

Efeito da resina fenólica nas propriedades de tijolos de Al_2O_3 -SiC-C

(The phenolic resin effects of the Al_2O_3 -SiC-C brick properties)

Geraldo Majela de Sá

Engenheiro Eletricista, MBA, CQE/ASQ, CQA/ASQ, Mestrando,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, Usiminas, Ipatinga, MG
E-mail: gsa@usiminas.com.br

Antônio Valadão Cardoso

Engenheiro Civil, Dr., Centro Tecnológico de Minas Gerais - CETEC, Belo Horizonte, MG
E-mail: antonio.cardoso@cetec.br

Resumo

Os tijolos refratários do sistema Al_2O_3 -SiC-C foram introduzidos nos revestimentos para carros-torpedo na década de 80. A formação de trincas paralelas à face quente desses tijolos com posterior lascamento da porção afetada é o principal motivo da redução da vida útil desse revestimento. As modificações microestruturais nesses tijolos, combinadas com esforços de natureza mecânica e térmica, são apontadas como a causa mais freqüente da fratura desses refratários. Os resultados da caracterização realizada em amostras de tijolos refratários novos, cuja formulação comercial foi intencionalmente modificada, indicaram que o tipo de resina fenólica, utilizado como ligante das partículas cerâmicas dos refratários para carro-torpedo, exerce efeitos significativos nas propriedades desses tijolos.

Palavras-chave: Refratários, lascamento, resina, carro-torpedo.

Abstract

Al_2O_3 -SiC-C bricks have been widely used for torpedo cars since the 80's. Crack formation parallel to the hot face of the Al_2O_3 -SiC-C bricks followed by the spalling of the affected portion has been the main reason for the premature wear of the refractories. Microstructure changes, combined with mechanical and thermal stresses, have been pointed out as the cause for the fracture of these materials. The current results of laboratory tests used for characterizing four Al_2O_3 -SiC-C bricks indicated, for the evaluated conditions, that the kind of resin has significant effect on the properties of Al_2O_3 -SiC-C bricks.

Keywords: Refractory, spalling, resin, torpedo car.

1. Introdução

Os carros-torpedo são equipamentos fabricados em aço estrutural e revestidos internamente com refratários, tendo como função básica o transporte de ferro gusa do alto-forno para a aciaria. Nas grandes siderúrgicas mundiais são revestidos com tijolos do sistema Al_2O_3 -SiC-C. Historicamente, na Usiminas, a vida útil desse revestimento obteve um progresso na quantidade de gusa transportado para um mesmo revestimento, atingindo, em 1999, cerca de 475000 toneladas de gusa transportados por campanha (vida útil do revestimento refratário do carro-torpedo medida em tonelada de gusa transportado ou em número de corridas no período compreendido entre o revestimento novo e sua substituição).

A partir do ano 2000, foi registrada, também na Usiminas, uma queda no desempenho dos tijolos. A principal causa da falha dos refratários é a formação de trincas em até 70 mm da face quente dos tijolos, acompanhadas de lascamento dessa porção afetada. Esse mecanismo de desgaste resultou, a partir de 2002, na expressiva queda da vida do revestimento, cujo desempenho médio é de cerca de 300.000 toneladas.

A partir desse período, esforços de pesquisa e desenvolvimento, envolvendo também os fabricantes de refratários, têm sido concentrados na investigação do fenômeno e na busca de novas formulações para prolongar a vida dos refratários para carro-torpedo. Uma parte desses estudos envolveu a caracterização físico-química de tijolos Al_2O_3 -SiC-C fabricados com diferentes tipos de resinas fenólicas.

A resina fenólica utilizada como elemento ligante dos refratários de Al_2O_3 -SiC-C fornece a esses materiais a necessária resistência mecânica para o seu manuseio e transporte. Além disso, a resina fenólica é uma importante fonte de carbono para esses materiais. Para que se estudasse a influência do tipo de resina fenólica na durabilidade dos refratários para carro-torpedo, utilizaram-se dois tipos de resinas comerciais na fabricação dos materiais avaliados.

2. Materiais e métodos

Os tijolos foram processados em condições industriais por um fabricante nacional. Foram avaliadas as propriedades físicas e químicas de duas composições comerciais ligadas com as resinas A e B, denominadas A-1 e B-1, que contêm metais antioxidantes (Al e Si), e de duas composições modificadas, sem a adição desses antioxidantes, denominadas A-0 e B-0. Na nomenclatura utilizada, as letras A e B representam as resinas cujos nomes comerciais são *Resol* e *Novolaca*, respectivamente.

A Tabela 1 mostra as características típicas do tijolo A-1, que é normalmente empregado no revestimento para carro-torpedo na Usiminas (linha de metal), conforme a sua folha de dados técnicos.

