

Projeto de Pesquisa para Seleção de Doutorado em Fluxo Contínuo

Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo (EEL-USP)

Desenvolvimento de Concreto Refratário Auto Escoante de Partida à Frio para
Conjunto de Porta Ventos de Alto Forno

Ângelo Cristante Neto

Objetivo

O objetivo deste projeto é o desenvolvimento de concretos refratários auto escoante de partida à frio para conjunto de porta ventos de alto-forno.

Justificativa

O aumento da competitividade entre as indústrias siderúrgicas e a busca por maior eficiência na produção de ferro e aço com elevados graus de pureza tem impulsionado a indústria de refratários a desenvolver materiais com propriedades mais avançadas.

O desenvolvimento de concretos refratários com partida a frio possibilita o uso do material refratário logo após a aplicação sem a necessidade do processo de secagem antes de entrar em operação, a fim de reduzir o lucro cessante.

Além disso, o desenvolvimento de refratários com propriedades auto escoantes possibilita a instalação de concretos refratários em peças de geometria complexa minimizando o uso de sistema de vibração. Isto aumenta a velocidade de instalação de refratários monolíticos e diminui as chances de erros de instalação devido ao emprego inadequado de vibradores.

Revisão Bibliográfica

Conjunto de Porta Ventos de Alto Forno

O conjunto de porta ventos (CPV) de alto-forno (AF) consiste de dutos metálicos revestidos com material refratário, normalmente um concreto. Esses dutos conduzem ar pressurizado por volta de 4 atmosferas e temperatura em torno de 1100°C dos regeneradores para dentro do alto-forno (PEACEY; DAVENPORT, 1979). O carcaça metálica do CPV tem 350°C como temperatura máxima de trabalho. Portanto, o concreto

refratário para conjunto de porta ventos de alto forno tem como objetivo resistir à abrasão do ar pressurizado à 1100°C, conter o calor no interior e proteger a carcaça metálica (CRISTANTE et al., 2021; CRISTANTE NETO, 2019; MCKEE, 1935).

A instalação dos atuais concretos refratários nas carcaças metálicas do conjunto de portas ventos dos altos-fornos de siderúrgicas nacionais demanda a utilização de vibradores e necessitam de secagem controlada das estruturas. O uso de materiais refratários auto-escoantes poderia diminuir o tempo e recursos usados para a preparação dos CPVs. Já o uso de materiais com sistema de pega não hidráulico possibilita a partida a frio dos CPVs.

Durante as partidas e paradas do alto-forno o ar quente, sopro, que passa pelo conjunto de porta ventos é interrompido. Causando mudanças bruscas de temperatura no concreto refratário que podem levar a falhas por choque térmico, tanto no resfriamento quanto no aquecimento. Portanto é importante que o concreto refratário seja resistente ao dano por choque térmico para evitar o aparecimento de pontos quentes na carcaça metálica e consequente parada não programada do alto-forno para manutenção do CPV.

Concretos para conjunto de porta ventos de alto-forno devem proporcionar propriedades distintas como baixa condução térmica e resistência ao dano por choque térmico. Além disso, a preparação dos CPVs atuais exige mão de obra, equipamentos, e secagem controladas para atingirem as propriedades desejadas dos concretos refratários utilizados. Portanto é interessante do ponto de vista técnico e econômico e é o objetivo desse projeto o desenvolvimento de concretos refratários capazes de suportar as condições de trabalho impostas nos CPVs e que propicie a retomada em operação em tempos mais curtos, reduzindo o lucro cessante.

Concretos Refratários

Refratários são materiais engenheirados para aplicações e usos específicos e complexos, geralmente envolvendo ambientes de alta temperatura (LEE et al., 2001; LEE; MOORE, 2005). Esses materiais consistem de combinações especiais de distribuição de partículas, composição química e mineralógica, e quantidade e tipo de líquido aditivo para atingir a performance desejada.

Esses materiais podem ser classificados quanto a composição química, forma de instalação e modo de aplicação. A classificação por composição química pode ser avaliada quanto ao caráter químico ácido, neutro ou básico. Os refratários podem ser divididos quanto instalação de formas pré-definidas (tijolos) ou monolíticos (adaptável ao molde). Este último, consiste da forma mais utilizada de refratários atualmente (LEE; MOORE, 2005) devido a diversidade de modos de aplicação e ao desenvolvimento tecnológico das microestruturas. Enquanto tijolos refratários tem formas e tamanhos pré-formados, os monolíticos podem ser aplicados em moldes com e sem a aplicação de vibração e por projeção seca e úmida (LEE et al., 2001; LEE; MOORE, 2005).

