camargo Vernilli, pela oportunidade do acompanhamento em suas disciplinas, o que enriqueceu mais ainda o meu intelecto, me tornando uma profissional mais madura.

Ao meu querido amigo Luiz Minnatti (in memoriam), ao qual está junto de Deus, pela amizade verdadeira, por todos os conselhos, apoio, atenção e compreensão desde o início do meu doutorado, ao qual jamais esquecerei.

A cidade de Lorena, pelo acolhimento e pela oportunidade de ter conhecido pessoas de elevado valor profissional.

RESUMO

MOTA, R.C. **Estudo “Post Mortem” em revestimentos refratários de panela de aciaria elétrica.** 2017. 126 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, SP, 2017.

O desgaste em revestimentos refratários é um dos problemas críticos encontrados em ambientes siderúrgicos, que limita a produtividade do processo devido a necessidade de paradas para manutenção nos equipamentos industriais, em favor da substituição do revestimento refratário em regiões desgastadas. Para identificar e caracterizar os mecanismos de desgaste gerados pela ação do banho metal/escória na microestrutura de materiais refratários utilizados como revestimento de painéis de aço de aciaria elétrica, o objetivo deste trabalho foi dividido em três etapas. A primeira etapa é denominada de estudo “*Post-Mortem*”, que consiste na amostragem dos tijolos refratários da panela de aço, ao qual foram preparados para análises físico-químicas e microestruturais para a identificação dos mecanismos de desgastes atuantes. A segunda etapa consistiu na preparação dos tijolos novos (mesma composição química dos tijolos post mortem) de maneira a avaliar seu comportamento em relação ao ataque por escória e/ou metal em ensaios termoquímicos e analisar os resultados obtidos com os tijolos “*Post – Mortem*”. A terceira etapa foi baseada nos resultados obtidos das investigações das etapas anteriores, ao qual, foram propostos novos tijolos comerciais com diferentes formulações, em parceria com uma indústria brasileira de materiais refratários (Togni refratários), que atenda melhor as exigências das aciarias elétricas. Os resultados que foram apresentados por esta tese, comprovaram que os revestimentos próximos ao ideal, seria os refratários com matriz de cromo (amostra AC_1) e matriz de carbono (amostra AC_2).

Palavras-chave: Desgaste, Siderurgia, Escória.

ABSTRACT

MOTA, R.C. **Post Mortem study on refractory lining of electric steel ladle.** 2017. 126p. Thesis (Doctor of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, SP, 2017.

Wear on lining refractory is the critical problems found in steelmaking environments, which limits process productivity due to the need for maintenance shutdowns in industrial equipments, in favor of replacing the refractory lining on wear regions. The objective of this work was to identify and characterize the wear mechanisms generated by the action of the metal/slag bath in the microstructure of refractory materials used as coating of steel pans of electric steelmaking, in order to prolong the campaign time of steel pans. This work was divided into three steps. The first step is called a "Post-Mortem" study, which consists of the sampling of the refractory bricks of the steel ladle, to which they were prepared for physicochemical and microstructural analyzes to identify the mechanisms of active wear. The second step consisted in the preparation of the new bricks in order to evaluate their behavior in relation to the slag attack in thermochemical tests and to analyze the results obtained with the "Post - Mortem" bricks. Based on the results of these initial investigations, new commercial bricks with different formulations were proposed, in partnership with a Brazilian refractory materials industry (Togni refractory), which better meets the requirements of electric steel mills. The results presented by this thesis are innovative and have characteristics in terms of technological contribution in the steel and refractory industries.

Keywords: Wear, Steelmaking, Slag.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma do processo produtivo do aço	25
Figura 2 - Distribuição setorial do mercado consumidor de refratários.	27
Figura 3 - Produção e consumo brasileiro de refratários	27
Figura 4 - Consumo específico de refratários no brasil	28
Figura 5 - Consumo e produção dos materiais refratários (milhões de toneladas)	30
Figura 6 - Modelo esquemático da panela de aço da amsted maxion	33
Figura 7 - Infiltração do aço líquido na carcaça da panela de aciaria	40
Figura 8 - Modelo esquemático das tensões superficiais entre as fases (sólido/líquido) e ângulo de contato	45
Figura 9 - Processo de degradação refratários referentes a face quente de trabalho. Estágio i (a), estágio ii (b) e estágio iii (c)	49
Figura 10 - Diagrama de equilíbrio de fases para um refratário puro dissolvido em uma escória de composição c_{∞} a temperatura t_1	54
Figura 11 - Modelo esquemático das correntes convectivas	56
Figura 12 - Formação da camada limite em uma placa plana	57
Figura 13 - Modelo esquemático do perfil de velocidade (a) e concentração (b e c), aplicado sob condições de fluxo laminar	59
Figura 14 - Perfil de fluido sob condições de fluxo laminar e turbulento	60
Figura 15 - Fluxograma esquemático das etapas de realização dos ensaios deste trabalho	64
Figura 16 - Coleta dos tijolos “ <i>post mortem</i> ” realizada na panela de aço	65
Figura 17 - Ilustração das elevações onde houve coleta das amostras	65
Figura 18 - Sequencia de corte dos tijolos refratários para ensaios de caracterização	67
Figura 19 - Estágio inicial de preparação dos corpos de prova	68
Figura 20 - Etapa de preparação para obtenção dos cadinhos	68
Figura 21 - Corte inicial dos cadinhos do tijolos refratários utilizando uma esmerilhadeira	69
Figura 22 - Cadinho de alta alumina após usinagem	69
Figura 23 - Região do topo do cadinho com vista de profundidade e diâmetro	69
Figura 24 - Revestimento refratário comercial (aa_1)	71
Figura 25 - Revestimento refratário comercial (aa_2)	71
Figura 26 - Revestimento refratário comercial (ac_1)	71
Figura 27 - Revestimento refratário comercial (ac_2).....	71

Figura 28 - Refratário aplicado a linha de metal – a2 (a) e linha de escória – a1 (b)	74
Figura 29 - Imagem obtida por mo da amostra a1	75
Figura 30 - Ataque químico sobre os agregados sinterizados (lado a).	76
Figura 31 - Ataque químico sobre os agregados sinterizados (lado b)	76
Figura 32 - Perfil dos agregados sinterizados de alumina	76
Figura 33 - Microestrutura da amostra a1 via mev	77
Figura 34 - Imagem obtida por mo da amostra a2	78
Figura 35 - Corrosão generalizada sobre os agregados aluminosos	79
Figura 36 - Ataque químico sobre os agregados aluminosos.....	79
Figura 37 - Difratoograma de raios x da amostra a0 nas temperaturas: (a) 1000 °c, (b) 1200 °c, (b) 1400 °c, (d) 1500 °c	84
Figura 38 - Diagrama de equilíbrio de fases ternário do sistema $Al_2O_3 - SiO_2 - CaO$	85
Figura 39 - Difratoograma de raios x da amostra a100	86
Figura 40 - Difratoograma de raios x da amostra a25 nas temperaturas: (a) 1000 °c, (b) 1200 °c, (b) 1400 °c, (d) 1500 °c	87
Figura 41 - Difratoograma de raios x da amostra a50 nas temperaturas: (a) 1000 °c, (b) 1200 °c, (b) 1400 °c, (d) 1500 °c	88
Figura 42 - Difratoograma de raios x da amostra a75 nas temperaturas: (a) 1000 °c, (b) 1200 °c, (b) 1400 °c, (d) 1500 °c	89
Figura 43 - Difratoograma de predominância de fases das amostras puras: (a) a0 (b); (b) a100 e das composições formuladas: (c) a25; (c) a50; (c) a75	90
Figura 44 - Diagrama de equilíbrio de fases ternário	93
Figura 45 - Curvas de tg das amostras: (a) a25/a0, (b) a50/a0 e (c) a75/a0	97
Figura 46 - Análise termogravimétrica da escória pura	97
Figura 47 - Diagrama de equilíbrio de fases binário fe - o	98
Figura 48 - Curvas de dsc das amostras: (a) a25/a0, (b) a50/a0 e (c) a75/a.....	100
Figura 49 - Distribuição de tamanho de poros incremental das amostras a0 (a) a1 (b) e a2 (c)	102
Figura 50 - Curvas de distribuição acumulada e do tamanho de poros das amostras a0 (a) a1 (b) e a2 (c)	102
Figura 51 - Micrografias das amostras submetidas ao ensaios de escorificação estático do refratário novo: (a) estágio i, (b) estágio ii e (c) estágio iii	104

Figura 52 - Amostras submetidas ao ensaio de escorificação estático	105
Figura 53 - Penetração da escória nos corpos de prova	106
Figura 54 - Documentação fotográfica da vista frontal dos cadinhos cortados ao meio e em tiras após ensaios estático: (a) amostra aa_1, (b) amostra aa_2, (c) amostra ac_1 , (d) amostra ac_2	107
Figura 55 - Microestrutura óptica da amostra aa_1 após ensaio estático	108
Figura 56 - Microestrutura óptica da amostra aa_2 após ensaio estático	108
Figura 57 - Microestrutura óptica da amostra aa_1	109
Figura 58 - Microestrutura óptica da amostra aa_1, mostrando a incidência de trincas e poros	110
Figura 59 - Microestrutura óptica da amostra aa_2	110
Figura 60 - Microestrutura da amostra aa_2, com propagação de trincas	110
Figura 61 - Microestrutura da amostra ac_1, com infiltração transgranular.....	111
Figura 62 - Microestrutura da amostra ac_1, com possíveis inclusões de escória	111
Figura 63 - Microestrutura da amostra ac_2	112
Figura 64 - Mapeamento elementar da amostra ac_2	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Produção, consumo, importação e exportação dos materiais refratários (milhões de toneladas)	30
Tabela 2 – Características físico-químicas dos materiais estudados nesta tese	63
Tabela 3 – Composição química por fluorescência de raios x do revestimento e escória...80	
Tabela 4 – Análise de fases por difratometria de raios x das composições formuladas	82
Tabela 5 – Análise de fases por difratometria de raios x da escória de aciaria	82
Tabela 6 – Resultados da quantificação de fases (%) em função da temperatura de cada amostra	83
Tabela 7 – Resultados dos parâmetros específicos de cada amostra	101
Tabela 8 – Resultados da medição dos diâmetros inicial e final dos corpos de prova	105

LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

AMC	- Alumina/ Magnésia/ Carbono
DRX	- Difractometria de Raios X
DSC	- Calorimetria Exploratória Diferencial
FDT	- Ficha de Dados Técnicos
FRX	- Fluorescência de Raios X
LD	- Linz Donawitz (conversor de oxigênio)
TG	- Análise Termogravimétrica
UC3M	- Universidad Carlos III de Madrid

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	JUSTIFICATIVAS	22
3	OBJETIVOS	23
3.1	Objetivo geral.....	23
3.2	Objetivos específicos	23
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
4.1	Processos de produção siderúrgicos	25
4.2	Refratários na indústria siderúrgica brasileira.....	26
4.3	Revestimentos refratários utilizados em panelas de aciaria	30
4.4	Análise “ <i>Post Mortem</i> ” dos revestimentos refratários.....	33
4.5	Fatores que afetam o desempenho dos revestimentos.....	35
4.6	Desgaste químico em revestimentos refratários	36
4.6.1	Corrosão	37
4.6.1.1	Corrosão por líquidos	39
4.6.1.2	Efeito da molhabilidade	42
4.6.2	Mecanismo de dissolução	47
4.6.2.1	Dissolução controlada por fluxo laminar.....	56
4.6.2.2	Dissolução controlada por fluxo turbulento	59
4.7	Tensões térmicas	60
5	MATERIAIS E MÉTODOS	62
5.1	Materiais.....	62
5.2	Métodos.....	63
5.2.1	Etapa I - Amostragem do estudo “Post Mortem”	64
5.2.2	Etapa II - Validação do estudo Post Mortem.....	66
5.2.2.1	Preparação das amostras para ensaios de caracterização.....	66
5.2.2.2	Preparação das amostras para ensaios de escorificação estático: “Cup Test”	68
5.3	Etapa III – Estudo comparativo.....	70
5.4	Análises térmicas – (TGA/ DSC).....	72
5.5	Fluorescência de raios X	72
5.6	Difração de raios X	72
5.7	Análise microestrutural	72
5.8	Porosimetria de mercúrio	73

6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	74
6.1	Primeira etapa - Estudo Post Mortem.....	74
6.1.1	Análise por microscopia óptica.....	74
6.1.1.1	Amostra A1 – Linha de escória	75
6.1.1.2	Amostra A2 – Linha de metal.....	78
6.2	Segunda etapa – Validação do estudo Post Mortem	80
6.2.1	Fluorescência de raios X.....	80
6.2.2	Análise de fases cristalinas por difratometria de raios X.....	81
6.2.2.1	Revestimento refratário puro – Amostra A0.....	84
6.2.2.2	Escória pura – Amostra A100.....	86
6.2.2.3	Composições formuladas com escória.....	87
6.2.3	Análises térmicas (TG/DSC).....	96
6.2.4	Porosimetria de mercúrio	101
6.2.5	Análise por microscopia óptica do refratário novo (amostra A0).....	103
6.3	Terceira etapa – Revestimentos propostos	106
6.3.1	Amostras dos refratários de alta alumina	108
6.3.2	Amostras dos refratários de cromo e carbono.	111
7	CONCLUSÕES.....	113
	REFERÊNCIAS.....	114

1 INTRODUÇÃO

Em muitos processos industriais (metalúrgicos, petroquímicos, cimento e vidros), os materiais refratários são aplicados como revestimentos nos equipamentos que envolvem operações com elevadas temperaturas. Para atender o desempenho dos processos produtivos e compreender melhor o comportamento desses materiais, a seleção dos materiais refratários, independente de sua aplicação, tornando-se cada vez mais criteriosa. Assim, propriedades como resistência ao choque térmico, resistência à abrasão, resistência mecânica, resistência química, devem ser consideradas essenciais para a otimização desses processos ao longo de sua campanha.

No cenário mundial, o segmento industrial siderúrgico é atualmente o maior consumidor de materiais refratários. Nos últimos 12 meses, a produção média de aço bruto no Brasil foi de aproximadamente 31 milhões de toneladas. (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2016).

A evolução tecnológica dos materiais refratários foi alavancada pela necessidade do setor siderúrgico em melhorar a produtividade e a qualidade do aço produzido. Este setor consome atualmente cerca de 70% da produção da indústria de refratários. Os principais fatores que justificam a utilização dos refratários na siderurgia são: proteger a carcaça dos vasos siderúrgicos em elevadas temperaturas, conter calor para melhorar a eficiência térmica dos equipamentos, aumentar a segurança operacional, dentre outros. Tais facilidades repercutem em uma economia de processo produtivo da ordem de 40%.

Nas usinas siderúrgicas, as escórias exercem funções essenciais para a limpidez do aço, pois são responsáveis por absorver as inclusões metálicas que são produzidas nos processos de refino, bem como aumentar a taxa de produtividade durante a etapa de produção do aço. Entretanto, para o aço atingir a composição final desejada, de maneira que suas propriedades requeridas sejam otimizadas, deve-se selecionar o tipo de revestimento refratário mais adequado a ser aplicado nas regiões distintas dos equipamentos.

As escórias geradas no processo siderúrgico é o principal agente de redução do tempo de vida útil dos revestimentos refratários, haja vista que os óxidos presentes na escória (SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , MgO , Fe_2O_3 etc.) interagem com a superfície do refratário, produzindo desgaste acentuado na região em contato com o banho de escória.

O processo de fabricação do aço depende do desempenho dos materiais refratários que estão diretamente associados com o ambiente de operação siderúrgico, interações

químicas entre refratário-metal e refratário-escória, assim como os ciclos operacionais ao qual o equipamento utilizado é submetido. Dessa forma, as solicitações impostas aos refratários variam expressivamente em cada etapa do processo de fabricação do aço.

Diversos autores (EWAIS, 2004; KWONG, 2007; MATTILA, 2002; MARTINI et al., 2012; SILVA, 2005) vêm discutindo detalhadamente sobre os fatores de desgaste que afetam os refratários, que estão associados diretamente com as condições operacionais de funcionamento dos equipamentos siderúrgicos.

O desgaste em revestimentos refratários é um dos problemas críticos encontrados em ambientes siderúrgicos, que limitam a produtividade, devido a necessidade de paradas para manutenção nos equipamentos industriais, em favor da substituição do revestimento refratário em regiões desgastadas. Dessa forma, o interesse das indústrias em aumentar o tempo de campanha nos revestimentos refratários dos vasos siderúrgicos, tem sido uma busca cada vez mais freqüente, devido a demanda crescente e a importância na qualidade do aço.

Para identificar os mecanismos de desgaste, é necessário ter o conhecimento dos principais fatores que controlam o processo de corrosão e erosão. Esses processos ocorrem através da transferência simultânea de massa e calor (via mecanismos de difusão convectiva e mássica) que provocam uma frente de reação na interface refratário-escória. Na maioria das vezes, a reação química ocorrida na interface caracteriza-se por ser heterogênea ou homogênea (líquido-sólido, líquido-líquido, líquido-gás, sólido-gás, gás-gás).

As paredes refratárias de um equipamento siderúrgico (por exemplo, panela de aço, conversor LD, alto-fornos), que estão submetidas a gradientes de temperatura, diferentes pressões e atmosferas, sofrem conseqüentemente mecanismos de desgaste diferentes, desde a soleira até o topo. Dessa forma, o desempenho do revestimento refratário depende dos processos de produção de aço e do projeto do equipamento (térmico e mecânico) utilizado.

Nesta tese será dada ênfase especial a identificação dos diversos mecanismos de desgastes atuantes sobre os revestimentos refratários de alta alumina empregados nos equipamentos siderúrgicos.

A literatura reporta, em sua maioria, sobre mecanismos de desgastes com revestimentos refratários a base de alumina-magnésia-carbono (AMC) e magnésia-carbono (MC) em painéis de aço de aciarias LD.

Entretanto, faz-se necessário entender melhor os mecanismos de desgastes em revestimentos refratários aluminosos, aplicados em painéis de aço de aciaria elétrica, a fim de

subsidiar desenvolvimento de materiais com melhor performance e conseqüentemente aumentar a campanha do vaso siderúrgico.

2 JUSTIFICATIVAS

De um modo geral, as empresas buscam maior produtividade através da redução de custos e melhorias nos processos produtivos. Atualmente, no caso da indústria siderúrgica, há uma grande preocupação com os revestimentos refratários das panelas de aço, no sentido de aumentar o tempo de vida útil através da redução do desgaste que ocorre durante as corridas.

No ambiente siderúrgico, o interesse por resultados mais eficazes no desempenho dos refratários utilizados em panelas de aciaria elétrica, tem sido uma constante preocupação por parte dos fornecedores desses materiais, e alguns grupos de pesquisa. Entretanto, existem alguns fatores que afetam o desempenho dos revestimentos refratários durante a campanha, dentre os quais o desgaste é considerado como sendo um dos principais meios de degradação, podendo ser causado por efeitos térmicos, químicos ou mecânicos, cuja complexidade ainda não foi totalmente compreendida.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi identificar e caracterizar os mecanismos de desgaste gerados pela ação do banho metal/escória na microestrutura de materiais refratários utilizados como revestimento em painéis de aciaria elétrica (localizada no vale do Paraíba-SP). Após as investigações desses mecanismos de degradação dos materiais da empresa (linha de escória e linha de metal), foram propostos quatro materiais refratários de diferentes configurações química, mineralógica e microestrutural, com o intuito de comparar os resultados obtidos com o atual material refratário empregado nos painéis de aço da empresa.