Os corpos-de-prova para a determinação das propriedades químicas e físicas foram retirados de tijolos novos,

por meio de ferramenta diamantada refrigerada com água. As amostras foram secas em estufa a 110°C durante 24 horas e, posteriormente, foram submetidas à coqueificação (processo de tratamento térmico realizado em caixa de refratário onde as amostras são envolvidas com coque metalúrgico) em diferentes temperaturas.

2.1 Densidade de massa aparente e porosidade aparente

A densidade de massa aparente (d.m.a.) e a porosidade aparente (p.a.) foram determinadas com base no procedimento de ensaio descrito na norma ABNT-NBR6220^[1], em corpos-de-prova cilíndricos de 50 mm x 50 mm, previamente coqueificados a 1000°C, 1200°C e 1400°C durante 5 horas. Os corpos-de-prova foram saturados com querosene em câmara a vácuo.

Tabela 1 - Características típicas do tijolo A-1 conforme a sua folha de dados técnicos. Fonte: Magnesita S.A.

Denominação		Tijolo A-1
Densidade de massa aparente (g/cm ³)	110 °C ^(*)	3,00 a 3,12
	1400°C x 5 horas ^(**)	3,00 a 3,10
Porosidade aparente (%)	110°C ^(*)	5 a 9
	1400°C x 5 horas ^(**)	8 a 12
Resistência à compressão (MPa)	110°C ^(*)	60 a 105
Resistência à flexão (MPa)	1400°C x 30 min ^(***)	10 a 18
Al ₂ O ₃ (%)		80,5 a 84,5
SiC (%)		>5
C (%)		8
SiO ₂ (%)		<10

(*) Temperatura de secagem dos corpos-de-prova.

(**) Temperatura de tratamento térmico dos corpos-de-prova.

(***) Temperatura de ensaio e tempo de patamar nessa temperatura.

2.2 Resistência à flexão a quente (carga concentrada sobre dois apoios)

A resistência à flexão a quente foi medida nas temperaturas de 800°C, 1000°C, 1200°C e 1400°C, em atmosfera de N₂, com encharque de 30 minutos. Os corpos-de-prova nas dimensões 25 mm x 25 mm x 150 mm foram previamente coqueificados nas temperaturas de teste durante 5 horas. Foi utilizado, para a realização do teste, o equipamento da marca *Isoheat*, na configuração três pontos, com distância entre os apoios de 125 mm e aumento de carga de aproximadamente 670 N/min^[2].

2.3 Resistência à oxidação

A resistência à oxidação foi avaliada utilizando-se um forno elétrico tubular rotativo com dispositivos de controle da velocidade de rotação e translação dos corpos-de-prova e de injeção de ar^[3] (patente Usiminas). O ensaio foi realizado na temperatura de 1400°C durante 120 minutos, em amostras cilíndricas (22mm de diâmetro e 40 mm de comprimento), previamente coqueificadas nessa mesma temperatura por 5 horas. Após o ensaio, os corpos-de-prova foram moídos e enviados para determinação da concentração de carbono.

2.4 Choque térmico

Os testes de choque térmico foram realizados em forno à indução. Os corpos-de-prova, nas dimensões 40 mm x 50 mm x 160 mm, foram imersos em gusa líquido, na temperatura de 1550°C, por 60 segundos e, em seqüência, subitamente resfriados em água até a temperatura de 30°C. Foram realizados quatro e sete ciclos de aquecimento em corpos-de-prova previamente coqueificados a 1000°C durante 5 horas.

2.5 Resistência ao ataque por escória

O ensaio para avaliar a resistência ao ataque químico pela escória de alto-forno foi realizado em forno rotativo sob velocidade de rotação do conjunto de

corpos-de-prova de 4 rpm. O aquecimento foi promovido por um maçarico de gás acetileno e a temperatura foi monitorada por pirômetro óptico.

O teste foi realizado de forma intermitente em corpos-de-prova de seção trapezoidal de dimensões de (88 mm x 68 mm) x 30 mm x 190 mm, na faixa de temperatura entre 1500°C e 1550°C, durante 6 e 8 horas. A escória de alto-forno foi renovada em função da dissolução do refratário.

3. Resultados e discussões

Com relação à preparação de amostras, constatou-se que os corpos-de-pro-

va dos tijolos manufaturados com a resina *Novolaca* (B-0 e B-1) apresentaram qualidade superficial inferior, com o des-tacamento de agregados durante o corte (Figura 1).

Por meio de análise termogravimétrica, foi observada a maior perda de massa do sistema ligado pela resina *Novolaca*, quando submetido ao aquecimento, em atmosfera de argônio até 1100°C, sob taxa de aquecimento de 5°C/min (Figura 2). A maior perda de massa do tijolo contendo a resina *Novolaca* (B-0), sobretudo entre as temperaturas de 100°C a 700°C, deve afetar negativamente a porosidade e propriedades correlatas (permeabilidade, resistência mecânica, etc.).

