Técnicas de caracterização para o desenvolvimento de massas de tamponamento para altos-fornos

(Characterization techniques for the development of blast furnace tap hole mixes)

A. S. Ribeiro¹, G. F. B. Lenz e Silva¹, H. C. Bassalo¹, P. Bonadia Neto¹, V. C. Pandolfelli²

¹Magnesita Refratários S.A. - Centro de Pesquisas, Contagem, MG

²Universidade Federal de S. Carlos - UFSCar, Rod. Washington Luiz, km 235, C.P. 676, S. Carlos, SP 13565-905

aloisio@magnesita.com.br, vicpando@power.ufscar.br

Resumo

As massas de tamponamento para furos de corrida de altos-fornos são materiais refratários diretamente ligados a toda logística de produção de ferro gusa, pois é um dos agentes responsáveis pela estabilidade de vazamento destes equipamentos siderúrgicos. Durante a injeção da massa no interior do furo (na operação de tamponamento do forno), toda a escória e gusa remanescentes devem ser conduzidas para dentro do forno, a fim de que o furo seja completamente preenchido. Além disso, este produto deve recompor o cogumelo, que é a parte interior do cadinho do alto-forno, formada principalmente por massa de tamponamento antiga. No momento do vazamento do forno a massa de tamponamento, que foi injetada, curada e sinterizada no furo de corrida, deve apresentar relativa facilidade de perfuração por uma broca conduzida por máquina perfuratriz, proporcionando vazamento estável do forno. Desta forma, a massa de tamponamento é um material refratário monolítico de elevado nível tecnológico, com um conjunto de características que deve atender plenamente a exigências distintas. Ao mesmo tempo em que o produto deve apresentar determinado nível de densificação para suportar o agressivo ataque do gusa e da escória líquidos, deve proporcionar também relativa facilidade de perfuração, com um adequado nível de porosidade após sua sinterização. Além disso, este produto deve suportar condições extremamente elevadas de temperatura e pressão interna do alto-forno. Neste trabalho serão apresentadas técnicas de caracterização das massas de tamponamento para altos-fornos focando o balanço entre suas principais características. Entre estas, serão considerados aspectos ligados à adesão, usinabilidade e densificação do produto. No final será aplicada a metodologia AHP (Processo de Hierarquização Analítico) para priorização e escolha da melhor formulação testada, considerando-se todos os parâmetros envolvidos.

Palavras-chave: massa de tamponamento, alto-forno, processo de hierarquização analítico.

Abstract

The hot metal production process is very dependent on the performance of the taphole mix, which directly influences the stability of the blast furnace. During the plugging operation the taphole mix must conduct all the metal and slag back into the furnace, thereby filling in and sealing the hole. Additionally it must also adhere to the old mix and recompose the so-called mushroom, which protects the inner part of the furnace hearth. Conversely, for the tapping operation, the mix, which has been cured and sintered, needs to be easily drilled in order to provide a stable and safe tapping. Therefore, the taphole mix is a complex and highly technological refractory product, designed to attend widely different demands. During operation it must be sintered and consolidated in order to attain good corrosion/erosion resistance against slag and hot metal, whereas for the tapping operation it must be soft enough to provide an easy drilling. Moreover, the taphole mix should resist to high temperatures and to the high pressure coming from the inner part of the blast furnace. In this work, a number of tests are presented in order to evaluate the performance of taphole mixes. The experiments were selected according to the most important demands that the mixes need to attain in actual operations: extrusion index, adhesion capacity, drilling resistance, mechanical strength, refractoriness, and others. The results of the tests were assessed according to the AHP (Analytical Hierarchy Process) method, which allows for the selection of the best formulation considering all parameters involved.

Keywords: taphole mix, blast furnace, analytical hierarchy process method.

INTRODUÇÃO

As massas de tamponamento de furos de corridas de altos-fornos são materiais refratários utilizados para vedar os

furos de vazamento desses equipamentos no final da corrida. Quando essa massa é injetada no furo, toda escória e gusa fundidas remanescentes devem ser conduzidas para dentro do alto-forno, a fim de que esse furo possa ser recomposto

com a massa. Em contrapartida, na abertura da corrida, essa massa que foi anteriormente injetada dentro do furo, curada e sinterizada, deve permitir relativa facilidade de perfuração [1]. Na Fig. 1 encontra-se um esboço do cadinho de um alto-forno, evidenciando o furo de corrida.

Figura 1: (a) Detalhes do cadinho de um alto-forno.
[Figure 1: (a) Features of the blast furnace hearth.]

A massa de tamponamento é um produto de alta tecnologia, composto por inúmeras matérias-primas, cada qual com uma função específica. A massa é um produto dinâmico que, após fabricação, sofre constantes transformações, modificando suas propriedades, principalmente sua plasticidade. No momento de sua aplicação no furo de corrida, o qual se encontra a uma temperatura elevada, o produto é exposto quase que instantaneamente a uma solicitação extremamente severa de calor e da pressão interna do forno. Dessa forma, todo o material que é responsável pela plasticidade da massa (ligante) é eliminado na medida em que o furo é preenchido, ocorrendo a sinterização. Diversas reações químicas são desencadeadas a fim de que a massa preencha perfeitamente o furo, aderindo à massa remanescente na parte mais inferior do forno (cadinho). De uma maneira geral as massas de tamponamento para altos-fornos de grande capacidade de produção são constituídas por agregados refratários (aluminosos, sílico-aluminosos ou silicosos), argilo-mineral, fontes de carbono, agentes anti-erosivos/corrosivos, elementos metálicos ou ligas e aglomerante líquido (piche ou resina). Normalmente, quanto mais severas são as condições operacionais do alto-forno, melhor deve ser a qualidade das matérias-primas envolvidas na formulação da massa de tamponamento, bem como se deve adotar um rígido sistema de controle de qualidade durante sua fabricação [2]. Com o intuito de maximizar o desempenho da massa de tamponamento, adequando-a a determinado alto-forno, é necessária a realização de constantes ajustes em sua composição. Estes ajustes são realizados de maneira muito cautelosa e, na maioria das vezes, baseando-se em resultados de ensaios laboratoriais, para que nenhuma outra importante característica do produto seja comprometida. Na Fig. 2 encontram-se as principais funções e propriedades requeridas de uma massa de tamponamento [3].

