

EFEITO DA COMPACTAÇÃO NA RESISTÊNCIA AO ATAQUE DE ESCÓRIA EM REFRATÁRIOS $Al_2O_3-C-SiC$.

R. C. da Silva (1); M. Mueller (1); S. B. Frade (2); M. V. Folgueras (2); S. C. Frasson (3)

(1) Tupy S/A (2) UDESC (3) Saint Gobain do Brasil

Jose Martinho Bernardino, 418 - 89228-815 – Espinheiros - Joinville, SC
ronics@tupy.com.br.

RESUMO

A utilização de massas refratárias de socagem constituídas de $Al_2O_3-C-SiC$ em fornos cubilôs é constante em processos de fundição. No processo, a face de contato entre o revestimento refratário e o banho líquido possibilita a interação entre escória e refratário em altas temperaturas. A corrosão ou impregnação do metal fundido e escória no refratário depende de fatores como a porosidade, ângulo de molhamento e a reatividade da escória em relação ao sólido refratário em contato. Neste trabalho foi avaliado o efeito de corrosão de diferentes refratários aplicados por socagem, constituídos de $Al_2O_3-C-SiC$, em função da intensidade de compactação. Os resultados permitiram correlacionar a eficiência de compactação com o efeito de corrosão da escória pelo método estático, o que evidencia a importância da eficiência de compactação no desempenho prático deste tipo de refratário.

Palavras-chave: refratário, cubilô, compactação, corrosão, escória.

INTRODUÇÃO

O processo de fusão em fornos cubilôs tem resistido ao tempo e ainda é uma das formas mais versáteis e produtivas para a obtenção de ferro fundido. Ao longo dos últimos 20 anos a otimização dos processos e automação industrial, somada as

novas tecnologias em materiais refratários, proporcionaram o aumento da jornada de trabalho destes equipamentos. ⁽¹⁾

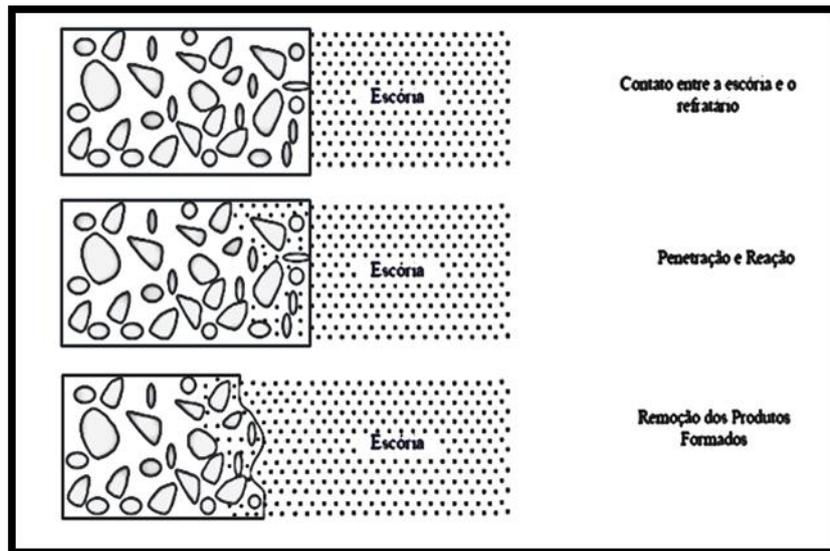
Atualmente, grande parte das matérias-primas de custo favorável para fabricação de refratários especiais de alto desempenho, foram ou estão sendo exploradas. Existem evidências de aumento de preço em várias matérias-primas no mercado mundial, o que motivou os fabricantes de refratários a buscar alternativas e otimizações nas formulações dos produtos atuais. Este esforço não é apenas para melhorar o desempenho de materiais já consolidados com o desenvolvimento de novos produtos. A intenção é manter a competitividade dos produtos que são afetados com a pressão imposta pelo mercado de matérias-primas. ⁽²⁾

Do ponto de vista das fundições que possuem o processo de fusão em fornos cubilôs, o aumento de desempenho esperado para este tipo de refratário é quase sempre de no mínimo uma semana adicional de operação, pois as campanhas de produção do forno seguem um ciclo semanal antes de realizara manutenção no revestimento. Devido a esta condição, e a máxima segurança requerida na operação dos fornos cubilôs, a utilização de massas refratárias à base de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C-SiC}$ (alumina - carbono - carbeto de silício), tem fundamental importância.