3.2 Objetivos específicos

A fim de atender os objetivos propostos, a metodologia desta tese foi dividida em três etapas, que são:

Etapa I - Estudo Post Mortem

Nesta etapa, foram utilizados revestimentos remanescentes no final de campanha da placa de aço de aciaria elétrica da Amsted Maxion, revestimento este da classe de alta alumina ($> 85\% \text{ Al}_2\text{O}_3$), conforme ABNT NBR 10237, as características deste material refratário são mostradas na Tabela 1, identificadas como amostra A0.

Etapa II - Validação do Estudo Post Mortem

Para a validação do Estudo Post Mortem foram utilizados:

- (a) Refratário novo de mesmas características do refratário do estudo Post Mortem;
- (b) Escória de placa de aciaria elétrica oriunda da Amsted Maxion.

Etapa III - Estudo Comparativo

Após o estudo Post Mortem foram realizados ensaios comparativos em 4 outros materiais refratários (amostras: AA_1, AA_2, AC_1, AC_2) de mesma classe do estudado no Post Mortem. No entanto, com algumas modificações em suas características de composições químicas, mas garantindo características físicas iguais ou superiores ao material de referência (amostra A0).

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Processos de produção siderúrgicos

As indústrias siderúrgicas podem trabalhar com dois tipos de segmentos industriais, sendo eles: os integrados e os semi-integrados (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2012).

As usinas integradas são aquelas que produzem o aço a partir do minério de ferro, usando como redutor o carvão coqueificado nos altos fornos, para a obtenção do ferro metálico. As principais atividades básicas de uma usina siderúrgica integrada são: redução, refino, lingotamento e laminação.

Nas usinas semi-integradas, não tem a etapa de redução e as operações de produção se baseiam em refino, lingotamento e laminação. Estas usinas partem do ferro gusa, ferro esponja ou sucata metálica adquiridos de terceiros para transformá-los em aço nas aciarias elétricas.

A Figura 1 mostra um fluxograma simplificado do processo produtivo em uma usina siderúrgica.

Fonte: (IBS, 2014)

Segundo Mourão (2007),

“O processo de fabricação do aço divide-se em três etapas, que são:

a) Refino primário – onde ocorrem as operações de fusão, acerto da composição química do aço sob condições oxidantes, adições de elementos de liga (ferroligas) e ajuste da temperatura de vazamento.

O refino primário inicia-se com a fusão das matérias-primas, basicamente sucata e/ou ferro esponja (incluindo ou não ferro gusa sólido na carga), seguido de adições de elementos de ligas. O refino nesta fase caracteriza-se pelo conjunto de reações com o oxigênio ocasionando a oxidação dos elementos químicos do banho como o carbono, silício, manganês e fósforo.

b) Refino secundário – acerto da composição química sob condições redutoras e ajustes das temperaturas de vazamento.

c) Lingotamento contínuo – processo pelo qual o aço fundido é solidificado em um produto semi-acabado.”

4.2 Refratários na indústria siderúrgica brasileira

Atualmente, a indústria siderúrgica se destaca como sendo a principal consumidora de materiais refratários (em torno de 60% aproximadamente), devido esses materiais possuírem propriedades requeridas a serem aplicados em condições de serviço, sendo elas: resistência ao choque térmico, resistência a abrasão, resistência mecânica, resistência química, baixa condutibilidade térmica e baixa permeabilidade (MARTINI et al., 2013).

O desempenho dos materiais refratários no ramo siderúrgico depende da forma como esses materiais são aplicados, principalmente em processos que envolvem altas temperaturas, o que permite a busca do aumento de produtividade, redução de custos e melhoria na limpeza do aço. A Figura 2 mostra o perfil do mercado consumidor brasileiro de materiais refratários distribuída por área de aplicação.

Figura 2 - Distribuição setorial do mercado consumidor de refratários.

Fonte: Adaptado de Freedonia estimates (2016).

A Figura 3 mostra a produção e o consumo brasileiro de refratários, analisado pelo Ministério de Minas e Energia (MME), no período de 1998 até 2008, ao qual se observa um aumento da produção de 427 mil toneladas em 1998 a 543 mil toneladas em 2008. O consumo de refratários também apresentou um aumento de 412 mil toneladas até 492 mil toneladas, nesse mesmo período. Isso representa um crescimento anual médio na produção de 2,4%, e um consumo interno médio de 1,8% ao ano (MME, 2009).

Figura 3 – Produção e consumo brasileiro de refratários.

Fonte: Adaptado de (BRASIL, 2009)

Segundo as mesmas estatísticas, em 2010, a produção dos refratários foi de 537 milhões de toneladas, quando comparadas a 438 milhões de toneladas em 2001, que também representa praticamente o mesmo percentual de crescimento durante esse período.

De acordo com os dados estatísticos da ALAFAR (Associación Latino-Americana de Fabricantes de Refractários, 2016), a oferta de refratários no Brasil em 2014 foi de 564 mil toneladas, com uma capacidade instalada para 768 mil toneladas

Segundo os dados estatísticos do Instituto Aço Brasil (2017) e WSA (world steel association, 2017), a produção brasileira do aço bruto em 2012 foi de 34,7 milhões de toneladas e em 2016 foi de 31,6 milhões de toneladas.

Mesmo assim, a evolução na qualidade dos processos de aciaria demanda o aumento da qualidade dos materiais refratários, os quais podem ser considerados fatores limitantes do ciclo de uma panela. Portanto, em um mercado mundial competitivo e integrado é necessário um profundo conhecimento dos materiais refratários, para sua correta seleção e aplicação, como forma de melhorar seu desempenho, garantindo também uma maior vida útil dos mesmos quando em operação (MARTINI, 2012).

Como resultado do aprimoramento dos produtos refratários e dos processos metalúrgicos, a indústria siderúrgica brasileira obteve uma redução do consumo específico de refratários, o que é uma tendência mundial. Na década de 60, precisava-se de 30 kg de refratários para produzir uma tonelada de aço, entretanto, este valor foi reduzido a 20 kg em 1985. Desde 2002 esse valor vem se mantendo abaixo de 10 kg como mostra a Figura 4 (BRASIL, 2009).

Mundialmente, o consumo dos materiais refratários pode ser avaliado quando há uma redução do consumo específico em cada área de aplicação. Essa redução ocorre devido à

melhoria tecnológica dos refratários e a processos produtivos controlados, com a implementação de sistemas computadorizados e maior domínio das novas tecnologias.

Não foi possível a obtenção dos valores do consumo dos materiais refratários a partir do ano de 2008. Esses resultados são calculados a partir da produção, divulgados pela ALAFAR, baseados em uma balança comercial e disponibilizados pelo Ministério de Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior, vinculado ao SISCOMEX (Sistema integrado de Comércio Exterior).

Por outro lado, o Ministério de Minas e Energia (BRASIL, 2011), fez um levantamento de dados estatísticos baseados em uma perspectiva de produção, consumo, importação e exportação dos materiais refratários no Brasil entre 2008 e 2030, como mostram a Tabela 1 e o gráfico da Figura 5.

Tabela 1 – Produção, consumo, importação e exportação dos materiais refratários (milhões de toneladas).

	2008	2015	2022	2030
Produção	570	797	1117	1643
Consumo	518	734	1039	1547
Importação	32	45,3	64,2	95,5
Exportação	84	109	142	191

Fonte: (BRASIL, 2011)

Figura 5 – Consumo e produção dos materiais refratários (milhões de toneladas).

Fonte: adaptado de (BRASIL, 2011)

4.3 Revestimentos refratários utilizados em painéis de aciaria

Alguns autores (JUSTUS et al., 2005; MARTINI et al., 2012; SILVA, 2012; MIN CHEN, 2007; MUÑOZ, 2014) desenvolveram pesquisas de alta relevância no estudo e desenvolvimento de materiais refratários utilizados em equipamentos siderúrgicos. Esses estudos em sua maioria, abordam o conhecimento de aplicações práticas com tijolos refratários a base de Alumina/Magnésia/Carbono ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{C}$) empregados na região em contato com o aço líquido (linha de metal) e tijolos a base de Magnésia/Carbono (MgO/C) empregados na região da linha de escória que são intensamente utilizados em processos de obtenção do aço.

Esses tijolos são resinados e fabricados com agregados de alumina e magnésia eletrofundidas e sinterizadas conformados em matriz de grafite ou ligados a piche (MARTINI et al., 2012).

A presença de carbono, na forma de grafite na composição química desses refratários tende a favorecer o seu comportamento em serviço dos refratários da seguinte forma (YAMAGUCHI, 1986; MUÑOZ, 2014; MUZANTE, 2011):

- a) Redução da molhabilidade entre a escória e o revestimento refratário, pois o grau de infiltração e de corrosão para a classe desses revestimentos é dificultado;
- b) A baixa expansão térmica e alta condutividade térmica do grafite aumentam a resistência ao choque térmico do revestimento;
- c) Capacidade de absorver as tensões térmicas e /ou mecânicas.

Os tijolos refratários de magnésia-carbono (MgO-C), são amplamente utilizados como revestimentos nas aciarias elétricas, por apresentarem variações de 91 a 95% de MgO e 10 a 14% de C , em massa na sua composição (MARTINI et al., 2012).

A presença desses compostos (MgO e C) no refratário, favorece o uso na região linha de escória, devido as suas propriedades (alta refratariedade, excelente resistência à corrosão e ao choque térmico) estarem associadas a baixa condutividade térmica, baixa expansão térmica e elevada resistência a penetração da escória dada pela baixa molhabilidade do grafite por óxidos em geral (MARTINI et al, 2012; HASHEMI, 2006).

Esses tijolos são compostos de grãos ($50 - 500\mu\text{m}$) e agregados de magnésia ($1 - 7\text{ mm}$) e também flocos de grafite ($50 - 500\mu\text{m}$ em comprimento) ligados a piche ou resina (SEGADÃES, 1997; NEMATİ, 2005; JASSON, 2005, MARTINI et al., 2012).

Na maioria dos equipamentos siderúrgicos, a linha de escória, é a principal região que contribui para uma maior degradação do material refratário, quando comparado a linha de metal. Os tijolos refratários utilizados nessa região apresentam baixo potencial químico definido pelo sistema de interface escória/refratário. Além disso, poucos trabalhos tem sido encontrados na literatura quanto a questão do ataque químico na região da linha de metal, o que é compreensivo, pois o banho de metal é inferiormente agressivo.

Os tijolos de alumina-magnésia-carbono ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-C}$), são geralmente empregados em regiões de linha de metal, pois conferem aos refratários um bom desempenho devido serem constituídos pela combinação de corundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) e periclásio (MgO) com grafite (C). Esses óxidos podem garantir alta resistência à carga mecânica, erosão e abrasão

além de suportar o ataque químico na região da linha de metal (MUÑOZ, 2014; ANEZIRIS, 2005).

Em processos siderúrgicos, é comum a formação de uma nova fase na estrutura desses refratários: o espinélio ($MgAl_2O_4$), que é gerado pela reação entre a alumina (Al_2O_3) e magnésia (MgO) em aproximadamente $1600^\circ C$. O resultado da Equação 1 confere ao refratário propriedades como: alta resistência mecânica, elevada resistência à corrosão e à erosão, alta refratariedade e estabilidade química (CINTRA, 2008; SAINZ, 2004; MUSANTE et al., 2011).

Outras características associadas, tais como alto ponto de fusão e alta resistência à corrosão, dependem das condições térmicas para a formação do espinélio, ao qual contribui para aumentar a resistência a corrosão devido ao ataque por escória (ZANG; LEE, 2004).

A proteção refratária na panela de aço é composta por duas camadas de tijolos. Na primeira camada, os tijolos refratários são denominados permanentes ou de segurança, sendo posicionados junto à carcaça metálica da panela. A segunda camada é constituída por tijolos de trabalho, instalados a frente dos tijolos permanentes, no qual estarão em contato direto com o banho metal/escória.

A Figura 6 mostra o desenho esquemático da panela de aço utilizada em aciaria elétrica montada com tijolos permanentes e de trabalho.

Figura 6 – Modelo esquemático da panela de aço da Amsted Maxion.

Fonte: arquivo pessoal.

As indústrias siderúrgicas brasileiras, em sua maioria, realizam aquecimentos nas panelas que varia entre 100 a 250 °C/h da temperatura ambiente até aproximadamente 1100 °C. Ao atingir essa temperatura, o revestimento é mantido em isoterma de 6 a 10 horas, dependendo da prática operacional que a aciaria adota e também em função das recomendações técnicas fornecidas pelos fabricantes destes refratários (ALMEIDA, 2016).

4.4 Análise “*Post Mortem*” dos revestimentos refratários

A origem da palavra “*Post-Mortem*” vem do latim que significa após a morte. Nesta tese, este estudo se refere ao material refratário utilizado como revestimento de trabalho ao final de campanha em uma panela de aço de aciaria elétrica.

Dessa forma, a importância do estudo “*Post-Mortem*” pode ser entendido como uma forma de determinar os mecanismos de desgastes, a fim de melhorar continuamente a produtividade siderúrgica.

Mediante o conhecimento do histórico da campanha de um equipamento siderúrgico, alguns parâmetros podem estar associados ao Estudo Post Mortem; que são (MARTINI et al., 2012):

- a) Tempo de operação e permanência do metal líquido na panela de aço;
- b) Tratamentos metalúrgicos realizados;
- c) Temperatura de vazamento do aço na panela;
- d) Diferença de composição química entre a escória e o refratário;
- e) Tipo de reação entre a escória e o refratário e a carga media transportada;
- f) Tipos de aço transportados e composição da escória;
- g) Temperaturas (máxima, mínima);
- h) Paradas operacionais e intervenções mecânicas e refratárias;
- i) Tipos de tratamentos metalúrgicos e escória;
- j) Carga total transportada na campanha.

Levando em consideração os aspectos que envolvem o uso de temperaturas elevadas, redução de custos e alta produtividade industrial, a compreensão da análise “*Post-Mortem*” envolve o desempenho dos materiais refratários, que vão desde a escolha adequada para especificação técnica do projeto até as variações operacionais dos processos metalúrgicos a que são submetidos.

Para que esses resultados sejam satisfatórios, alguns critérios devem ser adotados, que são (MARTINI et al., 2012; SILVA, 1998; MALFLIET et al., 2014; POIRER et al., 2014):

- a) Selecionar o tijolo mais compatível quimicamente com o tipo de escória, em função do tipo de aço produzido;
- b) Minimizar a área de contato entre o refratário e a escória. Isto pode ser conseguido, com a utilização de refratários de baixa permeabilidade e baixa porosidade. Sendo assim, haverá dificuldade de penetração de escória e baixa molhabilidade metal/escória;
- c) Trabalhar com temperaturas mais baixas possíveis, com o objetivo de diminuir a cinética de reação entre a escória e refratário.

4.5 Fatores que afetam o desempenho dos revestimentos

Os principais fatores de desgaste que afetam a vida útil dos revestimentos refratários, reportados na literatura, os quais comprometem a integridade física dos tijolos refratários, podem ser classificados (MARTINI et al., 2012; JUSTUS et al., 2005; SILVA, 1998; ORTEGA, 2012; MUÑOZ, 2014):

- a) Fatores térmicos - Estão associados com variações de temperatura, no qual os materiais podem submeter-se a tensões de contração ou expansão. De acordo com a seleção e desenvolvimento de um novo produto, o efeito dessas variações dependerá do coeficiente de dilatação térmica do material refratário e de sua condutividade térmica.
- b) Fatores mecânicos - Caracterizado pela penetração da escória dentro dos poros do refratário, favorecendo o surgimento de trincas devido a tensões excessivas na região da face quente do revestimento. As tensões mecânicas são provocadas pela dilatação térmica devido a exposição do revestimento em altas temperaturas durante os ciclos da campanha.
- c) Fatores químicos - Causados pela ação química de um agente corrosivo, levando a dissolução contínua (difusão) do refratário e a formação de produtos de reação.
- d) Abrasão e erosão - O desgaste por abrasão é considerado como sendo um fenômeno bastante crítico, pois ocorre quando as partículas (tamanho, formato) do fluido (metal líquido) se movimentam, de modo a gerar atrito na direção paralela à superfície do material que está em contato (SILVA, 2012). O desgaste por erosão, muitas vezes é caracterizado devido as perdas de massa que estão associadas a efeitos causados pelo choque térmico, e, portanto, provocam o surgimento de trincas. Uma maior condutividade térmica e o baixo coeficiente de expansão do refratário permitem que a corrosão acelere o processo de infiltração erosiva de álcalis em profundidades maiores do que o normal acelerando o desgaste dos revestimentos refratários das placas de aço quando em serviço (SILVA, 2012).

Outros mecanismos de desgaste podem ser também gerados por erosão e abrasão nos revestimentos refratários e geralmente ocorrem com mais severidade na etapa vazamento do metal líquido para a panela de aço.

Alguns trabalhos que foram encontrados na literatura sobre estudos Post – Mortem contribuíram significativamente para facilitar o entendimento da severidade do ataque por escória e dos possíveis mecanismos de desgaste em refratários.

4.6 Desgaste químico em revestimentos refratários

Os mecanismos de desgaste químico nos materiais refratários envolvem reações entre refratários e gases, assim como reações entre refratários e líquidos. Estes mecanismos contribuem para redução da resistência mecânica a quente nos revestimentos refratários em serviço, criando condições de menor refratariedade (RIGAUD, 2011; ROSNER, 2012).

Alguns mecanismos de corrosão propostos na literatura podem explicar os diversos estudos de caso de desgaste, associados ao escoamento de fluidos (RIGAUD, 2011; SCHMITT, 2002). Além disso, modelos matemáticos permitem um melhor esclarecimento sobre o comportamento do perfil de desgaste nos refratários (ANDREEV, 2003; GASSER, 2001; BERJONNEAU, 2009; BOISSE, 2002).

Outros mecanismos que envolvem modelos matemáticos mais precisos, foram desenvolvidos com auxílio de diagramas de equilíbrio de fases. Tais modelos visam interpretar os possíveis fenômenos químicos e termodinâmicos relacionados com a aplicação de cada material refratário (GAWIN, 2011; KHALIQ, 2011; LI, 2012; DONG, 2013; FEICHTINGER, 2014; MALFLIET et al., 2014; DE BILBAO, 2014; GREGUREK, 2014).

Vários estudos “Post Mortem” encontrados na literatura fornecem informações de grande importância sobre a degradação nos refratários, entretanto alguns autores relatam certas dificuldades na interpretação dos resultados obtidos, devido a identificação desses mecanismos, que baseiam-se nas seguintes observações (POIRIER et al., 2008; MALFLIET et al., 2014):

a) As análises microestruturais são realizadas geralmente em temperatura ambiente, portanto as fases vítreas e as fases do mineral existentes não são representativas em elevadas temperaturas;

b) Durante o resfriamento, novas fases podem surgir a partir do líquido por cristalização de alguns óxidos. Nesse caso, as informações das fases vítreas que se formaram com a temperatura, muitas vezes são quase inexistentes;

c) As informações sobre as condições de processo são limitadas, e por isso, os resultados experimentais não são bem explicados;

d) Muitas vezes as análises sobre tensões térmicas, químicas e mecânicas nos refratários são desconhecidas;

e) Falta de esclarecimento sobre a formação de determinadas fases in situ durante o resfriamento.

