

VOLUME III

# REFRATÁRIOS PARA AS ÁREAS DE ACIARIA E LAMINAÇÃO NA SIDERURGIA



**ALAMAR KASAN DUARTE**

*Coordenação*

COLEÇÃO  
DE LIVROS  
abm

**Blucher**

**abm**  
Associação Brasileira de  
Metalurgia, Materiais e Mineração

**Alamar Kasan Duarte**  
Coordenação

REFRATÁRIOS PARA AS ÁREAS DE ACIARIA  
E LAMINAÇÃO NA SIDERURGIA

Volume III

Refratários para as áreas de aciaria e laminação na siderurgia

© 2024 Alamar Kasan Duarte

Editora Edgard Blücher Ltda.

*Publisher:* Edgard Blücher

*Editor:* Eduardo Blücher

*Pré-produção:* Juliana Midori Horie

*Coordenação editorial:* Rafael Fulanetti

*Coordenação de produção:* Andressa Lira

*Produção editorial:* Rosemeire C. Pinto

*Diagramação:* Know-how Editorial

*Revisão de texto:* Vânia Cavalcanti

*Capa:* Laércio Flenic

*Imagem da capa:* RHI Magnesita

# Blucher

Rua Pedroso Alvarenga, 1245, 4º andar

04531-934 – São Paulo – SP – Brasil

Tel.: 55 11 3078-5366

**contato@blucher.com.br**

**www.blucher.com.br**

Segundo o Novo Acordo Ortográfico, conforme 6. ed. do *Vocabulário Ortográfico da Língua Portuguesa*, Academia Brasileira de Letras, julho de 2021.

É proibida a reprodução total ou parcial por quaisquer meios sem autorização escrita da editora.

Todos os direitos reservados pela Editora Edgard Blücher Ltda.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Angélica Ilacqua CRB-8/7057

Refratários para as Áreas de Aciaria e Laminação na Siderurgia / coordenação Alamar Kasan Duarte. -- São Paulo : Blucher, 2024.

312 p. : il. (Coleção de livros ABM, vol III)

Bibliografia

ISBN 978-85-212-2301-6

1. Siderurgia I. Duarte, Alamar Kasan II. Série

24-3236

CDD 669.14

Índices para catálogo sistemático:

1. Siderurgia

# CONTEÚDO

<b>1. Forno Primário BOF/LD.....</b>	<b>33</b>
1.1 Introdução – BOF e visão histórica .....	33
1.2 Linha do tempo da evolução do projeto do BOF/qualidade do aço e dos tijolos básicos.....	34
1.3 Discussão: lições da história – mudanças de projetos e demandas seguidas pelos refratários .....	36
1.4 Perspectivas da siderurgia/demanda e futuro dos refratários.....	38
1.5 Produtos MgO-C para BOF e matérias-primas .....	40
1.6 Proteção da oxidação dos tijolos de MgO-C.....	45
1.7 Técnicas de reparo.....	49
1.8 Comentários finais.....	53
Referências.....	53
<b>2. Fornos Elétricos a Arco.....</b>	<b>55</b>
2.1 Introdução.....	55
2.2 Operação do forno elétrico.....	57
2.3 Mecanismos de desgaste dos refratários.....	59
2.3.1 Desgaste mecânico.....	60

2.3.2	Desgaste químico.....	60
2.3.3	Desgaste térmico.....	60
2.4	Revestimento refratário típico de um forno elétrico.....	60
2.5	Refratários empregados nos revestimentos.....	63
2.5.1	Revestimento de segurança – subsola e paredes laterais .....	65
2.5.2	Revestimento de trabalho – paredes laterais.....	66
2.5.3	Revestimento de trabalho – sola e taludes .....	68
2.5.4	Revestimento de trabalho – canal de vazamento.....	71
2.5.5	Revestimento de trabalho – delta da abobada – miolo refratário .....	73
2.5.6	Revestimento de trabalho – sistema de injeção de gases pela sola....	74
	Bibliografia.....	76
<b>3.</b>	<b>Panelas de Aço.....</b>	<b>77</b>
3.1	Introdução.....	77
3.2	Produção de aço.....	77
3.2.1	Evolução refratária para panela de aço .....	77
3.2.2	Principais mecanismos de refino secundário da produção de aço ....	78
3.3	Revestimento refratário para panela de aço.....	80
3.3.1	Focos de um revestimento.....	80
3.3.2	Elaboração do projeto.....	80
3.3.2.1	Coleta de dados .....	81
3.3.2.2	Coleta de dados técnicos .....	81
3.3.2.3	Preparação do projeto .....	81
3.3.2.4	Apresentação técnica.....	81
3.3.3	Perfil de revestimento da panela de aço.....	82
3.3.4	Perfil térmico.....	86
3.3.5	Formatos de tijolos .....	87
3.3.6	Montagem refratária .....	90
3.3.7	Manutenção refratária .....	95
3.4	Modelo de inspeção e análise .....	96
3.4.1	Inspeção a quente.....	96
3.4.2	Inspeção e medição instrumental a <i>laser</i> .....	97
3.4.3	Análise de demolição.....	98
	Bibliografia.....	99
<b>4.</b>	<b>Refino Secundário: Forno Panela, VD e VOD .....</b>	<b>101</b>
4.1	Introdução.....	101
4.2	Refino secundário na panela.....	102

4.3	Refino secundário do aço .....	103
4.3.1	Objetivos do refino secundário do aço .....	103
4.3.2	Processo de refino na panela de aço .....	103
4.3.3	Equipamentos e métodos de agitação do banho em panelas .....	104
4.3.3.1	Borbulhamento de argônio pelo plugue poroso.....	104
4.3.3.2	Agitação eletromagnética – EMS .....	105
4.4	Refino secundário – equipamentos em análise .....	107
4.4.1	Forno panela.....	107
4.4.2	Equipamentos de desgaseificação e descarbonização – VD/VOD .....	108
4.5	Refratários para panela – forno panela, VD e VOD .....	110
4.6	Aspectos operacionais de maior influência sobre os refratários das panelas ..	113
4.6.1	Arco voltaico.....	113
4.6.2	Consumo de energia elétrica .....	113
4.6.3	Energia de agitação .....	114
4.6.4	Composição química das escórias.....	115
4.6.5	Aquecimento e ciclo operacional das panelas.....	116
	Bibliografia .....	117
<b>5.</b>	<b>Refino Secundário: Desgaseificador RH .....</b>	<b>119</b>
5.1	Introdução.....	119
5.2	Aplicações de tijolos de magnésia-cromo: siderurgia e não ferrosos.....	122
5.2.1	Funcionalidades e regiões do equipamento.....	122
5.3	Revestimentos utilizados em cada região do desgaseificador RH .....	126
5.4	Tijolos de magnésia-cromo.....	128
5.4.1	Cromita.....	128
5.4.2	Óxido de cromo verde.....	129
5.4.3	Sínter de magnésia.....	130
5.4.4	Magnésia eletrofundida .....	130
5.4.5	Magnésia-cromita eletrofundida .....	131
5.5	Tijolos refratários utilizados como revestimentos para desgaseificador RH.	132
5.5.1	Origem e evolução dos tijolos de magnésia-cromo .....	132
5.5.2	Classificação dos tijolos magnésia-cromo: liga direta, semirreligados e religados.....	134
5.2.3	Tijolos de magnésia-cromo: liga direta.....	134
5.2.4	Tijolos de magnésia-cromo: religados.....	135
5.2.5	Tijolos de magnésia-cromo: semirreligados .....	136
5.6	Etapas do processamento dos tijolos queimados de magnésia-cromo .....	137

5.7	Mecanismos de desgaste dos refratários aplicados no desgaseificador RH	138
5.7.1	Corrosão.....	138
5.7.2	Comportamento dos tijolos magnésia-cromo frente à basicidade das escórias .....	140
5.7.2.1	Choque térmico .....	142
5.8	Tijolos temperados de magnésia-cromo .....	143
5.9	Formação de cromo hexavalente.....	147
	Referências.....	149
<b>6.</b>	<b>Refino Secundário: Refratários para Aluminotermia.....</b>	<b>153</b>
6.1	Introdução aos sistemas de aluminotermia.....	153
6.2	Componentes refratários.....	154
6.3	Projeto das peças refratárias.....	155
6.4	Concretos refratários.....	157
6.5	Fabricação dos refratários para aluminotermia .....	160
6.6	Mecanismos de desgaste.....	161
6.7	Considerações finais.....	163
	Referências.....	164
<b>7.</b>	<b>Refratários para o Distribuidor de Aço.....</b>	<b>165</b>
7.1	Introdução.....	165
7.2	Revestimento isolante .....	167
7.2.1	Função .....	167
7.2.2	Aplicação .....	168
7.2.2.1	Aplicação de placas isolantes .....	169
7.2.2.2	Aplicação de concreto isolante .....	169
7.2.3	Aspectos técnicos .....	170
7.2.4	Seleção de produtos.....	170
7.3	Revestimento de segurança.....	171
7.3.1	Função .....	172
7.3.2	Aplicação .....	172
7.3.2.1	Aplicação de tijolos como material de segurança.....	172
7.3.2.2	Aplicação de concreto como material de segurança.....	173
7.3.3	Aspectos técnicos .....	174
7.3.3.1	Tijolo refratário.....	174
7.3.3.2	Concreto refratário.....	175
7.3.3.3	Seleção de produtos.....	177
7.4	Revestimento de trabalho.....	180
7.4.1	Função .....	180