As propostas de desenvolvimento neste segmento estão focadas na utilização de aditivos antioxidantes, grãos eletro fundidos e outras alternativas, para incremento no desempenho prático destes refratários. ^(1,2 e 3) Neste contexto, este trabalho está focado no estudo de massas refratárias de socagem a base de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C-SiC}$, atualmente utilizadas como revestimento de trabalho em fornos cubilôs. Para estes refratários foram realizados estudos com o objetivo de avaliar a influência da intensidade de compactação na resistência ao ataque de escória pelo método estático.

A corrosão de materiais refratários é um dos principais mecanismos de desgaste encontrados nos processos industriais. Segundo Duarte ⁽⁴⁾, este fenômeno só ocorre com a presença de agentes corrosivos. Os agentes causadores do ataque químico podem se apresentar no estado sólido, líquido e gasoso, e para que ocorra efetivamente o desgaste, serão necessárias três etapas: o fornecimento dos agentes corrosivos, a reação na interface com o refratário e a remoção dos produtos formados (Figura 1). Caso alguma destas etapas seja controlada, o processo de corrosão será interrompido.

Figura 01 – Processo de dissolução do refratário pela escória. ⁽⁴⁾



Fonte: Duarte, 2000

Na operação dos fornos cubilôs, o desempenho do material refratário está diretamente ligado a proporção e a natureza das interações que ocorrem entre o metal, a escória e o refratário utilizado no processo. No presente trabalho a revisão foi direcionada ao estudo de algumas interações em massas refratárias de socagem com composições típicas à base de Al_2O_3 - C - SiC, devido a grande demanda de consumo e versatilidade que este tipo de refratário apresenta na aplicação em fornos cubilôs.

A partir dos anos 80 os refratários silicosos, e silico aluminosos que apresentavam baixo desempenho em aplicações com severas solicitações químicas e mecânicas, começaram a ser substituídos por materiais do sistema Al_2O_3 - C - SiC, os quais possuem superior resistência ao dano por choque térmico e à corrosão por líquidos. ⁽⁵⁾ Um diferencial dos refratários contendo carbono está na sua baixa molhabilidade por líquidos corrosivos como metais e escórias em altas temperaturas. Esta propriedade depende do balanço de energias interfaciais sólido - líquido - vapor envolvidos no sistema, e pode ser identificada pelo ângulo de contato ⁽⁶⁾

A molhabilidade de um substrato refratário pela ação de uma escória líquida é evidenciada à medida que se diminui a sua viscosidade. A diminuição da viscosidade pode ocorrer em função da elevação da temperatura ou da adição de agentes fluxantes no sistema. A influência da temperatura sobre o ângulo de contato Θ , em escórias fundidas sintéticas e industriais foi avaliada por Luz et al. ⁽⁷⁾, onde foi

possível evidenciar a redução do ângulo de contato Θ , em função do aumento da temperatura tanto para escórias sintéticas como para escórias industriais em contato com substratos de concreto refratário $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{SiC} - \text{C}$.⁽⁷⁾

Alem de promover o aumento da resistência a erosão, a utilização de SiC (Carbeto de Silício), associada ao carbono em refratários está fundamentada nas reações que ocorrem nas temperaturas de trabalho e ao mecanismo de proteção á oxidação do carbono que é criado no refratário com a presença do SiC.⁽⁸⁾

A face de contato entre o revestimento refratário e o banho líquido possibilita a interação entre óxidos fundidos presentes nas fases das escórias em altas temperaturas. Todo refratário possui determinado nível de porosidade, que varia de tamanho, formato e disposição. Basicamente, o mecanismo de impregnação é iniciado pela porosidade. Segundo Blond⁽⁹⁾ a impregnação depende de fatores como a porosidade, ângulo de molhamento e reatividade da escória em relação ao sólido refratário em contato. Suas publicações apresentam o refratário em contato com escórias líquidas em duas zonas distintas, zona impregnada e zona não impregnada, sendo que a fronteira entre estas zonas é móvel. A velocidade com que a zona impregnada avança dentro da espessura do revestimento pode ser influenciada pela temperatura, taxa de dissolução da zona impregnada e reatividade da escória com o meio de contato.