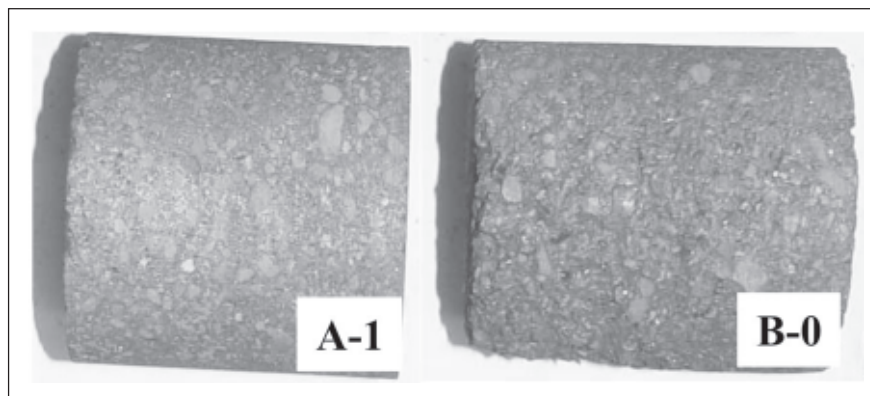


Figura 1 - Aspecto da superfície de corpos-de-prova cilíndricos de tijolos manufaturados com as resinas *Resol* (A-1) e *Novolaca* (B-0).

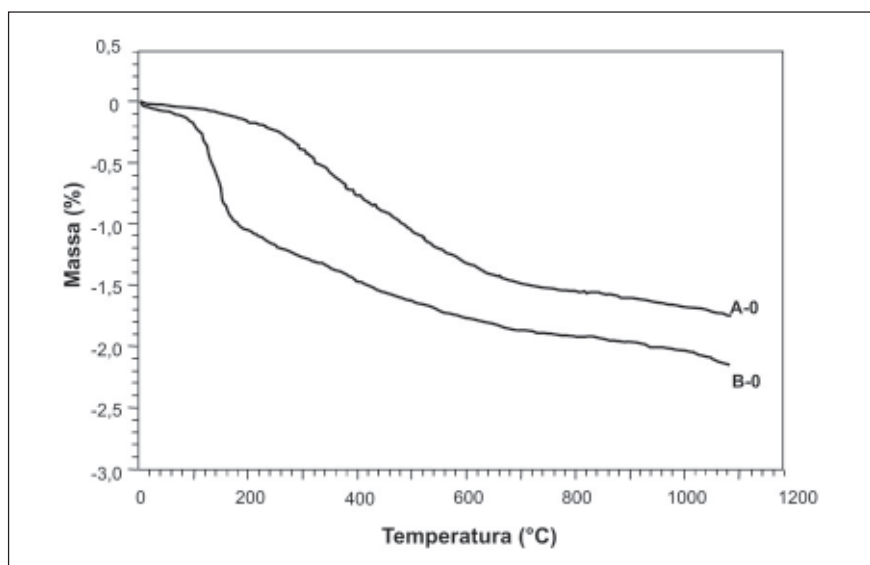


Figura 2 - Perda de massa das amostras dos refratários A-0 (resina *Resol*) e B-0 (resina *Novolaca*) em função da temperatura.

A liberação de matérias voláteis da resina fenólica, principalmente $H_2O_{(g)}$, $H_{2(g)}$, $CH_{4(g)}$, $CO_{(g)}$ e $CO_{2(g)}$ ^[4], demonstra a importância de cuidados especiais durante o aquecimento do refratário, visando à manutenção de sua integridade estrutural. Nesse sentido, a decomposição do ligante sob reduzida taxa de aquecimento merece destaque.

3.1 Densidade de massa aparente e porosidade aparente

A Figura 3 mostra o comportamento da média da densidade de massa aparente (a) e porosidade aparente (b) em função da temperatura de coqueificação dos corpos-de-prova.

Observa-se uma tendência de os refratários manufaturados com a resina *Novolaca*, B-0 e B-1 apresentarem menores valores médios para a densidade de massa aparente. Do mesmo modo, os valores de porosidade aparente desses materiais são superiores. Essa tendência decorre em parte da maior perda de massa evidenciada nos tijolos fabricados com a resina *Novolaca*, sobretudo entre as temperaturas de 100°C a 700°C.

A tendência de aumento da média dos valores de densidade aparente, para os refratários comerciais A-1 e B-1, entre 1000°C e 1200°C, e de redução da porosidade aparente, nesse mesmo intervalo de temperaturas de ensaio, decorre das reações envolvendo os metais antioxidantes, que implicam ganho e perda de massa do sistema, prevalecendo o ganho de massa sob essa atmosfera (caixa de coque)^[4,5,6,7]. Porém, entre 1200°C e 1400°C, a tendência é de a densidade aparente reduzir e de a porosidade aparente aumentar. A queda da densidade nesse intervalo de temperaturas resultou, provavelmente, da expansão anisotrópica da grafita, que gera trincas e defeitos no resfriamento do refratário^[7]. Além disso, acredita-se que haja também uma contribuição substancial da presença de Al e Si.