4.6.1 Corrosão

A corrosão em refratários pode ser definida como o desgaste pela perda de massa e espessura através da face exposta do revestimento como consequência do ataque químico por um fluido corrosivo. Dessa forma, refratário e o fluido corrosivo reagem se aproximando do equilíbrio químico na região de contato entre o refratário e o fluido (BROSNAN, 2004).

A corrosão também pode ser definida como um processo espontâneo, onde a deterioração ocorre através de interações físicas, químicas ou eletroquímicas entre o material refratário e o agente corrosivo num sistema imposto por temperaturas elevadas. (RIGAUD, 2011).

Sabendo que as reações de corrosão ocorrem no sentido do equilíbrio químico, os diagramas de fase de três componentes são os mais apropriados para analisar algumas situações de corrosão, assim como propor maneiras para evitar ou minimizar este tipo de desgaste. Assim, utilizar informações dos diagramas de equilíbrio de fase é uma ferramenta essencial para uma compreensão mais completa desses fenômenos.

Levando em consideração o caráter químico (acidez e basicidade) entre o refratário e o fluido, os refratários normalmente, são mais compatíveis com fluidos de mesma natureza. Em elevadas temperaturas, os mecanismos de corrosão são acentuados quando os fluidos interagem com refratários de composição química diferente do que com refratários de mesma composição (ZHANG; LEE, 2013; ZHANG et al., 2015; SETIÉN et al., 2009; GUO et al., 2006; LIU et al., 2013).

Sabendo-se que os processos industriais mais comuns de deterioração dos revestimentos são originados por fatores físicos e/ou químicos, o desenvolvimento e aplicação

de técnicas de engenharia são essenciais para prevenir e controlar os efeitos da corrosão, que modificam as condições de trabalho dos refratários.

Dependendo do tipo e aplicação de cada refratário (aplicados em revestimentos de trabalho), algumas informações são fundamentais para que os refratários sejam avaliados em qualquer situação de corrosão.

Nesse sentido, vários estudos de caso encontrados na literatura (MALFLIET et al., 2014; GEHRE; ANEZIRIS, 2012; RUSSO, 2016; MONSBERGER et al., 2014), explicam os fenômenos de corrosão em refratários, desde reações simples até as mais complexas. Entretanto, torna-se necessário a exploração de alguns fatores, tais como: a previsão de fases que se formam durante as reações de corrosão, utilização de modelagem termodinâmica; consideração de fatores cinéticos e simulações por testes laboratoriais (“*cup test*”, “*finger test*”) que sejam relevantes a fim de comparar os resultados de laboratório com resultados reais de serviço.

O estudo dos fenômenos de corrosão é um assunto muito complexo, no qual envolve uma variedade de problemas, uma vez que os processos de produção industriais que necessitam dos refratários, geralmente ocorrem em altas temperaturas e em condições de serviço extremos (atmosfera, agressividade do meio).

Devido a dificuldade de explicar esses fenômenos, alguns testes de simulação em laboratório são realizados para identificar os mecanismos e indicar as melhores soluções para diversos problemas existentes nas indústrias. Para isso, alguns aspectos devem ser levados em consideração, que são (ZHANG; LEE, 2013; LUZ et al., 2013; RIAZ et al., 2013; MEETHAM; VAN, 2012):

- a) Fatores cinéticos associados com a natureza transitória das reações;
- b) O caráter (ácido ou básico) dos refratários, que envolve a porosidade e estrutura com multi-componentes;
- c) Influência de partículas grosseiras presentes e agregados de tamanho intermediário, unidos a uma matriz de granulação fina.

Quando uma das fases envolvidas é o líquido, a corrosão é muitas vezes controlada por dissolução direta do refratário com ou sem precipitação, por meio de reações

de redução de óxido ou através de reações complexas que conduzem à formação de novos compostos.

No caso da corrosão por gases, os fenômenos de corrosão que ocorrem são normalmente de redução de óxido ou de dissociação, volatilização e condensação.

4.6.1.1 Corrosão por líquidos

Os mecanismos de corrosão por líquidos em refratários, é um dos meios de degradação mais complexos e difíceis de serem interpretados. Por essa razão, diversos autores (POIRIER et al., 2008; LEE et al., 2008, MARGIOTTA et al., 2010; REED, 1954; ZANG et al., 2008; MALFLIET et al., 2014) baseiam-se em estudo de diferentes microestruturas refratárias, para identificar os possíveis mecanismos de ataque químicos e melhorar os conceitos de corrosão promovido pela ação dos fluídos no estado líquido.

A corrosão química de um fluido no estado líquido sobre os refratários depende da viscosidade e temperatura. Sendo assim, quanto maior a temperatura, menos viscoso será o fluido e maior será o ataque químico nos revestimentos refratários.

Segundo Segadães (1997),

“As escórias são definidas como misturas de óxidos em fusão que se formam na superfície dos banhos de metais líquidos. É um subproduto da produção do aço, resultante da agregação de diversos elementos que não convém estarem presentes no aço”.

O tempo de permanência e o aumento da temperatura de um fluido em uma panela de aciaria são parâmetros que podem exigir modificações no revestimento refratário. Estes parâmetros permitem que as propriedades físico-químicas dos refratários sejam alteradas, em decorrência dos ataques severos pela escória e aço líquidos. Além disso, as ciclagens térmicas e as paradas para reparos durante o processo de produção do aço são mais intensos (ALMEIDA, 2016).

Na usina de Usina Presidente Vargas da CSN (volta redonda – RJ), um acidente considerado como sendo de alto risco, foi provocado durante o ciclo produtivo do aço. Em umas das panelas de aciaria, com capacidade de transportar aproximadamente 220 toneladas de metal líquido a uma temperatura de 1550 °C foi identificado o surgimento de trincas no

refratário (Figura 7), devido à infiltração do aço líquido, que causou o rompimento da carcaça metálica (ALMEIDA, 2016).

Figura 7 – Infiltração do aço líquido na carcaça da panela de aciaria.

Fonte: (Almeida, 2016)

Estudos realizados por Jansson et al. (2005), verificaram a influência de basicidade da escória na intensidade do ataque em relação ao material refratário constituído de MgO-C em painéis de aciaria. Os autores afirmaram que se a basicidade da escória aumenta, o ataque da mesma é reduzido no refratário, quando comparada a fluidos ácidos. De certa maneira, são muitos os parâmetros de processo a serem analisados (composições da escória e do metal líquido, tempo de permanência da escória no refratário, agitação do banho), e, portanto os mecanismos de desgaste são semelhantes variando de intensidade de acordo com o tipo de rota e as outras variáveis existentes.

Entretanto, um dos fatores que influencia o desempenho dos refratários em elevadas temperaturas, é quando o óxido de ferro (FeO) vem acompanhado do óxido de manganês (MnO). A presença desses compostos tendem a reduzir a viscosidade do fluido, o que intensifica a ação do desgaste por ataque químico (MARTINI, 2011; SILVA, 1998; JANSSON et al, 2005).

Na maioria dos processos siderúrgicos, as painéis de aço, durante o refino secundário geralmente sofrem diversos tipos de desgaste gerados pela ação de óxidos presentes (CaO e Al_2O_3) na escória líquida. Em algumas situações particulares, esses óxidos podem gerar uma série de danos na microestrutura, resultando por exemplo, na redução de

resistência mecânica e refratariedade do refratário (JANSSON et al., 2005; MARTINI et al., 2012).

Na elaboração da composição química do aço, o Al metálico é frequentemente adicionado como agente desoxidante na etapa de refino secundário. Este elemento reage com o carbono, resultando na formação de carbeto de alumínio ($\text{Al}_4\text{C}_{3(s)}$), que promove o aumento de resistência mecânica do refratário por difusão.

Dependendo da quantidade de alumínio adicionado durante o processo de refino secundário nas panelas de aciaria poderá ocorrer reações de hidratação (Equação 2), gerando expansão volumétrica na estrutura dos refratários, promovendo o aparecimento de trincas devido as variações de temperatura (KRIVOKORYTOV, 1999; POIRIER et al., 2008).

Em estudos Post Mortem realizados em refratários de alta alumina, Poirier et al., (2008), basearam-se em informações contidas em diagrama de equilíbrio de fases, de maneira a analisar a resistência a corrosão.

Os autores observaram o desenvolvimento de uma zona de penetração e uma zona de precipitação, mostrando a existência de gradientes de composição no líquido intersticial. Os resultados dessa análise validaram uma abordagem termodinâmica mais precisa, oferecendo novas perspectivas no desenvolvimento de outros materiais refratários resistentes à corrosão.

Com o intuito de entender melhor os fenômenos de natureza química, Quintela et al., (2009), realizaram estudos para analisar os resultados de corrosão por líquidos de escória em tijolos de MgO-C. Os autores observaram que houve a formação de reações de oxidação direta do carbono proveniente do refratário em camadas superficiais (micrométricas), indicando um aumento da descarbonetação, molhabilidade e a porosidade aberta do revestimento. Ademais, a escória líquida penetrou preferencialmente por meio da matriz do tijolo, causando a formação de fases de baixa refratariedade.

Outros autores (INNOCENTINI; PANDOLFELLI, 1999; INNOCENTINI, 1999; CHEN, 200; SALOMÃO, 2006; COLLIGNON et al., 2011); retratam também sobre a determinação da resistência à corrosão e permeabilidade em materiais refratários em meio líquido, propondo modelos matemáticos pela equação de Forchheimer. Nesses modelos, as

constantes Darciana K_1 (efeito viscoso) e não Darciana K_2 (efeito inercial), na maioria das situações, representam a permeabilidade dos refratários em temperaturas elevadas.

Em processos de refino (primário e secundário) do aço, geralmente o escoamento dos fluidos estão associados a efeitos de turbulência (agitação do banho), que afetam a durabilidade dos revestimentos refratários. Nessas condições, a reação entre os refratários e o fluido no estado líquido, poderá afetar a estrutura porosa e intensificar os fenômenos de degradação (OLIVIVER et al., 1992; INNOCENTINI et al., 1999; INDACOCHEA et al., 1999).

4.6.1.2 Efeito da molhabilidade

Dentre os vários mecanismos de desgaste decorrentes da penetração de escórias nos revestimentos refratários, o estudo dos efeitos de molhamento é a ferramenta mais apropriada para a compreensão desses mecanismos na interface refratário/escória (KWONG et al., 2007; BENNETT, 2004; TABER, 2000; ZHOU, 2008; NAKANO, 2011).

O efeito desse mecanismo pode ser observado em uma panela de aço, onde a penetração da escória ocorre mais facilmente em relação a penetração do aço, acelerando o desgaste e tornando o revestimento refratário com um aspecto de superfície heterogênea (com certo nível de rugosidade).

Quando o ângulo de molhamento diminui em decorrência do processo de degradação, a penetração da escória ocorre até uma temperatura crítica a partir da qual não haverá fluidez. A viscosidade do fluido aumenta devido ao aumento de teor de óxido na interface refratário/escória.

Uma das formas de controlar ou amenizar a corrosão nos materiais refratários aplicados em panelas de aço é adicionar carbono em suas composições. A presença do carbono tende a reduzir a molhabilidade devido ao ataque por escória durante o processo produtivo do aço.

Para essa classe de materiais, se a molhabilidade do refratário aumentar devido a oxidação do carbono, a penetração de escória na microestrutura do material é acelerada. Sendo assim, a escória, em contato com o refratário ataca a matriz e depois reage com os agregados provocando a dissolução e dissociação (SEON-HWA., et al 2012; HAN et al., 2015; ZUO et al., 2016).

Sabendo que o molhamento da superfície é determinado pelas condições de diminuição da energia livre do sistema, as energias interfaciais estão de acordo com o balanço energético, conforme mostra a Equação 3.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (3)$$

Para que a escória molhe o refratário, a compatibilidade entre a escória e refratário deve ser suficiente para que haja a interação necessária entre ambos. Portanto, é necessário um ângulo θ menor que 90° para que a escória se espalhe sobre toda a superfície do refratário.

A não molhabilidade de uma superfície refratária por uma escória se deve a características eletronegativas da superfície, determinada para óxidos em geral, no qual é determinada pela razão de ânion /cátion elevada (LEE, 1998, LEE 2002, RIGAUD, 2011). Tal caráter pode ser acentuado na superfície pela possibilidade de cátions se deslocarem das suas posições originais da rede cristalina devido à condição de coordenação incompleta.

Sabendo-se que a energia de superfície (γ) representa um aumento da energia livre no sistema (ΔG), por uma nova unidade de área criada (dA), um trabalho reversível, ($d\omega_r$) é requerido para aumentar essa superfície por unidade de área, conforme mostrado na Equação 4 (CHIDAMBARAM, 1992; KINGERY, 1975; LEE, 1998; GINDL, 2001).

$$d\omega_r = -\Delta G = \gamma dA \quad (4)$$

As interfaces sólido-vapor (A_{SV}) e líquido-vapor (A_{LV}), estão associadas as energias superficiais estabelecidas entre sólido-vapor (γ_{SV}), e líquido-vapor (γ_{LV}). Assim, quando uma gota entra em contato com a superfície sólida, surgirá uma nova área sólido-líquido (A_{SL}), a qual apresenta uma energia correspondente (γ_{SL}).

Considerando, G_a e G_b , como sendo as energias livres de Gibbs antes e depois do molhamento, as Equações 5 e 6 mostram a relação entre energia livre do sistema e a área superficial de contato.

$$G_a = A_{LV}\gamma_{LV} + A_{SV}\gamma_{SV} \quad (5)$$

$$Gb = A_{SV}\gamma_{SV} + A_{LV}\gamma_{LV} + A_{SL}\gamma_{SL} \quad (6)$$

Após o molhamento, a energia livre de Gibbs (Gb) para cada área entre sólido e líquido passa a ser $A_{SL} = 1$. Quando este valor é subtraído das áreas interfaciais A_{SV} e A_{LV} obtém-se a Equação 7.

$$Gb = (A_{SV} - 1)\gamma_{SV} + (A_{LV} - 1)\gamma_{LV} + \gamma_{SL} \quad (7)$$

Por fim, a variação da energia livre antes e após o molhamento, é demonstrada de acordo com as Equações 8 e 9.

$$\Delta G = Ga - Gb = (A_{SV} - 1)\gamma_{SV} + (A_{LV} - 1)\gamma_{LV} + \gamma_{SL} - (A_{LV}\gamma_{LV} + A_{SV}\gamma_{SV}) \quad (8)$$

$$\Delta G = \Delta Ga - \Delta Gb = \gamma_{SL} - \gamma_{SV} - \gamma_{LV} \quad (9)$$

De acordo com Luz et al., (2008), γ_{SL} e γ_{SV} são difíceis de serem determinadas. Sendo assim, uma das maneiras de calcular essas variáveis é através modelo esquemático proposto para as tensões superficiais (Figura 8).

Figura 8 - Modelo esquemático das tensões superficiais entre as fases (sólido/líquido) e ângulo de contato.

Fonte: adaptado de (RAHAMAN, 1995).

O ângulo de contato (θ) é o parâmetro utilizado para determinar o grau de molhabilidade, logo três condições são requeridas para que esta propriedade seja válida, que são (LUZ et al., 2008):

- $\theta > 90^\circ$, não há molhamento do sólido pelo líquido ($\gamma_{SV} > \gamma_{SL}$);
- $\theta = 90^\circ$, molhamento parcial do líquido sobre o sólido ($\gamma_{SV} < \gamma_{SL}$);
- $\theta < 90^\circ$, molhamento completo do sólido pelo líquido.

A partir desse modelo, a variação de energia livre pode ser determinada em função de γ_{LV} , conforme a Equação 10.

$$\gamma_{SL} - \gamma_{SV} = \gamma_{LV} \cos \theta \quad (10)$$

Considerando o trabalho de adesão (W_{SL}) do sólido no líquido, tem-se a nova Equação 11.

$$\gamma_{SL} - \gamma_{SV} + \gamma_{LV} \cos\theta = W_{SL} = \frac{\partial G}{\partial A_{SL}} \quad (11)$$

A literatura (NASCIMENTO, 2003; HADIAN, 1994; NOWOK, 1997) reporta que W_{SL} é um termo que está associado com a interação das superfícies em contato. Isso significa que o trabalho por unidade de área deverá ser o suficiente para romper as ligações interfaciais e criar duas novas superfícies sem que haja deformação plástica.

Dessa forma, existem três condições estabelecidas para identificar W_{SL} no equilíbrio termodinâmico, que são:

a) Se W_{SL} for positivo, o termo $\frac{\partial G}{\partial A_{SL}}$ torna-se negativo. Portanto, a energia livre de

Gibbs diminui à medida que a interface sólido-líquido aumenta e assim, o líquido se espalha mais facilmente;

b) Se W_{SL} for negativo, o líquido terá contato reduzido com o sólido.

c) Se W_{SL} for nulo, não haverá variação da interface sólido- líquido;

Substituindo a Equação (10) em (9), obtém-se a Equação de Young (12).

$$-\Delta G = W_{SL} = \gamma_{LV}(1 + \cos\theta) \quad (12)$$

Alguns trabalhos encontrados na literatura reportam sobre características estruturais no refratário, tais como, a influência da rugosidade, heterogeneidades e porosidade presentes em superfícies sólidas.

De acordo com Segadães (1997) em panela de aciaria, o ataque da escória torna o refratário com superfície heterogênea aumentando a rugosidade. Na presença de elevadas temperaturas há contribuição para o molhamento do refratário pela escória, uma vez que o ângulo de molhamento tende a diminuir, favorecendo e intensificando o processo de degradação.

Se o termo $\gamma_{LV} \cos \theta$ referente à Equação 12 for maior que zero, implica dizer que o termo $\gamma_{SL} - \gamma_{SV}$ é a força motora para haver molhamento.

4.6.2 Mecanismo de dissolução

A dissolução pode ser definida como sendo o resultado do ataque químico de um determinado fluido corrosivo na interface de um material refratário, que depende da diferença de composição química entre o fluido e o refratário.

A taxa de dissolução dos óxidos do refratário na escória é controlada pelo efeito da transferência de massa, na qual uma redução de espessura no revestimento refratário ocorre (JANSSON, 2004; AMINI, 2007; DOGAN, 2009). Alguns fatores que regem a ação desse mecanismo são:

- a) Temperatura;
- b) Composição do fluido em fusão;
- c) Composição de todas as fases refratárias;
- d) Pressão e atmosfera do forno.

A penetração por capilaridade ocorre devido a alta temperatura necessária para a escória líquida atingir certa profundidade (L). Se a temperatura diminuir ao longo da profundidade, significa que a escória poderá torna-se muito viscosa, e isso tende a dificultar a continuidade dessa penetração (MARTINI, 2012).

Dessa forma, a taxa de penetração do fluido líquido (dl/dt) é definida pela Lei de Poiseuille (LEE; ZANG, 1999), como mostrado na Equação 13.

$$\frac{dl}{dt} = \frac{r^2 \Delta P}{8\eta l} \quad (13)$$

Onde:

ΔP – Diferença de pressão capilar (Pa);

r – Raio Capilar (m);

η – Viscosidade dinâmica da escória (Pa.s);

l – Profundidade de penetração do fluido (m);

t – Tempo (s).