Neste estudo estão apresentados os resultados de distribuição granulométrica, compactabilidade e densidade aparente de massas refratárias $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C} - \text{SiC}$. Foram analisadas estas características em relação aos resultados obtidos nos ensaios de ataque de escória estático para cada material.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização do estudo de compactação das massas refratárias foram utilizadas oito amostras de diferentes origens disponíveis no mercado. A preparação dos corpos de prova para o estudo foi realizada em martelete de laboratório com cilindro de 50 mm de diâmetro, distância de golpe de 50 mm de altura e massa do martelo de 600 g. Foram construídas curvas de compactabilidade e densidade a verde em função do número de golpes no martelete. Para isto foram utilizados 5, 10, 20 e 30 golpes. O método utilizado para obtenção dos corpos de prova é um padrão Tupy, desenvolvido em laboratório e consiste em preencher o cilindro com o material desejado até completar a altura total de 100mm. Em seguida efetua-se uma

raspagem para nivelamento da superfície e posteriormente com o cilindro sob o martetele aplicam-se as percussões para compactação da massa. A cada percussão do martetele é efetuada uma leitura para verificar o percentual de compactabilidade que o material apresenta. Este procedimento se repete até estabilização do material com 30 percussões do martetele.

Durante a realização dos ensaios de ataque de escória pelo método estático foram confeccionados corpos de prova com três níveis de compactação no martetele, sendo 5, 15 e 30 percussões para cada amostra de massa refratária. Os corpos de prova são aquecidos a uma taxa de 50°C por hora em atmosfera não inerte até a temperatura especificada. O tempo de permanência na temperatura é de quatro horas para o ensaio de ataque de escória. A escória utilizada no ensaio foi obtida por amostragem no processo de fusão em forno cubilô, para sua utilização em laboratório a escória foi moída em moinho de prato vibratório até tamanho de grão inferior a 80 micron. A quantidade de escória utilizada em cada corpo de prova corresponde a 1/3 da altura da cavidade interna, ou seja, para este caso 12 gramas de escória. Após a permanência dos corpos de prova por quatro horas na temperatura de 1400°C é realizado o resfriamento lento com o forno desligado. Em temperatura ambiente os corpos de prova devem ser seccionados ao centro para que seja possível realizar a análise da interação escória/refratário.

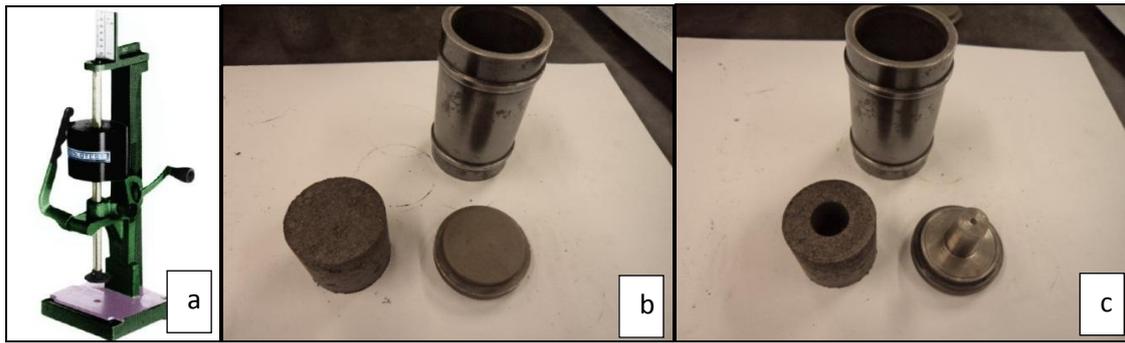
RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 02a apresenta imagem do martetele utilizado neste experimento, as figuras 02b e 02c apresentam os acessórios e corpos de prova obtidos para curva de compactação e o copo de teste para ataque de escória respectivamente.

Os resultados de distribuição granulométrica das massas refratárias estão apresentados na figura 03. As amostras 9,10 e 11 apresentaram concentração de partículas na faixa granulométrica entre 0,6 e 3,35 mm. Para a amostra 10, 95% do material possui tamanho de partícula superior a 0,6 mm. Para as amostras 9 e 11 este valor é de 80%.

As amostras 1,2,4,5 e 6 apresentaram uma distribuição granulométrica mais aberta com 10% de grãos menores que 0,15 mm, aproximadamente. Para estes materiais a fração de partículas com tamanho de grão entre 0,15 e 0,6 mm está entre 30 e 40%. Nestes materiais o tamanho médio de partícula, representado por D_{50} , está próximo a 0,6 mm.