Neste trabalho serão apresentadas técnicas de caracterização das massas de tamponamento para altos-fornos, variando alguns dos seus principais aditivos e, a seguir, com auxílio da metodologia AHP (Processo de Hierarquização Analítico) será escolhida, baseado nos resultados dos ensaios, a melhor formulação que atenda a um alto-forno de alta produtividade, no qual se busca principalmente elevado tempo de corrida e facilidade de recomposição do comprimento do furo. É importante ressaltar que o foco desse trabalho é apresentar as técnicas experimentais utilizadas na caracterização do produto, e não a atuação dos aditivos que foram variados em cada formulação. Desta forma, e para preservar a tecnologia das massas utilizadas, será evitado citar a quantidade e o tipo de aditivo utilizado nas formulações.

Características das massas de tamponamento

Baseado nos resultados dos ensaios obtidos neste trabalho será escolhida a melhor formulação de massa de tamponamento que atenda requisitos ligados à sua adesão, usinabilidade e densificação. Além disso, na construção da escala de priorização para escolha da melhor formulação pelo método AHP, será considerado o custo entre todas as formulações avaliadas. Entende-se por adesão da massa de tamponamento a capacidade da mesma em aderir à massa antiga, simulando o que ocorre em campo no momento de tamponamento do furo de corrida. A massa de tamponamento

Figura 2: Funções e propriedades requeridas das massas de tamponamento de altos-fornos [3].

[Figure 2: Features and requirements of a taphole mix for blast furnaces [3].]

tem que apresentar uma característica de boa adesão para que o furo seja completamente vedado, além de permitir a recomposição do cogumelo da parte interna do forno que foi desgastado durante o vazamento. A característica de adesão da massa de tamponamento está associada ao adequado nível de expansão/contração da massa e reação com o material remanescente da parede do furo [4].

A usinabilidade da massa de tamponamento correlaciona-se com o nível de dificuldade que o material impõe ao ser perfurado no momento de reabertura do furo de corrida. Ou seja, para que se tenha uma boa condição de abertura do forno, a resistência mecânica da massa tem que ser suficiente para que suporte a pressão interna do forno, porém sem oferecer excessiva dificuldade na sua abertura. Com o intuito de avaliar a melhor formulação considerando esta característica, os resultados dos ensaios de usinabilidade, resistência à compressão a temperatura ambiente e porosidade serão comparados [3, 5].

O termo densificação, utilizado neste trabalho, está relacionado à evolução, em função da temperatura, da resistência do material ao ataque corrosivo e abrasivo do gusa e escória líquidos, além do desenvolvimento da própria resistência mecânica do material. Como os mecanismos de ataque do gusa e escória estão relacionados a fenômenos químicos e físicos, serão comparados os resultados de densidade aparente, porosidade, resistência à flexão a quente

e corrosão no forno de indução.

Para a avaliação da resistência mecânica entre as formulações estudadas, serão comparados os resultados de densidade média aparente, porosidade, resistência à flexão a temperatura ambiente e a quente e resistência à compressão a temperatura ambiente.

MATERIAIS E MÉTODOS

Técnicas experimentais

Foram analisadas sete formulações de massas de tamponamento para altos-fornos (Tabela I), sendo que a formulação padrão M1 é utilizada em um alto-forno com produção média de 10.000 ton/dia. As demais formulações foram derivações da M1, de modo que nas formulações M2 a M4 alterou-se a relação entre os argilo-minerais da massa. As formulações M5 a M7 apresentaram variações nos aditivos sinterizantes do produto. O teor de piche foi adicionado para obter uma plasticidade entre 10,0 a 13,0 MPa. Na Tabela III apresenta-se o principal aditivo testado em cada formulação.

Para realização dos ensaios os corpos de prova foram conformados seguindo as dimensões e pressões de compactação citados na Tabela II. As amostras para resistência à flexão passaram por um tratamento térmico nas

Tabela I - Composição das formulações testadas.
[Table I - Evaluated compositions.]

Aditivo	Massa M1	Massa M2	Massa M3	Massa M4	Massa M5	Massa M6	Massa M7
Argila	—	↑	—	—	—	—	—
Agente de expansão 2	—	↓	↑	↓	—	—	—
Agente de expansão 1	—	↓	↓	↑	—	—	—
Sinterizante 1	—	—	—	—	↑	—	—
Sinterizante 2	—	—	—	—	↓	↑	↓
Sinterizante 3	—	—	—	—	↓	↓	↑

↑Aumento do teor; ↓Redução do teor; —Sem alteração.

Tabela II - Dimensões e pressões de compactação para conformação dos corpos de provas.
[Table II - Sample sizes and pressing conditions.]