Brosnan (2004) relaciona os ataques de escória nos refratários com processos físicos e operacionais. Dessa forma, os mecanismos de ataque provenientes da ação de escórias podem ser divididos em três estágios (Figura 9), sendo eles:

- Estágio I - O mecanismo de corrosão inicia-se na região da face quente do revestimento refratário. A escória líquida penetra por sucção capilar em poros menores que $10\ \mu\text{m}$, os quais arrastam o líquido para trás da face quente, atingindo o estágio II.
- Estágio II – Neste estágio, o desgaste dos tijolos refratários é observado através do desprendimento dos agregados da matriz, onde a escória penetra de maneira mais intensamente em função do gradiente de concentração, gerando expansão e desgaste do refratário. Durante as paradas de operações, em que a temperatura do revestimento diminui, há ampla penetração de escória, ocorrendo parcial desprendimento da face quente devido ao rompimento parcial dos agregados e matriz.
- Estágio III – Neste estágio, as taxas de corrosão são mais lentas. A escória com alta viscosidade tende a cessar a corrosão no refratário.

Figura 9 – Estágio I (a), Estágio II (b) e Estágio III (c), (d), (e) – Processo de degradação dos refratários referente a face quente de trabalho.

Fonte: (MARTINI et al., 2012).

Estudos realizados por Janson et al., (2005) e Lee et al., (1999) consideram que a natureza da viscosidade do fluido é um fator que influencia a penetração da escória. Nessas condições, uma escória com viscosidade baixa, adquire maior facilidade em penetrar através da porosidade do refratário em comparação com escórias de alta viscosidade. Nessas circunstâncias, a reação química necessária para a difusão molecular ocorrer torna-se mais rápida, resultando em um aumento da dissolução do refratário.

Um dos fatores que influenciam a penetração da escória líquida no material refratário, quando a pressão ferrostática (p_{fer}) for igual ou superior a pressão capilar (p_{cap}), é o tamanho mínimo dos poros ($r_{mín}$).

Alguns autores (ANERIZ et al., 2008; SIDDIQI et al., 2000; SOBCZAK et al., 2005; SAIZ et al., 2008) reportaram certa dificuldade na determinação do parâmetro $r_{mín}$. Esta variável depende do cálculo do ângulo de molhamento e tensão superficial estabelecidos entre o fluido líquido (podendo ser o metal ou escória) e o refratário.

Na literatura, poucos trabalhos reportam sobre ataques químicos de banho de metais, durante o refino secundário em panelas de aciaria. Este tipo de ataque é inferiormente agressivo, quando comparado ao ataque por escória, porém os mecanismos de desgaste por metal tendem a ser análogos aos da escória.

Estudos realizados por Silva (1998) reportaram que a penetração de gusa nos poros do refratário, pode ser regida através da tensão superficial (γ), pressão ferrostática (P_{ferr}), ângulo de contato entre o gusa e o refratário (θ) e pressão capilar (P_{cap}).

A pressão ferrostática, é a pressão exercida pelo fluido (aço líquido ou escória) nos poros do material refratário. Dessa forma, deverá haver um tamanho mínimo de poro que será penetrado quando a pressão ferrostática (P_{fer}) for igual ou superior à pressão capilar, conforme mostram as seguintes Equações 14, 15 e 16.

$$P_{fer} = \rho h g \quad (14)$$

Quando $P_{cap} = P_{fer}$, logo:

$$P_{fer} = 2\gamma \cos\theta / r_{min} \quad (15)$$

$$r_{min} = 2\gamma \cos\theta / \rho g h \quad (16)$$

Onde:

ρ – Massa específica do aço líquido;

g – Aceleração da gravidade;

h – Altura da coluna ferrostática.

Se a penetração da escória depende diretamente da porosidade, quando um refratário poroso é atacado pela escória, é provável que ocorra o desprendimento dos grãos sólidos da matriz, levando a dissolução e a formação de produtos de reação (JANSSON, 2005).

Quando a corrosão é controlada por dissolução direta as reações químicas são definidas por uma camada limite na interface refratário/líquido. Assim, se o produto da reação entre escória e refratário for solúvel no banho há a corrosão ativa não havendo formação de sólido intermediário e o refratário se desgasta. Dessa forma, o gradiente de potencial químico é a força motriz do processo de corrosão, e geralmente está associado ao gradiente de composição.

Existem duas etapas que governam esse mecanismo de dissolução, que são:

a) Reação termoquímica na interface sólido / líquido;

b) Difusão das espécies reagentes

Na maioria das vezes, a força motriz termodinâmica para a dissolução ocorrer, depende da temperatura. Assim, os revestimentos refratários que revestem uma parede de um equipamento trocam de calor com o meio externo, devido a influência da condutividade térmica sobre o efeito do ataque químico pela ação do fluido (escória).

Quando um dos produtos formados é uma fase sólida, que aderiu à superfície do refratário significa que houve dissolução indireta ou corrosão passiva, ao qual diminui a taxa de corrosão, que passa a ser controlada por difusão através da camada passivante ou do coeficiente de difusão através da escória (MARTINI, 2013; LEE, 1999).

Em regiões de diferentes concentrações, a cinética de desgaste para os mecanismos de transporte de massa em materiais refratários, pode ser compreendida através de dois mecanismos, sendo eles: mecanismo por difusão molecular, que ocorre nas regiões de alta para baixa concentração e mecanismo por convecção (podendo ser livre ou forçada), que

ocorre quando o fluido está em movimento na superfície do refratário, onde ambos os componentes devem estar em temperaturas diferentes (SEILER, 2014; MULEVANOV, 2012; CRISTEA, 2014; ZHANG, 2015).

Quando o transporte de massa é controlado pelo mecanismo da difusão molecular, a taxa de dissolução varia conforme a área, pois as moléculas se deslocam em um determinado sentido e direção passando a ocupar novos espaços livres. Assim, o transporte de massa no estado sólido é induzido por agitação térmica, favorecendo a mudança de posição das espécies químicas envolvidas no sistema.

O transporte de massa por difusão molecular tem como força motriz o gradiente de concentração e a difusividade (VOLLMANN, 2011; ARZAMASOV, 2011; NURNI, 2015). Assim, a taxa de difusão depende do gradiente de concentração e da velocidade média na qual as moléculas se movimentam ao longo da interface.

A Equação 17 representa a 1ª lei de Fick, onde o sinal negativo indica que a direção do fluxo difusivo ocorre da região da concentração mais alta para a região de concentração mais baixa, pois a concentração de A diminui a medida que a distância x aumenta (DEW, 1992; SENKOV, 2012; VOLKOVA, 2014).

$$J = \frac{dC}{dt} = -D \frac{dC}{dx} \cong -D \frac{(C_i - C_\infty)}{\Delta x} \quad (17)$$

Onde:

J - Fluxo de transferência de massa (átomos/ $m^2.s$);

D - Coeficiente de difusão ($10^{-4} m^2.s$);

C_i - Concentração na interface do refratário por unidade de volume;

Δx - Espessura da camada formada;

$\frac{dC}{dt}$ - Gradiente de concentração em função do tempo;

$\frac{dC}{dx}$ - Gradiente de concentração paralelo ao eixo x .

Considerando que a viscosidade do fluido diminui com o aumento da temperatura, a Equação de Arrhenius (Equação 18) mostra a relação entre a viscosidade e a temperatura, sendo esses fatores associados com a taxa de difusão (D_i) que aumenta exponencialmente com a temperatura.

$$D_i = D_o \cdot \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right) \quad (18)$$

Onde:

D_i – Constante de difusão

D_o - Coeficiente de difusão máximo (m^2/s)

Q_d – Energia de ativação

R – Constante dos gases ideais

T – Temperatura (K)

Os diagramas de equilíbrio de fases se baseiam em estudos que determinam a importância dos mecanismos de degradação apropriados para os diversos tipos de materiais refratários (CARNIGLIA; BARNA, 1992; ZHANG; LEE, 2000).

Um desses diagramas de equilíbrio propostos estabelece um modelo de dissolução por difusão molecular. Em sistemas de regime estacionário, as escórias encontram-se com viscosidade elevada quando em contato com o refratário em um intervalo curto de tempo.

A Figura 10 mostra um modelo esquemático de um diagrama de fases, onde um refratário puro A, dissolve-se em uma escória A-B a certa temperatura T_1 . Admitindo-se que os sólidos A e B são insolúveis entre si, a reação química necessária para a dissolução ocorrer no líquido é mais rápida no sólido A do que sólido B.

Figura 10 – Diagrama de equilíbrio de fases para um refratário puro A dissolvido em uma escória de composição C_∞ a temperatura T_1 .

Fonte: adaptado de (LEE ET AL, 1998).

Dependendo da severidade do ataque por escória, em temperaturas elevadas (T_1), uma escória de baixa viscosidade tende a formar camadas mais finas na interface do refratário, devido o aumento da taxa de difusão. Em temperaturas baixas (T_2), não haverá força motriz para dissolução, então $C_i = C_\infty$, conforme indicado no diagrama.

Quando dois materiais de alto ponto de fusão entram em contato com a escória, a difusividade iônica do sistema tende a aumentar com a temperatura. Em decorrência dessa consideração, em sólidos porosos, o fenômeno de difusão pode ser correlacionado com a lei de Stokes – Einstein (Equação 19) em detrimento do efeito da viscosidade da escória com a temperatura ao longo do processo de aciaria.

$$D_c = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (19)$$

Onde:

D_c - Difusividade iônica

K – Constante de Boltzmann

T – Temperatura

η - Viscosidade da escória

r - Raio das espécies difusas.

O coeficiente de transferência de calor depende do fluido que escoar sobre a superfície, da natureza do escoamento e do nível de rugosidade da superfície do sólido.

Sabendo-se que a viscosidade da escória, é um fator importante que pode alterar as propriedades do refratário. Na região da interface do refratário/escória, a escória tende a dissolver alguns óxidos do refratário, aumentando ainda mais o ataque por difusão através da camada de escória na interface.

A Equação 20 mostra a cinemática da viscosidade (ν) que está diretamente relacionada com a viscosidade dinâmica (μ) e a densidade do fluido (ρ), ao qual pode ser escrita da seguinte forma:

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (20)$$

Em fluidos que apresentam baixa viscosidade, o fluxo laminar e o fluxo turbulento, podem relacionar-se com o número de Reynolds (Re), que por sua vez define a velocidade do fluxo conforme a Equação 21.

$$\text{Re} = \frac{\rho \nu D_p}{\mu} \quad (21)$$

Onde:

ρ - Densidade específica do fluido;

ν - Velocidade de escoamento;

D_p - Diâmetro dos poros da superfície do sólido;

μ - Viscosidade dinâmica da escória.

Sabendo-se que a maioria dos processos de dissolução em refratários é desenvolvida preferencialmente na região da interface escória/gás e escória/metalo, alguns autores (MONTIEL-GONZÁLEZ, 2015; VISKANTA, 1999; CARMONA et al., 2014; LI et al., 2004; GLASER, 2011) realizaram estudos sobre mecanismos de desgaste envolvendo a

cinética de dissolução por fluxo laminar e turbulento, quando submetidos a elevadas temperaturas.

4.6.2.1 Dissolução controlada por fluxo laminar

O fluxo laminar (não turbulento) é caracterizado quando as partículas de um determinado fluido movimentam-se na forma de lâminas ou camadas, através de trajetórias bem definidas, que classificam-se em convecção livre e convecção forçada.

A convecção livre é importante somente para os casos em que o fluido encontra-se próximo ao estado estagnado, onde a velocidade necessária para haver a formação da camada interfacial ocorre através da difusão molecular (McGEE, 1981; SAMADDAR, 1964).

A convecção forçada ocorre quando a movimentação do fluido é causada pela ação de um agente externo (agitação mecânica, bombeamento etc.). Tais situações são bastante evidenciadas quando se trata de corrosão dos refratários causada pelo ataque por escória.

A Figura 11 mostra um modelo esquemático de desgaste típico causado pela ação de correntes convectivas (fluxo de escória) que provocam a dissolução em um material refratário na região da linha de escória.

Figura 11 – Modelo esquemático das correntes convectivas.

Fonte: adaptado de (McGEE, 1981)

Sabendo-se que a movimentação das camadas do fluxo laminar ocorre com fluidos viscosos em baixas velocidades de escoamento, o modelo esquemático da Figura 12 mostra o sentido do fluxo laminar controlado por correntes convectivas.

Figura 12 - Formação da camada limite em uma placa plana.

Fonte: adaptado de Cremasco (2008).

Para o fluxo do transporte de massa por convecção a Equação (22) pode ser descrita da seguinte forma:

$$n_{A,y} = k_m (C_{AP} - C_{A\infty}) \quad (22)$$

Onde:

$\Delta C_A = (C_{AP} - C_{A\infty})$ - diferença de concentração do fluido;

C_{AP} – concentração da escória próxima a interface;

$C_{A\infty}$ – concentração da escória longe da interface;

$\eta_{A,y}$ - fluxo de transferência de massa;

k_m - coeficiente convectivo de transporte de massa

μ – velocidade do escoamento;

L – Placa plana horizontal

A Figura 13 mostra outro modelo esquemático do perfil de velocidade e concentração em relação ao comportamento de um fluido controlada por fluxo laminar. Esse modelo refere-se a corrosão de um material refratário dissolvido em uma escória líquida de composição C_i a C_∞ , para a formação de uma interface ou formação de um produto de reação (MCCAULEY, 2013).

Conforme a Figura 13 (a), se a espessura da camada de interface escória/refratário aumenta com o tempo, significa que a dissolução do refratário puro do plano AA' na escória é mais rápida do que o refratário do plano BB', assim a força motriz para a dissolução é dada pelo gradiente de concentração. Em baixas temperaturas, a escória líquida tende a formar camadas mais grosseiras na interface do refratário, transferindo massa mais lentamente, então a taxa de dissolução por difusão molecular é mais lenta.

Percebe-se também que a taxa de dissolução tende a diminuir com o avanço da escória quando o plano AA' (Figura 13 b) atinge o perfil do plano BB' (Figura 13 c), então a velocidade da camada interfacial controla o gradiente de concentração, não havendo nenhuma mudança após o perfil alcançado.

Figura 13 – Modelo esquemático do perfil de velocidade (a) e concentração (b e c), aplicado sob condições de fluxo laminar.

Fonte: adaptado de McGee (1981).

4.6.2.2 Dissolução controlada por fluxo turbulento

Em geral, a turbulência surge da instabilidade do escoamento laminar, ou seja, quando o número de Reynolds torna-se muito grande. Essas instabilidades estão relacionadas com interações de viscosidade da escória e equações que envolvem o movimento aleatório dessas partículas, não havendo portanto, um método estatístico específico para a medição dessa turbulência

Entretanto, quando o fluxo turbulento ocorre, o cálculo analítico sobre o perfil de velocidade é dificultado ao longo da região próxima da interface do refratário.

Como fluxo laminar, se o fluido está em contato com a interface de forma estagnada, o perfil de velocidade pode ser representado por uma parábola.

No fluxo turbulento (Figura 14), o perfil de velocidade pode ser apenas correlacionado empiricamente. Entretanto, a camada interfacial será muito mais fina que a camada interfacial desenvolvida sobre fluxo laminar, de forma que o ataque por escória será muito mais deletério sob condições turbulentas que sob condições de fluxo laminar.

Figura 14 – Perfil de fluido sob condições de fluxo laminar e turbulento.

Fonte: adaptado de (CREMASMO, 2008)

4.7 Tensões térmicas

Paneles de aciaria que passam por ciclagem térmica durante ciclos de campanhas, é comum a formação de campos de tensões termomecânicas devido à variações no coeficiente de dilatação linear, entre o espinélio e seus precursores.

Uma das formas de se evitar a formação de trincas seria incorporar o espinélio pré-formado como matéria-prima durante a fabricação dos tijolos de AMC. Mas, segundo CINTRA et al., (2008), o processo de pré-espinelização apresenta um consumo considerável de energia, o que resulta em elevado custo, além de seu desempenho termomecânico não ser tão eficiente quanto aquele gerado *in-situ*.

Em refratário do tipo AMC ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--C}$), a formação do espinélio (MgAl_2O_4) com o periclásio (MgO) e alumina (Al_2O_3) pode gerar expansão térmica. Segundo alguns

autores (MIGLANI, 1997; GUPTA, 1999; SHOJAI, 2005; ORTEGA, 2012), o resultado desta reação gera a formação de microtrincas no refratário devido a diferença de expansão térmica entre o espinélio, o periclásio e a alumina (em menor quantidade), e também melhora a resistência ao refratário. Isso ocorre devido ao teor de MgO requerido na microestrutura (SHOJAI et al., 2006; GUPTA, 1999; MUSANTE, 2011; ANDRIEUX et al., 2013), devido ao seu alto ponto de fusão e alta resistência à corrosão escória.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Materiais

Para o estudo da primeira e segunda etapa deste trabalho, os tijolos refratários “*Post-Mortem*” (amostras A1 e A2) e os tijolos novos (Amostra A0), ambos de mesma natureza, são constituídos de alta alumina, ao qual foram fornecidas pela Amsted Maxion, sendo atualmente empregados como revestimentos de trabalho nas painéis de aço.

Para a terceira etapa, foram propostos quatro tipos de revestimentos refratários (Amostras AA_1, AA_2, AC_1 e AC_2), para avaliação microestrutural e resistência à corrosão.

Portanto, as amostras estudadas nestas etapas foram descritas da seguinte forma:

a) Refratários “*Post Mortem*” (Etapa I):

- Amostra A1 – refratário da linha de metal;
- Amostra A2 – refratário da linha de escória;

b) Refratário novo (Etapa II)

- Amostra A0 – refratário novo de alta alumina;

c) Refratários propostos (Etapa III):

- Amostra AA_1 - refratário de alta alumina;
- Amostra AA_2 - refratário de alta alumina;
- Amostra AC_1 - refratário de cromo;
- Amostra AC_2 – refratário de carbono.

As características físico-químicas dos materiais refratários que foram estudados nesta tese são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 – Características físico-químicas dos materiais estudados nesta tese.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA					
AMOSTRAS	A0	AA_1	AA_2	AC_1	AC_2
Al ₂ O ₃	84,50	85,50	92,00	90,00	95,60
SiO ₂	11,50	11,50	5,00	-	-
Cr ₂ O ₃	-	-	-	4,00	-
Fe ₂ O ₃	1,80	1,70	0,80	0,40	0,60
(Na ₂ O + K ₂ O)	0,60	0,30	0,30	0,40	0,20
Carbono	-	-	-	-	6,50
PROPRIEDADES					
Densidade aparente (g/cm ³)	2,80	2,80	3,00	3,15	3,05
Porosidade aparente (%)	18,00	18,00	19,00	15,00	10,00
Resistência compressão (MPa)	65,00	70,00	80,00	90,00	90,00
Resistência à flexão (MPa)	13,00	15,00	15,00	20,00	20,00

Fonte: Togni refratários (2015).

5.2 Métodos

O fluxograma mostrado na Figura 15 ilustra esquematicamente cada etapa dos procedimentos experimentais.

Figura 15 – Fluxograma esquemático das etapas de realização dos ensaios deste trabalho.

Fonte: arquivo pessoal.

5.2.1 Etapa I - Amostragem do estudo "Post Mortem"

Para o estudo Post Mortem foi realizada amostragem de material refratário durante o processo de demolição do revestimento remanescente no final de campanha da panela de aço de aciaria elétrica. A demolição foi realizada com o auxílio de martelo pneumático (Figura 16). Durante o processo de demolição foram coletadas amostras (A1 – refratário da linha de escória, A2- refratários da linha de metal) de diferentes elevações, conforme indicação da Figura 17.