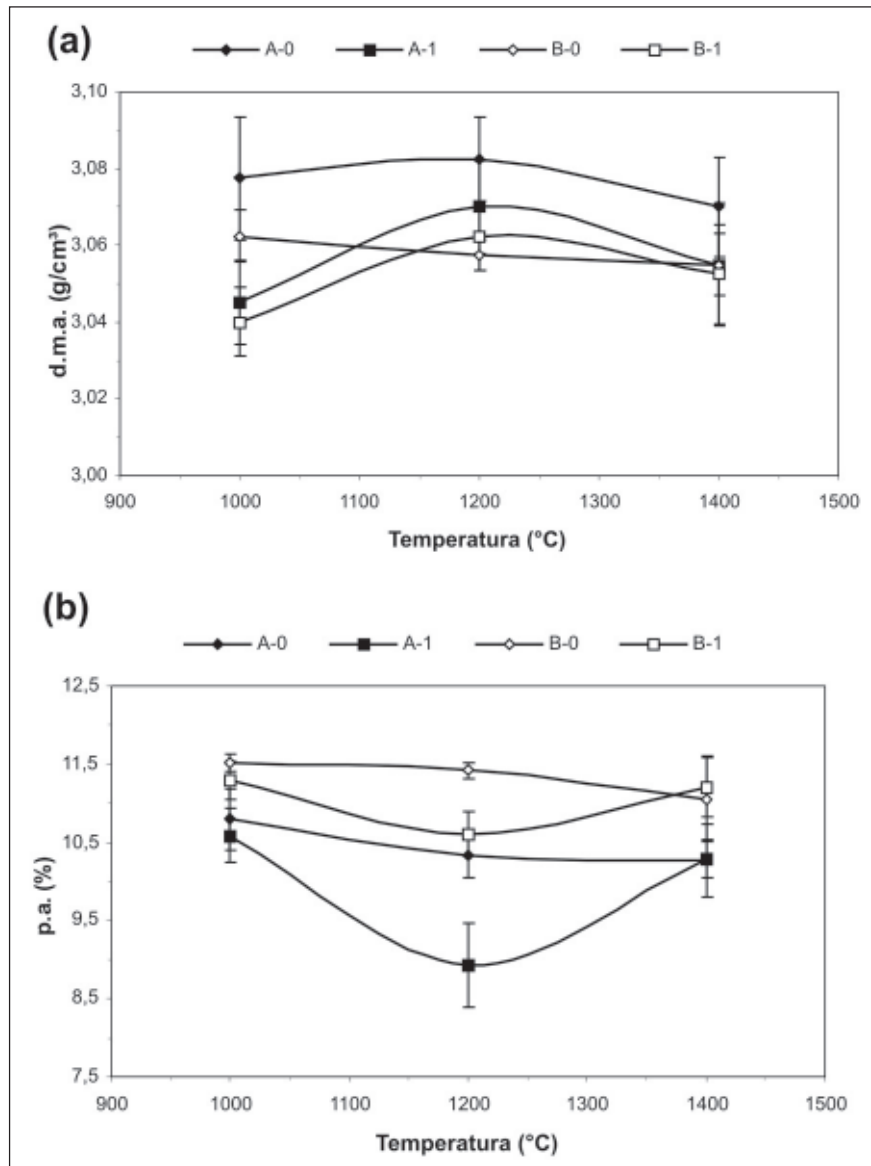


Figura 3 - Densidade de massa aparente (a) e porosidade aparente (b) em função da temperatura de coqueificação dos corpos-de-prova.

3.2 Resistência à flexão a quente

A Figura 4 apresenta a média dos valores de resistência à flexão em função da temperatura de teste.

Os resultados indicaram também que o tipo de resina fenólica influenciou a resistência à flexão na faixa de temperaturas entre 800°C e 1400°C. Os tijolos manufaturados com a resina *Resol* apresentaram valores médios de resistência à flexão superiores. Notou-se também uma tendência de os refratários A-0 e B-0 apresentarem valores médios de resis-

tência à flexão praticamente constantes até cerca de 1200°C. Por sua vez, os tijolos A-1 e B-1 apresentaram significativa elevação nos valores médios de resistência à flexão até a temperatura de 1200°C. De uma forma geral, a redução da resistência à flexão entre 1200°C e 1400°C decorre provavelmente de fases de baixa refratariedade.

3.3 Oxidação

A perda de carbono dos refratários submetidos ao ensaio de oxidação está representada na Figura 5.

Os resultados indicaram que o grau de oxidação foi superior para os tijolos manufaturados com a resina *Novolaca* (B-0 e B-1).