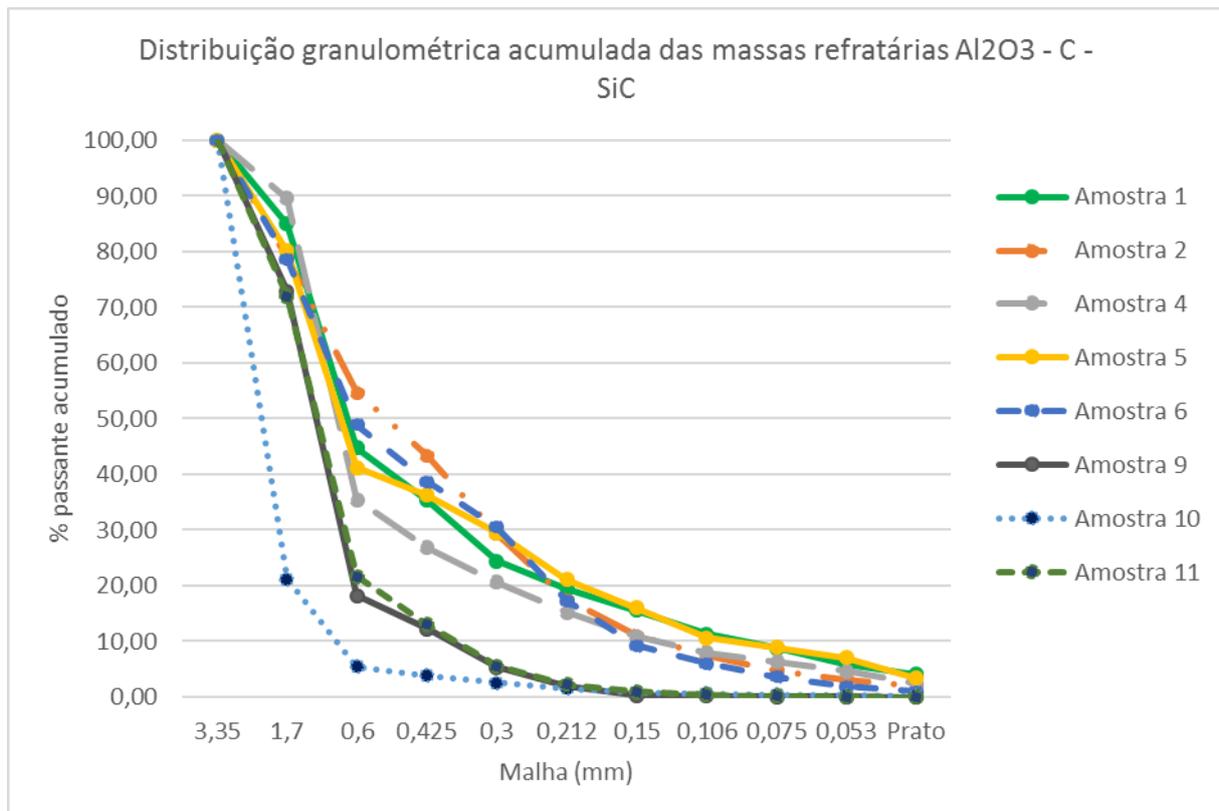
Figura 02 – Martelete, acessórios e corpos de prova utilizados nos experimentos.



Fonte: Tupy S/A, 2014

Estes resultados permitem estimar que os materiais 9, 10 e 11 terão maior dificuldade de compactação em função das dimensões das partículas e da concentração destas em uma faixa granulométrica estreita.