Tipos de Ligantes em Concretos Refratários

Os materiais monolíticos podem ser ligados para formar um material sólido por ligações hidráulicas, químicas, coloidais, ou combinações de duas ou mais técnicas (BAYOUMI; EWAIS; EL-AMIR, 2021; PARR et al., 2015; SARKAR, 2020). As ligações hidráulicas são compostas pela reação do material ligante com água. Compostos de aluminato de cálcio são os tipos mais comuns de ligantes para monolíticos refratários. Os concretos ligados por reações químicas são constituídos por materiais não hidráulicos e inorgânicos. Ácido fosfato é o tipo mais comum deste tipo de ligação. Já as ligações

coloidais consistem de nano-materiais suspensos em uma solução aquosa. Sílica coloidal é o tipo mais comum deste tipo de ligação.

As ligações hidráulicas formam compostos hidráulicos que fornecem boa resistência mecânica à temperatura ambiente. Esses compostos, porém, liberam a água ligada em temperaturas intermediárias. Isto diminui a resistência mecânica desses materiais nas temperaturas intermediárias e potencializa a explosão e ruptura da estrutura devido a pressão interna do vapor (BAYOUMI; EWAIS; EL-AMIR, 2021; LEE et al., 2001; SARKAR, 2020). Além disso, esses compostos desenvolvem estruturas com baixa permeabilidade dificultando a saída da água contida nas ligações químicas. Essa característica faz com que esses materiais tenham que passar por processos controlados de secagem até atingirem a temperatura de serviço.

As ligações químicas por ácido fosfórico e sílica coloidal não produzem água quimicamente ligada (BAYOUMI; EWAIS; EL-AMIR, 2021; SARKAR, 2020). Isto facilita o processo de secagem e de iniciação do processo onde os concretos refratários contendo esses materiais ligantes estão instalados.

Resistência ao Choque Térmico de Concretos Refratários

A resistência ao dano por choque térmico em materiais refratários é geralmente medida por ciclagem térmica e por parâmetros de resistência ao dano por choque térmico (CRISTANTE et al., 2021; RIBEIRO et al., 2016; SCHACHT, 2004).

O método da ciclagem térmica é utilizado para potencialmente simular o gradiente de temperatura de serviço do refratário e por existir normas técnicas padronizadas. O ensaio geralmente consiste em colocar amostras de refratários sobre um gradiente de temperatura e em seguida medir o módulo de ruptura (MOR) e/ou módulo de elasticidade

(ME). Esse procedimento é repetido várias vezes e os valores de MOR e ME são comparados com os valores sem efeito do choque térmico. Refratários semelhantes podem não apresentar diferença significativa nos valores medidos ou necessitam de inúmeros ciclos térmicos até a falha dificultando a seleção do material desejado (CRISTANTE et al., 2021).

O método de seleção por parâmetros de resistência ao dano por choque térmico consiste na combinação de diferentes propriedades térmicas e mecânicas dos refratários analisados. A resistência a propagação de trincas é uma dessas propriedades. Essa propriedade foi inicialmente medida para refratários em 1964 por Nakayama (NAKAYAMA, 1964). Desde então esta propriedade tem mostrado grande potencial para classificar materiais refratários quanto a resistência por dano ao choque térmico (CRISTANTE et al., 2021; LARSON et al., 1974; MIYAJI; TONNESEN; RODRIGUES, 2014; RIBEIRO et al., 2016). As equações 1 e 2 mostram dois parâmetros de resistência ao dano por choque térmico propostos por Hasselman (HASSELMAN, 1969; SCHACHT, 2004):

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

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

onde R'''' e R_{st} são os parâmetros de resistência ao dano por choque térmico, E é o módulo de elasticidade, γ_{wof} é o trabalho de fratura, σ é o módulo de ruptura, e α é o coeficiente de expansão térmica.

Quanto maior o valor de R''' ou R_{st} maior a resistência ao choque térmico do material analisado. Esses parâmetros relacionam a capacidade de dissipar a energia potencial elástica contida na microestrutura do material no momento da propagação da trinca. Esses parâmetros tem se mostrado semelhantes (RIBEIRO et al., 2016).