Com relação à influência de outras propriedades, a Figura 6 mostra o comportamento do grau de oxidação com a porosidade aparente de amostras coqueificadas a 1400°C durante 5 horas. A literatura^[8] menciona que o aumento da porosidade influencia negativamente a resistência à oxidação. Para os refratários estudados, houve indicativos de que a menor resistência à oxidação dos tijolos fabricados com a resina B tenha sido decorrente de sua maior porosidade aparente.

3.4 Choque térmico

A Figura 7 mostra as fotografias da seção longitudinal dos corpos-de-prova após sete (A-0 e B-0) e quatro ciclos térmicos (A-1 e B-1). Os resultados forneceram indícios de que o tipo de resina fenólica não influenciou, de forma apreciável, a resistência ao dano por choque térmico. No entanto, houve indicativos de que os tijolos A-1 e B-1 sejam mais susceptíveis ao dano por choque térmico em virtude de reações envolvendo os metais antioxidantes presentes nessas composições.

Houve uma tendência de o dano por choque térmico aumentar com a re-

sistência à flexão a 1200°C (Figura 8). A temperatura de 1200°C foi selecionada por representar a condição térmica em que estes tijolos apresentam maior rigidez. Como critério de propagação de trinca, Hasselman^[9] propôs o parâmetro R''' (Equação 1), que indica que a resistência ao dano por choque térmico é inversamente proporcional ao quadrado da resistência mecânica. Isto explica em par-

te o comportamento observado para esses materiais. Assim, tem-se:

$$R''' = \frac{E \gamma_{wof}}{\sigma_f^2 (1 - \mu)} \quad (1)$$

em que E é o módulo de elasticidade do material, σ_f é a tensão de ruptura, (γ_{wof}) é a energia total de fratura e μ é a razão de *Poisson*.

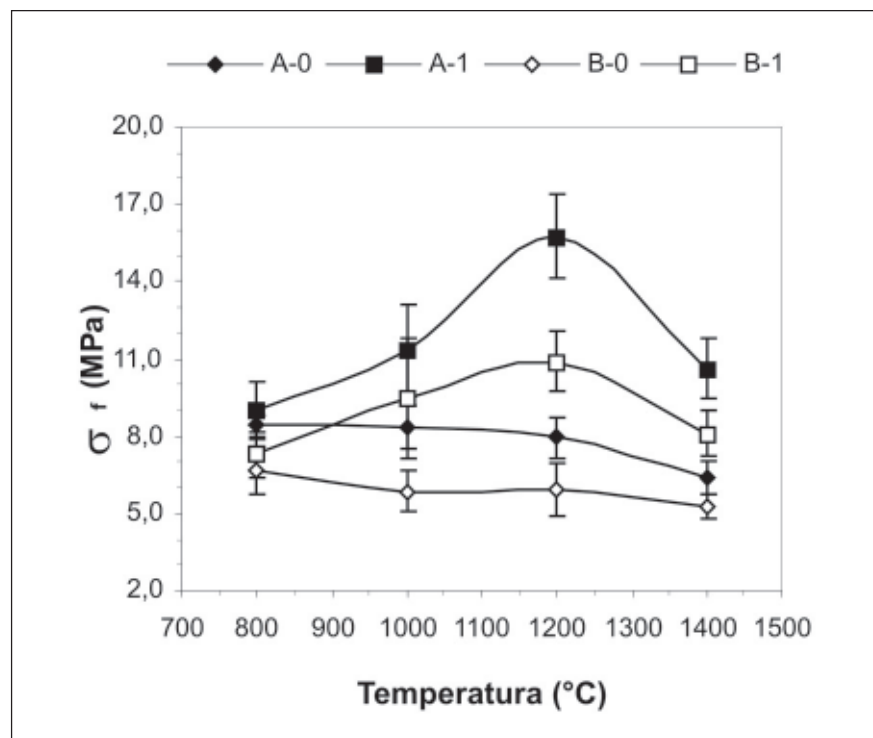


Figura 4 - Valores médios de resistência à flexão em função da temperatura de teste.

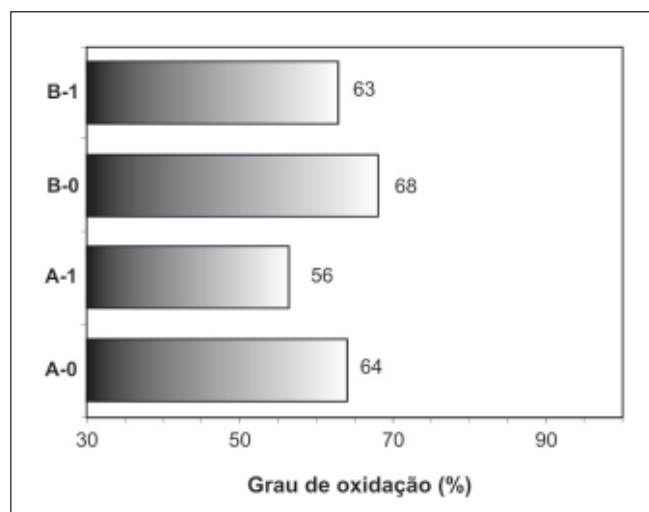


Figura 5 - Grau de oxidação após teste.