7.4.2	Aplicação .....	181
7.4.2.1	Aplicação de massa úmida .....	181
7.4.2.2	Aplicação de massa seca de pega a quente .....	186
7.4.2.3	Aplicação de massa seca de pega a frio.....	190
7.4.3	Aspectos técnicos .....	192
7.4.3.1	Massa úmida.....	195
7.4.3.2	Massa seca de pega a quente .....	196
7.4.3.3	Massa seca de pega a frio .....	198
7.4.4	Seleção de produtos.....	199
7.5	Mobiliário.....	206
7.5.1	Função .....	206
7.5.1.1	Eliminação de impurezas (inclusões) .....	207
7.5.1.2	Homogeneização do aço líquido .....	209
7.5.1.3	Segurança operacional.....	211
7.5.2	Aplicação .....	211
7.5.2.1	Posicionamento .....	211
7.5.2.2	Fixação e nivelamento dos mobiliários .....	212
7.5.3	Aspectos técnicos .....	214
7.5.4	Seleção de produtos.....	215
7.5.4.1	Melhoria de limpidez interna .....	217
7.5.4.2	Redução de desgaste de material refratário.....	218
7.5.4.3	Inclusões em troca de panela .....	219
	Referências.....	220
<b>8.</b>	<b>Refratários para Válvula-Gaveta .....</b>	<b>223</b>
8.1	Introdução ao controle de fluxo em painéis e distribuidores.....	223
8.2	Como o fluxo é controlado pela válvula-gaveta .....	224
8.3	Do que são feitos os materiais de válvula-gaveta .....	226
8.3.1	Blocos, sede, válvulas e coletores .....	227
8.4	Controle do fluxo do aço no distribuidor .....	229
8.5	Injeção de argônio no distribuidor.....	230
8.6	Mecanismos de desgaste.....	231
8.6.1	Bloco sede.....	232
8.6.2	Válvula interna .....	232
8.6.3	Placas refratárias.....	232
8.6.3.1	Corrosão e erosão .....	233
8.6.3.2	Aspiração .....	233
8.6.3.3	Oxidação.....	235



8.6.3.4	Formação de trincas.....	236
8.6.3.5	Abrasão .....	237
8.6.3.6	Lâminas .....	237
8.7	Instalação dos refratários e inspeção.....	238
	Referências.....	240
<b>9.</b>	<b>Refratários Isostáticos para o Lingotamento Contínuo .....</b>	<b>241</b>
9.1	Introdução.....	241
9.2	Tubo longo .....	247
9.2.1	Aplicação .....	248
9.3	Tampão .....	252
9.4	Válvula interna do distribuidor .....	257
9.5	Tubo submerso – válvula submersa – tubo de troca rápida.....	258
	Referências.....	264
<b>10.</b>	<b>Refratários para Fornos de Reaquecimento .....</b>	<b>267</b>
10.1	Introdução.....	267
10.2	Tipos de fornos .....	269
10.2.1	<i>Pusher</i> .....	270
10.2.2	<i>Walking-hearth</i> .....	270
10.2.3	<i>Walking-beam</i> .....	272
10.2.4	Misto de <i>walking-hearth</i> e <i>walking-beam</i> .....	273
10.2.5	<i>Rotary-hearth</i> .....	274
10.3	Especificação do forno .....	275
10.4	Projeto refratário .....	277
10.4.1	Canais de fumaça e chaminé.....	277
10.4.2	Paredes.....	277
10.4.3	Teto.....	281
10.4.4	Soleira.....	282
10.4.5	<i>Skids</i> .....	282
10.5	Produto refratário .....	283
10.6	Campanhas dos fornos por região .....	288
10.7	Fatores que afetam a performance .....	289
10.8	Curvas de secagem e aquecimento .....	292
10.8.1	Fornos novos.....	292
10.8.2	Fornos em operação.....	293
10.8.3	Aquecimento convectivo.....	293
10.9	Resfriamento .....	294
10.9.1	Ventiladores e ar-condicionado.....	295
	Referências.....	295

<b>11. Refratários na Laminação a Frio .....</b>	<b>297</b>
11.1 Introdução.....	297
11.2 Decapagem .....	300
11.2.1 Refratários na linha de decapagem .....	301
11.3 Recozimento .....	303
11.3.1 Refratários na linha de recozimento.....	303
11.4 Galvanização.....	308
11.4.1 Refratários na linha de galvanização .....	308
Referências.....	310

# Capítulo 1

## FORNO PRIMÁRIO BOF/LD

*Carlos Pagliosa*  
*Leandro Rocha Martins*

### 1.1 INTRODUÇÃO - BOF E VISÃO HISTÓRICA

O forno BOF (*Basic Oxygen Furnace*) é o processo mais popular usado para a fabricação de aço a oxigênio e tem uma participação na faixa de 60% da produção mundial. O convertedor BOF é utilizado predominantemente em áreas onde a sucata metálica não está prontamente disponível e/ou existe minério de ferro de baixo custo e de alta qualidade. É possível com o processo BOF fazer qualquer tipo de aço, desde aquele para embalagens e perfis automotivos até para latas e trilhos. Com todas essas demandas crescentes por novos tipos de aços cada vez mais leves e de maior qualidade aliados a condições de produção seguras para o BOF, surge a necessidade de melhoria simultânea nos revestimentos refratários.

Os refratários de MgO-C são amplamente usados como revestimento principal de trabalho em convertedores. Sendo o BOF a aplicação siderúrgica mais importante em termos de tonelagem refratária e com as novas demandas por tipos de aço especiais, o refratário tem sido exposto a maiores volumes de oxigênio e a novas condições operacionais. Originalmente, usava-se uma única lança de oxigênio, porém os novos processos exigiram a adoção de vários tipos simultâneos de agitação por gás e múltiplas adições de compostos para o banho. Dessa forma, os tijolos ficam expostos a uma severa oxidação e corrosão por gases e escórias, à erosão consequente à maior

agitação da emulsão, ao impacto e à abrasão de sucata, ao choque térmico e também ao ciclo térmico normal em virtude da operação por batelada.

O estudo e a análise da tecnologia de refratários de BOF ao longo de seu desenvolvimento histórico são úteis para melhor compreensão de sua origem e essência. Também permite tirar lições do passado para o avanço desta tecnologia (1).

Considera-se que a tecnologia moderna de refratários começou durante a era da Revolução Industrial (séculos XVIII e XIX). O convertedor com sopro pelo fundo, patenteado por Bessemer em 1860, foi o primeiro forno siderúrgico a queimar impurezas do ferro-gusa fundido com ar soprado pelo fundo e usá-lo como uma fonte de calor. Os fornos BOF que começaram a usar oxigênio surgiram apenas no século XXI (1).

Por causa da Segunda Guerra Mundial, a maior parte da década de 1945 a 1955 foi quase desprovida de grandes mudanças na metalurgia na siderurgia e, conseqüentemente, nos refratários. O período foi caracterizado por um aumento constante e pesado da produção de aço com a tecnologia disponível. A inovação não ocorreu, pois a prioridade era apenas garantir volume de produção (2,3).

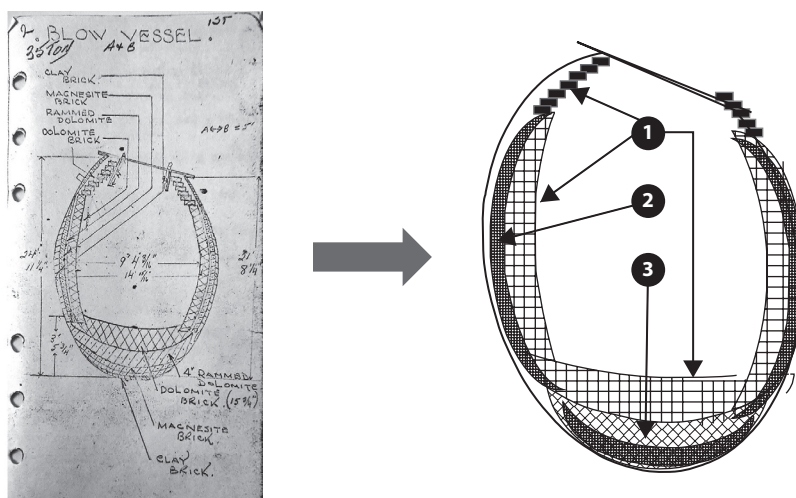
Assim, os desenvolvimentos mais notáveis começaram a ocorrer a partir de 1955. Nesse período, o processo de fabricação de aço BOF foi desenvolvido em Linz, Áustria, e depois trazido para as Américas por F. J. McMulkin da Dominion Foundries & Steel Ltd. O sucesso da Dofasco (Canadá) e os resultados semelhantes em McLouth Steel e nas siderúrgicas europeias pioneiras impulsionaram significativamente o desenvolvimento de novos refratários para esse cenário mais complexo do processamento do aço (2,3). No Japão, o convertedor BOF começou a operar em 1957 (1).

A produção em tonelagem de refratários normalmente diminui a cada novo desenvolvimento da indústria siderúrgica por causa da otimização de suas operações e da busca por redução dos custos. As diminuições significativas dos refratários alcançadas estão associadas às mudanças nas práticas siderúrgicas de fornos abertos para vasos BOF, à introdução do lingotamento contínuo e às melhorias nesses refratários. Dessa forma, a busca por aços mais limpos e de maior qualidade gerou demandas cada vez mais severas para os refratários, o que resultou em um refino contínuo, na atualização e no desenvolvimento de novas qualidades refratárias para todas as unidades associadas à produção do aço (4).

## 1.2 LINHA DO TEMPO DA EVOLUÇÃO DO PROJETO DO BOF/QUALIDADE DO AÇO E DOS TIJOLOS BÁSICOS

O revestimento refratário padrão para os vasos de BOF até a década de 1970 eram os tijolos de doloma. Com o aparecimento do lingotamento contínuo e da siderurgia secundária, isso foi progressivamente eliminado com a introdução dos tijolos à base de magnésia (4).

A Figura 1.1 mostra o primeiro revestimento refratário utilizado no primeiro convertedor BOF (35t) na Dofasco, em 1955 (atualmente Arcelor Mittal Dofasco) (5).



**Figura 1.1** Revestimento original utilizado no primeiro convertedor BOF (35t) na Dofasco (Canadá), em 1955 (atualmente Arcelor Mittal Dofasco): 1) tijolo de doloma; 2) massa de doloma de socada; e 3) tijolos de magnésia e sílico-aluminosos. Fonte: Adaptada de (5).