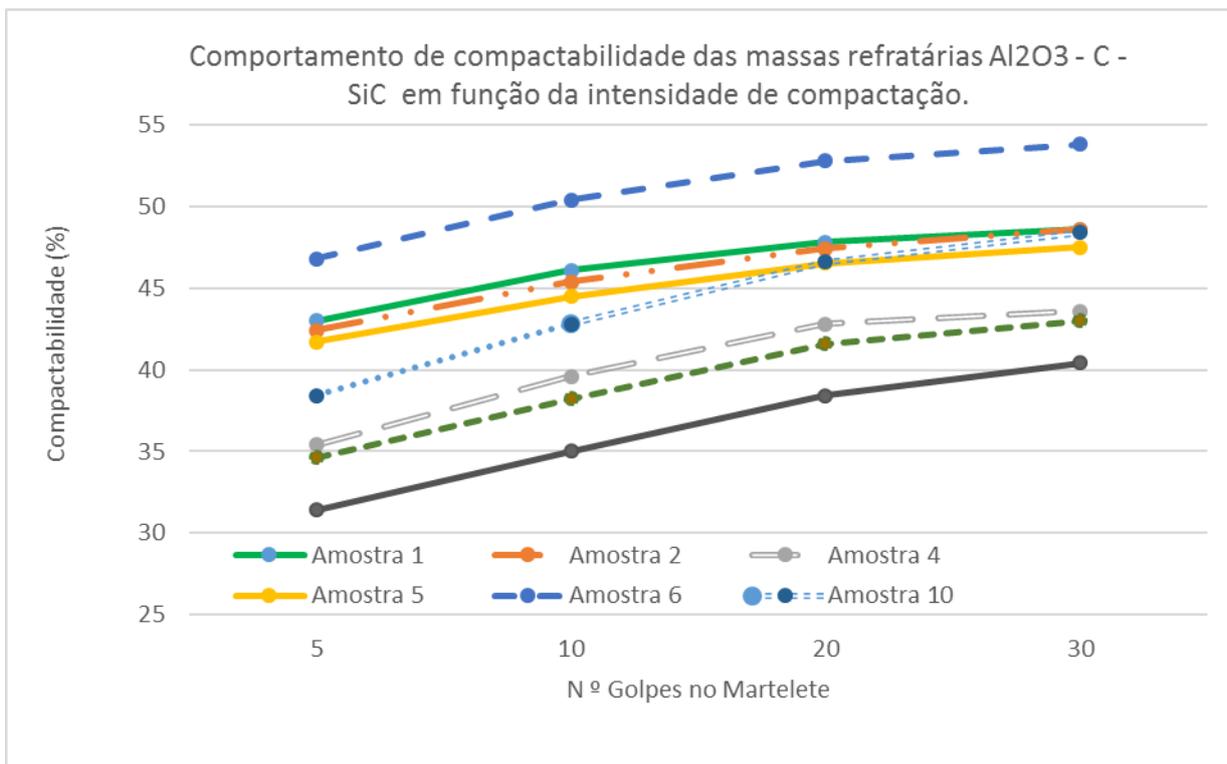
Figura 03 – Distribuição granulométrica das massas refratárias Al₂O₃ - C - SiC.



Fonte: Tupy S/A, 2014

Os valores obtidos no estudo de compactabilidade das diferentes amostras de massas refratárias estão apresentados na figura 04. O percentual de compactabilidade apresentado pelas massas foi crescente na medida em que foi aumentada a intensidade de compactação no martelete de laboratório. A amostra 6 apresentou maior percentual de compactabilidade dentre os materiais testados para todos os níveis de intensidade de compactação, atingindo o máximo de 54%. As amostras 9,10e 11apresentaram valores inferiores de compactabilidade. Acredita-se que este comportamento está associado a distribuição granulométrica menos dispersa apresentada por estas amostras. Segundo Oliveira⁽¹⁰⁾ et al, o primeiro fator de influência no mecanismo de empacotamento de partículas é uma distribuição granulométrica dispersa o que possibilita a obtenção de fatores de empacotamento mais elevados.

Figura 04 - Comportamento de compactabilidade de massas refratárias Al₂O₃ - C - SiC em função da intensidade de compactação.