Figura 16 – Coleta dos tijolos *Post Mortem* realizada na panela de aço.

Fonte: arquivo pessoal.

Figura 17 – Ilustração das elevações onde houve coleta de amostras.

Fonte: Arquivo pessoal.

5.2.2 Etapa II - Validação do estudo Post Mortem

Para a realização dos ensaios de simulação de formação de fases cristalográficas, amostras dos tijolos refratários novos e escória de aciaria elétrica, foram individualmente pulverizadas em moinho de bolas revestidas de carbeto de tungstênio.

As amostras estudadas foram descritas da seguinte forma:

- a) A0 – refratário de alta alumina sem adições de escória (1:0);
- b) A25 – refratário com 25% de escória (3:1);
- c) A50 – refratário com 50% de escória (1:1);
- d) A75 – refratário com 75% de escória (1:3).

As pastilhas com diâmetro de 14 mm e espessura de 7 mm, foram conformadas por prensagem uniaxial, utilizando uma pressão de 30 MPa. Posteriormente, as pastilhas foram colocadas na estufa a 100 °C durante 24h e tratadas termicamente ao ar num forno tubular nas temperaturas de 1000, 1200, 1400 e 1500 °C, com isotermas de 240 min.

5.2.2.1 Preparação das amostras para ensaios de caracterização

O procedimento experimental deste trabalho consiste em preparar as amostras dos tijolos *Post Mortem* e tijolos novos para os ensaios de caracterização laboratoriais e comportamento a corrosão, submetidos ao ataque por escória.

A preparação metalográfica das amostras estudadas compreende as etapas de corte, lixamento e polimento. Os corpos de prova foram separados em três grupos:

- (a) Para análise microestrutural;
- (b) Para porosimetria de mercúrio;
- (c) Para DRX, FRX e TG/DSC.

Foram cortados corpos de prova no DEMAR EEL-USP, utilizando-se uma cortadeira (PANCUT 80) acoplada a um disco de corte diamantado (LA TORRE), como mostra a Figura 18.

A preparação dos corpos de prova Post Mortem (referentes a primeira etapa) e novos (referentes a segunda etapa) para a realização da análise microestrutural, foram realizados na Universidad Carlos III de Madrid (UC3M), Espanha – Campos de Leganés. Os corpos de prova recebidos foram novamente cortados e lixados utilizando uma politriz (marca Mecapol P320).

Figura 18 – Sequência de corte dos tijolos refratários para ensaios de caracterização.

Fonte: Arquivo pessoal.

5.2.2.2 Preparação das amostras para ensaios de escorificação estático: “Cup Test”

Segundo a norma ABNT NBR 9641, o ensaio de escorificação estático, “*Cup Test*” consiste em determinar a resistência à corrosão por escória de um determinado material refratário, sendo submetido a elevadas temperaturas.

Este experimento tem como objetivo principal estudar a morfologia, formação de fases e a forma de ataque da escória no refratário e comparar estes parâmetros com os resultados obtidos das amostras *Post-Mortem*.

Os orifícios cilíndricos foram usinados em corpos de prova de refratários novos no sentido perpendicular a base utilizando-se uma serra copo diamantado acoplada a uma furadeira elétrica (modelo FY-S25 – Yadoya), pertencente ao DEMAR-EEL-USP. As Figuras 19 a 21 mostram as etapas desses procedimentos.

Figura 19 – Estágio inicial de preparação dos corpos de prova.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 20 - Etapa de preparação para obtenção dos cadinhos.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 21 - Corte inicial dos cadinhos do tijolo utilizando esmerilhadeira (BOSS).

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 22 – Cadinho de alta alumina após usinagem.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 23 – Região do topo do cadinho com vista de profundidade de furo e diâmetro.

Fonte: Arquivo pessoal.

Para dar início ao ensaio estático, as amostras de escória de aciaria elétrica (recebidas na forma de torrões), oriundas da mesma siderurgia do estudo Post Mortem, foram

pulverizadas e homogeneizadas. Em seguida, uma massa de aproximadamente 18 g de escória, foram pesadas.

A alíquota de escória foi colocada nos orifícios dos corpos de prova, sendo conduzido em estufa nas condições de 100°C durante 24 h, para eliminação completa de umidade.

Em seguida o conjunto (refratário/escória) das amostras foram tratadas termicamente a temperatura de 1500 °C, nos tempos de 30, 60 e 120 min, seguido de resfriamento até a temperatura ambiente. A taxa de aquecimento utilizada para este ensaio foi de 10 °C/min. As amostras foram conduzidas a um forno resistivo do tipo INTI da marca FLYEVER equipments.

Após os tratamentos térmicos, amostras foram retiradas dos corpos de prova, para a realização dos ensaios de caracterização.

Para a limpeza e desobstrução dos poros provenientes do lixamento, as amostras foram imersas em água em ultrassom durante 45 min. A secagem das amostras foram conduzidas em um forno tipo mufla da marca OBERSAL modelo 12-PR130 e vácuo durante 24 horas.

Para obtenção das imagens microestruturais, as amostras foram metalizadas com ouro utilizando um metalizador LEICA EM ACE 200.

Para os ensaios de determinação do volume de poros por porosimetria de mercúrio foram preparados corpos de prova cúbicos com 8 mm de aresta.

5.3 Etapa III – Estudo comparativo

As Figuras 24 a 27 mostram imagens dos revestimentos refratários propostos (230 x 86 x 70 mm), aos quais foram submetidos ao ensaio de corrosão estática, conforme procedimento descrito no item 5.2.2.2.

Figura 24 - Revestimento refratário comercial (AA_1).

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 25 - Revestimento refratário comercial (AA_2).

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 26 - Revestimento refratário comercial (AC_1).

Fonte: Arquivo pessoal

Figura 27 - Revestimento refratário comercial (AC_2).

Fonte: Arquivo pessoal.

5.4 Análises térmicas – (TGA/ DSC)

Os experimentos de análises termogravimétricas (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizados no laboratório de Caracterización de Materiales (Departamento de Ingeniería de Materiales) da Universidad Carlos III de Madrid.

Para este experimento foram utilizadas as mesmas amostras da análise de formação de fases por difratometria de raios X, sendo conduzidos a um equipamento de análises térmicas simultâneo da marca Setaram, modelo SETSYS 16/18, com taxa de aquecimento 10 °C/min e fluxo de ar sintético 20 mL/min, a partir da temperatura ambiente até 1500°C.

5.5 Fluorescência de raios X

Para as análises por fluorescência de raios X, utilizou-se o equipamento Axios MAX, marca PANalytical, pertencente ao DEMAR (EEL-USP), de maneira a obter resultados sobre o detalhamento de composição química do refratário aluminoso fornecida pelo fabricante e composição química da escória de aciaria elétrica.

5.6 Difração de raios X

Para a realização das análises de fases por difratometria de raios X, as pastilhas referentes a segunda etapa deste trabalho foram novamente pulverizadas (passante em peneira ABNT 200). As varreduras foram realizadas, entre os ângulos 10 a 90° com passo de leitura 0,01° e tempo de leitura por passo de 70 segundos, no equipamento da Panalytical, modelo Empyrean utilizando a radiação Cu-K α 1 com voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA.

5.7 Análise microestrutural

Para compreender como os mecanismos responsáveis pelo desgaste ocorrem nos tijolos de revestimentos refratários, análises por microscopia óptica de luz polarizada em conjunto com o MEV (microscópio Philips modelo XL 30 feixe de elétrons retroespalhados - BSD) foram realizadas. Essas técnicas têm como objetivo avaliar a causa de defeitos na microestrutura e caracterizar pontualmente os elementos químicos presentes nas amostras dos revestimentos Post Mortem, bem como nas amostras submetidas ao ensaio de escorificação estática.

No entanto, não foi possível uma observação evidente quanto a penetração de escória por análise via MEV-EDS nas regiões pretendidas. Sendo assim, foi utilizada a técnica via MO (microscopia óptica) por luz polarizada circular para uma melhor compreensão da análise microestrutural refratário/escória.

5.8 Porosimetria de mercúrio

A porosimetria de mercúrio é uma técnica que fornece informações sobre distribuição do tamanho de poros, densidade aparente, volume dos poros e área específica. Os parâmetros utilizados foram: pressão de análise foi de 0 a 226 MPa, a evacuação fina foi de 0,026 MPa, *coarse avacuation* foi de 5,0 min, o modo operação foi o autospeed.

As amostras do refratário novo (A0) e “*Post Mortem*” (A1 - linha de escória e A2 - linha de metal), foram usinadas utilizando-se um disco de corte, da marca diamantecno, na forma de cubos de aresta 8 mm de comprimento.

Os ensaios referentes a essas amostras foram realizadas junto ao INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - Cachoeira Paulista - SP) utilizando-se um porosímetro de mercúrio da marca QUANTACHOME, modelo POREMASTER 33GT.

Os resultados obtidos mediante esta técnica permitem a análise das curvas de intrusão e extrusão incremental de mercúrio ou porcentagem dos poros em função do raio dos poros. Sendo assim, é possível obter-se o gráfico de distribuição de tamanho de poros.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Primeira etapa - Estudo Post Mortem

6.1.1 Análise por microscopia óptica

Nesta sessão, serão discutidos os resultados do perfil microestrutural das amostras da primeira etapa, que se referem ao estudo “*Post Mortem*”, bem como para as amostras submetidas ao ensaio de escorificação estático, referentes à segunda (validação do estudo “*Post Mortem*”) e terceira etapa (refratários propostos) deste trabalho.

Para a primeira etapa desse estudo, amostras referentes ao refratário aplicado na linha de metal e linha de escória foram selecionadas (Figura 28).

Figura 28 – Refratário aplicado a linha de metal – A2 (a) e linha de escória – A1 (b).

(a)

(b)

Fonte: Arquivo pessoal.

6.1.1.1 Amostra A1 – Linha de escória

A micrografia da Figura 29 mostra o perfil geral do refratário comercial aplicado a linha de escória. Esta amostra possui agregados sinterizados de Al_2O_3 , dispersos na matriz de mesma composição.

Figura 29 – Imagem obtida por MO da amostra A1.

Fonte: Arquivo pessoal.

Observa-se também, indícios de ataque químico generalizado causado pela escória, sobre os agregados sinterizados (Figura 30 – lado A e Figura 31 – lado B), ao quais tendem a se desprenderem da matriz e se dispersarem no banho, o que intensifica o ataque na interface de reação.

Na micrografia da Figuras 32, é possível perceber, a incidência do elevado nível de porosidade, que pode ter sido proveniente da difusão através de impurezas formadoras de fases compostas por Si e Ca inerente da própria matéria-prima.

Figura 30 – Ataque químico sobre os agregados sinterizados (lado A)

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 31 – Ataque químico generalizado sobre os agregados sinterizados (lado B)

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 32 – Perfil dos agregados sinterizados de alumina.

Fonte: Arquivo pessoal.

Outro mecanismo que provavelmente facilita a degradação na maioria desses materiais refratários são as microtrincas. Estas trincas, tendem a gerar uma nova superfície, abrindo caminho para a penetração por escória e reagir com o refratário (MARTINI, 2011).

No entanto, para esta amostra, não foi possível identificar a penetração por escória via microtrincamento transgranular e tampouco nos poros dos agregados. A micrografia da Figura 33 mostra uma zona de microtrincas. As variações de temperatura tendem a originar tensões excessivas mediante os ciclos térmicos operacionais em que os revestimentos refratários da panela de aciaria estudada foram submetidos.

Figura 33 – Microestrutura da amostra A1 via MEV.

Fonte: Arquivo pessoal.

Um material refratário novo, por sua vez, tende a desenvolver um considerável volume de trincas e microtrincas, devido a sua microestrutura (matriz, constituída de partículas com granulometria fina – partículas menores que $100\mu\text{m}$ e, os agregados, constituídos de fração mais grosseira – partículas maiores que $100\mu\text{m}$, dispersos na matriz). Dessa forma, uma das causas para a ocorrência dessas trincas nos materiais refratários, pode estar associado a regiões de baixa coesividade entre a matriz e os agregados (BENAVIDEZ et al., 2015; ALMEIDA, 2016).

Alguns autores (JANSSON et al., 2005; LEE et al., 2002; MARTINI, 2011), afirmam que, a existência de poros fechados poderão agir como barreiras contra o crescimento de trincas, devido as tensões compressivas que são geradas localmente, aos quais desviam o caminho de propagação da trinca para regiões mais densas.

Conforme Martini et al (2011), as microtrincas são mecanismos facilitadores de degradação dos refratários. Estas podem originar uma nova superfície e facilitar a penetração e reação da escória com o refratário. Por outro lado, na maioria dos estudos de caso, as trincas são paralelas a face quente de trabalho nos revestimentos e o seu caminho de propagação é dificultado pelos grãos mais densificados. Dessa forma, os agregados podem agir como barreiras contra o crescimento dessas trincas em virtude da geração de tensões compressivas locais, fazendo-se desviar o caminho de propagação da trinca para regiões mais densas.

6.1.1.2 Amostra A2 – Linha de metal

O perfil microestrutural da Figura 34 mostra uma visão geral da amostra A2, ao qual, apresenta uma tendência de infiltração análoga as micrografias da amostra A1. Para esta amostra, verificou-se a infiltração de metal aderida a infiltração por escória.

Figura 34 – Imagem obtida por MO da amostra A2.

Fonte: Arquivo pessoal.

Percebe-se que houve tanto infiltração de metal (aproximadamente 9,3 mm da interface) como infiltração por escória. Geralmente a escória referente a linha de metal, é constantemente removida durante as corridas, sendo assim, para esta amostra o ataque de escória é menos agressivo em comparação com a amostra anterior. De acordo com as Figuras 35 e 36 pode-se perceber um ataque generalizado sobre os agregados aluminosos. Isso pode ocorrer a possíveis variações de temperatura durante as paradas para manutenção nos ciclos térmicos. Percebe-se também que a escória tende a solidificar-se nas regiões dos contornos dos agregados.

Possivelmente a fase espinélio, detectada na difratometria de raios X da escória, tende a atuar como barreira, tornando o ataque por escória menos agressivo no refratário em relação a amostra anterior. A expansão (aproximadamente 7,9 %) dessa fase poderá contribuir para o surgimento de poros que facilitarão a penetração de escória ou metal aumentando a frequência de ataque (MARTINI et al., 2011).

No entanto, a medida que a escória penetra, há dissolução do refratário mudando localmente as propriedades e durante a solidificação pode haver contração ou expansão térmica causando fissuras, posteriormente os agregados fragmentam-se possibilitando conseguintes penetrações.

Figura 35 – Corrosão generalizada sobre os agregados aluminosos.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 36 – Ataque químico sobre os agregados aluminosos

Fonte: Arquivo pessoal.

6.2 Segunda etapa – Validação do estudo Post Mortem

6.2.1 Fluorescência de raios X

A Tabela 3 mostra as composições químicas das amostras individuais referentes ao revestimento de trabalho novo e escória de aciaria elétrica pura. Nesta Tabela, encontram-se também os valores da Folha de Dados Técnicos (FDT) referente ao revestimento refratário, os quais foram fornecidos pelo fabricante (Togni Refratários). Este documento apresenta certa divergência com a análise química por fluorescência de raios X, pois são citados apenas os constituintes majoritários do refratário de alta alumina (Al_2O_3 e SiO_2).

Tabela 3 - Composição química por fluorescência de raios X do revestimento e escória.

COMPOSTO	REVESTIMENTO (%)	FDT	ESCÓRIA (%)
Al_2O_3	76,85	84,50	3,62
SiO_2	16,10	11,50	12,28
TiO_2	3,43	-	-
Fe_2O_3	2,01	1,80	38,46
Na_2O	0,73	0,20	3,07
MgO	0,18	-	7,84
K_2O	0,26	0,20	-
CaO	0,08	-	22,75
MnO	—	-	6,04

Os resultados da composição química do revestimento refratário indicam que os óxidos presentes correspondem essencialmente um refratário de alta alumina (Al_2O_3 - 76,85% e SiO_2 - 16,10%). Esses valores divergem um pouco em comparação com os valores fornecidos pelo fabricante (Al_2O_3 - 84,50 % e SiO_2 - 11,50 %).

A presença do óxido de ferro (Fe_2O_3 - 2,00%) encontrada na composição do refratário pode estar associado a contaminações provenientes do processamento da matéria prima e/ou com o manuseio durante a confecção das amostra em laboratório.

Para a análise química da escória, percebe-se que os compostos existentes em maior quantidade são: óxido de cálcio (CaO), óxido de magnésio (MgO), sílica (SiO₂) e óxido de ferro (Fe₂O₃).

Dependendo do processo de produção de aço, as porcentagens mássicas de cada um dos principais componentes estudados podem sofrer variações, mesmo sendo produzido numa mesma indústria (ALTUN; YILMAZ, 2002; SHI, 1996; SONG, 2011).

6.2.2 Análise de fases cristalinas por difratometria de raios X

Nesta etapa, serão apresentados os resultados obtidos por difratometria de raios X (DRX) para as diferentes composições formuladas com os tijolos refratários e escória de aciaria (ambos na forma de pós) nas temperaturas de: 1000, 1200, 1400 e 1500 °C. Os picos dessas fases foram indexados utilizando o software *HighScore Plus* da *PANalytical*.

A partir dos resultados obtidos pelas análises de fases do refratário e escória puros (A0 e A100), foram estudados os resultados para as misturas A25, A50 e A75, assim como as discussões para a formação e transformação de fases a partir da reação refratário/escória.

Para as composições formuladas, além das fases presentes no refratário puro, houve a formação de outras fases, que são: guelenita (Al₂Ca.SiO₇), anortita (3(CaO.Al₂O₃.2SiO₂)), magnetita (MgO.Fe₂O₃), enstatita (MgSiO₃), magnésio-ferrita (MgO.Fe₂O₃), hedenbergita (CaO.FeO.2SiO₂) e srebrodolskita (2CaO.Fe₂O₃).

As Tabelas 4 e 5 mostram os resultados dessas fases com suas respectivas fórmulas químicas e mineralógicas após o tratamento térmico das amostras referentes às composições formuladas (refratário/escória), e amostras puras (refratário aluminoso puro e escória de aciaria pura).

Na Tabela 6 encontram-se os resultados obtidos através das fases quantificadas em função da temperatura para cada amostra.

Tabela 4 – Difractometria de raios X identificadas nas composições formuladas.

Composto	Fórmula química	Fórmula mineralógica
Coríndon	Al_2O_3	Al_2O_3
Mulita	$3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$
Rutilo	TiO_2	TiO_2
Magnetita	Fe_3O_4	Fe_3O_4
Guelenita	$2\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
Anortita	$3(\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2)$	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
Enstatita	$\text{MgO}.\text{SiO}_2$	MgSiO_3
Srebrodolsquita	$2\text{CaO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$
Magnésio-ferrita	$\text{MgO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$	MgFe_2O_4
Hedenbergita	$\text{CaO}.\text{FeO}.2\text{SiO}_2$	$\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$

Tabela 5 – Análise de fases por difratometria de raios X da escória de aciaria pura.

Composto	Fórmula química	Fases mineralógicas
Espinélio	$\text{Mg}.\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Mg}.\text{Al}_2\text{O}_3$
Enstatita	$\text{MgO}.\text{SiO}_2$	MgSiO_3
Hedenbergita	$\text{FeCaSi}_2\text{O}_6$	$\text{FeCa}.\text{Si}_2\text{O}_6$

Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 6 – Resultados da quantificação de fases (%) em função da temperatura das amostras.