Dimensões (mm)	Pressão de compactação (MPa)	Ensaio efetuado
150 x 25 x 25	8,5	Resistência à flexão a quente nas temperaturas de 800, 1000, 1150, 1300 e 1450 °C.
160 x 40 x 40	8,5	Variação linear dimensional, resistência à flexão a temperatura ambiente, resistência à compressão a temperatura ambiente, densidade e porosidade aparente.
160 x 85 x 55	47	Corrosão no forno de indução, dilatométrica.
229 x 114 x 60	24	Ensaio de adesão e refratariedade sob carga.
420 x 250 x 220	24	Usinabilidade.

temperaturas de 350, 800, 1000, 1150, 1300 e 1450 °C, com 5 h de patamar, a uma taxa de aquecimento de 100 °C/h e em atmosfera redutora (caixa de coque). Os corpos de prova para o ensaio de dilatometria em atmosfera controlada foram tratados a 600 °C com 7 h de patamar, também a uma taxa de aquecimento de 100 °C/h. Para o ensaio de usinabilidade as amostras passaram por um tratamento térmico de 1400 °C com 5 h de patamar em atmosfera redutora.

Área superficial das matérias-primas: A área superficial das matérias-primas variadas nas formulações abordadas neste trabalho foi avaliada por meio da metodologia BET – adsorção por nitrogênio. O teste foi realizado no equipamento da marca Quantachrome, modelo Monosorb, com uma mistura padrão de hélio e nitrogênio – 70/30. Este resultado foi utilizado para avaliar a influência das matérias-primas na demanda de ligante de cada formulação.

Varição linear dimensional (VLD): Avaliou-se também a variação dimensional devido à dilatação térmica permanente ao longo do comprimento, largura e espessura das formulações analisadas conforme descrito na norma NBR 8385 – Materiais refratários não conformados: determinação da variação linear dimensional. Determinaram-se as alterações dimensionais ao longo das direções das amostras que passaram inicialmente por um processo de cura a 350 °C / 5 h (caixa de coque) e pelo processo de queima nas diversas temperaturas analisadas (Tabela II).

Dilatometria em atmosfera controlada: A dilatometria foi realizada em corpos de provas cilíndricos com 17 mm de diâmetro e 50 mm de altura que foram tratados termicamente a 600 °C durante 7 h (atmosfera redutora). Essas amostras cilíndricas foram obtidas a partir de corpos de prova prensados no formato de barra nas dimensões 229 x 114 x 60 mm³ (Tabela II). O ensaio foi realizado no dilatômetro Dilatronic Theta 1600. A amostra foi aquecida a uma taxa constante de 5 °C/min até alcançar 1400 °C, em atmosfera neutra (argônio 99,999%), sendo os procedimentos seguidos conforme norma NBR 6637 – Materiais refratários: determinação da dilatação térmica linear reversível.

Índice de extrusão: A medida da plasticidade das formulações estudadas foi realizada por meio do índice de extrusão. O ensaio foi realizado a uma temperatura da fôrma e da massa de 50 °C, seguindo os procedimentos da norma ABNT NBR 9881 – Determinação da pressão e da velocidade de extrusão de massas para tamponamento de furo de gusa. O nível de ligante de cada formulação foi ajustado para se obter uma pressão de extrusão do material (plasticidade) variando entre 10,0 e 13,0 MPa.

Densidade de massa aparente e porosidade aparente (DMA e PA): Os ensaios de densidade e porosidade foram realizados nas amostras queimadas em todas as temperaturas analisadas neste estudo e seguiram os procedimentos da norma ABNT NBR 6220 – Materiais refratários densos conformados: determinação da densidade de massa aparente, porosidade aparente, absorção e densidade aparente da parte sólida.

Resistência à flexão e compressão à temperatura ambiente (RFTA e RCTA): As medidas de resistência mecânica foram

efetuadas após queima das amostras (Tabela II) seguindo a norma ABNT NBR 11222 – Materiais refratários densos não conformados: determinação das resistências à flexão e compressão à temperatura ambiente.

Refratariedade sob carga: A refratariedade sob carga foi medida em corpos de prova de formato cilíndrico com 50 mm de diâmetro por 50 mm de altura, que passaram por um processo de queima a 600 °C durante 7 h (atmosfera redutora). Essas amostras cilíndricas foram obtidas a partir dos corpos de prova prensados no formato de barra nas dimensões 229 x 114 x 60 mm³ (Tabela II). O ensaio foi realizado no equipamento MTS – “Material Test System” 810. A amostra foi aquecida a uma taxa de 5 °C / min até alcançar uma temperatura de 1400 °C (atmosfera de argônio). Aplicou-se uma carga compressiva constante de 0,2 MPa e a temperatura de refratariedade do material foi determinada quando este apresentou uma deformação de 0,5%, conforme descrito na norma ISO 1893.

Ensaio de adesão: Para o ensaio de adesão foi preparado um corpo de prova padrão (M1, Tabela II) na forma de barra, nas dimensões de 219 x 105 x 50 mm³, o qual passou por um primeiro ciclo de queima a 1450 °C durante 5 h em atmosfera redutora. Em seguida produziu-se um orifício passante com 42 mm de diâmetro no centro deste corpo de prova. A massa a ser testada foi inserida neste orifício, a uma pressão de 3,0 MPa, e todo o conjunto passou por um segundo ciclo de queima a 1450 °C durante 5 h em atmosfera redutora. Em seguida avaliou-se a carga necessária para destacar a amostra que foi inserida no orifício do corpo de prova padrão.

Resistência à flexão a quente (RFQ): A medida de resistência à flexão a quente foi conduzida em atmosfera neutra (injeção de argônio) nas seguintes temperaturas: 800, 1000, 1150, 1300 e 1450 °C (Tabela II), com uma taxa de aplicação de carga de 7,0 N/s. A distância entre os apoios foi de 125 mm e o procedimento para execução do ensaio seguiu a norma ISO 5013.