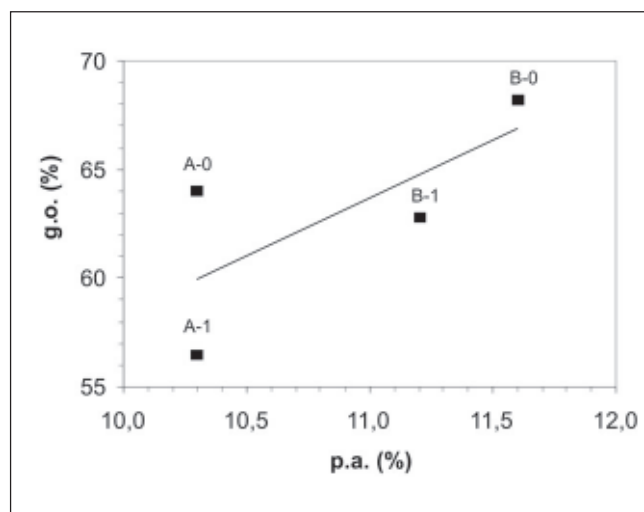


Figura 6 - Grau de oxidação em função da porosidade aparente de corpos-de-prova.

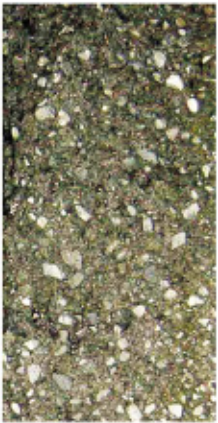
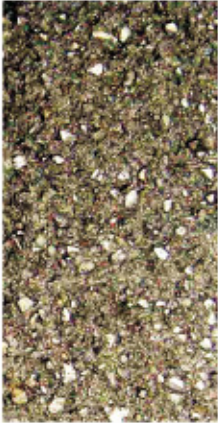
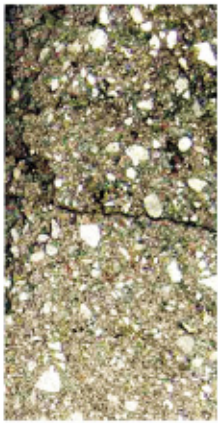

Seção longitudinal dos corpos-de-prova					
	Refratários	A - 0	B - 0	A - 1	B - 1
	Intensidade de dano	1	1	2	2

Figura 7 - Fotografias dos corpos-de-prova após quatro e sete ciclos térmicos (1 < 2).

Outra propriedade para previsão e análise da resistência ao dano por choque térmico é o coeficiente de expansão térmica linear. O parâmetro para a estabilidade de trincas (R_{st}), também proposto por Hasselman^[9], indica que a resistência ao dano por choque térmico é inversamente proporcional ao quadro do coeficiente de expansão térmica linear (Equação 2). Tem-se, então:

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

em que α é o coeficiente de expansão térmica linear.

Para as condições estudadas, os A-0 e B-0, que são aqueles que não contêm antioxidantes, apresentaram menores valores para os coeficientes de expansão térmica linear. Porém não houve diferença significativa entre as composições produzidas com as resinas *Resol* e *Novolaca* (Figuras 9). Isto também corrobora em parte para o desempenho superior dos tijolos isentos de antioxidantes.

3.5 Ataque por escória

A Figura 10 mostra os resultados dos testes para avaliar a resistência ao

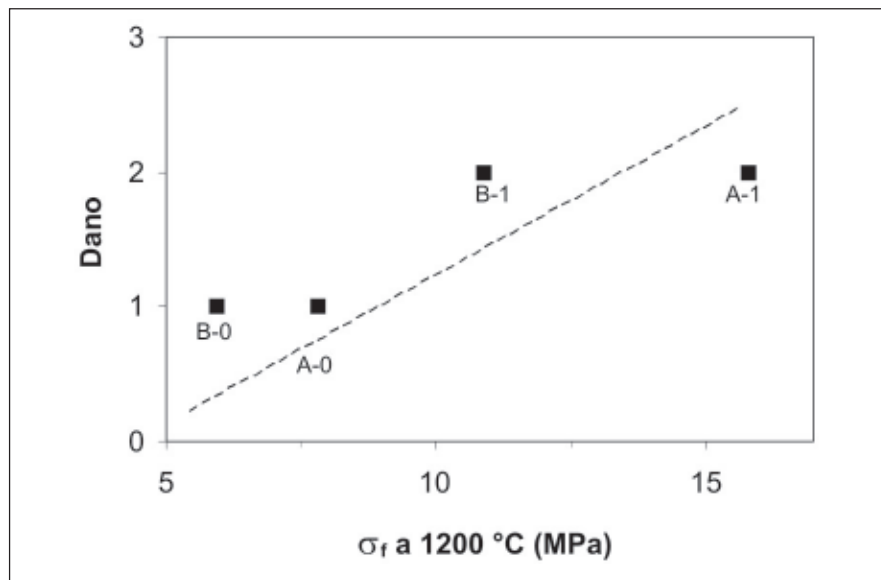


Figura 8 - Dano por choque térmico em função da resistência à flexão a 1200°C.