Temperatura	Composto	Fórmula	A0	A25	A50	A75
T₁ – 1000 °C	Corundum	Al ₂ O ₃	50	49	45	37
	Mulita	3Al ₂ O ₃ 2SiO ₂	49	47	42	-
	Rutilo	TiO ₂	1	-	-	-
	Magnetita	Fe ₂ O ₄	-	4	9	-
	Guelenita	2CaO.Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	-	2	-	-
	Enstatita	MgO.SiO ₂	-	-	4	11
	Magnésio-ferrita	MgO.Fe ₂ O ₃	-	-	-	52
T₂ – 1200 °C	Corundum	Al ₂ O ₃	52	51	46	40
	Mulita	3Al ₂ O ₃ 2SiO ₂	47	44	36	-
	Rutilo	TiO ₂	1	-	-	-
	Magnetita	Fe ₂ O ₄	-	4	9	-
	Anortita	3(CaO.Al ₂ O ₃ .2SiO ₂)	-	1	-	-
	Enstatita	MgO.SiO ₂	-	-	9	17
	Magnésio-ferrita	MgO.Fe ₂ O ₃	-	-	-	39
T₃ – 1400 °C	Hedenbergita	CaO.FeO.2SiO ₂	-	-	-	4
	Corundum	Al ₂ O ₃	54	51	48	41
	Mulita	3Al ₂ O ₃ 2SiO ₂	45	39	-	-
	Rutilo	TiO ₂	1	-	-	-
	Magnetita	Fe ₂ O ₄	-	7	18	-
	Anortita	3(CaO.Al ₂ O ₃ .2SiO ₂)	-	3	-	-
	Enstatita	MgO.SiO ₂	-	-	34	6
T₄ – 1500 °C	Magnésio-ferrita	MgO.Fe ₂ O ₃	-	-	-	43
	Hedenbergita	CaO.FeO.2SiO ₂	-	-	-	10
	Corundum	Al ₂ O ₃	56	50	47	41
	Mulita	3Al ₂ O ₃ 2SiO ₂	46	-	-	-
	Rutilo	TiO ₂	1	-	-	-
	Anortita	3(CaO.Al ₂ O ₃ .2SiO ₂)	-	45	-	-
	Magnetita	Fe ₂ O ₄	-	15	-	-
T₄ – 1500 °C	Enstatita	MgO.SiO ₂	-	-	38	-
	Magnésio-ferrita	MgO.Fe ₂ O ₃	-	-	-	46
	Hedenbergita	CaO.FeO.2SiO ₂	-	-	-	13
	Srebrodskita	2CaO.Fe ₂ O ₃	-	-	15	-

Fonte: Arquivo pessoal.

6.2.2.1 Revestimento refratário puro – Amostra A0

As fases identificadas na amostra A0 foram: coríndum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) e Rutilo (TiO_2), ao qual encontram-se nos difratogramas da Figura 37.

Figura 37 – Difratoograma de raios X da amostra A0: (a) 1000°C, (b) 1200°C, (c) 1400°C, (d) 1500°C.

Fonte: Arquivo pessoal.

Observa-se a predominância dos picos de alumina e mulita encontrados nos difratogramas, ao qual são fases bastante estáveis, pois possuem alta resistência à corrosão, mesmo em elevadas temperaturas. Fases essas que caracterizam um refratário de alta alumina, e estão de acordo com o diagrama de equilíbrio de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, conforme é mostrado na Figura 38.

Fonte: adaptado de Callister (2008).

O elevado teor de alumina presente nesta composição tende a melhorar a refratariedade e a resistência mecânica dos refratários em temperaturas elevadas; além disso, essa classe de refratários apresenta uma maior resistência ao ataque de escórias básicas quando comparados aos refratários do tipo sílico-aluminosos. Por outro lado, a resistência ao choque térmico poderá ser reduzida, em decorrência do coeficiente de expansão térmica da fase coríndon ($7.6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) ser maior do que a fase mulita ($5.3 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$).

A fase rutilo (1% em massa) presente até a temperatura de $1500 \text{ } ^\circ\text{C}$ (conforme Tabela 7), provavelmente está associado a possíveis impurezas presentes na matéria-prima durante o processo de fabricação do refratário.

6.2.2.2 Escória pura – Amostra A100

O difratograma da Figura 39 mostra as fases mineralógicas e a porcentagem mássica que foram identificadas para a amostra A100 tratada a 1500 °C, que são: espinélio de alumínio e magnésio ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), enstatita (MgSiO_3) e hedenbergita ($\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$).

Fonte: Arquivo pessoal.

Os picos cristalográficos apresentam uma predominância de espinélio, quando comparados com as fases enstatita e hedenbergita ($\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$). Nesse sentido, é possível que a formação dessas fases sejam características para este tipo de escória, pois estão em concordância com a análise química por fluorescência de raios X da escória pura.

De acordo com a análise química, a razão de basicidade da escória ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,85$) poderá exercer acarretar no desgaste no revestimento refratário estudado, tendo em vista que se tem uma escória básica reagindo com um refratário neutro.

Além disso, os percentuais quantitativos correspondentes aos teores de Fe_2O_3 (38,46%), CaO (22,75%) e MgO (7,84%) presentes na composição química da escória, tendem a desenvolver a formação de fases líquidas no resfriamento após o tratamento térmico.

6.2.2.3 Composições formuladas com escória

Os difratogramas das fases formadas nas misturas refratários/escória tratadas termicamente são mostrados nas Figuras 40, 41 e 42 e os diagramas de percentagem mássica correspondente as fases de cada amostra são mostrados na Figura 43.

Figura 40 – Difratograma de raios X da amostra A25: (a) 1000°C, (b) 1200°C, (c) 1400°C, (d) 1500°C.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 41 – Difratoograma de raios X da amostra A50: (a) 1000°C, (b) 1200°C, (c) 1400°C, (d) 1500°C.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 42 – Difratograma de raios X da amostra A75: (a) 1000°C, (b) 1200°C, (c) 1400°C, (d) 1500°C.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 43 - Diagrama de predominância de fases mineralógicas das amostras puras (a) A0; (b) A100 e das composições formuladas: (c) A25; (d) A50; (e) A75.

(continua)

(continuação)

Figura 43 - Diagrama de predominância de fases mineralógicas das amostras puras (a) A0; (b) A100 e das composições formuladas: (c) A25; (d) A50; (e) A75

Fonte: Arquivo pessoal.

Conforme a análise química por fluorescência de raios X da Tabela 4, o óxido de cálcio presente na escória tende a reagir com a sílica presente na mulita no refratário, formando o silicato de cálcio ou wollastonita (CaO.SiO_2). A wollastonita ($\text{PF} = 1544^\circ\text{C}$) torna a reagir com a alumina do refratário, dando origem a fase guelenita ($2\text{CaO.Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$), que aparece somente na amostra A25 na temperatura de 1000°C , conforme mostram as Equações 23, 24 e 25.

De acordo com estudos realizados por Silva (1998), o ataque por escória contendo componentes alcalinos, poderá resultar no consumo das fases mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$) e alumina (Al_2O_3) em refratários de alta alumina, o que intensifica o desgaste nesses revestimento em painéis de aciaria.

Entre 1200 a 1500°C , surge o aparecimento de uma nova fase, a anortita ($\text{CaO.Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$) (Equação 26). A formação dessa fase pode ser proveniente do rearranjo dos íons da guelenita, que reage com a alumina e sílica presentes no refratário.

Segundo com Justos (2002), a fase anortita é capaz de formar uma camada protetora em refratários de alta alumina, o que melhora a resistência ao dano por choque térmico, e aumenta conseqüentemente, a resistência ao desgaste por escória no refratário.

Por outro lado, as fases guelenita e anortita, possuem elevado ponto de fusão (1595°C , 1557°C), e no equilíbrio, apresentam baixo ponto eutético em aproximadamente 1265°C , conforme mostra o diagrama ternário de fases da Figura 44. Dessa forma, a solidificação deste líquido eutético tenderá a possibilitar o surgimento de tensões termomecânicas na matriz do refratário, gerando trincas ou fissuras na microestrutura do revestimento.

Figura 44 – Diagrama de equilíbrio de fases ternário $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$.

Fonte: Adaptado de (FRUEHAN, 1999).

No diagrama de fases da Figura 43 (b), correspondente a amostra A100, é possível observar a formação da fase espinélio, resultante da reação da alumina (Al_2O_3) com a magnésia (MgO) em razões molares de 1:1 (MgAl_2O_4). Esta fase possui estrutura cúbica com fórmula molecular AB_2O_4 , ao qual permite a formação de outras fases cristalinas, tais como: magnésio ferrita (MgFe_2O_4), e a magnetita (Fe_3O_4) (LUZ et al., 2011; KORGUL.,1997; CUNHA-DUNCAN., 2002).

A magnetita, comumente encontrada na maioria das escórias de aciaria, foi identificada nas composições A25 e A50 (exceto para a temperatura de 1500°C). A Equação

27 mostra que a magnetita (Fe_3O_4) poderá ser formada a partir do óxido de ferro II (FeO) quando reage com a hematita (Fe_2O_3) (BLANEY, 2007).

A fase magnésio-ferrita, que aparece somente na amostra A75, em todas as temperaturas, tende a se formar devido a presença do óxido de ferro (Fe_2O_3) na escória de aciaria, formando soluções sólidas com a magnésia (MgO) também presente na escória, segundo a Equação 28:

A influência do Fe_2O_3 no desgaste dos refratários, é provavelmente devido à influência da solubilidade do MgO , o que poderá favorecer em alterações volumétricas na estrutura (KWONG; BENNET, 2009).

Devido certas dificuldades de encontrar na literatura as reações de formação para as fases enstatita, hilebrandita e srebrodolskita, Reações foram propostas, baseadas nos resultados obtidos por fluorescência de raios X da Tabela 4.

A fase enstatita ($\text{MgO}.\text{SiO}_2$) encontrada nos difratogramas de raios X das amostras A50 e A75 (exceto em 1500°C) poderá ser obtida a partir da reação do MgO e SiO_2 provenientes da escória. A Equação 29 mostra a formação da enstatita.

Sabendo que a escória é rica em Fe_2O_3 , é possível que a enstatita – $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ contenha óxido de ferro em solução sólida, conforme proposto por alguns autores (OZDEMIR et al., 2007; BEALL, 1987; MOLIN et al., 2005; ZALDAT et al., 1984).

O aparecimento de uma fase eutética, poderá diminuir a temperatura das reações do sistema, principalmente devido a formação do espinélio, hedenbergita e enstatita originado na escória.

A srebrodolsquita ($2\text{CaO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$), encontrada somente na amostra A50 (1500 °C) tende a ser formada a partir da combinação dos óxidos de ferro (Fe_2O_3) e cálcio (CaO), aos quais são compostos majoritários na composição química da escória. Sendo assim, a Equação 30 mostra a obtenção dessa fase a partir desses compostos.

A formação da fase hedenbergita ($\text{CaO}.\text{FeO}.\text{SiO}_2$) é o resultado da composição química da própria escória, ao qual está de acordo com a Tabela 4. Durante a solidificação da escória essa fase é originada.

A adição de escória para a amostra A25 possibilitou o surgimento de fases cristalinas de cálcio (Figura 32 (b) e (c)), pois foi observado a formação da fase guelenita ($2\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$) e um aumento considerável da fase anortita ($\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$), com o aumento da temperatura. Isso se repetiu para as amostras A50 (Figura 33 (d)) e A75 (Figura 35 (d)), onde houve a formação das fases srebrodolskita ($2\text{CaO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$) e hedenbergita ($\text{CaO}.\text{FeO}.\text{SiO}_2$) respectivamente.

A presença das fases guelenita e srebrodolskita, identificadas somente nas amostras A25 (1000 °C) e A50 (1500 °C), encontram-se em baixos teores nos difratogramas de fases. Isso pode ser devido a baixa estabilidade termoquímica desses compostos em relação as fases majoritárias.

Para as amostras A25 e A50, o teor de corundum (Al_2O_3) e mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$) mantiveram-se praticamente constantes. Entretanto, para a amostra A75, não foi possível identificar a fase mulita, presente no refratário (Figura 35 (a)). Isso pode indicar que a SiO_2 presente na mulita, foi totalmente consumida para a formação fases envolvendo compostos de cálcio.

6.2.3 Análises térmicas (TG/DSC)

As análises realizadas através da técnica de análise termogravimétrica, ao qual foram conduzidas em atmosfera de ar sintético, permitiram acompanhar as transformações térmicas referente as perdas de massa, bem como o ganho de massa devido a oxidação dos compostos tratados.

Os resultados dessas análises foram comparados com os resultados dos difratogramas de raios X, com o intuito de compreender melhor, as interações entre os óxidos da escória e os óxidos do refratário, mediante o tratamento térmico das composições.

Conforme os termogramas das Figuras 45 e 46 pode-se observar uma variação de perda de massa entre 1,08 a 3,72% durante o aquecimento até a temperatura de 1500 °C.

Na temperatura de 116 °C houve uma perda na ordem de 0,17%, atribuída à perda de água livre para todas as amostras.

As perdas de massa em aproximadamente 800 °C (0,48 a 2,07%) podem estar associadas à decomposição de compostos de cálcio, bem como, reações envolvendo de compostos de ferro pela reação de Boudouard, como mostram as Equações 31 e 32.

Por volta de 1200 °C, percebe-se que houve um ganho de massa para todas as massas, indicando a oxidação majoritária dos elementos constituintes, provenientes da escória.

Figura 45 - Curvas de TG das amostras: (a) A25/A0, (b) A50/A0 e (c) A75/A0.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 46 - Análise termogravimétrica da escória pura.

Fonte: Arquivo pessoal.

É provável que a fase wustita tenha se formado a partir da redução da magnetita. Conforme o diagrama de equilíbrio binário da Figura 47, essa fase aparece acima de 570 °C que se torna estável.

O elevado teor de óxido de cálcio presente na composição química da escória (Tabela 4) tende a favorecer a formação da fase wollastonita embora não sendo identificada nos difratogramas de raios X, pois dependendo da quantidade de SiO₂ presente, tenderá a reagir para formar a fase anortita, ao qual foi encontrada nos difratogramas a 1200 °C, conforme a Equação 33.

Figura 47 – Diagrama de equilíbrio de fases binário Fe – O.

Fonte: adaptado de (RICE, 1997)

As curvas de DSC da Figura 48 mostram um pico endotérmico indicado pelo ponto I, o que confirma a perda de água de livre em todas as amostras.

No ponto II, pode-se observar um pico exotérmico, em aproximadamente 600 °C apresentando-se de forma mais acentuada na amostra A25, ao qual apresenta outro pico exotérmico de menor intensidade, indicado no ponto III. Ainda no ponto II, é possível perceber uma semelhança entre os picos das amostras de diferentes composições e o pico da escória pura, uma vez que as adições de escória foram em poucas quantidades.

Analisando a escória separadamente, observa-se que o pico exotérmico em 1200 °C (ponto IV) poderá estar associado à oxidação do Fe_2O_3 , conforme foi discutido para os resultados de análise termogravimétrica. Entre 1200 °C e 1300 °C (pontos V e VI) aproximadamente é possível observar que os picos endotérmicos podem representar formação de novas fases cristalinas (magnetita, anortita, enstatita, magnésio-ferrita, hedenbergita), conforme foi identificado na difração de raios X da escória (Figura 39).

Figura 48 - Curvas de DSC das amostras: (a) A25/A0, (b) A50/A0 e (c) A75/A0.

Fonte: Arquivo pessoal.

6.2.4 Porosimetria de mercúrio

A Tabela 7 mostra os valores referentes a densidade aparente, fração volumétrica de poros, área superficial total das amostras A0 (refratário novo), A1 (refratário da linha de escória), A2 (refratário da linha de metal).

Tabela 7 – Resultados dos parâmetros específicos de cada amostra.

	Densidade Aparente (10^{-6} g/m ³)	Fração volumétrica de Poros (%)	Volume de Poros total (mm ³ /g)
A0	2,77	19,52	70,50
A1	3,17	19,63	62,00
A2	2,90	10,51	36,30

As Figuras 49 e 50 mostram as curvas de tamanho de poros incremental e a distribuição acumulada das amostras A0, A1 e A2, onde se observa distribuições com diferentes tamanhos de partículas.

Os pós das amostras A0 e A1 apresentaram distribuição trimodal de tamanho de partículas, enquanto a amostra A2 apresentou distribuição bimodal.

A curva da amostra A0 apresentou-se mais estreita, com densidade menor ($2,77 \cdot 10^{-6}$ g/m³), em relação as curvas das amostras A1 ($3,16 \cdot 10^{-6}$ g/m³) e A2 ($2,90 \cdot 10^{-6}$ g/m³).

A redução do volume de poros, para a amostra A1 (62 mm³/g) indica que parte dos poros do refratário foram sendo preenchidos pela escória.

Na amostra A2, percebe-se o diâmetro que os dois primeiros picos tendem a desaparecer, mostrando que o metal preenche os poros maiores do refratário, havendo assim, uma grande diminuição do volume poroso.

Figura 49 – Distribuição de tamanho de poros incremental das amostras: (a) A0 ; (b) A1; (c) A2.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 50 – Curva de distribuição acumulada do tamanho de poros das amostras:

(a) A0 ; (b) A1; (c) A2.

Fonte: Arquivo pessoal.

6.2.5 Análise por microscopia óptica do refratário novo (amostra A0)

Com o intuito de avaliar a resistência ao desgaste nos materiais refratários novos, ensaios de “*Cup Test*” foram conduzidos, de maneira a comparar o desgaste desses materiais com os revestimentos *Post Mortem*.

As micrografias da Figura 51 mostram os três estágios de desgaste (30, 60 e 120 minutos) dos revestimentos novos aplicados na panela de aciaria. Para o estágio I, isoterma de 30 minutos (Figura 51 (a)), verifica-se o início da penetração por escória no refratário, ao qual é menos agressiva em relação ao desgaste nos estágios II (Figura 51 (b)) e III (Figura 51 (c)).

A partir do estágio II, é possível observar uma tendência ao aumento do ataque corrosivo. Em algumas regiões preferenciais do desgaste, tensões de contração ou expansão térmica, resultam em fissuras ou microtrincamentos em alguns agregados do refratário.

No estágio III, a severidade do ataque da escória tornou-se ainda mais intenso, abrangendo uma região de maior penetração. Nesse último estágio, pode-se concluir que a medida que a taxa de desgaste aumenta com o tempo, os agregados de alumina tendem a serem consumidos pela escória, desprendendo-se da matriz.

Esses resultados também indicam uma redução do desempenho deste revestimento em serviço. Como os grãos de alumina deste material são sinterizados, estes possuem menor densidade, quando comparados com grãos eletrofundidos, e maior número de poros, que por sua vez, facilitam o aumento das reações químicas com a escória em regiões inter e intragranulares (KHALILI et al, 2001; MAEKWA et al., 1999; YAMAGUCHI, 1993; TABATA et al., 1988., QUINTELA et al., 2006).

Em geral, os agregados sinterizados, tendem a gerar defeitos de estrutura, tais como, trincas, poros e contornos de grãos. Em temperaturas elevadas, a inclusão de impurezas, tais como CaO e SiO₂, tendem a se concentrar no interior e nos contornos de grãos dos agregados (Figura 51 (c)).