Usinabilidade: Por meio do ensaio de usinabilidade foi avaliada, de forma comparativa, o nível de dificuldade que cada amostra apresentou ao ser perfurada por uma broca de WC, simulando as condições de abertura do furo de corrida. Para realização do ensaio, uma amostra em forma de barra nas dimensões de 420 x 250 x 220 mm³ (Tabela

Figura 3: Esquema do conjunto amostra, forno e perfuratriz utilizado no teste de usinabilidade.

[Figure 3: Schematic view of the sample, furnace and machine used for the drilling test.]

II) foi posicionada dentro de um forno (Fig. 3). Avaliou-se a velocidade média de perfuração e o desgaste da broca após a realização de orifícios em cada uma das formulações analisadas. O ensaio foi realizado a temperatura ambiente e com o forno a 1200 °C, sendo que nesta condição a amostra apresentou uma temperatura média de 700 °C.

Corrosão no forno de indução: Para o ensaio de corrosão, corpos de prova no formato de barra nas dimensões de 160 x 85 x 55 mm³ (Tabela II) tratados termicamente a 1300 °C / 5 h em atmosfera redutora (caixa de coque) foram cortados no formato prismático nas dimensões de 160 x 70 x 45 x 30 mm⁴. Em seguida foram montados cadinhos com 8 peças, sendo estes inseridos em um forno de indução elétrico. Durante a realização do ensaio empregou-se 50 kg de gusa com 3 adições de escória sintética (180 g a cada 30 min), sendo este conjunto mantido a 1650 °C durante 90 min. Após resfriamento dos corpos de provas avaliou-se o desgaste sofrido na região de contato com o gusa e escória líquidos. Para a realização do ensaio foram executadas duas baterias, sendo cada uma analisada separadamente. Isto ocorreu para isolar variáveis que poderiam comprometer a interpretação do resultado tais como, diferença na taxa de aquecimento do cadinho com as amostras, diferença na composição química do gusa utilizado, entre outras.

Metodologia AHP

A metodologia AHP é uma ferramenta de apoio na tomada de decisão baseada na lógica do multi-critério que foi desenvolvida na década de 70 [7]. A análise de decisão multicritério é uma forma de padronização do processo de tomada de decisão por meio de modelagem matemática, auxiliando na decisão de problemas nos quais existem diversos objetivos a serem alcançados simultaneamente [7]. Por exemplo, baseado nos resultados da caracterização da massa de tamponamento e considerando algumas de suas principais funções, a metodologia auxilia na definição da melhor formulação para atender simultaneamente os parâmetros de um produto que proporcione elevado tempo de corrida, rápida recuperação do furo de corrida e facilidade de sua abertura. As etapas necessárias para a construção de um modelo de priorização envolvendo critérios múltiplos através do método AHP são os seguintes [7]: Definição do problema e especificação da solução desejada; construção do modelo de hierarquização, definição dos objetivos, critérios e alternativas de forma hierárquica. Estruturação da hierarquia do ponto de vista global (do maior nível para os níveis inferiores); construção de uma matriz paritária, que apresenta as contribuições relevantes, ou impactos de cada elemento que governa os critérios nos níveis mais elevados. Neste momento são realizadas comparações par a par expressando o grau de preferência de uma alternativa sobre outra, correlacionando essa preferência em uma escala numérica; após construção da hierarquia, cada decisor deve fazer uma comparação, par a par, de cada elemento em um nível hierárquico dado, criando-se uma matriz de decisão quadrada. Utilizam-se os pontos indicados na Tabela III. Cada julgamento representa o quanto

um elemento é mais importante do que o outro, no caso da matriz. Quando um elemento *i* for pontuado com um valor *X* em relação ao elemento *j*, este deve ser pontuado em 1/*X* quando comparado a *i*.

Tabela III - Intensidade da importância para realização das comparações paritárias [7].

[Table III - Relevance for a comparative parity [7].]

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

Após a realização de cada comparação, aplica-se uma lógica matemática para que se determine o quão mais importante ou maior é um atributo ou critério em relação ao outro [7]. Neste tratamento matemático, também é realizada uma análise de consistência dos julgamentos para avaliação da qualidade da decisão final

Tem-se na Fig. 4, de forma esquemática, a escala de priorização utilizada para escolha da melhor formulação de massa de tamponamento, baseado nos resultados dos ensaios realizados. O peso para a intensidade de importância de cada critério foi baseado na demanda de um alto-forno a coque de elevada produtividade e que necessita de um produto que proporcione relativa facilidade de recuperação do comprimento do furo e elevado tempo de corrida.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Teor de piche e índice de extrusão

Objetivou-se trabalhar com uma faixa de extrusão do produto variando de 10,0 a 13,0 MPa. Essa faixa de 3,0 MPa de tolerância é considerada normal entre os fabricantes de massa de tamponamento devido a variações que ocorrem durante o ensaio. Na Tabela IV encontram-se os resultados do índice de extrusão e o desvio em relação à média do percentual do piche líquido adicionado para obter a faixa do índice de extrusão proposta. Observou-se que todas as formulações atenderam à faixa de extrusão desejada, sendo que o nível de piche líquido adicionado variou entre -0,53 e 0,96% em relação à média das 7 formulações. A maior quantidade de ligante foi consumida pela formulação M2, sugerindo um maior consumo de piche para a composição contendo maior teor de argila. Isto se deve à maior área

Tabela IV - Teor de piche e índice de extrusão das misturas.

[Table IV - Tar content and extruded index for the compositions.]

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

Tabela V - Área superficial das matérias-primas utilizadas nas formulações testadas.

[Table V - Surface area of the raw materials used in the compositions.]