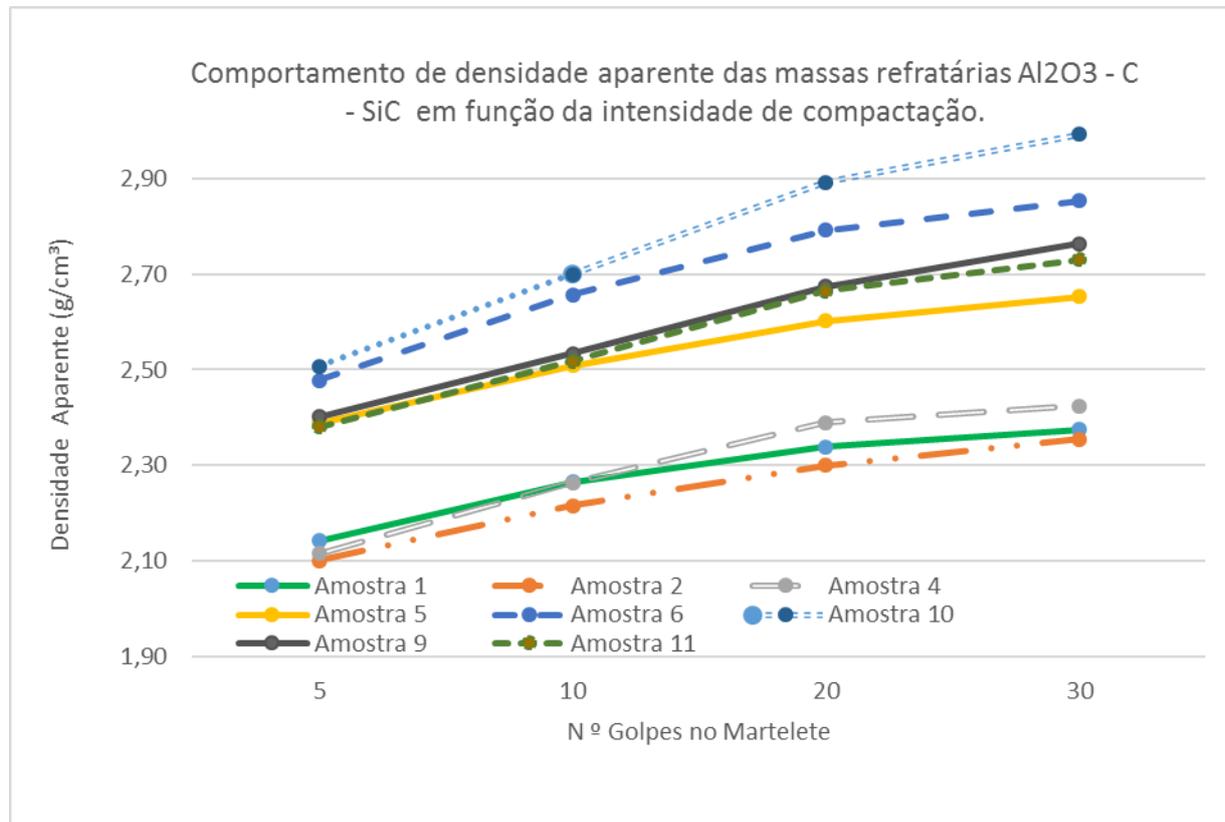
Fonte: Tupy S/A, 2014

A densidade aparente após compactação foi avaliada nas massas refratárias. Os resultados apresentados na figura 05 mostram que a densidade aparente tem valores crescentes de acordo com o aumento de intensidade de compactação. Com o aumento da compactação ocorre a acomodação dos grãos, sendo que os grãos

médios tendem a preencher os interstícios dos grãos maiores, que por sua vez tem os interstícios preenchidos pelos grãos menores ⁽¹⁰⁾.

Entretanto, pode-se observar que não existe uma relação direta entre eficiência de compactação e densidade aparente do material. Este efeito pode ser explicado pelo fato da densidade depender não apenas da compactabilidade do material, mas também da densidade e dos componentes presentes em cada material.

Figura 05– Comportamento de densidade aparente das massas refratárias Al₂O₃ - C - SiC em função da intensidade de compactação.



Fonte: Tupy S/A, 2014

Com objetivo de facilitar a avaliação dos resultados de ataque de escória, foi criada uma escala comparativa com as seguintes considerações para a intensidade do ataque de escória obtido, definidos como (L) leve, (M) médio e (S) severo. Com base nesta escala a tabela 01 apresenta os resultados obtidos no ataque de escória pelo método estático para as massas refratárias com três níveis de compactação de 5, 15 e 30 percussões no martetele.