Figura 51 – Microscopia óptica da amostra A0 submetida ao ensaio de escorificação estático: (a) estágio I; (b) estágio II; (c) estágio III.

(a) Início da penetração

(b) Penetração avançada

(c) Estágio final de penetração

Fonte: Arquivo pessoal.

Conforme a inspeção visual da Figura 52 foi realizada uma avaliação quantitativa mais precisa (Equação 34) para determinar o cálculo da penetração da escória nos corpos de prova, conforme é mostrado na Tabela 8 e Figura 53.

$$\Delta\phi = \left(\frac{\phi_f - \phi_o}{\phi_f} \right) \times 100 \quad (34)$$

Onde:

ϕ_f : diâmetro final

ϕ_o : diâmetro inicial

$\Delta\phi$: penetração da escória

Tabela 8 – Resultados da medição dos diâmetros inicial e final dos corpos de prova.

Isoterma (min)	Diâmetro inicial (mm)	Diâmetro final (mm)
30	25	31
60	25	47
120	25	59

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 52 – Amostras submetidas ao ensaio de corrosão estático.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 53—Penetração da escória nos corpos de prova.

Fonte: Arquivo pessoal.

6.3 Terceira etapa – Revestimentos propostos

Com o intuito de complementar o estudo de desgaste nos refratários de diferentes composições, e reproduzir as condições operacionais da panela de aciaria, a Figura 54 mostra o aspecto dos cadinhos propostos após o ensaio de escorificação estático. As amostras foram seccionadas ao meio (sentido perpendicular ao seu diâmetro) e depois, cortadas em tiras.

Figura 54 – Documentação fotográfica da vista frontal dos cadinhos cortados ao meio e em tiras após ensaio estático: (a) Amostra AA_1; (b) Amostra AA_2 (c) Amostra AC_1 e (d) Amostra AC_2.

(a) AA_1

(b) AA_2

(c) AC_1

(d) AC_2

Fonte: Arquivo pessoal.

6.3.1 Amostras dos refratários de alta alumina

As Figuras 55 e 56 mostram uma visão geral das micrografias dos refratários AA_1 e AA_2, ambos com agregados de alumina sinterizados e eletrofundidos dispersos em uma matriz de alumina.

Figura 55 – Microestrutura óptica da amostra AA_1 após ensaio estático.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 56 – Microestrutura optizada amostra AA_2 após ensaio estático.

Fonte: Arquivo pessoal.

Conforme foi mostrado na Tabela 2, essas matérias primas possuem a mesma composição química e são de elevada pureza para a obtenção de propriedades desejáveis para

o uso em painéis de aciaria. No entanto, a composição mineralógica da matriz poderá limitar o desempenho desses materiais em serviço, mesmo que os agregados dos refratários de alta alumina possuam de alta refratariedade (KAPPERMEYER, 1984; WARMAN et al, 1975).

Baseando-se nos resultados discutidos na difratometria de raios X deste trabalho, os grãos da fase mulita identificada no refratário de alta alumina (amostra A0), tende a crescer durante o aquecimento, o que poderá reduzir a resistência ao ataque por escória, e aumentar a porosidade da microestrutura do material (CHIN PAN, 1989).

De acordo com a análise de inspeção visual da Figura 54, percebe-se que a escória penetra com certa intensidade tanto na amostra AA_2 como na amostra AA_1, causando uma degradação mais severa no revestimento. Essa degradação poderá estar associada ao teor de sílica presente na composição química de ambas as amostras. Segundo Matsuo (1987), a taxa de desgaste tende a aumentar devido a relação $\text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)$, que, em contato com a escória, gera fase líquida.

As micrografias das Figuras 57 a 60 mostram as inclusões de escória presentes nos contornos e no interior do volume dos agregados de alumina sinterizada e alumina eletrofundida de ambas as amostras.

Figura 57 – Microestrutura óptica da amostra AA_1.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 58 – Microestrutura óptica da amostra AA_1, mostrando incidência de trincas e poros.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 59 – Microestrutura óptica da amostra AA_2.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 60– Microestrutura da amostra AA_2, com propagação de trincas.

Fonte: Arquivo pessoal.

6.3.2 Amostras dos refratários de cromo e carbono.

As Figuras 61 a 64 mostram as micrografias ópticas do refratário a base de cromo (AC_1) e as Figuras 64 e 65 mostram as micrografias do refratário a base de carbono (AC_2). Pode-se perceber que nesses dois refratários o resultado de desgaste foi menos intenso quando comparadas com as amostras anteriores.

Para a amostra AC_2, observa-se que a perda de carbono, é uma das principais causas de desgaste que favorece a infiltração da escória.

Figura 61– Microestrutura da amostra AC_1.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 62 – Microestrutura da amostra AC_1, com possíveis inclusões de escória.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 63 – Microestrutura da amostra AC_2.

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 64 – Mapeamento elementar da amostra AC_2.

Fonte: Arquivo pessoal.

7 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos a partir do presente estudo tiveram as seguintes conclusões:

A comparação da análise térmica via TG/DSC, com a difratometria de raios X, permitiu a confirmação de algumas fases identificadas a partir da temperatura de 1000 °C, embora não tenha sido possível a determinação de outras fases na temperatura de 800 °C.

O ataque químico da escória de aciaria sobre os refratários de alta alumina, tende a ocorrer preferencialmente na matriz, desprendendo os grãos de alumina, proporcionando um consumo mais rápido dos refratários. No entanto, para a região da linha de metal, o processo de perda é mais lento do que na linha de escória, devido ao desgaste gradual da matriz, tendendo a ser acelerado devido a infiltração do aço no interior do refratário.

Sabendo que α -alumina e mulita, apresentam estabilidade química e térmica e foram as fases principais encontradas nos refratários de alta alumina (amostra A0), para aplicações onde se exigem ambientes severos, como em painéis de aço em siderurgias para a produção do aço, não são os mais indicados.

Assim, sugere-se que o revestimento próximo ao ideal para a panela de aciaria estudada, seria o refratário a base de cromo (AC_1) e carbono (Amostra AC_2). Em comparação com os outros revestimentos, estes refratários, apresentaram baixa dissolução pela escória, permitindo a rápida saturação do líquido pelos constituintes do refratário.

REFERÊNCIAS

- ALAFAR, ASSOCIACION LATINO-AMERICANA DE FABRICANTES DE REFRACTARIOS, 2012. Disponível em: <www.alafar.org> Acesso em fevereiro de 2017
- ALMEIDA, B. V. de. **Refratários magnesianos de panela de aciaria: redução da oxidação inicial, formação da fase espinélio $MgAl_2O_4$ e resistência ao dano por choque térmico**. 2016. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo, 2016.
- AMINI, S.; BRUNGS, M.; OSTROVSKI, O. Dissolution of dense lime in molten slags under static conditions. **ISIJ international**, v. 47, n. 1, p. 32-37, 2007.
- AMRANE, B. et al. Experimental study of the thermo-mechanical behaviour of alumina-silicate refractory materials based on a mixture of Algerian kaolinitic clays. **Ceramics International**, v. 37, n. 8, p. 3217-3227, 2011.
- ANDREEV, K.; HARMUTH, H. FEM simulation of the thermo-mechanical behaviour and failure of refractories—a case study. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 143, p. 72-77, 2003.
- ANDRIEUX, C. et al. Damage modeling of refractory concrete under thermal solicitations. In: **ECF12, Sheffield 1998**. 2013.
- ANEZIRIS, C. G. et al. Flexibility of MgO-C refractories due to bending tests. In: INT. COLL. REFRACTORIES, 47., 2004, Aachen, Alemanha. **Proceedings...** Aachen: Verlag Stahleisen, 2004.
- ANEZIRIS, C. G.; HOMOLA, F. High temperature wettability of refractories in contact with melts. In: **Handbook, German Ceram. Soc., Technical Ceramic Materials, Kriegesmann**, 2005. cap. v. 5, n. 2.1, p. 1-32.
- ANEZIRIS, C. G. et al. Flexibility of MgO–C refractories due to bending tests at room temperature and after thermal shock treatment. In: UNITECR, 2005. **Proceedings...** p. 261-264.
- ANEZIRIS, C. G.; HAMPEL, M. microstructured and electro-assisted high-temperature wettability of MgO in contact with a silicate slag-based on fayalite. **International Journal of Applied Ceramic Technology**. v. 5, n. 5, p. 469-479, 2008.
- ARTEON, M. **Anchor for handling building elements, in particular a concrete panel**. U.S. Patent n. 8,402,701, 26 março, 2013.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA. ABM. **Estudo Prospectivo do Setor Siderúrgico**: 2008. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2008.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9641**: Materiais Refratários Densos. Determinação do Ataque por Escória pelo Método Estático, Rio de Janeiro, 1995.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8746**: Sucata de aço - Classificação. Rio de Janeiro, 1985.

ALTUN, I. A.; Y. İsmail. Study on steel furnace slags with high MgO as additive in Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 8, p. 1247-1249, 2002.

BAKER, B.H. et al., **American Ceramic Society Bulletin** , v. 57, p. 667-673, 1978.

BARTHEL, H. Wear of Chrome Magnesite Bricks in Copper Smelting Furnaces, **Interceram**, v.30, p. 250-255, 1981.

BEALL, George H. **Refractory glass-ceramics containing enstatite**. U.S. Patent n. 4,687,749, 18 ago. 1987.

BERJONNEAU, Jérôme; PRIGENT, Pascal; POIRIER, Jacques. The development of a thermodynamic model for Al_2O_3 -MgO refractory castable corrosion by secondary metallurgy steel ladle slags. **Ceramics International**, v. 35, n. 2, p. 623-635, 2009.

BENAVIDEZ, E. R. et al. Thermal and mechanical properties of comercial MgO-C bricks. **Revista Matéria**, v.20, n.3, p-571-579, 2015.

BENNETT, James P. Refractory liner materials used in slagging gasifiers. **Refractories Applications and News**, v. 9, n. DOE/ARC-2004-056, 2004.

BLANEY, L. Magnetite (Fe_3O_4): **Properties, synthesis, and applications**, Lehigh University, v.15, 2007.

BOISSE, P.; GASSER, A.; ROUSSEAU, J. Computations of refractory lining structures under thermal loadings. **Advances in Engineering Software**, v. 33, n. 7, p. 487-496, 2002.

BITTENCOURT, L. R. M.; FERNANDES. M. R.. "Effect of coke deposition on the mechanical and thermomechanical properties of dense and insulating castables used in fcc inits. In: **UNITECR 2003 CONGRESS. ECO REFRACTORY FOR THE EARTH. PROC. 8 TH BIENNIAL WORLDWIDE CONF. ON REFRACTORIES**, 2003.

BRAULIO, M. A. L. et al. Steel ladle well block post mortem analysis. **Ceramics International**, v. 38, n. 2, p. 1447-1462, 2012.

BRASIL. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME). **Desenvolvimento de estudos para elaboração de plano duodecenal de geologia, mineração e transformação mineral**. Produto 45. Cadeia de Refratários. Agosto de 2009.

BROSNAN, D.A. Corrosion of Refractories, In: **REFRACTORIES handbook**, edited by SCHACHT, C.A., New York: Marcel Dekker Inc., 2004.

BROSNAN, D. A. **Corrosion of refractories. Mechanical Engineering-** New York: Marcel Dekker, 2004. v. 178, p. 39, 2004.

CAMPOS, M. et al. Degradation of alumina refractory bricks by sintering Mn low-alloy steels. **Ceramics International**, v. 40, n. 2, p. 3063-3070, 2014.

CHEN, X. et al. Properties and microstructures of blast furnace carbon refractories with Al additions. **Ironmaking & Steelmaking**, v. 37, n. 6, p. 398-406, 2010.

CHEN, Y.; BROOKS, G. A.; NIGHTINGALE, S. A. Slag line dissolution of MgO refractory. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 44, n. 3, p. 323-330, 2005.

CHEN, X. et al. Effect of carbon aggregates on the properties of carbon refractories for a blast furnace. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 41, n. 2, p. 420-429, 2010.

CHEN, S.; LUO, K. H.; ZHENG, C.. A simple enthalpy-based lattice Boltzmann scheme for complicated thermal systems. **Journal of Computational Physics**, v. 231, n. 24, p. 8278 - 8294, 2012.

CHIN PAN, H. et al. *Bauxite-Based, High Alumina, Torpedo Ladle Brick*, China Steel Technical Report, n. 3, p. 69-76, 1989.

CABRELON, M. D. et al. Effect of the exposure time in cokemaking atmosphere on the microstructure and properties of a refractory castable used in the petrochemical industry. **Cerâmica**, v. 58, n. 346, p. 195-204, 2012.

CHIDAMBARAM, P. R.; EDWARDS, G. R.; OLSON, D. L. A thermodynamic criterion to predict wettability at metal-alumina interfaces. **Metallurgical Transactions B**, v. 23, n. 2, p. 215-222, 1992.

CHEN, X.; PENUMADU, D. Permeability measurement and numerical modeling for refractory porous materials. **American Foundry Society Transactions Paper**, v. 8, p. 133, 2008.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA. Instituto Aço Brasil. **A indústria do aço no Brasil Aço Brasil**. – Brasília: CNI, 2012. 48 p. (Cadernos setoriais Rio .20).

COOPER, A. R. Kinetics of refractory corrosion. **Refractories: Ceramic Engineering and Science Proceedings**, v. 24, p. 1063, 2009.

COLLIGNON, B. et al. Modelling the pressure dependence and the influence of added polymeric fibers on the permeability of refractory concretes. **Ceramics International**, v. 37, n. 2, p. 627-634, 2011.

CROWLEY, M. S.; SCHACHT, C. A. A comparison of the thermo-mechanical properties of as "as installed" vs "coked filled" refractories for fluid catalytic cracking units. UNIFIED INTERNATIONAL TECHNICAL CONFERENCE ON REFRACTORIES, 1997, Louisiana.

CROWLEY, M. S. Refractory applications in refineries and circulating fluid bed combustors. **Refractories Handbook**, v. 178, p. 395, 2004.

CUNHA-DUNCAN, F. N.; BRADT, R. C. Synthesis of magnesium aluminate spinels from bauxites and magnesias. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, n. 12, p. 2995-3003, 2002.

DANA, K. et al. Refractories of alumina-silica system. **Transactions of the Indian Ceramic Society**, v. 73, n. 1, p. 1-13, 2014.

DÍAZ, L. A. et al. Effect of spinel content on slag attack resistance of high alumina refractory castables. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 16, p. 4623-4631, 2007.

DJANGANG, C. N. et al. Refractory ceramics from clays of Mayouom and Mvan in Cameroon. **Applied Clay Science**, v. 39, n. 1, p. 10-18, 2008.

DOGAN, N.; BROOKS, G. A.; RHAMDHANI, M. A. Kinetics of flux dissolution in oxygen steelmaking. **ISIJ international**, v. 49, n. 10, p. 1474-1482, 2009.

DE AZA, A. H. et al. Estudio post-mortem de un hormigón refractario colocado en la línea de escorias de una cuchara de acería. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, v. 42, n.6, p. 375-378, 2003.

DE BILBAO, E. et al. Study of reactive impregnation and phase transformations during the corrosion of high alumina refractories by Al_2O_3 -CaO slag. In: *Advances in Science and Technology*. 2014. p. 264-271.

DO NASCIMENTO, R. M.; MARTINELLI, A. E.; BUSCHINELLI, A. J. A. Recent advances in metal-ceramic brazing. **Cerâmica**, v. 49, n. 312, p. 178-198, 2003.

DONG, Y. W.; ZHENG, L. C.; JIANG, Z. H. Mathematical modelling of producing hollow ingot by electroslag casting with liquid metal. **Ironmaking & Steelmaking**, v. 40, n. 2, p. 153-158, 2013.

EWAIS, E. M. M. Carbon based refractories. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 112, n. 1310, p. 517-532, 2004.

FEICHTINGER, S. et al. In situ observation of the dissolution of SiO_2 Particles in CaO- Al_2O_3 - SiO_2 slags and mathematical analysis of its dissolution pattern. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 1, p. 316-325, 2014.

FRUEHAN, Richard J. **The making, shaping, and treating of steel: Ironmaking volume**. AISE Steel Foundation v. 2, 1999.

GASSER, A. et al. Thermomechanical behaviour analysis and simulation of steel/refractory composite linings. **Composites science and technology**, v. 61, n. 14, p. 2095-2100, 2001.

GAWIN, D.; Pesavento, F.; SCHREFLER B. A. What physical phenomena can be neglected when modelling concrete at high temperature? A comparative study. Part 1: Physical phenomena and mathematical model. **International journal of solids and structures**, v. 48, n. 13, p. 1927-1944, 2011.

GEHRE, P.; ANEZIRIS, C. G. Investigation of slag containing refractory materials for gasification processes. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 16, p. 4051-4062, 2012.

GINDL, M. A comparison of different methods to calculate the surface free energy of wood using contact angle measurements: **Colloids and Surfaces**, v. A181 p. 279-287, 2001.

GUPTA, R. K.; KUMAR, V.; SRIVASTAVA, V. K. Modeling of fluid catalytic cracking riser reactor: a review. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 8, n. 1, 2010.

GUPTA, A. D.; VIKRAM, K. Development of resin-bonded alumina-magnesia-carbon bricks for steel ladle applications. **Interceram**, v. 48, n. 5, p. 307-311, 1999.

GUO, M. et al. Degradation mechanisms of magnesia-chromite refractories by high-alumina stainless steel slags under vacuum conditions. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 16, p. 3831-3843, 2006.

GREGUREK, D. et al. Slag characterization: a necessary tool for modeling and simulating refractory corrosion on a pilot scale. **JOM**, v. 66, n. 9, p. 1677-1686, 2014.

GUO, Z. et al. Thermal lattice Boltzmann equation for low mach number flows: decoupling model. **Physical Review E**, v. 75, n. 3, p. 036704, 2007.

GUO, Zong-Qi; HAN, Bo-Qi; DONG, Hai. Effect of coal slag on the wear rate and microstructure of the ZrO₂-bearing chromia refractories. **Ceramics international**, v. 23, n. 6, p. 489-496, 1997.

GUPTA, A. D.; VIKRAM, K. Development of resin-bonded alumina-magnesia-carbon bricks for steel ladle applications. **Interceram**, v. 48, n. 5, p. 307-311, 1999.

HADIAN, A. M.; DREW, R. A.L. Thermodynamic modelling of wetting at silicon nitride/NiCrSi alloy interfaces. **Materials Science and Engineering: A**, v. 189, n. 1, p. 209-217, 1994.

HASHEMI, B.; NEMATI, Z. A.; FAGHIHI-SANI, M. A. Effects of resin and graphite content on density and oxidation behavior of MgO-C refractory bricks. **Ceramics International**, v. 32, n. 3, p. 313-319, 2006.

HE, X.; CHEN, S.; DOOLEN, G. D. A novel thermal model for the lattice Boltzmann method in incompressible limit. **Journal of Computational Physics**, v. 146, n. 1, p. 282-300, 1998.

IBS (INSTITUTO AÇO BRASIL). Disponível em: < www.ibs.org.br >. Acesso em 09 de abril de 2014.

INDACOCHEA, J. E. et al. Corrosion performance of ferrous and refractory metals in molten salts under reducing conditions. **Journal of materials research**, v. 14, n. 05, p. 1990-1995, 1999.

INNOCENTINI, M. D. M.; PANDOLFELLI, V. C. Issues concerning the evaluation of permeability in refractory concretes with Darcy and Forchheimer equations. **Cerâmica**, v. 45, n. 292-293, p. 61-67, 1999.