	Área superficial BET (m ² /g)
Argila	22,89
Agente de expansão 1	3,19
Agente de expansão 2	1,12
Sinterizante 1	0,62
Sinterizante 2	0,16
Sinterizante 3	1,78

superficial dessa matéria-prima em relação às demais (Tabela V). Na prática, busca-se sempre utilizar a menor quantidade possível de piche na massa de tamponamento para uma plasticidade específica, isto é, para uma faixa de extrusão indicada. A saída de voláteis liberados pelo piche adicionado à massa de tamponamento quando submetida a elevadas temperaturas, proporciona elevação da porosidade do material, afetando a integridade estrutural do produto após a aplicação, com possíveis quedas em suas propriedades físico-mecânicas. Desta forma, o uso de matérias-primas que apresentam baixa absorção do piche líquido torna-se uma variável de extrema importância no momento de elaboração da formulação.

Dilatometria em atmosfera controlada

Por meio da análise dos resultados de dilatometria (Fig. 5) verificou-se que as formulações M2, M3 e M5 apresentaram os menores valores de expansão até 1300 °C. A formulação M3 (elevado teor do agente de expansão 2) apresentou elevada expansão a partir de 1360 °C. O comportamento

Figura 4. Escala de priorização para a escolha da melhor formulação de massa de tamponamento.

[Figure 4: Process hierarchy for selecting the best formulation of taphole mix.]

Figura 5: Resultado de dilatometria; (a) formulações M1 a M4; (b) formulações M1, M5 a M7.

[Figure 5: Thermal expansion; (a) compositions M1 to M4; (b) compositions M1, M5 to M7.]

apresentado pelas formulações M2 e M5 foi atribuído ao elevado teor de argila e de sinterizante 1, respectivamente, não contribuindo para a expansão do material com o aumento da temperatura, mas sim para sua sinterização. Devido à elevada porcentagem do agente de expansão 1 presente na formulação M4, esta apresentou o maior grau de expansão térmica entre as formulações estudadas, principalmente nas temperaturas de 800 a 1350 °C. Desta forma verificou-se que o agente de expansão 1 começou a agir no produto a partir de 800 °C e este foi muito mais eficaz (até a temperatura de 1350 °C) em relação ao agente de expansão 2, proporcionando uma expansão 0,5 ponto percentual maior da formulação M4 em relação à formulação M3 nesta faixa de temperatura (Fig. 5a). Tanto o sinterizante 2 (formulação M6) como o sinterizante 3 (formulação M7) pouco influenciaram na expansão térmica dos materiais, uma vez que as curvas para as formulações M6 e M7 mostraram-se similares. Essas duas matérias-primas anularam o efeito expansivo do agente de expansão 2, pois a partir de 1350 °C não se verificou nenhum acréscimo da expansão térmica das massas (Fig. 5b).

Varição linear dimensional (VLD)

Os resultados de VLD (Fig. 6) mostraram a variação residual nas dimensões dos corpos de prova das amostras que passaram pelo processo de queima após tratamento térmico inicial sofrido por elas a 350 °C. Analisando os resultados obtidos entre as formulações M2, M3 e M4 verificou-se que tanto a formulação M2 assim como a M4 apresentaram pouca alteração dimensional residual nas diferentes temperaturas analisadas. Já a formulação M3 (elevado teor do agente de expansão 2) mostrou grande alteração (expansão) da variação linear a partir de 1150 °C. Desta forma verificou-se a grande eficiência do agente de expansão 2 em proporcionar uma dilatação na massa de tamponamento, em temperaturas superiores. Dos resultados obtidos entre as formulações M5, M6 e M7 verificou-se que todas apresentaram comportamento similar, sendo que os menores níveis de variação dimensional linear ocorreram em 1150 °C. Entre 1150 e 1300 °C ocorreu um grande aumento da VLD da formulação M7 (elevado teor do sinterizante 3) e,

Figura 6: Variação linear dimensional das formulações testadas.
[Figure 6: Permanent linear change of the tested compositions.]

a 1450 °C, verificou-se uma ligeira queda nessa propriedade (Fig. 6).

Densidade aparente e porosidade aparente

Analisando os resultados da densidade de massa aparente (DMA - Fig. 7) verificou-se que as formulações apresentaram um comportamento muito similar. Inicialmente ocorreu uma queda na densidade na medida em que se aumentou a temperatura de queima. O comportamento comum da forte queda da densidade verificada até 1000 °C, entre as 7 formulações analisadas, pode ser atribuído principalmente à volatilização dos agentes contidos no piche líquido utilizado. Após 1000 °C observou-se um aumento da densidade sendo que, a partir de 1300 °C, outro comportamento comum foi a queda da densidade observado até 1450 °C. Apenas a formulação M5, com elevado teor do sinterizante 1, apresentou um resultado distinto em relação às demais testadas. Entre 1000 e 1150 °C ocorreu grande elevação da densidade. A partir de 1150 °C, ao contrário das demais formulações, verificou-se uma queda na densidade (Fig. 7).

Figura 7: Densidade de massa aparente das formulações testadas.
[Figure 7: Bulk density of the tested compositions.]

De uma maneira geral, todas as formulações apresentaram um comportamento similar da evolução da porosidade aparente entre 350 e 800 °C (Fig. 8). Este comportamento pode ser atribuído às reações de polimerização e volatilização que ocorrem com o piche líquido, componente ligante comum entre as formulações testadas. A partir de 800 °C, a porosidade variou de acordo com mecanismos complexos de sinterização e expansão do produto. Verificou-se também um comportamento muito similar entre as formulações M2 e M4, no qual o valor mais elevado da porosidade ocorreu após queima a 1000 °C. O aumento da porosidade desses dois produtos entre 800 e 1000 °C foi atribuído à eliminação da hidroxila de fases presentes na argila e no agente de expansão 1 (formulações M2 e M4, respectivamente). Apenas a formulação M7 não apresentou uma elevação da porosidade até 800 °C, sugerindo que o sinterizante 3 pode apresentar uma característica de preenchimento de poros / interstícios que estão presentes no material. A formulação M3 também apresentou pouco aumento da porosidade até

Figura 8: Porosidade aparente das formulações testadas.
[Figure 8: Apparent porosity of the tested compositions.]