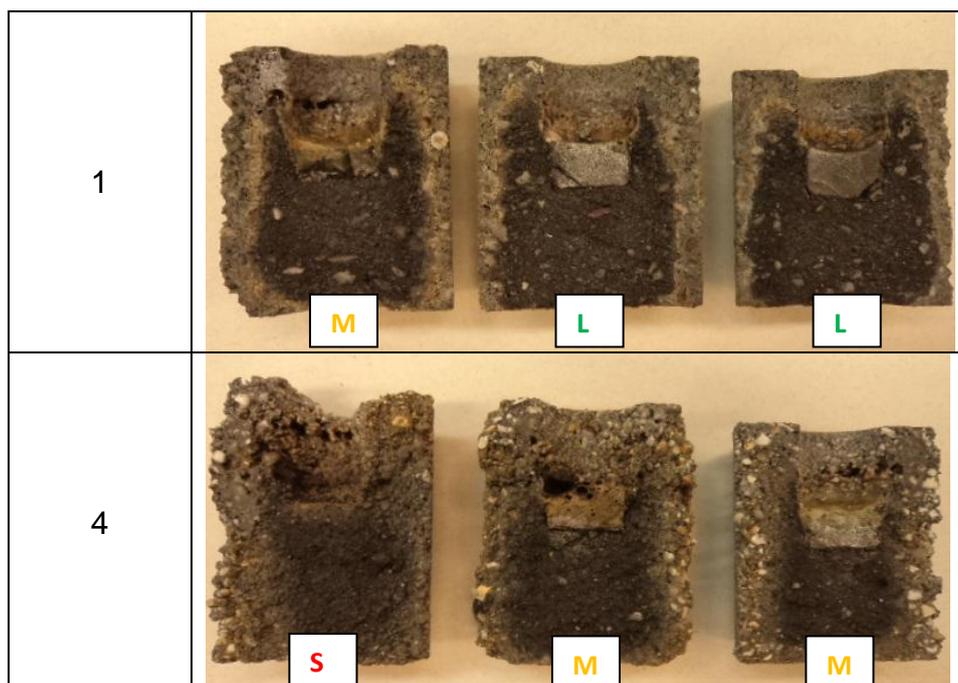
As amostra 1,2 e 6 apresentaram os melhores resultados de resistência ao ataque e penetração de escória entre os materiais avaliados. Acredita-se que este comportamento está associado ao maior empacotamento de partículas apresentado por estes materiais nos ensaios de compactabilidade. A figura 06 apresenta imagens de alguns dos corpos de prova seccionados ilustrando as interações escória/refratário de maior interesse neste estudo.

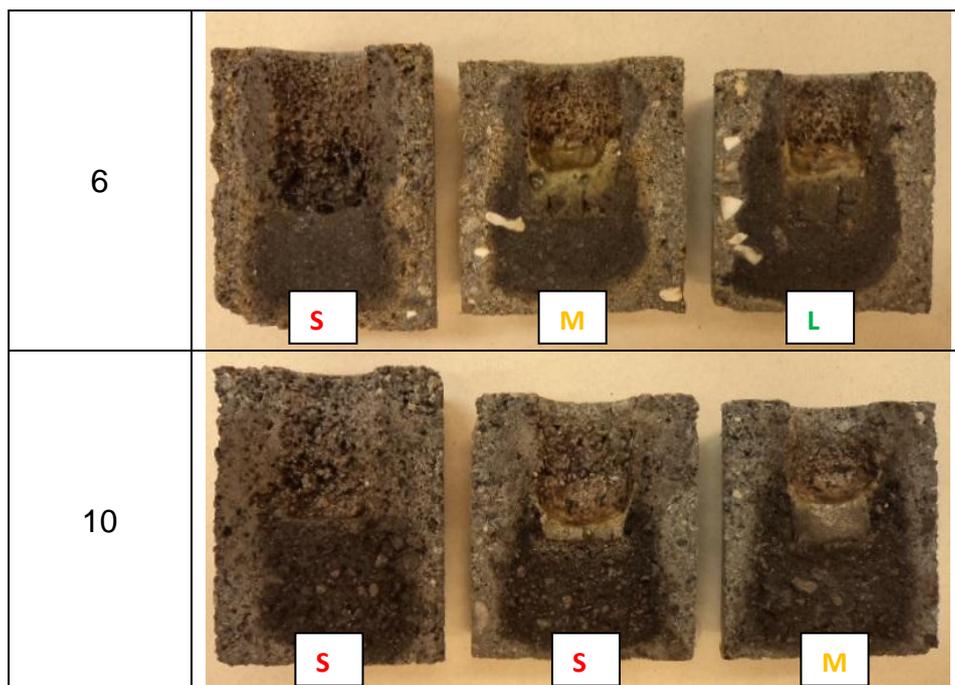
Tabela 01 – Avaliação dos resultados de ataque de escória das massas refratárias.

Amostras	Intensidade de compactação no martelete (Nº percussões)		
	5	15	30
1	M	L	L
2	M	L	L
4	S	M	M
5	S	M	M
6	S	M	L
9	S	S	S
10	S	S	M
11	S	S	M

Fonte: Tupy S/A, 2014

Figura 06 – Macrografias dos corpos de prova de ataque de escória das massas 1,4,6 e 10 com intensidade de compactação de 5,15 e 30 golpes no martelete.