INNOCENTINI, M. D. M. et al. Permeability of high-alumina refractory castables based on various hydraulic binders. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 85, n. 6, p. 1517-1521, 2002.

INNOCENTINI, M. D. M. et al. How accurate is Darcy's law for refractories. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 78, n. 11, p. 64-68, 1999.

JANSSON, et al. Corrosion Mechanism and Kenetic behaviour of Refractory Materials in Contact with $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$. In: VII INTERNATIONAL CONFERENCE ON MOLTEN SLAGS FLUXES AND SALTS, 2004. The South African Institute of Mining and Metallurgy.

JANSSON, S.; BRABIE, V.; JÖNSSON, P. Corrosion mechanism of commercial doloma refractories in contact with $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ slag. **Ironmaking & steelmaking**, v. 35, n. 2, p. 99-107, 2008.

JOUHARI, A. K. et al. Kinetics of iron oxide reduction in molten slag. **Scandinavian journal of metallurgy**, v. 30, n. 1, p. 14-20, 2001.

JUSTUS, S.M. et al. *Post – Mortem* Study of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{/SiC/C/MgAl}_2\text{O}_4$ Ceramic Lining Used in Torpedo Cars. **Ceramics International**, v. 31, p. 897-904, 2005.

JUSTUS, S.M ET AL, Corrosion Prevention for $\text{Al}_2\text{O}_3\text{/SiC/C/MgAl}_2\text{O}_4$ Based Ceramics by Means of Impregnation with Cerium-Carrying Solution. **Taikabutsu - The Technical Association of Refractories**, v. 62, p. 233-238, 2010.

JANSSON, S.; BRABIE, V.; JÖNSSON, P. Corrosion mechanism and kinetic behavior of MgO-C refractory material in contact with $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ slag, **Scandinavian Journal of Metallurgy**, v. 34, pp. 283-292, 2005.

KAPPMAYER, K.K. et al. Evaluating High-Alumina Brick. **Americam Ceramic Society Bulletin**, v. 42, p. 398-403, 1963.

KAPPMAYER, K.K. et al. **The Importance of Microstructural Considerations in the Performance of Stell Plant Refractories**, Ceramic Microstructures, Inorganic Materials Research Division Series, University of California, Berkeley, California, p.522-558, 1984.

KHALIQ, W.; KODUR, V. Thermal and mechanical properties of fiber reinforced high performance self-consolidating concrete at elevated temperatures. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 11, p. 1112-1122, 2011.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics**. 2nd Ed. New York: John Wiley & Sons, 1975.

KIRSCHEN ET AL. Influence of direct reduced iron on the energy balance of the electric arc furnace in steel industry. **Energy**, v. 36, n. 10, p. 6146-6155, 2011.

KIM, H. B.; OH, M. S. Changes in microstructure of a high chromia refractory due to interaction with infiltrating coal slag in a slagging gasifier environment. **Ceramics International**, v. 34, n. 8, p. 2107-2116, 2008.

KORGUL, P.; WILSON, D. R.; LEE, W. E. Microstructural analysis of corroded alumina-spinel castable refractories. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 17, n. 1, p. 77-84, 1997.

KWONG, K. et al. Wear mechanisms of chromia refractories in slagging gasifiers. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 4, n. 6, p. 503-513, 2007.

KUROMITSU, Y. et al. Interaction between alumina and binary glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, n. 6, p. 1583-1587, 1997.

LEE, W. E.; MOORE, R. E. Evolution of in situ refractories in the 20th century. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 6, p. 1385-1410, 1998.

LEE, W. E.; ZHANG, S. Melt corrosion of oxide and oxide-carbon refractories. **International Materials Reviews**, v. 44, n. 3, p. 77-104, 1999.

LEE, W. E.; ARGENT, B. B.; ZHANG, S. Complex phase equilibria in refractories design and use. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, n. 12, p. 2911-2918, 2002.

LEE, W. E.; MOORE, R. E. Evolution of in situ refractories in the 20th century. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 6, p. 1385-1410, 1998.

LEE, W. E.; JAYASEELAN, D. D.; ZHANG, S. Solid-liquid interactions: the key to microstructural evolution in ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 7, p. 1517-1525, 2008.

LEROUX, V. et al. Wettability of non-reactive Cu/Si-Al-O-N systems I. Experimental results. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 6, p. 825-831, 2001.

LI, Y. Q.; GUO, H. J.; SHAO, J. N. Research on the mathematical models for refractory castable corrosion by molten slag. **Advanced Materials Research**, v. 468, p. 2978-2983, 2012.

LIU, Q.-C. et al. Corrosion resistance of MgO-C refractory to smelting reduction slag containing titania. **British Corrosion Journal**, 2013.

LUZ, A. P. et al. Thermodynamic evaluation of spinel containing refractory castables corrosion by secondary metallurgy slag. **Ceramics International**, v. 37, n. 4, p. 1191-1201, 2011.

LUZ, A. P. et al. Slag conditioning effects on MgO-C refractory corrosion performance. **Ceramics International**, v. 39, n. 7, p. 7507-7515, 2013.

MARGIOTTA, J. C.; ZHANG, D.; NAGLE, D. C. Microstructural evolution during silicon carbide (SiC) formation by liquid silicon infiltration using optical microscopy. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 28, n. 2, p. 191-197, 2010.

LUZ, et al. Slags wettability on high carbon containing castable matrix, In: UNITECR 2009, Salvador, Brasil 2009.

MALFLIET, A. et al. Degradation mechanisms and use of refractory linings in copper production processes: a critical review. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 3, p. 849-876, 2014.

MATTILA, R. A.; VATANEN, J. P.; HÄRKKI, J. J. Chemical wearing mechanism of refractory materials in a steel ladle slag line. **Scandinavian journal of metallurgy**, v. 31, n. 4, p. 241-245, 2002.

MATHIESON, J. G., et al. Reducing net CO₂ emissions using charcoal as a blast furnace tuyere injectant. **ISIJ international**, v. 52, n.8, p.1489-1496, 2012.

MARTINI, et al. Estudo *Post-Mortem* de Revestimento de MgO-C e Al₂O₃-MgO-C Empregados em Panela de Aciaria. In: SEMINÁRIO DE ACIARIA INTERNACIONAL, 44 26 a 29 de maio de 2013. Araxá, Minas Gerais-Brasil.

MARTINI, et al. **Estudo Post-Mortem de Revestimento de alumina-magnésia-carbono e magnésia-carbono Empregados em Panela de Aciaria**. Relatório CSN, 2012. Volta Redonda, Rio de Janeiro.

MAEKWA, 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

MCCUNE, S. E. et al. Reaction between K₂O and Al₂O₃-SiO₂ refractories as related to blast-furnace linings. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 40, n. 6, p. 187-195, 1957.

MC GEE, T. D.; DODD, C. M. Mechanism of secondary expansion of high alumina refractories containing calcined bauxite. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 44, n. 6, p. 277-283, 1961.

MILLER, J. TODAY'S REFRACTORY MARKET AND THE REFRACTORY MARKET OF THE FUTURE. IN: CONGRESSO DA ASSOCIACIÓN LATINO-AMERICANA DE FABRICANTES DE REFRATÁRIOS 2000, Pucon, Chile: ALAFAR, cd-room, 2000.

MIN CHEN, N. W., Wei L., Preparation and properties of alumina–magnesia precast block for ladle lining, **Materials Letters**, v.61, p.3388–3390, 2007.

MCCAULEY, R. A. **Corrosion of ceramic and composite materials**. Local: CRC Press, 2004.

MCCAULEY, Ronald A. **Corrosion of ceramic materials**. Local: Crc Press, 2013.

MEETHAM, G. W.; VAN DE VOORDE, M. H. **Materials for high temperature engineering applications**. Local: Springer Science & Business Media, 2012.

MIGLANI, S.; UCHNO, J. J. Resin bonded alumina-magnesia-carbon brick for ladles. In: UNITECR'97. UNIFIED INT. TECH. CONF. ON REFRACTORIES. 5 TH BIENNIAL WORLDWIDE CONGRESS." REFRACTORIES- A WORLDWIDE TECHNOLOGY. 1997. p. 193-201.

MONSBERGER, G.; MAJCENOVIC, C.; PRASETA, G. Alumina silica brick corrosion by different aluminium alloys. **Light Metals 2014**, p. 285-292, 2014.

MOURÃO, M. B. **Introdução a siderurgia**. São Paulo: 2007. ABM, ISBN:85 – 7737 – 1.

MOTOKI, E.; YOSHIMIZU, Y. Refractory lining technology for fluid catalytic cracking units. **Taikabutsu Overseas**, v. 19, n. 3, p. 69-74, 1999.

MOTOKI, E.; YOSHIMIZU, Y. Damage of petrochemical plant refractory linings. **J. Tech. Assoc. Refract. Japan**, v. 21, n. 4, p. 293-298, 2001.

MUÑOZ, V.; PENA, P.; MARTÍNEZ, A. G. T. Physical, chemical and thermal characterization of alumina–magnesia–carbon refractories. **Ceramics International**, v. 40, n. 7, p. 9133-9149, 2014.

MUSANTE, L. et al. High temperature mechanical behavior of Al₂O₃–MgO–C refractories for steelmaking use. **Ceramics International**, v. 37, n. 5, p. 1473-1483, 2011.

Khalili, N. et al. The effect of magnesia type on the properties of refractories used by steel production plants in iran, In: UNIFIED INT. TECH. CONF. REFRACTORIES, 2001, Cancun, México 6p.

NARITA, K. et al. Effects of alkalis and zinc on the wear of blast furnace refractories and the tuyere displacement. **Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan**, v. 21, n. 12, p. 839-845, 1981.

NICKEL, K. G.; SEIPEL, B. Corrosion penetration monitoring of advanced ceramics in hot aqueous fluids. **Materials Research**, v. 7, n. 1, p. 125-133, 2004.

OLLIVIER, J. P.; MASSAT, M. Permeability and microstructure of concrete: a review of modelling. **Cement and concrete research**, v. 22, n. 2, p. 503-514, 1992.

ORTEGA, P. et al. Caracterización química y mineralógica de refractarios de Al₂O₃-MgO-C. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 51, n. 6, p. 305-312, 2012.

OZDEMIR, Ilker; YILMAZ, Senol. Processing of unglazed ceramic tiles from blast furnace slag. **Journal of materials processing technology**, v. 183, n. 1, p. 13-17, 2007.

PALMER, G. **Anchor system for refractory lining**. U.S. Patent n. 8,383,055, 26 fev. 2013.

PEACEY, J. G.; DAVENPORT, W. G. **The iron blast furnace**. Oxford: Pergamon Press, 1979.

POIRIER, J.; PRIGENT, P.; BOUCHETOU, M.-L. Wear mechanisms of Al₂O₃-MgO spinel-forming refractories used in steel ladle impact pads. **Revue de Métallurgie**, v. 110, n. 06, p. 391-404, 2013.

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.

PUENTE-ORNELAS, R. et al. Dissolution of refractories for gasification process of petroleum coke for the steel industry. **Fuel**, v. 93, p. 581-588, 2012.

QUITES, E. Redução de minérios de ferro em altos fornos. In: MOURÃO, M.; et al. Introdução à siderurgia. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração (ABM), 2011. Cap. 3. 55-102. ISBN 978-85-7737-015-3.

QUINTELA, M. A.; PESSOA, C. A.; SALGADO, A. P.. Análise de desgaste de refratários para convertedor. **Tecnol. Metal. Mater. Miner**, v. 6, n. 1, p. 36-40, 2009.

QUINTELA, M. A. et al. MgO-C refractories for steel ladles slag line, **Refractories Applications News**, p.15-19. 2006

RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering**, Marcel Dekker, New York, 1995.

REED, E. L. Stability of refractories in liquid metals. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 37, n. 3, p. 146-152, 1954.

REFRATORIES manual, 2nd Ed. Illinois: American Foundrymen's Society Inc., 1994.

RICE, P. M. et al. **Physical ceramics: principles for ceramic science and engineering**, Jonh Wiley, Ney York, 1997.

RIAZ, S.; MILLS, K. C.; BAIN, K. Experimental examination of slag/refractory interface. **Ironmaking & steelmaking**, 2013.

RIGBY A.J. Wear mechanisms of refractory linings of converters and anodefurnaces. In: mcmain JD, floyd JM, editors. PROCEEDINGS OF THE EPDCONGRESS 1993 – CONVERTING, FIRE REFINING AND CASTING. 1993. p. 155–68.

RIGAUD, M. Corrosion of refractories and ceramics. Uhlig's Corrosion Handbook, 2011.

RIZZO, E. M. S. **Introdução aos processos de preparação de matérias primas para o refino do aço**. São Paulo: ABM, 2005.

ROSNER, D. E. **Transport processes in chemically reacting flow systems**. Local: Courier Dover Publications, 2012.

SAIZ, E.; CANNON, R. M.; TOMSIA, A. P. High-temperature wetting and the work of adhesion in metal/oxide systems. **Annu. Rev. Mater. Res.**, v. 38, p. 197-226, 2008.

SEGADÃES, A.M. **Refractários**. Aveiro: Fundação João Jacinto de Magalhães, 1997.

SERRA, F. A. S. et al. Seleção de concretos refratários densos antierosivos para unidades de craqueamento catalítico fluidizado de petróleo. **Cerâmica**, v. 58, p. 8-13, 2012.

SILVA, S.N. **Deposição química de titânio em refratários de carbono de cadinho de alto forno para prevenção contra corrosão**. Tese (Doutorado). Universidade de São Carlos, 1998.

SILVA, S. N. et al. Wear mechanism for blast furnace hearth refractory lining. **Ironmaking & steelmaking**, v. 32, n. 6, p. 459-467, 2005.

SOBCZAK, N.; SINGH, M.; ASTHANA, R. High-temperature wettability measurements in metal/ceramic systems—Some methodological issues. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 9, n. 4, p. 241-253, 2005.

VERNILLI, F. **Deposição química de cério e zircônia em refratários de carbono para prevenção contra corrosão em cadinhos de alto forno**. Tese (Doutorado). Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.

SADEGHBEIGI, R. **Fluid catalytic cracking handbook: an expert guide to the practical operation, design, and optimization of FCC units**. Elsevier, 2012.

SAIZ, Ed.; CANNON, R. M.; TOMSIA, A. P. High-temperature wetting and the work of adhesion in metal/oxide systems. **Annu. Rev. Mater. Res.**, v. 38, p. 197-226, 2008.

SALOMÃO, R.; ZAMBON, A. M.; PANDOLFELLI, V. C. Polymeric fibre geometry affects refractory castable permeability. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 85, n. 4, p. 9201-9205, 2006.

SETIÉN, J.; HERNÁNDEZ, D.; GONZÁLEZ, J. J. Characterization of ladle furnace basic slag for use as a construction material. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 5, p. 1788-1794, 2009.

SILJAN, O.J.; SCHONING, C.; GRANDE, T. State-of-the-art alumino silicate refractories for Al electrolysis cells. **Journal of Minerals, Metals and Materials Society**, v. 54, n. 5, p. 46-55, 2002.

SILVA, S. N. et al. Wear mechanism for blast furnace hearth refractory lining. **ironmaking and steelmaking**, v. 32, n. 6, p. 1-9, 2005.

SILVA, S. N. et al. Corrosion mechanism of ignition furnace lining of CSN sinter plants. **Refractories Applications and News**, v. 16, p. 11-15-15, 2011.

SILVA, S. N. et al. A methodology to investigate the wear of blast furnace hearth carbon refractory lining. **Materials and Corrosion** v. 5, 2012.

SILVA, S.N. et al. Selection of desulfurizing agents and optimization of operational variables in hot metal desulfurization. **Steel Research International**, v. 84, p. 56-64, 2013.

SCHMITT, N. et al. Micromechanics applied to the thermal shock behavior of refractory ceramics. **Mechanics of Materials**, v. 34, n. 11, p. 725-747, 2002.

SCHACHT, C. (Ed.). **Refractories handbook**. New York: CRC Press, 2004.

SHI, C.; DAY, R. L. Some factors affecting early hydration of alkali-slag cements. **Cement and Concrete Research**, v. 26, n. 3, p. 439-447, 1996.

SHOJAI, A. et al. Effect of participle size distribution and magnesia amount and particle size on characterists and properties of AMC refractories. In: UNITECR'05. PROC. UNIFIED INT. TECH. CONF. ON REFRACTORIES. BIENNIAL WORLDWIDE CONGRESS ON REFRACTORIES. 2006. p. 256-260.

SIDDIQI, N. et al. Slag-graphite wettability and reaction kinetics Part 1 Kinetics and mechanism of molten FeO reduction reaction. **Ironmaking & steelmaking**, v. 27, n. 5, p. 367-372, 2000.

SIEBRING, R.; FRANKEN, M.C. Glazing of steel ladles. In: INT COLLOQ.ON REFRACTORIES. Aachen, Sept. 39., 1996.

SONG, M. L. K.; EMERY, S.J.; BENN, M. Alkali activation of milled slag and its implications for the use of un-milled slag as a road stabiliser. **Annual Transportation Convention Session 2A**, Pretoria. p. 1-10, 2001.

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.

TASCHLER, T. Refractory materials for the copper and lead industry. In: PROCEEDINGS OF TEHRAN INTERNATIONAL CONFERENCE ON REFRACTORIES. 2004. p.302-19.

TABER, W. A. Refractories for gasification. **Refract Appl News**, v.8, n.4, p. 18-22, 2003

VANOLA, A.; ZAMBONI, L.; CALIGARIS, R. Behaviour of different refractory materials used on ladle sidewall. In:UNITECR'99. Unified Int. Tech. Conf. on Refractories. 6 th Biennial World Congress/42 nd Int. Colloq. on Refractories. 1999. p. 279-283.

WYGANT, J. F.; CROWLEY, M. S. Effects of high-conductivity gases on the thermal conductivity of insulating refractory concrete. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 41, n. 5, p. 183-188, 1958.

World Steel Association. Disponível em : <www.steeluniversity.org>. Acesso em outubro de 2013.

ZALDAT, G. I. et al. Fused refractory materials based on magnesia slags. **Refractories and Industrial Ceramics**, v. 25, n. 3, p. 125-130, 1984.

ZHANG, S.; LEE, W. E. Use of phase diagrams in studies of refractories corrosion. **International Materials Reviews**, v. 45, n. 2, p. 41-58, 2000.

ZHANG, S.; LEE, W. E. Use of phase diagrams in studies of refractories corrosion. **International Materials Reviews**, 2013.

ZHANG, J.; KAPERINICK, R.; MARCILLE, T. F. Corrosion of materials by liquid NaK coolant in a nuclear power system. **Nuclear Science & Engineering**, v. 160, n. 1, p. 75, 2008.

ZHANG, G. et al. Ash melting behavior and slag infiltration into alumina refractory simulating co-gasification of coal and biomass. **Fuel**, v. 139, p. 457-465, 2015.

ZHONGDA, Y. et al. Relation between corrosion rate of magnesia refractories by molten slag and penetration rate of slag into refractories. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 101, n. 5, p. 533-539, 1993.

YAMAGUCHI, A.. Blackening of magnesia grains in MgO-C refractory. **Ceramics International**, v. 12, n. 3, p. 127-132, 1986.

YAMAGUCHI, A., "Consideration on improving corrosion resistance of refractories, **Taikabutsu Overseas**. v.13, n.4, p.354-358,1993.