ataque por escória em forno rotativo. Para manter o banho mais agressivo, a escória foi renovada a cada 2 horas.

Os resultados indicaram que não existem efeitos significativos do tipo de resina no índice de desgaste desses materiais.

4. Conclusões

A maior perda de massa apresentada pela resina *Novolaca*, em atmosfera

inerte, sobretudo entre 100°C e 700°C, reforça a necessidade de cuidados especiais durante o aquecimento do refratário.

Os refratários manufacturados com a resina *Novolaca*, B-0 e B-1, apresentaram menores valores de densidade de massa aparente. Do mesmo modo, os valores de porosidade aparente desses materiais são superiores.

O tipo de resina fenólica afetou a resistência à flexão na faixa de tempera-

tura entre 800°C e 1400°C. Os tijolos manufaturados com a resina *Resol* apresentaram valores médios de resistência à flexão superiores. Houve também uma tendência de os refratários A-0 e B-0 apresentarem valores médios de resistência à flexão praticamente constantes até cerca de 1200°C. Entre 1200°C e 1400°C, houve redução da resistência à flexão.

O grau de oxidação foi superior para os tijolos manufaturados com a resina *Novolaca* (B-0 e B-1), proporcionado pela maior porosidade aparente desses materiais.

A resistência ao dano por choque térmico desses refratários não foi influenciada pelo tipo de resina fenólica. Porém a presença de Si e Al na formulação dos tijolos A-1 e B-1 reduziu a flexibilidade desses refratários, implicando um maior dano por choque térmico. Adicionalmente, esses tijolos apresentaram valores superiores para os coeficientes de expansão térmica linear.

Já para a resistência ao ataque por escória, os resultados indicaram que não existem efeitos significativos do tipo de resina no índice de desgaste desses materiais.

5. Referências bibliográficas

1. ABNT - *Materiais refratários densos conformados - determinação da densidade de massa aparente, porosidade aparente, absorção de densidade aparente da parte sólida*. Método de Ensaio, NBR6220, Rio de Janeiro, 1997, 2p.
2. ABNT - *Materiais refratários - determinação da resistência à flexão a quente*. Método de Ensaio, NBR9642, Rio de Janeiro, 1999, 2p.
3. QUINTELA, M. A., PESSOA C. A., PANDOLFELLI, V. C., RODRIGUES, J. A. A novel methodology to evaluate the oxidation resistance of carbon-containing refractories. *Refractories Applications and news*, v. 07, n. 1, p. 16-20, january/february 2002.
4. YAMAGUCHI, A., KUN, Y. J. Formation and expansion of open pore in carbon-containing refractories and their prevention. *Taikabutsu Overseas*, v. 14, n. 1, p. 20-25, 1992.

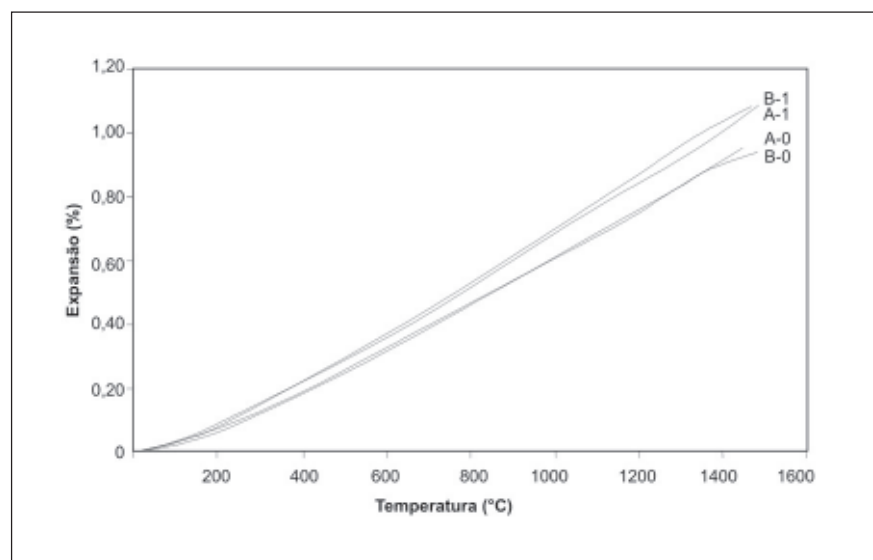


Figura 9 - Expansão térmica para os tijolos ligados com a resina *Resol* (A-0, A-1) e *Novolaca* (B-0, B-1).