Inicialmente, os tijolos de doloma foram substituídos por outros de magnésia curados ligados a alcatrão e por tijolos de magnésia queimados impregnados com alcatrão na área de alto desgaste para a redução das taxas de consumo dos refratários. Essa fase foi relativamente curta, e os tijolos resinados de magnésia-carbono foram introduzidos como revestimento de trabalho na década de 1980. Isso também foi influenciado pelos altos níveis de eritema (um problema relacionado à pele) em funcionários que trabalham em vasos BOF com produtos contendo alcatrão (4). A Tabela 1.1 resume a evolução do revestimento BOF desde 1954.

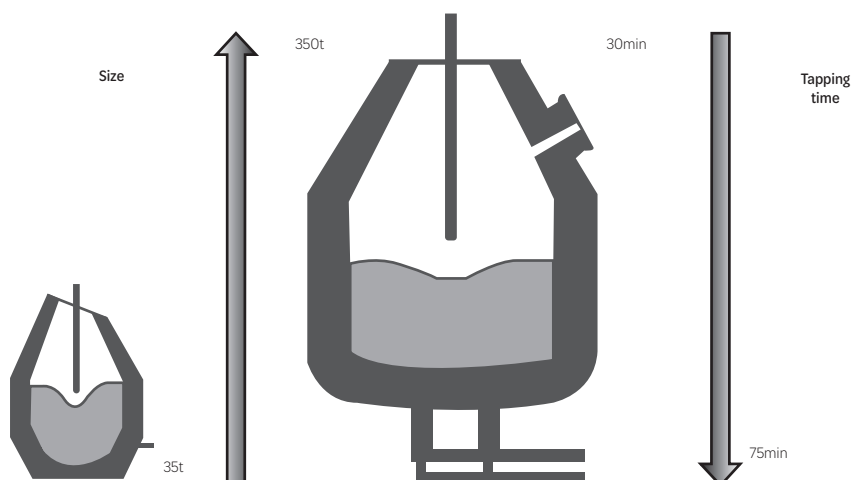
**Tabela 1.1** Evolução do revestimento BOF desde 1954. Cada letra, na sequência, corresponde a: agregado, ligante, tipo de grafita e antioxidante (AOX).

Décadas							
1950	1960	1970	1980	1990	2000	2005	2018
DCT	DT	D/ST	SR4	S/F R 7 Si/Al	F/L RP 9 Al/AM	F/L RP 9 Al/AM/BC	F/L RP 9/9e Al/AM/BC

Agregado: doloma (D), sinter de magnésia (S), magnésia fundida (F), magnésia fundida large crystal (L). Ligante: cerâmica (C), alcatrão (T), resina (R), resinopichado (RP). Grafita: 94% (4), 97% (7), 98/99% (9), 99% expandida (9e). AOX: Si (Si), Al (Al), liga Al-Mg (AM), B4C (BC).

Fonte: Adaptada de (4).

A Figura 1.2 ilustra a evolução do processo BOF: descarbonetação mais rápida e tempos de carga-descarga mais curtos, de 75 para 30 minutos, apesar do aumento do tamanho da corrida, de 35 a 350t. Nesse contexto, os refratários também continuam a evoluir.



**Figura 1.2** Evolução do processo BOF: descarbonetação mais rápida e tempos de carga-descarga mais curtos. Fonte: Adaptada de (4).

À medida que mais oxigênio é introduzido no convertedor mais rapidamente e o processo se torna cada vez mais agressivo, é necessário que os materiais refratários sejam cada vez mais engenheirados. A pureza das matérias-primas, o desenvolvimento do tamanho e a distribuição das partículas, o projeto dos antioxidantes micro e nanométricos e os tipos de carbono têm sido os principais fatores para reduzir o consumo dos refratários no BOF de 10 para 1kg de refratário/t de aço.

O aumento dos procedimentos de manutenção dos vasos BOF com refratários básicos atingiu seu pico no início da década de 1980. Mas com o surgimento de mais opções de tijolos MgO-C à base de resina, os revestimentos se tornaram mais equilibrados em cada região do convertedor. Os revestimentos BOF, que costumavam ter um material para a maior parte do revestimento, agora podem ter até dez zonas diferentes especificamente projetadas, dependendo dos mecanismos de desgaste. Isso levou a menores tempos de projeção/manutenção, que foram reduzidos para maximizar o rendimento da produção, devido a um número reduzido de convertedores disponíveis e à necessidade de alimentação constante do lingotamento contínuo (4).

### 1.3 DISCUSSÃO: LIÇÕES DA HISTÓRIA – MUDANÇAS DE PROJETOS E DEMANDAS SEGUIDAS PELOS REFRAATÓRIOS

Os tijolos do convertedor BOF estão passando por um período de refinamento e aprimoramento do sistema MgO-C. A abordagem é feita na seleção de matérias-primas e na melhoria das técnicas de produção para maximizar o desempenho obtido do tijolo ligado à resina nas condições atuais de fabricação de aço e para reduzir os custos crescentes dos refratários (4).

A compreensão dos processos metalúrgicos e de outros processos térmicos é de extrema importância para otimizar as características de desempenho dos refratários empregados nas condições operacionais específicas. Na última parte do século XX, progressos importantes foram alcançados na metalurgia siderúrgica, como: (i) uso de oxigênio para o sopro do banho (lança de oxigênio) e intensificação dos processos de troca de massa; (ii) maior atualização do processo de conversão incluindo técnicas de sopro pelo fundo e técnicas combinadas; (iii) uso de revestimentos refrigerados a água para fornos elétricos de aciaria; (iv) uso descentralizado do vazamento de aço e uso de ventaneiras no fundo para sopro do metal fundido; (v) uso em larga escala do processamento de aço pós-forno e técnicas de lingotamento contínuo; (vi) controle assistido por computador de todos os processos de fabricação de aço, desenvolvimento de tecnologias de economia de recursos (6) e uma gama mais ampla de materiais de carga contendo sucata/ferro de baixo custo.

Os refratários nos conversores de oxigênio são expostos a escória, gases redox, metais fluidos a 1700 a 1800°C e desgaste mecânico intenso devido à mistura turbulenta de sucata/ferro, bem como à circulação de metal e escória. Historicamente, os refratários à base de  $\text{CaO-MgO-C}$  e  $\text{MgO-C}$  têm sido usados como materiais para o revestimento para conversores.

O uso industrial do lingotamento contínuo de aço proporcionou novo impulso para a atualização da tecnologia de processamento do convertedor. As principais tendências foram um melhor sequenciamento da entrega do metal fundido para produção contínua, estabilização da composição e temperatura do metal fundido e melhoria computadorizada do controle do processo. Foram desenvolvidos métodos para o processamento pós-forno de metais utilizando gases inertes e materiais particulados, o que gerou a necessidade de refratários para o revestimento com maior resistência térmica e métodos eficazes para corrigir a composição química e refinar o metal fundido na panela, processo este associado a uma utilização mais completa do tratamento a vácuo online de aço líquido (6).

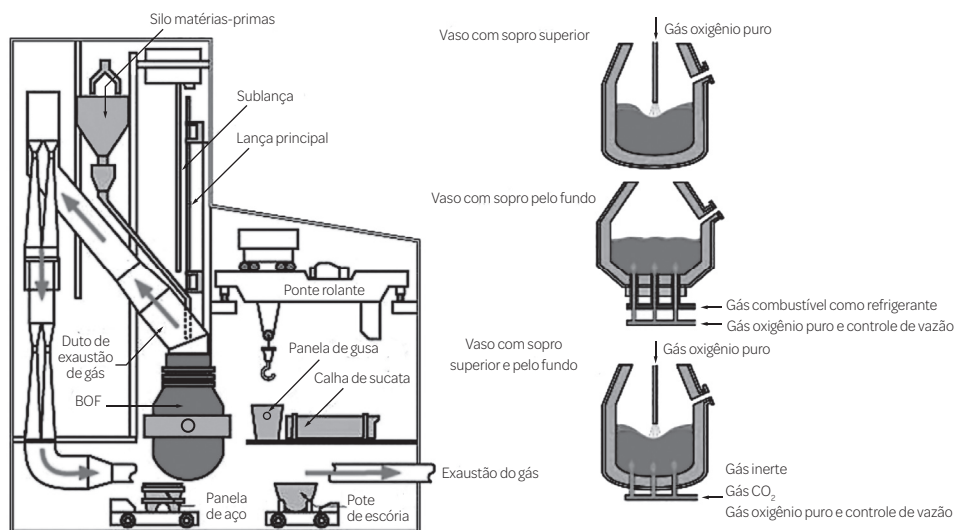
Essa nova forma de operação mudou o foco do BOF como equipamento principal de descarbonetação, diferente de sua concepção original de apenas produzir lingotes. Deve-se notar também que, para siderúrgicas sem instalação de metalurgia panela e necessidade de mais metalurgia pós-BOF, a temperatura de vazamento no BOF aumenta para permitir um tempo suficiente para que essas operações ocorram.

Com um esforço contínuo para aumentar a produtividade na planta siderúrgica, adota-se como padrão alguma forma de agitação de gás no BOF associada à agitação por oxigênio pelo fundo em contínua evolução. O sopro combinado aumenta a

produtividade e melhora a qualidade do aço, pois o produto final carbono *versus* Oxigênio após o BOF é mais baixo que o sopro apenas pela lança.

A Figura 1.3 mostra os três tipos diferentes de projetos de BOF, aos quais tipos de agitação de fundo podem ser adicionados quando houver disponibilidade na aciaria (tubos pequenos de argônio *versus* ventaneiras grandes de  $O_2$ ).

À medida que a necessidade de reduzir o carbono devido às mudanças climáticas continua, há um trabalho experimental sendo feito na redução de minério de ferro com hidrogênio. Como esse trabalho está em sua infância, a expectativa é de que possa levar de 20 a 50 anos até que uma instalação de tamanho industrial econômica se torne padrão. Será interessante ver como isso afeta os mecanismos de desgaste dos refratários.



**Figura 1.3** Três diferentes projetos de convertedores BOF, com agitação pelo fundo utilizados conforme disponibilidade da aciaria (pequenos tubos de ar *versus* ventaneiras de  $O_2$ ).