Fonte: Tupy S/A, 2014

CONCLUSÕES

Em uma análise geral, observou-se que a resistência ao ataque por escória está relacionada com o grau de adensamento do material no processo de compactação. Este adensamento depende diretamente das características dimensionais e morfológicas das partículas que compõem o refratário. Os resultados mostraram que para uma análise do efeito de ataque por escória em massas refratárias $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C-SiC}$ mostra-se mais importante conhecer a compactabilidade do material do que a densidade aparente.

O aumento da eficiência de compactação resulta no aumento da resistência ao ataque por escória, sendo que massas refratárias com maior compactabilidade necessitam de menor intensidade de compactação para atingir um mesmo resultado de resistência ao ataque de escória comparada a materiais com menor compactabilidade.

Os resultados aqui obtidos devem ser correlacionados com fatores químicos e termodinâmicos não abordados no presente estudo, como também o uso de aditivos na formulação dos refratários.

REFERÊNCIAS

- 1 WILLIAMS, David C.; MOODY, James A.; KO, Ying H.. Refractories for Cupola Melting. In: INTERNATIONAL CUPOLA CONFERENCE, 2., 1998, Cincinnati. **The 2nd International Cupola Conference Proceedings**. Ohio: Afs, 1998. p. 213 - 238.
- 2 WOOD, Colin; HOYLAND, Iain; QUIGLEY, Jason. High Duty Refractories for Long Campaign Cupola Operation. In: 2ND INTERNATIONAL CUPOLA CONFERENCE, 2, 2004, Trier. **HIGH DUTY GRAPHITIC RAMMING DEVELOPMENT**. Germany: Wdg, 2004. p. 1 - 5.
- 3 KAGEYAMA, Tatsuya; KITAMURA, Masatsugo; TANAKA, Daisuke. Effects of Ultrafine Powder Additions on Taphole Mixes. **Journal of the Technical Association of Refractories**, Japan, maio 2008. p. 45-50.
- 4 DUARTE, Alamar Kasan. Curso de Refratários para Aciaria Elétrica. In: 1, 1., 2000, Belo Horizonte. **MECANISMOS GERAIS DE DESGASTE EM MATERIAIS REFRAATÁRIOS**. Belo Horizonte: Abm, 2000. p. 77 - 95.
- 5 SÁ, Geraldo Majela de. **Efeito dos antioxidantes metálicos e da resina fenólica nas propriedades de refratários de Al₂O₃ - SiC - C**. 2007. 94 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Departamento de Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais, Redemat, Ouro Preto, 2007.
- 6 LUZ, A. P.; RIBEIRO, S.; PANDOLFELLI, V. C.. Uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários: Artigo revisão. **Cerâmica**, [s. L.], n. 54, p.174-183, 2008.
- 7 LUZ, A. P. et al. Temperatura de fusão e ângulo de contato de escórias em substratos de concretos refratários contendo alto teor de carbono. **Cerâmica**, [s. L.], n. 57, p.140-149, 2011.
- 8 YAMAGUCHI, A. **Behaviors of SiC and Al Added to Carbon-Containing Refractories**. Taikabutsu Overseas, v. 4, N. 3, p. 14-17, 1984.
- 9 BLOND, E. **Effect of Slag Impregnation on Thermal Degradations in Refractories**. J. Am. Ceram. Soc., 90. p. 154–162, 2007.
- 10 I. R. de Oliveira, A. R. Studart, R. G. Pileggi, V. C. Pandolfelli, **Dispersão e empacotamento de partículas**. Princípios e aplicações em processamento cerâmico. Fazendo Arte Editorial, S. Paulo, SP, 2000.

EFFECT OF COMPRESSION ON THE RESISTANCE IN SLAG ATTACK OF REFRACTORIES Al₂O₃ - C – SiC

ABSTRACT

The use of refractory ramming masses consisting of Al₂O₃ - SiC - C in cupolas furnace is constant in casting processes. In the process, the surface of contact between the refractory lining and the liquid bath allows interaction between slag and refractory at high temperatures. Corrosion or impregnation of molten metal and slag in refractory depends on factors such as porosity, wetting angle and the reactivity of the slag compared to refractory solid at contact. The effect on corrosion of different refractory applied by ramming consisting of Al₂O₃ - SiC -C , depending on the amount of compression was evaluated. The results allowed us to correlate the efficiency of compression with the effect of corrosion of the slag by the static method, which highlights the importance of compression efficiency in the practical performance of this type of refractory.

Keywords: refractory, cupola, compression, corrosion, slag.