Materiais e Procedimento Experimental

Materiais e Formulações

Serão utilizadas como matérias-primas na formulação dos concretos refratários os seguintes materiais comerciais de grau industrial:

- a) Mulita com granulometria variando de 0,044mm até 6mm,
- b) Fumo de sílica,
- c) Alumina tabular com granulometria menor que 0,044mm,
- d) Óxido de magnésio pulverizado,
- e) Ácido cítrico,
- f) Cimento de aluminato de cálcio,
- g) Sílica coloidal e
- h) Fosfato de monoalúminio.

Tendo em vista que a distribuição granulométrica de monolíticos refratários tem influência nas propriedades de escoamento, densidade e propriedades finais de aplicação (SARKAR, 2016), a Tabela 1 mostra as seis formulações que serão desenvolvidas variando o tipo de ligante e a distribuição granulométrica de partículas. Serão utilizados como ligantes o aluminato de cálcio, sílica coloidal e o fosfato de

monoaluminio. A título de comparação serão preparados concretos para aplicação por vibração e concretos alto-escoantes, sendo que as distribuições granulométricas serão desenvolvidas utilizando o modelo de Andreasen com coeficiente “q” de 0.29 para refratários instalados por vibração e 0.21 para refratários auto-escoantes.

Ligante	Instalação	q	Nomenclatura
Aluminato de Cálcio	Vibração	0.21	CV
	Auto-Escoante	0.29	CA
Sílica Coloidal	Vibração	0.21	SV
	Auto-Escoante	0.29	SA
Ácido Fosfórico	Vibração	0.21	FV
	Auto-Escoante	0.29	FA

Tabela 1: Ligante, método de instalação, e coeficiente “q” dos refratários que serão desenvolvidos.

Os escoamentos das formulações desenvolvidas serão medidos utilizando um cone de escoamento similar ao proposto na ASTM C230 (2020) e uma mesa vibratória. O tempo trabalho e de cura será avaliado utilizando um copo de plástico em 12 cubos de 50mm³. O copo será apertado até que o refratário não permita deformação. Os cubos serão testados quanto a resistência a compressão duas, quatro, seis e oito horas depois da preparação dos corpos de prova.

Os refratários desenvolvidos com aluminato de cálcio serão utilizados como referência. Refratários com sílica coloidal e fosfato de monoaluminio serão utilizados como ligantes alternativos ao aluminato de cálcio. A substituição do ligante tem como objetivo a partida a frio.

As seguintes técnicas de caracterizações serão utilizadas neste projeto de tese:

- a) Difractometria de raios X com refinamento Rietveld,
- b) Termogravimetria,
- c) Módulo de elasticidade em função da temperatura,
- d) Resistência à explosão à 600°C e 1100°C,
- e) Permeabilidade
- f) Porosidade aparente e
- g) Massa específica aparente (ASTM C20 - 2015)

Após a formulação final dos seis diferentes tipos de refratários serão moldados 30 corpos de provas de 40x40x160mm para ensaios referentes a seleção para conjunto de porta ventos de alto forno. Os corpos de provas serão queimados à 1100°C por cinco horas.

Seleção de Materiais para Conjunto de Porta Ventos de Alto Forno

Refratários utilizados no conjunto de porta ventos de alto-forno devem apresentar alta resistência ao dano por choque térmico e baixa condutividade térmica (CRISTANTE et al., 2021; CRISTANTE NETO, 2019).

A resistência ao dano por choque térmico dos refratários será avaliada por ciclagem térmica seguindo a norma ASTM C1171-2016 e pela análise dos parâmetros de resistência ao dano por choque térmico propostos por Hasselman (HASSELMAN, 1969).

Os ensaios de ciclagem térmica consistem em colocar amostras em um forno pré-aquecido à 1100°C. As amostras permanecem no forno por 15 minutos e depois são retiradas e expostas ao ar à temperatura ambiente. Esse procedimento consiste em um ciclo térmico. Os materiais avaliados serão submetidos de zero a cinco ciclos térmicos. O módulo de elasticidade dinâmico (ASTM E1876 - 2015) e o módulo de ruptura por flexão três pontos serão avaliados (ASTM C133 - 2015) após cada ciclo térmico.

As seguintes propriedades serão medidas para o cálculo dos parâmetros de resistência ao dano por choque térmico: módulo de ruptura por flexão três pontos (ASTM C133 - 2015), módulo de elasticidade dinâmico (ASTM E1876 - 2015), coeficiente de expansão linear (ASTM E228 - 2017), e trabalho de fratura em amostras com o entalhe Chevron.