Fonte: Adaptada de (6).

## 1.4 PERSPECTIVAS DA SIDERURGIA/DEMANDA E FUTURO DOS REFRAATÓRIOS

Um grande desafio da indústria moderna é garantir a competitividade dos produtos desenvolvendo tecnologias que economizem recursos e com estrita observância dos requisitos ambientais. Os fabricantes de materiais refratários são confrontados com cenários econômicos e condições de mercado em constante mudança (7). No futuro previsível, os refratários de magnésia continuarão sendo o principal material estrutural para o revestimento de siderúrgicas e de outras unidades termelétricas que operam em altas temperaturas e são expostas a vários líquidos contendo ferro e silicato fundidos (6).



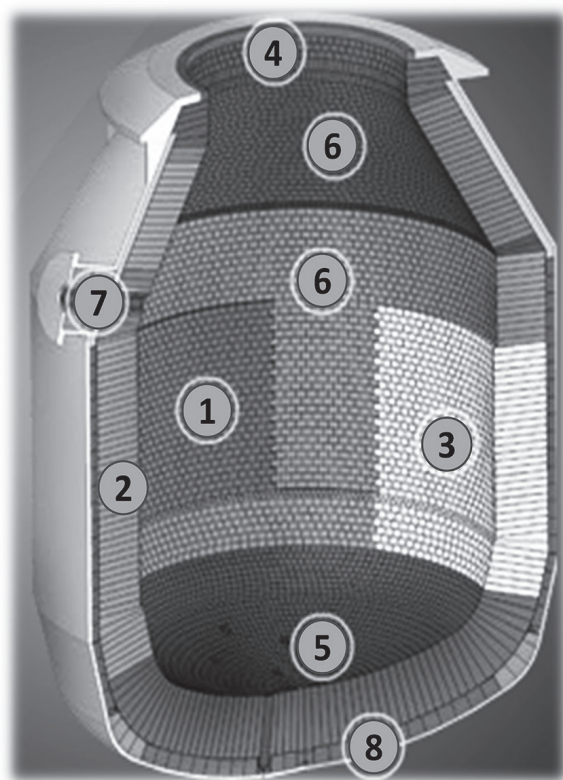
O principal direcionamento na indústria de refratários são a criação e o desenvolvimento da produção de refratários baseados em produtos ambientalmente amigáveis em substituição a refratários ecologicamente perigosos. Por um lado, significa a seleção de ligantes menos tóxicos e o manejo adequado e gestão de resíduos internamente no fornecedor. Por outro lado, corresponde à expansão do uso de reciclados nos tijolos, estabelecendo processo adequado para reciclar e usar tijolos de MgO-C com antioxidantes (7,8).

Além do exposto, a tecnologia de refratários respondeu rapidamente aos novos requisitos para melhoria da qualidade e de aços com maior valor agregado, além de redução de custos e maior produtividade em consideração à nova situação que demanda negócios mais eficientes energeticamente. Ao mesmo tempo, a tecnologia de refratários se expandiu: embora se preocupasse principalmente com materiais refratários, a atenção deslocou-se para diferentes aspectos relacionados, e essa tecnologia tornou-se um sistema amplo de conhecimento que abrange os campos de métodos de reparo do revestimento (reparos por chama, reparos por massas resinadas), projeto do revestimento do forno (isolamento térmico, resfriamento), monitoramento e medição (sistema de monitoramento do revestimento) e operação do forno para proteção do revestimento (controle de escória e outros) (1).

Com mais agitação de oxigênio e sopro combinado previstos para o futuro nos convertedores, mais trabalho precisará ser feito nos refratários do fundo do BOF, pois eles normalmente apresentam 3 a 4 vezes as taxas de desgaste do revestimento das paredes laterais do forno. Além disso, à medida que a economia circular continua e o desejo de reciclar o máximo possível de sucata também, haverá mais impacto mecânico e abrasão como parte do processo, pois a porcentagem de sucata continuará aumentando.

Dessa forma, os principais mecanismos de desgaste dos tijolos de MgO-C na aplicação BOF são dependentes da área de instalação, como visto na Figura 1.4, e podem ser generalizados da seguinte forma (9):

1. Munhões: oxidação, solitação mecânica em alta temperatura, choque térmico.
2. Vazamento: erosão pelo metal líquido, corrosão pela escória, *spalling* térmico.
3. Carregamento: impacto pela sucata e metal líquido, erosão, choque térmico.
4. Boca: impacto pela limpeza, hidratação.
5. Fundo: erosão pela forte turbulência da interação do metal e o gás de injeção, *spalling* térmico.
6. Cone: oxidação, choque térmico.
7. Luva de vazamento: erosão, oxidação.
8. Ventaneiras: *spalling*, choque térmico.



**Figura 1.4** Principais mecanismos de desgaste dos tijolos de MgO-C na aplicação BOF associados à área de instalação.  
Fonte: Adaptada de RHI Magnesita.

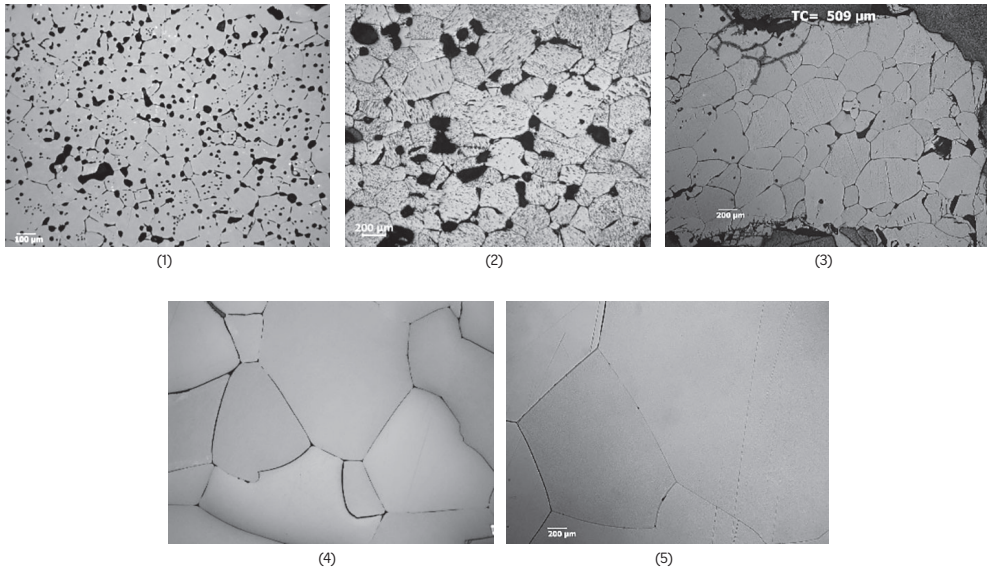
Os refratários para BOF e o forno siderúrgico tiveram uma relação próxima e evolução desde a década de 1950. À medida que o processo do convertedor muda e aumenta a demanda, o refratário também muda para acompanhar essas transformações. De muitas maneiras, os refratários são o facilitador e o parceiro das indústrias metalúrgicas, sempre desenvolvendo e encontrando soluções para problemas ainda não previstos.

## 1.5 PRODUTOS MgO-C PARA BOF E MATÉRIAS-PRIMAS

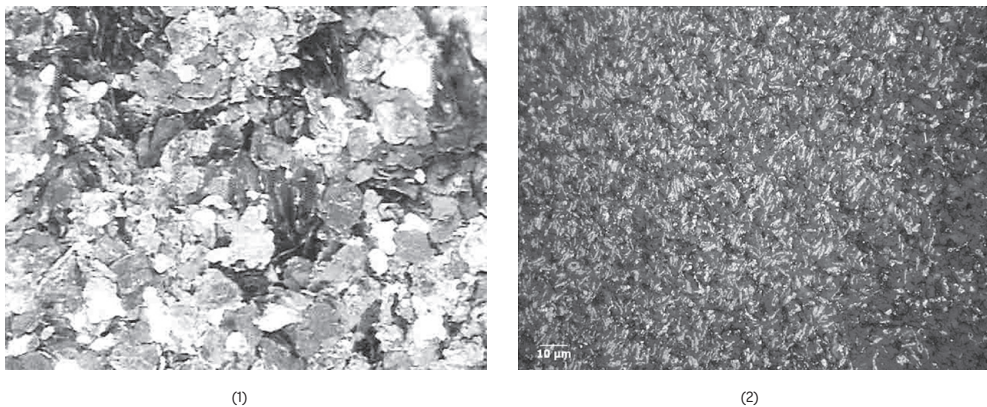
A abordagem tecnológica dos tijolos de MgO-C para BOF vem se intensificando vigorosamente desde os anos 1990. Uma gama muito ampla de agregados de magnésia, desde o sínter de alta pureza até MgO fundidos com tamanho de cristais grandes (conhecidos como Large Crystal – LC), é atualmente usada cujas qualidades são apresentadas na Figura 1.5.

Também são adicionados às composições desses tijolos, tipos de grafita muito puros, como mostrado na Figura 1.6. A função do carbono é diminuir a molhabilidade frente ao metal fundido e à escória e, assim, aumentar a resistência à

corrosão, em conjunto com a melhora das propriedades termomecânicas, principalmente a resistência ao choque térmico (10). No entanto, devido à presença de carbono, os refratários sofrem com baixa resistência mecânica e baixa resistência à oxidação. Para superar essas falhas, antioxidantes e aditivos especiais são adicionados durante a fabricação do MgO-C. Os aditivos frequentemente utilizados em tijolos incluem metais/ligas, carbetos e compostos à base de Boro que funcionam de diferentes maneiras durante o uso dos refratários (11).