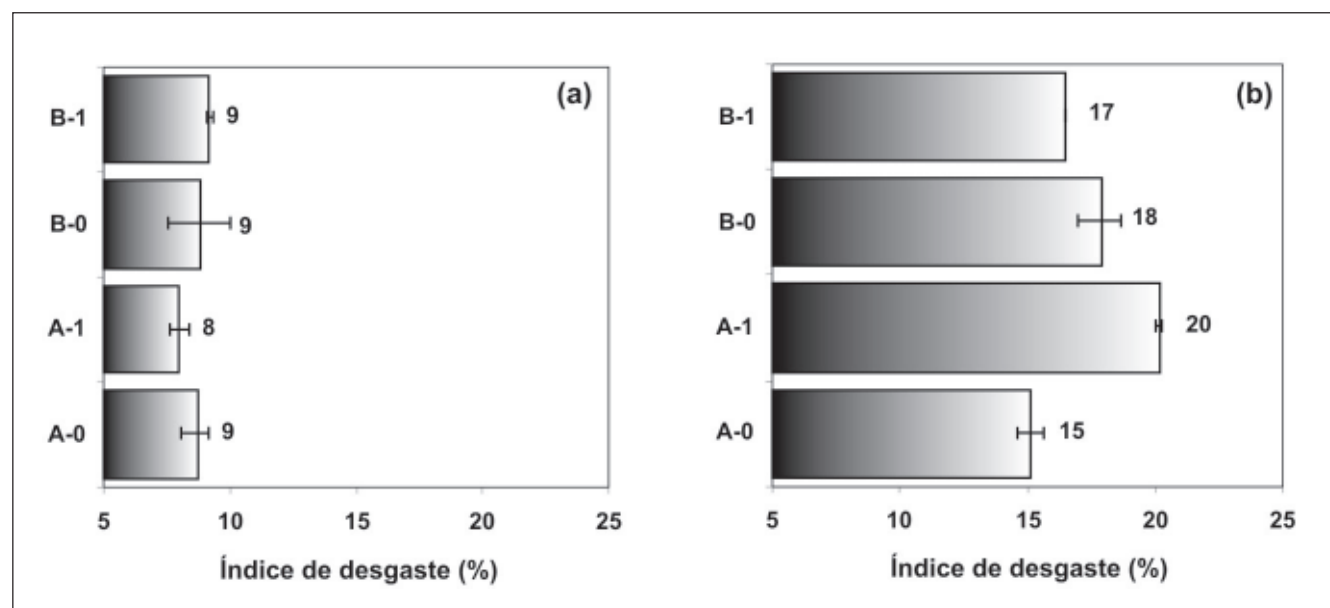


Figura 10 - Índice de desgaste decorrente do teste de ataque por escória em forno rotativo durante 6 horas (a) e 8 horas (b).

5. YAMAGUCHI, A. Behaviors of SiC and Al added to carbon-containing refractories. *Taikabutsu Overseas*, v. 4, n. 3, p. 14-17, 1984.
6. YAMAGUCHI, A. Thermochemical analysis for reaction processes of aluminium and aluminium-compounds in carbon-containing refractories. *Taikabutsu Overseas*, v. 7, n. 2, p. 11-16, 1987.
7. VIEIRA JR, W., BRIAN, R. The nature of the bond in silicon-containing alumina-carbon refractory composites - Part I. In: UNIFIED INTERNATIONAL TECHNICAL CONFERENCE ON REFRACTORIES, BIENNIAL WORLDWIDE CONGRESS, 5, *Anais UNITECR'97*, New Orleans. Proceedings of USA: American Ceramic Society, 1997. p.831-840.
8. RIGAUD, M., BOMBARD, P., XIANGMIN, L., BERTRAND, G. Phase evolution in various carbon-bonded basic refractories. In: UNIFIED INTERNATIONAL TECHNICAL CONFERENCE ON REFRACTORIES, BIENNIAL WORLDWIDE CONGRESS, 1, *Anais UNITECR'93*, São Paulo, Brazil. p. 360-371, 1993.
9. HASSELMAN, D. P. H. Unified theory of thermal shock, fracture initiation and crack propagation in brittle ceramics. *Journal America Ceramic Society*, v. 52, n. 11, p. 600-604, 1969.

Artigo recebido em 26/03/2007 e aprovado em 19/11/2008.

Descubra as muitas informações da: **Geologia, Mineração, Metalurgia & Materiais e Engenharia Civil.**



Assine e publique na Rem

Conheça o nosso novo site: www.rem.com.br