800 °C, sugerindo que o agente de expansão 2 apresenta o mesmo comportamento de preenchimento do sinterizante 3 (Fig. 8).

Resistências à flexão e compressão à temperatura ambiente

Analisando os resultados de resistência à compressão à temperatura ambiente (Fig. 9) verificou-se que a formulação padrão M1 apresentou menor resistência mecânica entre todas as formulações. Já a formulação M7 atingiu a maior resistência em todas as temperaturas analisadas. Outro resultado observado foi o da formulação M2, no qual se verificou, a partir de 1000 °C, uma estabilidade da resistência mecânica na medida em que se elevou a temperatura de queima do material. Todas as formulações analisadas apresentaram resistência mecânica máxima em torno de 1300 °C com queda desta propriedade acima dessa temperatura. A perda de resistência à compressão até 800 °C (Fig. 9), para a maioria das formulações (exceção foi a formulação M7), é um fator que está de acordo com o que foi apresentado na Fig. 8. Até 800 °C o aumento da porosidade proporcionou a queda da resistência mecânica das formulações. Entre 800 e 1300 °C obteve-se uma

Figura 9: Resistência à compressão à temperatura ambiente das formulações testadas.
[Figure 9: Cold crushing strength after heat treatment of the tested compositions.]

evolução da resistência mecânica das formulações, sendo este fato atribuído às reações de densificação e formação de novas fases. A 1450 °C verificou-se queda da resistência, principalmente entre as formulações M6 e M7. Este fato possivelmente está associado a um processo de oxidação que ocorreu com o uso dos agentes sinterizantes 2 e 3 nesta temperatura, causando a fragilização dessas formulações, as quais apresentavam elevados teores dessas matérias-primas.

Conforme apresentado na Fig. 10, os resultados de resistência à flexão à temperatura ambiente entre as formulações M1, M2, M3 e M4 mostraram-se muito similares, sugerindo que a presença de defeitos de superfície normais neste tipo de corpos de provas foram preponderantes na evolução dessa propriedade. Exceção foi o RFTA realizado a 1300 °C, onde se verificou uma resistência maior das formulações M1 e M3.

Figura 10: Resistência à flexão à temperatura ambiente (RFTA) das formulações testadas.
[Figure 10: Modulus of rupture of the tested compositions.]

A partir de 800 °C os sinterizantes 1 e 3 foram mais efetivos para garantir maior resistência mecânica ao material em relação ao sinterizante 2. Isto foi observado devido aos melhores resultados das formulações M5 e M7, quando comparadas com a M6 para o RFTA e RCA (Figs. 9 e 10). De uma maneira geral, as formulações M5 e M7 apresentaram resultados muito superiores para o RCTA e resultados similares de RFTA. Conforme descrito na literatura [8], estes sinterizantes, quando submetidos a elevadas temperaturas em atmosfera redutora, formam fases minoritárias de compostos metálicos (Fe_3Si e FeSi), sugerindo um comportamento similar das formulações M7 e M5.

Refratariedade sob carga

Ao se avaliar os resultados de refratariedade sob carga (Fig. 11), verificou-se que as formulações M1, M4 e M6 apresentaram-se mais refratárias, com uma faixa de temperatura variando de 1250 a 1302 °C. As formulações M2, M3 e M5 atingiram menores temperaturas neste ensaio, sendo que estas variaram de 980 a 1030 °C. Comportamento comum entre as 7 formulações foi a expansão observada em

Figura 11: Refratariedade sob carga; (a) formulações M1 a M4; (b) formulações M1, M5 a M7.

[Figure 11: Refractoriness under load; (a) compositions M1 to M4; (b) compositions M1, M5 to M7.]

aproximadamente 900 °C. As discussões sobre os resultados obtidos neste teste serão efetuadas no próximo tópico junto com o teste de adesão.

Ensaio de adesão

Na Fig. 12 encontram-se os resultados do ensaio de adesão. Verificou-se que a formulação M4 (elevado teor do agente de expansão 1) apresentou um nível de adesão inferior em relação às demais testadas, sendo esta uma propriedade fundamental para as massas de tamponamento para altos-fornos. Conforme resultados apresentados até o momento têm-se que, para o agente de expansão 1, ocorreu uma elevada expansão a baixas temperaturas (entre 800 e 1300 °C, Fig. 5a) sendo que, em temperaturas mais altas e como apresentado nos resultados de variação linear dimensional e porosidade aparente (Figs. 6 e 8), sua sinterização foi elevada, provocando retração do material. As formulações M3, M5 e M7 mostraram resultados superiores em relação à adesão (Fig. 12). Conforme apresentado no resultado de refratariedade sob carga (Fig. 11), essas três formulações atingiram uma baixa temperatura de refratariedade em relação às demais. Desta forma, essas massas apresentaram maior reatividade com a parede do corpo de prova padrão (maior reatividade do inserto com o substrato). Essa elevada

Figura 12: Adesão das formulações testadas.