**Figura 1.5** Qualidades de agregados básicos utilizados em tijolos de MgO-C: 1) síntese de alta pureza (100 a 150 $\mu\text{m}$ ); 2) magnésia fundida de baixo tamanho de cristal (700 a 900 $\mu\text{m}$ ); 3) magnésia fundida de médio tamanho de cristal (900 a 1100 $\mu\text{m}$ ); 4) magnésia fundida de alto tamanho de cristal (1500 a 1800 $\mu\text{m}$ ); e 5) magnésia fundida de LC (> 1800 $\mu\text{m}$ ).  
Fonte: Acervo da RHI Magnesita.



**Figura 1.6** Qualidades de tipos de grafitas muito puros utilizados em tijolos de MgO-C: 1) grafita fina 97% C; 2) grafita tipo flake 98% a 99% C.

Fonte: Acervo da RHI Magnesita.

A resina fenólica é usada como ligante para tijolos de MgO-C desde os anos 1980. Essa matéria-prima apresenta boa molhabilidade com óxidos como a magnésia, boas propriedades de prensagem e resistência a verde e o melhor rendimento de carbono relativamente a outros tipos de resinas. No entanto, a resina fenólica apresenta um teor de carbono fixo menor que outros precursores carbonáceos, maior retração acima de 600°C e menor grafitização que pode comprometer a resistência do tijolo frente ao choque térmico e à corrosão em alta temperatura (11). Para compensar esse aspecto, a adição de piche à resina fenólica foi eficaz para aumentar as propriedades termomecânicas e a resistência à oxidação. Assim, a mistura de piche e resina fenólica foi aplicada como um ligante para composições de MgO-C para controlar a microestrutura e a grafitização da matriz.

Alguns estudos apresentaram que o piche mesofásico aumentou a resistência do tijolo MgO-C em temperaturas acima de 600°C. Esse piche tem sido reconhecido como uma excelente ligante em decorrência de seu alto rendimento de carbono, alta fluidez e alta grafitização. No entanto, o próprio piche mesofásico sofre expansão maior que produz carbonos mais porosos na carbonização. Tal expansão causa mais poros que podem aumentar a corrosão pelas escórias fundidas (12).

Dessa forma, buscou-se a combinação entre a resina fenólica com piches especiais, livres de benzopireno (composto tóxico), para uma nova geração de tijolos de MgO-C. Uma avaliação comparativa entre três marcas comerciais com diferentes sistemas ligantes é apresentada na Tabela 1.2. As marcas foram selecionadas para ter a mesma quantidade de MgO fundido e o mesmo teor de carbono. Os aditivos também foram semelhantes quanto aos tipos e às quantidades. O objetivo principal foi destacar o potencial de cada ligante utilizado: resinopichado; resinado; e pichado.

**Tabela 1.2** Três marcas comerciais com diferentes sistemas ligantes para tijolos de MgO-C para BOF.

	Produto A	Produto B	Produto C
MgO fundida/Total MgO (%)	100	100	100
Total MgO (%)	85	85	85
Antioxidantes	++	++	++
Ligante	Resinopichado	Resina	Piche líquido
Total de carbono (%)	13	13	13

Fonte: Adaptada de (12).

Todas as amostras foram preparadas na planta industrial no processo normal de fabricação para cada tipo de produto e uma cura-padrão a 200°C. Os produtos A e B seguem um processo a frio, enquanto o produto C segue um processo a quente, típico do ligante puramente pichado.

Os resultados após a cura de todas os produtos são apresentados na Tabela 1.3. As propriedades físicas são muito semelhantes para todos os sistemas ligantes, mostrando maior dependência direta da qualidade dos agregados e das condições

de prensagem. Os resultados mecânicos a frio e a quente para o ligante resinopichado estão sempre entre resina pura e sistemas de piche puro. A diferença é expressiva nos resultados de resistência à flexão a quente (RFQ). As medições a 1400 e 1500°C são, respectivamente, 47% e 35% melhores do que o material com ligação de piche. A corrosão de metal e escória é semelhante entre o resinopichado e o resinado e melhor do que o produto com piche devido à expansão que esse ligante resulta na carbonização. Tal expansão causa mais poros ou microtrincas no tijolo e favorece o aumento da corrosão por escória fundida. O módulo de elasticidade apresentou maior valor para o sistema resinopichado, mas esse resultado diz respeito à reação parcial entre a resina fenólica e os piches na composição. O módulo elástico após queima redutora a 1400°C é mais realista.

Os resultados após queima redutora a 1400°C de todos os produtos são apresentados na Tabela 1.4. As propriedades físicas mantiveram-se muito semelhantes em todos os sistemas ligantes, mas apresentando maior porosidade aberta ao sistema pichado, como esperado. Os resultados mecânicos a frio e a quente mostraram o mesmo comportamento das propriedades após a cura. Os resultados do sistema resinopichado estão entre os sistemas puramente resinado e o puramente pichado. A expansão volumétrica permanente (EVP) indica a expansão global dos produtos e é uma medida indireta da interação entre os agregados e a matriz. O ligante resinopichado apresentou o menor valor, o que significa que a tensão de expansão foi mais bem absorvida. Além disso, quanto mais baixos os resultados de EVP, mais estável é o produto durante a campanha do BOF. EVP em combinação com o módulo de elasticidade prevê um melhor comportamento termomecânico para o ligante resinopichado. Os resultados do choque térmico são apresentados na Figura 1.7 e expressam a queda no módulo elástico em função de ciclos. O teste foi feito em um forno de indução, no qual as amostras foram imersas em aço fundido a 1700°C durante 90s e resfriadas ao ar.

**Tabela 1.3** Propriedades dos tijolos de MgO-C com diferentes tipos ligantes após cura a 200°C.

Ligante	Produto A		Produto B		Produto C	
	Resinopichado		Resina		Piche líquido	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP
Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	3,02	0,01	3,04	0,01	3,03	0,01
Porosidade aparente (%)	1,9	0,1	2,4	0,1	2,6	0,3
RCTA (MPa)	42	1	51	1	31	2
RFQ a 1400°C/30min (MPa)	12,4	0,5	16,2	0,8	6,6	0,7
Módulo elástico (GPa)	74	1	61	1	59	2
Corrosão por metal (%)	0,8		1,3		4,1	
Corrosão por escória (%)	20		18		26	

RCTA: resistência à compressão a frio; RFQ: resistência à flexão a quente.

Fonte: Desenvolvida pela autoria do capítulo.

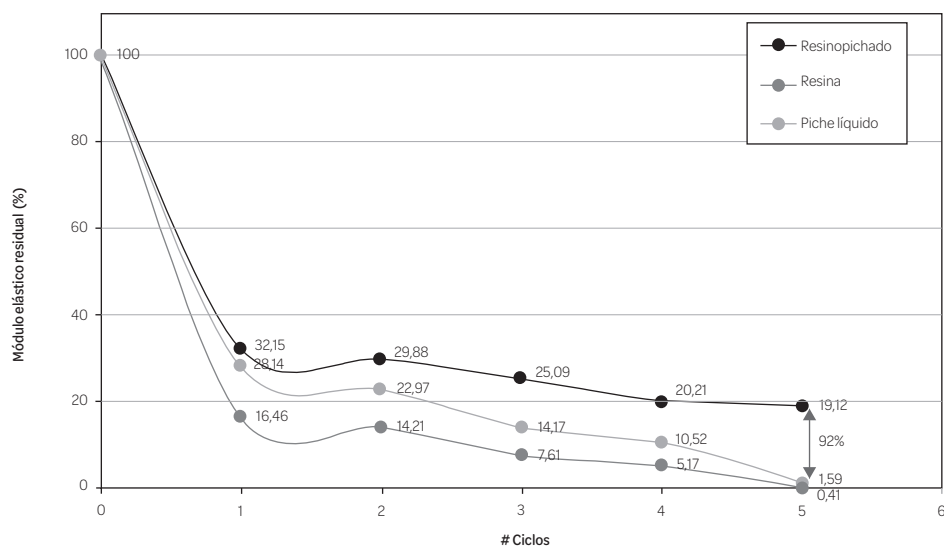
O sistema ligante resinopichado sempre foi superior ao choque térmico em todos os ciclos, seguido pelo tijolo pichado. Como esperado, o ligante resinado apresentou uma estrutura mais frágil e suscetível a variações bruscas de temperatura devido a sua estrutura de carbono vítreo. Foi observado que, com o aumento do número de ciclos, o dano por choque térmico dos sistemas resina pura e de piche puro foi semelhante. O ligante resinopichado apresentou melhor comportamento termomecânico. Após cinco ciclos, o módulo de elasticidade relativo é 92% maior do que os produtos de resinados e pichados. A Figura 1.8 mostra as amostras após avaliação do choque térmico.

**Tabela 1.4** Propriedades dos tijolos de MgO-C com diferentes tipos ligantes após queima redutora a 1400°C/5 h.

Ligante	Produto A		Produto B		Produto C	
	Resinopichado		Resina		Piche líquido	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP
Variação volumétrica permanente (%)	0,66	0,27	1,36	0,40	0,85	0,15
Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	2,97	0,01	2,97	0,01	2,98	0,02
Porosidade aparente (%)	7,8	0,2	8,0	0,1	9,8	0,3
RCTA (MPa)	34	2	43	2	29	3
RFQ a 1400°C/30min (MPa)	12,3	0,3	15,2	0,8	8,1	0,3
Módulo elástico (GPa)	18	1	31	1	15	2

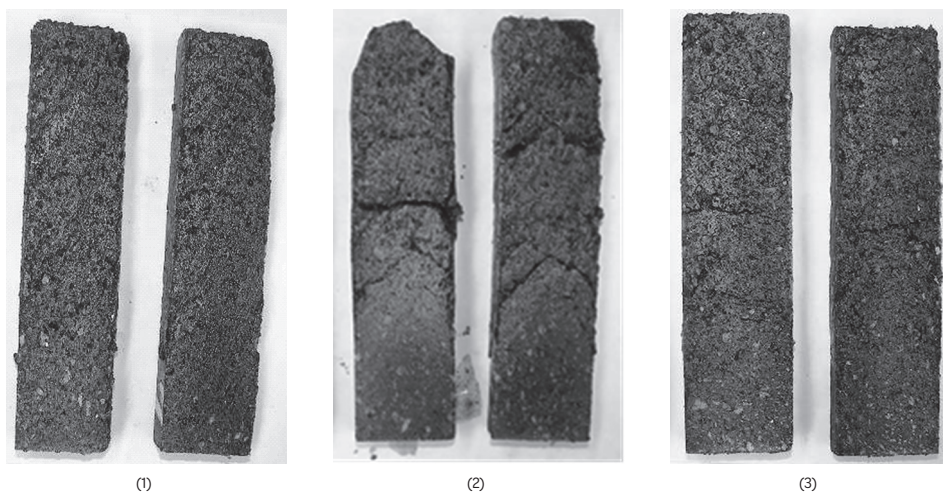
RCTA: resistência à compressão a frio; RFQ: resistência à flexão a quente.