A condutividade térmica será medida seguindo a norma ASTM C201 - 2019. Para este ensaio serão utilizadas amostras de 25x25x150mm secas à 120°C por 24 horas.

Originalidade

Este projeto tem como originalidade o desenvolvimento de concretos para CPV-AF com propriedades de partida a frio e auto escoante.

Recursos necessários

As matérias primas necessárias serão doadas por uma empresa de refratários nacional.

Cronograma das atividades

Atividade / Semestre	1	2	3	4	5	6	7	8
Revisão bibliográfica								
Caracterização das matérias primas								
Desenho dos concretos refrátarios								
Caracterização dos concretos								
Elaboração da qualificação								
Discussão dos resultados								
Elaboração da Dissertação								
Publicação de artigos científicos								
Disciplinas								

Tabela 2: Cronograma das atividades.

Referências

BAYOUMI, I. M. I.; EWAIS, E. M. M.; EL-AMIR, A. A. M. Rheology of refractory concrete: An article review. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, p. 1–17, Mar. 2021.

CRISTANTE, Â. et al. Study of the castable selection for blast furnace blowpipe.

Ceramics International, v. 47, n. 14, p. 19443–19454, Jul. 2021.

CRISTANTE NETO, Â. **Estudo comparativo da resistência ao dano por choque térmico em refratários para conjunto de porta ventos de alto-forno**. Lorena:

Universidade de São Paulo, 1 Oct. 2019.

HASSELMAN, D. P. H. Unified Theory of Thermal Shock Fracture Initiation and Crack Propagation in Brittle Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 52, n. 11, p. 600–604, Nov. 1969.

LARSON, D. R. et al. Fracture Toughness and Spalling Behavior of High-Al₂O₃ Refractories. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 57, n. 10, p. 417–421, 1974.

LEE, W. E. et al. **Castable refractory concretes** **International Materials Reviews**, 2001.

LEE, W. E.; MOORE, R. E. Evolution of in Situ Refractories in the 20th Century.

Journal of the American Ceramic Society, v. 81, n. 6, p. 1385–1410, 2005.

MCKEE, A. G. **Insulated blowpipe** USA, 1935.

MIYAJI, D. Y.; TONNESEN, T.; RODRIGUES, J. A. Fracture energy and thermal shock damage resistance of refractory castables containing eutectic aggregates. **Ceramics International**, v. 40, n. 9 PART B, p. 15227–15239, 2014.

NAKAYAMA, J. A Bending Method for Direct Measurement of Fracture Energy of Brittle Material. **Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers**, v. 3, n. 7, p. 422–423, 1964.

PARR, C. et al. A review of refractory bond systems for monolithic castable refractories. **Refractories WorldForum**, v. 7, n. 2, p. 63–72, 2015.

PEACEY, J. G.; DAVENPORT, W. G. **The Iron Blast Furnace**. 1. ed. Willowdale: Elsevier, 1979.

RIBEIRO, G. C. et al. Thermal shock resistance of a refractory castable containing andalusite aggregate. **Ceramics International**, v. 42, n. 16, p. 19167–19171, 2016.

SARKAR, R. Particle Size Distribution for Refractory Castables: A Review. **Interceram - International Ceramic Review**, v. 65, n. 3, p. 82–86, 1 Jun. 2016.

SARKAR, R. Binders for Refractory Castables: An Overview. **Interceram - International Ceramic Review**, v. 69, n. 4–5, p. 44–53, 11 Sep. 2020.

SCHACHT, C. A. **Refractories handbook**. [s.l: s.n.].

Informações relevantes quanto à produção do orientador

O Orientador: Dr. Fernando Vernilli Jr é docente pela USP, Pós Doutor pela UFSCar, Doutor em Química pela UNESP, Mestre em Engenharia de Materiais e Engenheiro Químico pela EEL-USP. Expertise do orientador: mais de 40 anos de experiência na área de materiais cerâmicos e desde o início de seu doutorado em 1998 vem se especializando em materiais cerâmicos refratários para siderurgia. Além de sua vasta experiência na área, o Prof. Vernilli possui forte interação com a indústria, tanto com os fabricantes como também com os usuários. Assim, o tema do projeto de tese é totalmente aderente aos projetos desenvolvidos pelo orientador.