[Figure 12: Adhesion of the tested compositions.]

reatividade com o substrato contribuiu para o aumento da reação de fronteira (superficial) entre a massa testada e o corpo de prova padrão. No teste de refratariedade sob carga, a formulação M2 (elevado teor de argila) apresentou uma baixa refratariedade (Fig. 11a) mas não obteve bom desempenho no ensaio de adesão (Fig. 12). Isso ocorre pois a característica de boa aderência também está ligada à elevada expansão residual após queima, como ocorreu principalmente com as formulações M3 e M5. A formulação M2 apresentou baixa expansão residual após queima (Fig. 6). Desta forma, tem-se que a adesão é uma característica das massas de tamponamento que está associada à reatividade da amostra com a parede e à expansão térmica apresentada pelo material. Como a formulação M5 alcançou resultado ligeiramente superior no teste de adesão e foi a que apresentou menor temperatura de refratariedade, sugerindo maior reatividade desse material, tem-se que o aspecto ligado à reatividade da massa foi preponderante em relação à expansão residual após queima para garantir elevada adesão do material.

Resistência à flexão a quente

O maior valor de resistência à flexão a quente para as formulações estudadas foi verificado a 1150 °C (Fig. 13). Acima desta temperatura ocorreu uma redução da resistência, sendo que a 1450 °C verificou-se valores muito baixos e similares entre as formulações. O aumento de resistência mecânica observado até 1150 °C foi atribuído à formação de carbeto secundários no material. Conforme as equações A, B e C, a partir de 660 °C tem-se a formação de Al_4C_3 e, em temperaturas superiores, ocorre a formação de SiC, que são fases de elevada resistência mecânica a quente.

O comportamento comum de queda da resistência mecânica a partir de 1300 °C foi atribuído à formação de fase líquida,

que passa a ser preponderante sobre qualquer mecanismo de aumento de resistência mecânica que possa atuar sobre os materiais testados [11]. As formulações M5, M6 e M7 apresentaram resultados semelhantes nas temperaturas analisadas e superiores em relação às demais formulações (Fig. 13).

Figura 13: Resistência à flexão a quente das formulações testadas.
[Figure 13: Hot modulus of rupture of tested compositions.]

Usinabilidade

A característica de usinabilidade das massas de tamponamento é uma das principais exigências deste produto. Ao mesmo tempo em que se requer um material que apresente uma densificação que proporcione elevada resistência à erosão e corrosão pelo ataque de gusa e escória líquidos (proporcionando elevados tempos de corridas), necessita-se também de um produto com relativa facilidade ao corte pela ferramenta utilizada em campo para abertura do furo. A massa de tamponamento deve facilitar a abertura do furo de corrida no momento exato para que não ocorra qualquer tipo de transtorno operacional para o usuário do produto. Dessa forma, a medida da usinabilidade, ou seja, o nível de resistência que a massa de tamponamento apresenta no momento de sua perfuração por meio de uma broca conduzida por uma perfuratriz deve ser bem avaliado. No gráfico apresentado para o teste realizado a temperatura ambiente tem-se a velocidade média para realização do orifício no corpo de prova tratado termicamente a 1400 °C e o desgaste apresentado pela broca na realização deste furo (Fig. 14). Supõe-se que quanto maior a velocidade média para realização do furo, menor é a resistência apresentada pelo material, facilitando a realização desse orifício. Analisando os resultados, verificou-se que a formulação M7 (elevado teor do sinterizante 3) apresentou maior facilidade de realização do orifício e menor desgaste de broca. A formulação que apresentou maior desgaste de broca foi a formulação M5 (Fig. 14).

Na Fig. 15 encontram-se os resultados do mesmo teste de usinabilidade realizado a uma temperatura média da amostra de 700 °C. De uma maneira geral, a velocidade média de perfuração do teste realizado a quente em relação ao teste de usinabilidade a temperatura ambiente foi menor para todas

Figura 14: Usinabilidade à temperatura ambiente das formulações testadas.

[Figure 14: Drilling test at room temperature.]

Figura 15: Usinabilidade a quente das formulações testadas.

[Figure 15: Hot drilling tests.]

as amostras analisadas. Não se deve comparar o desgaste apresentado de broca entre os dois testes, pois no teste à temperatura ambiente foram feitos três orifícios em cada corpo de prova, sendo que no teste a quente realizou-se apenas dois orifícios. O desgaste de broca apresentado foi a soma total para a realização dos orifícios. No teste a quente a formulação M4 (elevado teor do agente de expansão 2) apresentou maior velocidade de perfuração em relação às formulações M2 (elevado teor de argila) e M3 (elevado teor do agente de expansão 2), ao contrário do que ocorreu no teste a frio. O desgaste superior de broca atingido para a formulação M4 em relação às duas formulações anteriores não interferiu em sua velocidade média de perfuração. Analisando os resultados a quente entre as formulações M5, M6 e M7 verificou-se que todas apresentaram velocidade média semelhante (Fig. 15). A diferença foi o maior desgaste de broca observado para perfurar a amostra M7 e o baixo desgaste observado na perfuração da amostra M6, resultado este oposto ao teste realizado a frio (Fig. 14). É importante ressaltar que o teste de usinabilidade realizado a uma temperatura média da amostra de 700 °C afetou muito o dispositivo montado para o ensaio, não sendo possível realizar testes em temperaturas superiores. Verificou-se uma grande dificuldade de

Figura 16: Relação entre o desgaste de broca e velocidade de perfuração no teste de usinabilidade: (a) à temperatura ambiente; (b) a quente.

[Figure 16: Relationship between the drilling wear and the drill speed for tests carried out: (a) at room temperature; (b) at high temperature.]

realização do orifício com a perfuratriz utilizada, sendo que esta ficou sujeita a uma grande radiação térmica do forno, apesar da utilização de uma manta protetora. Na correlação entre o desgaste de broca e a velocidade de perfuração no teste a temperatura ambiente (Fig. 16a), verificou-se uma dependência entre essas variáveis. Quanto maior o desgaste de broca, menor foi a velocidade de perfuração sendo que, a formulação M5 (elevado teor do sinterizante 1), foi a que mais contribuiu para o desgaste de broca. Na correlação entre a velocidade média de perfuração e o desgaste de broca no teste realizado a quente (Fig. 16b), diferente do resultado do teste realizado a temperatura ambiente, não se verificou uma correlação entre essas variáveis, sugerindo que a alteração da velocidade média de perfuração dos orifícios não sofreu influência apenas do desgaste da broca.