Fonte: Desenvolvida pela autoria do capítulo.



**Figura 1.7** Resultados do choque térmico dos tijolos de MgO-C com diferentes tipos ligantes, expressos pela queda no módulo elástico em função dos ciclos.

Fonte: Desenvolvida pela autoria do capítulo.

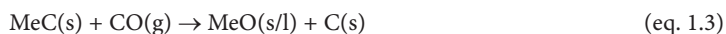


**Figura 1.8** Amostras dos tijolos de MgO-C com diferentes tipos ligantes após avaliação do choque térmico: 1) resino-pichado; 2) resina; 3) piche.

Fonte: Acervo da autoria do capítulo.

## 1.6 PROTEÇÃO DA OXIDAÇÃO DOS TIJOLOS DE MgO-C

Um dos grandes problemas dos refratários MgO-C é a oxidação em elevadas temperaturas. Uma das alternativas para minimizar esse processo é a utilização de antioxidantes (metais ou ligas). Em altas temperaturas, esses aditivos atuam de forma a prevenir/diminuir o processo de oxidação devido à elevada afinidade com carbono. As Equações 1.1 a 1.3 apresentam as reações e os equilíbrios químicos simplificados para esses fenômenos de proteção.



Onde:

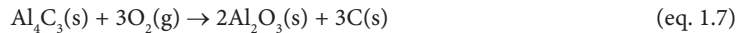
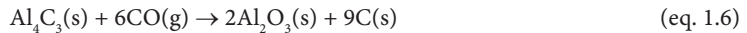
Me(s/l/g): metal de elevada afinidade pelo carbono e pelo oxigênio;

MeC(s): carbetto metálico;

MeO(s/l): óxido do metal (Me).

Importante destacar que as interações entre os antioxidantes, os refratários (matriz + agregados) e o meio (aço/escória) são complexas e podem envolver simultaneamente uma série de equilíbrios em função dos gradientes térmicos e da pressão parcial ( $\text{PO}_2$ ,  $\text{PCO}$  e  $\text{PCO}_2$ ) ao longo do tijolo refratário.

Como exemplo da atuação de um antioxidante, destaca-se o alumínio. Esse metal comporta-se de maneira mais simples uma vez que não há a formação de compostos intermediários oxidados. As reações que descrevem a atuação do alumínio são apresentadas nas Equações 1.4 a 1.8:



Onde:

Al(s): alumínio metálico

C(s): carbono do sistema ligante ou da grafita  $\text{Al}_4\text{C}_3\text{(s)}$ : carbetto de alumínio

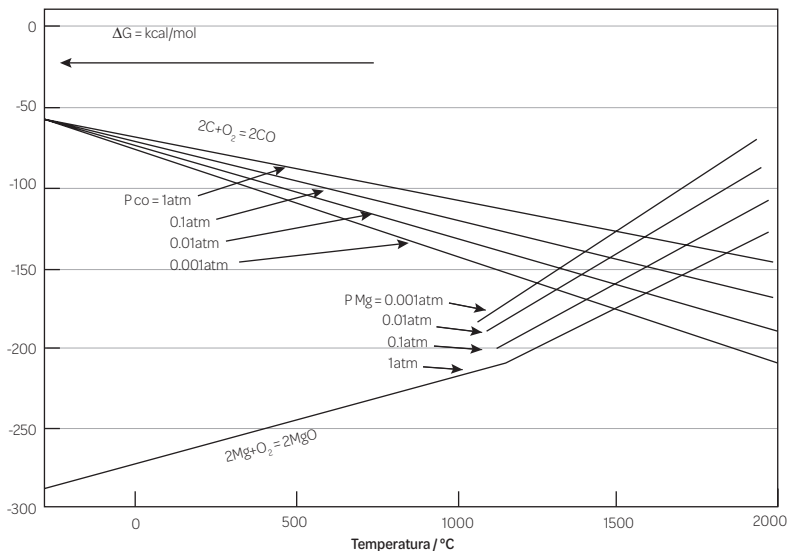
$\text{O}_2\text{(g)}$ : oxigênio

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{(s)}$ : óxido de alumínio

O carbetto de alumínio formado é extremamente hidratável e, portanto, a operação do convertedor deve evitar contato com qualquer fonte de água que pode ocorrer durante as paradas do LD. Essa reação de hidratação pode degradar completamente os refratários em decorrência da elevação da porosidade e da formação de hidróxidos.

O emprego correto (tipo e quantidade adicionada) de antioxidantes é variável muito importantes para a especificação de um refratário de MgO-C, pois está relacionado com modificações estruturais, termomecânicas e físico-químicas durante a campanha do refratário.

Outro mecanismo para a proteção do carbono dos tijolos de convertedores é a formação de uma camada densa de MgO na face quente do tijolo. Esse óxido pode coexistir com a grafita relativamente estável até 1800°C como mostrado na Figura 1.9 (13). Porém, existe a possibilidade de que a redução do MgO ocorra a baixa temperatura (1600°C), seguindo a Equação 1.9 (14).



**Figura 1.9** Relações de equilíbrio para óxido de magnésio e monóxido de carbono para diferentes atmosferas de oxigênio. Fonte: Adaptada de (12).





A reação entre MgO(s) e C(s) é determinada pela velocidade da reação em fase sólida a baixa temperatura e não é determinada pelas pressões parciais de Mg(g) e CO(g) como produtos da reação até que uma reação em fase sólida esteja pronta para ocorrer em alta temperatura. Essa reação em fase sólida começa entre MgO(s) e C(s) em torno de 1400°C. Acima dessa temperatura, a pressão do gás de Mg(g) e a taxa de CO(g) produzida determinam a reação.

Se ocorrer a reação entre MgO e grafita, a estrutura dos tijolos será deteriorada, resultando em danos rápidos aos tijolos. No entanto, o Mg(g) produzido na parte interna dos tijolos recondensará na região da face quente e formará uma camada densa de magnésia, o que contribui para a supressão da reação entre MgO e grafita (13).

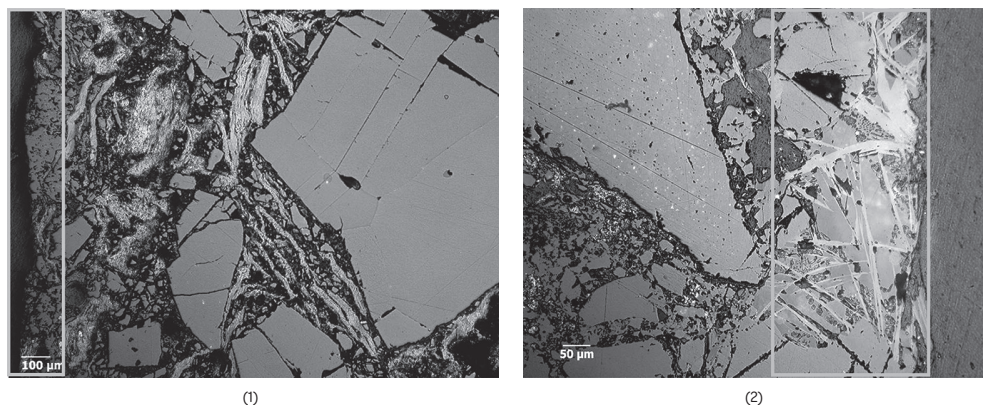
O mecanismo de formação da camada densa de MgO próximo à superfície do tijolo de MgO-C é considerado, basicamente, a redução do clínquer de MgO com o C incluído no tijolo de MgO-C que leva à formação de Mg(g) e CO(g), seguido pela formação da camada densa de MgO (15,16).

No primeiro estágio, o Mg(g) reage com a atmosfera saturada de O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, resultando na formação de uma camada densa de MgO parcialmente entre os grãos de MgO próximos à superfície de trabalho. A partir desse ponto, evita-se a difusão da atmosfera saturada de gás para o interior do tijolo (a camada original atrás da camada densa de MgO) e, ao mesmo tempo, a difusão de Mg(g) e CO(g) do interior do tijolo para a superfície externa está obstruída. Como resultado, em virtude de a pressão no interior do tijolo ser alta, o gás interno atinge intensamente as porções deficientes da camada densa formada antes e uma camada densa perfeita contínua é construída ao mesmo tempo. Se parte da camada densa for desgastada pelo ataque da escória, ela é reconstruída à medida que o gás interno é expelido em direção a essas porções danificadas (15).

A presença dos aditivos metálicos acelera a formação da camada densa de MgO nos tijolos de convertedores. A Figura 1.10 apresenta dois tijolos de MgO-C com as mesmas fontes de magnésia e grafita, mesmo tipo ligante, porém a Amostra 1 não contém antioxidante e a Amostra 2 contém a combinação de pós-metálicos para a proteção contra a oxidação. A espessura da camada densa é muito significativa.

O refratário MgO-C, com adição de liga Al-Mg, apresenta o mecanismo de formação dessa camada a partir do aquecimento com a vaporização rápida do Mg(g) acima de 640°C. Mg(g) se condensará perto da superfície refratária, como MgO. A camada de MgO cresce de forma contínua como uma camada protetora, pois é corroída pela escória. Para a condição no interior refratário, estima-se que

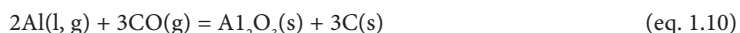
esses mecanismos de crescimento são acionados na temperatura de operação de 1600°C, e a reação de MgO e carbono ocorre no interior do refratário conforme a Equação 1.9.



**Figura 1.10** Diferentes espessuras de camadas densas (marcadas entre os retângulos) entre tijolos de MgO-C para convertedores BOF com as mesmas fontes de magnésia e grafita, mesmo tipo ligante: 1) amostra sem antioxidante; 2) amostra com antioxidante.

Fonte: Acervo da RHI Magnesita.

Também a camada densa é facilmente formada no caso de coexistência de metal Al. O efeito do metal Al é aumentar a pressão parcial do Mg(g). Como o metal Al reage com o CO(g) para diminuir a pressão parcial do CO(g), de acordo com a Equação 1.10, resulta que a pressão parcial de Mg(g) é aumentada pela Equação 1.9.



O Mg(g) reage com o oxigênio, que está se difundindo através da camada densa de MgO, e, então, o MgO condensa e resulta no crescimento da camada densa. Para a difusão de oxigênio na camada densa, os íons de ferro desempenham um papel importante. A camada densa de MgO próxima à superfície reage com o óxido de ferro da escória para formar  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ . Prosseguindo para o interior, o  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  muda para  $(\text{Mg}, \text{Fe}^{+2})\text{O}$ . No interior, o MgO(s) se deposita como mostrado na Equação 1.11, crescendo uma camada densa de MgO (17).



Sendo que uma camada densa se formou sobre a superfície, fazendo com que o refratário fique fechado. As pressões internas PCO e PMg aproximam-se das pressões de equilíbrio parcial na Equação 1.9 e aparentemente nenhuma reação ocorre. No entanto, a camada densa é continuamente dissolvida no exterior pela escória e,

tornando-se mais fina, finalmente desaparece. Na realidade, não é assim porque deve crescer internamente a uma taxa maior ou igual à de dissolução. O crescimento implica que o Mg(g) produzido no refratário se solidifica em MgO à medida que reage com o oxigênio abaixo da camada densa. No entanto, a formação de uma camada densa de MgO implica a interrupção do suprimento externo de oxigênio, o que é inconsistente. Essa inconsistência é eliminada pelo óxido de ferro na escória (16).

Assim, pode-se presumir que o óxido de ferro na escória se difunde na camada densa de MgO desenvolvida sobre a superfície do refratário e desempenha um papel importante em razão da valência variável do ferro, no fornecimento de oxigênio para o interior e no crescimento da camada densa de MgO.

## 1.7 TÉCNICAS DE REPARO

A contínua busca para aumentar a produtividade e a qualidade dos processos siderúrgicos tem se intensificado nas últimas décadas. Um dos aspectos que mais contribuíram para isso foi a redução do consumo específico de refratários, que passou de 30kg por tonelada de aço produzido na década de 1970 para cerca de 9kg/t nos anos 2000. Com o objetivo de obter melhores resultados na siderurgia, os usuários estão apostando em reparos com monolíticos de fácil aplicação e secagem cada vez mais rápida.

Os equipamentos utilizados na cadeia produtiva do aço podem ficar sujeito a paradas por longos períodos durante a troca dos refratários. Assim, os materiais para projeção (*gunning*) se destacam, pois proporcionam um reparo efetivo das paredes desgastadas dos fornos, evitando a troca de todo o seu revestimento. Essa prática diminui o gasto e aumenta a vida útil do equipamento, além de ser aplicado nas paradas entre as corridas, sem acarretar perda de produtividade.

O produto refratário de reparo, no momento da projeção e no impacto com a parede, deve ter alta adesão e forte coesão. Esse comportamento é obtido pela reologia do produto, que é função direta da natureza da ligação formada com a fixação do material. O sistema ligante desse tipo de produto está em constante desenvolvimento com o objetivo de conciliar boas propriedades mecânicas, qualidade do aço e preço. A Tabela 1.5 mostra os diferentes tipos de ligantes, com suas características e desempenho para reparo de convertedores BOF.

Outra característica importante para produto refratário de projeção que também interfere na aderência e perdas durante a aplicação (rebote e descamação) é a curva granulométrica. Partículas muito grosseiras (> 4,75mm) prejudicam a projeção, pois levam a uma alta perda por rebote. Por outro lado, quando a quantidade de grãos finos é muito alta (mais de 25% das partículas menores que 50 $\mu$ m), ocorrem rupturas no produto decorrentes de baixa permeabilidade e maior consumo de

água que causa uma menor densidade. O melhor resultado é obtido quando o tamanho de grão está bem adaptado, resultando em uma rápida velocidade de aplicação e em menor perda por rebote.

**Tabela 1.5** Tipos de ligantes, suas características e seu desempenho para reparo de convertedores BOF.

Ligante	Aderência	Integridade	Restrições	Desempenho
Fosfatos	Muito boa	Baixo risco	Contaminação do aço	Excelente
Silicatos	Excelente	Falha entre camadas	Sem restrição	Boa
Ligantes múltiplos	Muito boa	Baixo risco	Sem restrição	Excelente
Resina	Excelente	Baixo risco	Sem restrição	Excelente

Fonte: Desenvolvida pela autoria do capítulo.

Misturas básicas de projeção a seco têm sido convencionalmente usadas para reparo a quente de BOF e linha de escória panela desde os anos de 1970 (18,19), quando principalmente os materiais ligados com fosfatos eram aplicados. A crescente demanda por aços de baixo carbono trouxe condições severas de operação aos conversores BOF e, como consequência, os tijolos de MgO e as misturas de reparo tiveram de ser redesenhadas. Essa nova concepção para uma mistura de reparo a quente foi baseada em formulações de tijolos MgO-C para desenvolver um concreto de MgO-C. No entanto, os ligantes hidráulicos usuais têm sérias limitações para serem usados com agregados básicos (como fontes de MgO) como os aditivos metálicos em composições contendo água. A grafita também apresenta baixa resistência à oxidação e baixa molhabilidade em água. Portanto, a resina fenólica foi selecionada como o principal ligante pelas seguintes razões (20-22):

- É um ligante orgânico pouco poluente.
- Apresenta total compatibilidade com aditivos antioxidantes e carbono.
- Gera ligações de carbono após a coqueificação.
- Apresenta fácil incorporação de carbono na mistura.
- Fácil manuseio e adição à mistura final.

As misturas convencionais de projeção a seca geralmente precisam de água para aplicação. Especialmente para o reparo de BOF, a água não é adequada por causa de danos por choque térmico e de oxidação dos tijolos de MgO-C. Além disso, a quantidade de água para a projeção não é fácil de controlar e as propriedades finais apresentam uma grande dispersão.

Um concreto autoescoante a quente de MgO-C foi desenvolvido para substituir as misturas convencionais de projeção a seco em certas regiões do convertedor BOF. Esse novo produto de reparo a quente foi idealizado para atender a alguns requisitos como:

- Compatibilidade com tijolos MgO-C.

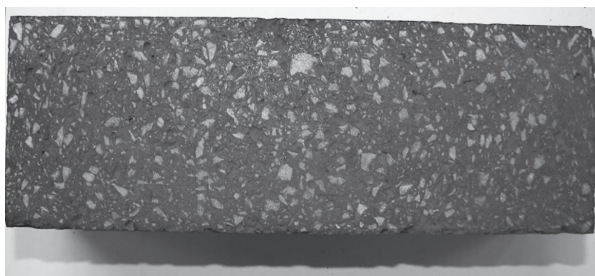
- Instalação multifuncional: autoescoante, bombeamento e projeção (*shotcrete*).
- Entrega de concreto pronto para uso ao cliente com todo o líquido incorporado à mistura final.

Esse último tópico já considera que, pré-controlada a quantidade de líquido, as propriedades são mais confiáveis e previsíveis.

Alguns desafios tiveram de ser superados para levar esse produto à realidade. Uma resina fenólica foi desenvolvida com um solvente especial que permite a mobilidade das fontes de carbono e dos óxidos. O síter de magnésia foi usado como agregado principal em todas as faixas de tamanho de partícula, embora a magnésia fundida também possa ser empregada. Para cobrir toda a faixa do modelo de distribuição de tamanho de partícula de Andreasen, foram usadas partículas de MgO submicrométricas e fontes de carbono. Aditivos metálicos para fornecer alto módulo de ruptura a quente também foram incorporados. Um dispersante muito especial para meio não aquoso também foi selecionado, pois a resina era o único líquido e os pós finos na matriz precisam ser totalmente incorporados ao concreto. Nesse aspecto, os dispersantes eletroestéricos são a melhor escolha, pois são eficazes em superfícies de magnésia e carbono e ajudaram a diminuir o teor de resina em 25% em peso. O índice mínimo de fluidez obtida para o concreto foi de 70%.

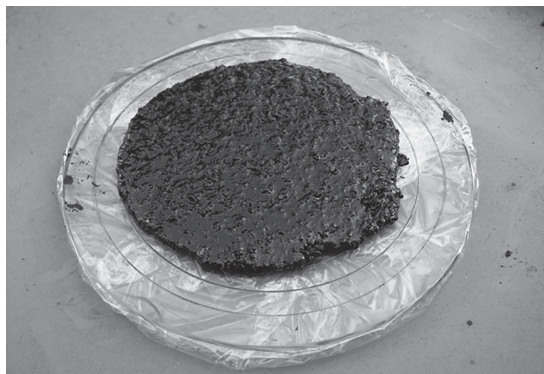
Alta fluidez é necessária para a instalação do produto, mas pode promover segregação durante o transporte ou armazenamento. A distribuição do tamanho do grão e a viscosidade da matriz foram projetadas para evitar esses inconvenientes. Por uma engenharia de matriz especial, o concreto de MgO-C manteve suas propriedades originais após 60 dias de fabricação.

A seção transversal do novo material é semelhante ao tijolo MgO-C, conforme mostrado na Figura 1.11. A Figura 1.12 mostra o comportamento autoescoante do concreto logo após a produção. Esse teste também pode ser aplicado como controle de qualidade no processo de produção e no local de reparo. A fluidez aceitável está na faixa entre 70% e 90%.