Corrosão no forno de indução

Analisando os resultados de corrosão da primeira bateria na Fig. 17 (formulações M1, M2, M3 e M4) verificou-se que as formulações M2 e M3 apresentaram desgastes muito similares na região de contato com a escória e inferiores às formulações M1 e M4. O desgaste sofrido pelos corpos de provas na região de contato com o gusa líquido foi similar entre todas as formulações dessa bateria. A segunda bateria

de testes (formulações M1, M5, M6 e M7) revelou a eficácia do sinterizante 3 (formulação M7) na prevenção ao ataque de escória no material, superando o sinterizante 2 (formulação M6). Na região de contato com o gusa a formulação M5 apresentou resistência ligeiramente superior em relação às demais (Fig. 17).

Aplicação da metodologia AHP

Figura 17: Desgaste por corrosão no forno de indução. [Figure 17: Corrosion test in the induction furnace.]

Baseado nos resultados obtidos neste trabalho, empregou-se a metodologia AHP para avaliar a melhor formulação testada, considerando os aspectos ligados à resistência mecânica, resistência à corrosão/erosão pelo ataque de gusa e escória, usinabilidade, adesão e custo, conforme apresentado na escala de priorização da Fig. 4. Os resultados obtidos do uso do método AHP encontram-se na tabela VI e, conforme apresentado, a formulação M5 com elevado teor do sinterizante 1 foi a que apresentou melhor desempenho entre todas as demais caracterizadas em laboratório. Para utilização do método AHP, considerou-se os resultados obtidos em cada temperatura analisada neste estudo, sendo que a formulação M5 obteve maior média entre todas. Desta forma, o agente sinterizante 1 testado na formulação M5 proporcionou

Tabela VI - Resultados do método AHP das formulações testadas.

[Table VI - AHP results for the compositions analyzed.]

Temperatura	800 °C	1000 °C	1150 °C	1300 °C	1450 °C	média	desvio
M1	10,41	10,88	13,91	11,63	9,78	11,32	1,60
M2	11,37	12,84	13,76	12,56	10,51	12,21	1,28
M3	12,34	13,36	15,47	14,10	12,56	13,57	1,27
M4	10,74	12,11	13,00	12,15	10,18	11,63	1,15
M5	13,13	13,80	16,56	14,65	12,68	14,16	1,53
M6	12,14	12,82	15,65	13,93	11,67	13,24	1,59
M7	11,91	13,20	15,30	14,06	11,82	13,26	1,47

ao produto o melhor desempenho para uma massa de tamponamento que atenda todas as principais exigências do produto, sobretudo, que resulte em elevado tempo de corrida e facilidade para recuperação do comprimento do furo de corrida em altos-fornos de alta produtividade.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram apresentadas diversas técnicas para avaliação das características das massas de tamponamento para altos-fornos. Durante esta análise verificou-se que o balanço ideal entre as diversas características das massas é de grande importância para atender de forma plena as principais exigências deste produto. Avaliando os resultados obtidos e empregando a metodologia AHP na escolha de uma massa de tamponamento que proporcione elevado tempo de corrida e boa capacidade de recuperação do furo de corrida, verificou-se que o agente sinterizante 1, testado na formulação M5, foi o aditivo mais eficaz entre os demais testados. Outro destaque importante é que a média de todos os resultados obtidos para as composições formuladas (formulações M2 a M7) foram superiores à da referência (formulação M1).

REFERÊNCIAS

- [1] H. C. Bassalo, L. R. M. Bittencourt, Anais do XXXII Seminário de Redução de Minério de Ferro, ABM (2002) 349.
- [2] M. A. M. Brito, H. C. Bassalo, J. V. Matos Júnior, H. Amado, Anais Cong. Assoc. Latinoam. Fabricantes de Refractorios - XXVIII, Aruba (1999) 183.
- [3] N. Muroi, *New taphole mud for blast furnace*, Taikabutsu Overseas **19**, 3, (1999), 24.
- [4] F. Samukawa, K. Ogura, N. Muroi, S. Tanaka, *Effect of SiO₂ content of mud on its bonding*, J. Techn. Assoc. Refract. **20**, 1 (2000), 36.
- [5] H. Sumimura, M. Kitamura, D. Tanaka, *New test equipment for evaluating drillability of taphole clay*, Shinagawa Tech. Rept. **46** (2003) 147.
- [6] E. Dore, H. W. Hubner, *Alumina processing, properties and applications*, Springer-Verlag, New York, EUA (1984).
- [7] G. F. B. L. E. Silva, M. B. Mourão, C. Takano, J. D. T. Capocchi, R. C. Nascimento, *Construção e aplicação de um modelo de reciclagem de resíduos sólidos siderúrgicos usando-se o processo de hierarquização analítica e de programação linear*, 59º Cong. Anual ABM, S. Paulo, SP (2004).
- [8] K. Kometani, K. Iizuka, T. Kaga, *Behavior of ferro-Si₃N₄ in blast furnace taphole mud*, Taikabutsu Overseas **19** (1999) 11.
- [9] A. P. Luz, V. C. Pandolfelli, *Atuação dos anti-oxidantes em refratários contendo carbono*, Cerâmica **53** (2007) 334.
- [10] E. D. Miller, B. Davis, *Modulus of rupture of alumina-silica refractories at elevated temperatures*, Am. Ceram. Soc. Bull. **45** (1966) 710.
(Rec. 03/05/2010, Ac. 13/08/2010)