**Figura 1.11** Seção transversal do novo concreto MgO-C de reparo a quente.

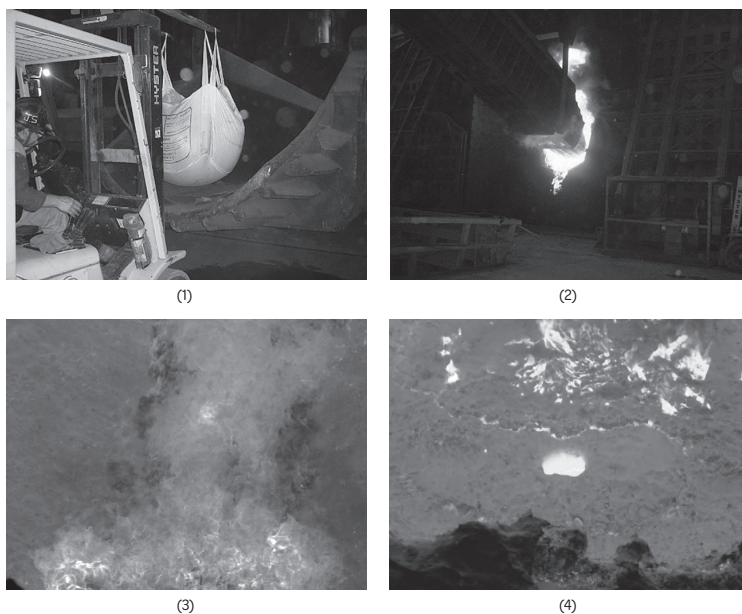
Fonte: Acervo da autoria do capítulo.



**Figura 1.12** Fluidez do novo concreto MgO-C de reparo a quente logo após a produção.

Fonte: Acervo da autoria do capítulo.

O concreto de MgO-C é instalado por autoescoamento no conversor BOF. O material é entregue em *big bags* de 1t ou menos, dependendo da necessidade de cada cliente. A Figura 1.13 mostra a sequência para reparo a quente da região de vazamento do convertedor. Inicialmente, o material é carregado pela calha de sucata na região de impacto. Em seguida, o conversor é girado até o ponto em que o material flui para a região de vazamento. Toda a operação é concluída em menos de 40s. O BOF é mantido nessa posição para sinterização do material. Após 30min/t de material aplicado, o equipamento pode retomar a operação normal.



**Figura 1.13** Sequência para reparo a quente do concreto de MgO-C na região de vazamento do convertedor: 1) carregamento pela calha de sucata; 2) região de impacto recebe o concreto; 3) autoescoamento a quente para a região de vazamento; 4) sinterização do concreto e o BOF está pronto para retomar a operação.

Fonte: Acervo da autoria do capítulo.

O concreto de MgO-C também é usado para reparar a quente a região de impacto e o fundo do convertedor BOF. A vida útil desse novo material é de pelo menos o dobro em relação ao material convencional. O tempo de reparo também foi reduzido à metade.

## 1.8 COMENTÁRIOS FINAIS

Atualmente, o BOF representa mais de 60% da produção global de aço, mas novas tecnologias, como a redução direta (DRI) com hidrogênio verde ou processos eletrolíticos, emergem como alternativas mais amigáveis ao meio ambiente, com uma proposta de redução significativa de emissões de CO<sub>2</sub> (coque e carvão). No entanto, a viabilidade dessa transição ainda é questionada em relação aos seus custos, tecnologia, produção em larga escala, regulamentações e à aceitação do mercado, considerando-se a sólida história, produtividade e evolução do BOF. Portanto, o futuro dos conversores BOF na siderurgia é ainda bastante promissor e importante na produção de aços de qualidades.

Nesse contexto, a tecnologia refratária sempre tem respondido rapidamente às novas exigências da produção de aço para melhoria da qualidade do aço e de maior valor agregado, além daquelas exigências de redução de custos e de maior produtividade, considerando-se a nova situação de negócios conscientes do ponto de vista energético.



Acesse as imagens coloridas do capítulo.

## REFERÊNCIAS

- (1) SUGITA, K. *Historical overview of refractory technology in the steel industry*. Nippon Steel Technical Report 98 8-17;2008.
- (2) BIRCH, R. The future refractories and steelmaking. *Journal of Metals*. 1964; p. 512-515; 1964.
- (3) KRASS, Y. World production of steel and magnesia refractories: State of the art and trends of development. *Refractories and Industrial Ceramics*, 42. 2001; p. 417-425.
- (4) MACKAY, I. Steelmaking refractories – Developments and trends. *Materials Science Forum*. 1988; p. 34-36;695-700.
- (5) *Proceedings of Open Hearth Conference*, v. 38; 1955.
- (6) KREUELS, N. A view on the European Refractory Industry. *Bol. Soc. Esp. Ceram.*, 48. p. 245-254; 2009.
- (7) KHOROSHAVIN, L. Refractories of a new generation. *Refractories*, 35. p. 243-245; 1994.

- (8) HANAGIRI, S.; SHIMPO, A.; INUSUKA, T.; SAKAKI, S.; MATSUI, T.; ASO, S.; MATSUDA, T.; NAKAGAWA, N. Recent improvement on recycling technology for refractories. *Nippon Steel Technical Report*, 98. p. 93-98; 2008.
- (9) HLOBEN, P. *Refractory materials – Major industrial applications*. Rexxon Corporation, South Africa, p. 181-192; 2000.
- (10) ANEZIRES, C. G. *et al.*, Resin-bonded magnesia-carbon refractories with coal-tar resin additive for the steel industry. *Process Engineering*, v. 80, p. 31-34; 2009.
- (11) ZHANG, S.; MARRIOT, N. J.; LEE, W. E. Thermochemistry and microstructures of MgO-C refractories containing various antioxidants. *Journal of European Ceramic Society*, v. 21, p. 1037-1048; 2001.
- (12) KANNO, K.; KOIKE, N.; KORAI, Y.; MOCHIDA, I.; KOMATSU, M. Mesophase pitch and phenolic resin blends as binders for magnesia – graphited bricks. *Carbon*, v. 37, p. 195-201; 1999.
- (13) ANAN, K. Wear of refractories in basic oxygen furnaces (BOF). *Journal of the Technical Association of Refractories*, Japan. 21 (4). p. 241-246; 2001.
- (14) KIM, S. M.; LU, W. K. Kinetics and mechanism of the formation of dense MgO layer in pitch-bearing magnesite brick during service. *Mettalurgical Transactions B.*, September (9B), p. 353-364; 1978.
- (15) WATANABE, A.; TAKAHASHI, H.; NAKATANI, F. Mechanism of dense magnesia layer formation near the surface of magnesia-carbon brick. *Journal of the American Ceramic Society*. 69 (9). p. 213-214; 1986.
- (16) YAMAGUCHI, A. Consideration of the development of refractories. *Journal of the Technical Association of Refractories*, Japan. 27 (3). p. 162-168; 2007.
- (17) M. DIMITRIJEVIC, M. POSARAC, J. MAJSTOROVIC, T. VOLKOV-HUSOVIC, A. DEVERCERSKI, AND A. MATOVIC, “Thermal shock damage characterization of high temperature ceramics by non destructive test methods,” *Ceramics – Silikáty*, v. 52, p. 115-119; 2008.
- (18) ASANO, K. (2004). Recent trends in refractory technologies for BOFs in Japan. *Inter-ceram*. p. 6-12.
- (19) MURAKAMI, K.; YAMATO, T.; USHIJIMA, Y.; ASANO, K. The trend of monolithic refractory technology in Japan. *Refractories Applications and News*. Sep/Oct 8; 5. p. 12-16; 2003.
- (20) WIESCHE, V.; GARDZIELLA, A.; SOLOZABAL, R.; SUREN, J. Synthetic resins as carbon forming agents for various refractories. *Proceedings of UNITECR'99*; Berlin, Germany, p. 371-380; 1999.
- (21) GRIFFIN, D.; EHRHART, D.; GERBERICK, W.; HE, H. The development of doloma carbon and magnesia carbon castables for steelmaking processes. *Proceedings of UNITECR'05*; Orlando, EUA; 2005.
- (22) HIROKI, N.; MUTA, G.; MIKI, T.; TAKAHASHI, H.; ITOH, T.; MIZUTA, Y. Application of resin bonded monolithic refractories to BOF. *Taikabutsu Overseas*. 8; 3. p. 19-25; 1993.



# **Refratários para as áreas de Aciaria e Laminação na Siderurgia é um relevante acervo para os interessados na tecnologia de refratários.**

Esta coletânea de três livros sobre refratários para a indústria siderúrgica é uma obra importante para profissionais que lidam com materiais refratários em todas as suas áreas de atuação, passando por Pesquisa e Desenvolvimento, Fabricação, Controle de Qualidade, Comercialização, Assistência Técnica, Manutenção, Instalação e Reciclagem de refratários.

O público-alvo da coletânea são os profissionais da indústria siderúrgica, funcionários da indústria de refratários, fornecedores de matérias-primas para a indústria de refratários, estudantes de engenharia e consultores com interesse em materiais refratários e indústria siderúrgica.

O terceiro volume desta coletânea tem como objetivo tornar o leitor capaz de compreender a tecnologia de materiais refratários para as áreas da Aciaria e Laminação da Siderurgia e sua importância no contexto industrial siderúrgico, conhecer suas propriedades e entender seus mecanismos de desgaste, a tecnologia de manutenção e a de instalação, seus processos de fabricação, as matérias-primas usadas, suas classificações, propriedades e aplicações.

A todos, uma excelente leitura.



[www.blucher.com.br](http://www.blucher.com.br)

COLEÇÃO  
DE LIVROS  
abm

**Blucher**



Clique aqui e:

[VEJA NA LOJA](#)

## Refratários para as áreas de aciaria e laminação na siderurgia

---

Alamar Kasan Duarte

ISBN: 9788521223016

Páginas: 311

Formato: 17 x 24 cm

Ano de Publicação: 2024

---