



CARACTERIZAÇÃO DE CONCRETOS NANOESTRUTURADOS PARA CANAL DE CORRIDA DE ALTO-FORNO*

João Filipe Cavalcanti Leal¹
Ricardo Israel do Couto²
Marco Antônio Quintela³

Resumo

São apresentados e discutidos os resultados da caracterização de concretos nanoestruturados do sistema Al_2O_3 -SiC-C para canal de corrida. Foram avaliadas três composições, denominadas A, B e C, ligadas por sílica coloidal. Os corpos de prova para determinação das propriedades físicas e químicas foram moldados em escala laboratorial com auxílio de forma metálica. O concreto A foi desenvolvido por um fabricante nacional. O concreto B é o concreto A modificado, ou seja, contém uma fase extra. O ajuste da composição A visou adequar as propriedades desse concreto às variáveis de processos da Usiminas. Os resultados de testes laboratoriais indicaram que o concreto modificado (B) apresentou desempenho compatível ao do concreto C, tradicionalmente utilizado na Usiminas. As principais vantagens dessa geração de concretos ligados por sílica coloidal são bombeamento estável e reduzido tempo de secagem.

Palavras-chave: Sílica coloidal; Concreto; Refratário.

CARACTERIZATION OF NANOSTRUCTURED CASTABLES FOR BLAST FURNACE THROUGH

Abstract

Research results for characterization of nanostructured refractory castable for blast furnace trough are presented and discussed. Three compositions nominated A, B and C were investigated. The samples for determining physical and chemical properties were prepared by casting the mixture into the steel form. The results indicated that the castable B showed compatible performance in comparison to traditional castable used at Usiminas. The main advantages of colloidal silica-containing castables are stable pumping and shorter drying time.

Keywords: Colloidal silica; Castable; Refractory.

¹ Engenheiro de Materiais, Técnico de Pesquisa, Centro de Tecnologia Usiminas, Ipatinga, MG, Brasil.

² Engenheiro Civil, Gerente, Gerência de Refratários, Usiminas, Ipatinga, MG, Brasil.

³ Engenheiro Mecânico, M.Sc.; MBA, Pesquisador, Centro de Tecnologia Usiminas, Ipatinga, MG, Brasil.

* Contribuição técnica ao 44^o Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15^o Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2^o Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.



1 INTRODUÇÃO

Desde meados da década passada, parte dos canais de corrida dos altos-fornos da Usiminas tem sido revestida com concretos do sistema Al_2O_3 -SiC-C ligados por partículas nanométricas de sílica. Em princípio, as principais vantagens dessa classe de concretos são o bombeamento estável, a secagem em tempo reduzido e o desempenho operacional compatível com o de concretos tradicionais ligados por cimento [1-2].

No Brasil, as universidades desencadearam, nos últimos dez anos, uma série de esforços para melhor entender as características e propriedades dos concretos ligados por sílica coloidal. Paralelamente, a indústria refratária, em sintonia com a demanda por materiais inovadores, desenvolveu e disponibilizou os concretos ligados por partículas nanométricas de sílica, denominados concretos nanoestruturados, que representam uma opção atrativa para a siderurgia [3-4].

Nesse contexto, são apresentados e discutidos os resultados de testes e análises laboratoriais para caracterização de concretos nanoestruturados do sistema Al_2O_3 -SiC-C para canal de corrida. Foram avaliadas três composições, denominadas A, B e C, ligadas por sílica coloidal. O concreto C tem sido utilizado com sucesso na Usiminas. O concreto A foi desenvolvido por um fabricante nacional. Por sua vez, o concreto B é a formulação do concreto A modificada, ou seja, foi adicionada uma fase extra. O ajuste da composição A visou adequar as propriedades desse concreto às variáveis de processo da Usiminas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O desempenho de três formulações (A, B e C) de concreto do sistema Al_2O_3 -SiC-C ligado por sílica coloidal foi avaliado através de ensaios e análises laboratoriais. Os três concretos contêm aproximadamente 18 % de SiC + C. Os corpos de prova foram confeccionados com auxílio de formas metálicas, conforme as recomendações do fabricante.

2.1 Segregação do Concreto

A segregação de fases, caracterizada principalmente pelo movimento descendente de partículas mais densas e maiores durante o bombeamento e aplicação industrial do concreto, representa um problema potencial para o revestimento de canais de corrida. O principal efeito negativo é o gradiente de propriedades ao longo do concreto.

O experimento desenvolvido na Usiminas empregou forma metálica de 100 mm de diâmetro por 500 mm de altura dividida em cinco segmentos. As composições foram previamente misturadas a seco durante 2 min. Posteriormente, a sílica coloidal, cerca de 9 % em peso, foi adicionada de forma gradual. A mistura foi mantida por mais 4 min no misturador planetário, em alta rotação, vertida na forma e submetida à vibração por 10 min. Imediatamente, foram retiradas da forma três camadas de 70 mm de altura de concreto, referentes às regiões superior, intermediária e inferior, para análise granulométrica a úmido (peneiras de 4 mm, 2 mm, 1 mm e 0,21 mm). Além disso, a quantidade de líquido dessas camadas foi determinada após secagem em estufa a 110°C (24 h). Foram avaliados os concretos A e C.

* Contribuição técnica ao 44^o Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15^o Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2^o Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.



As características dos concretos A e B são semelhantes, motivo pelo qual não foi investigada a segregação do concreto B. O desenho esquemático do teste de segregação é apresentado na figura 1.

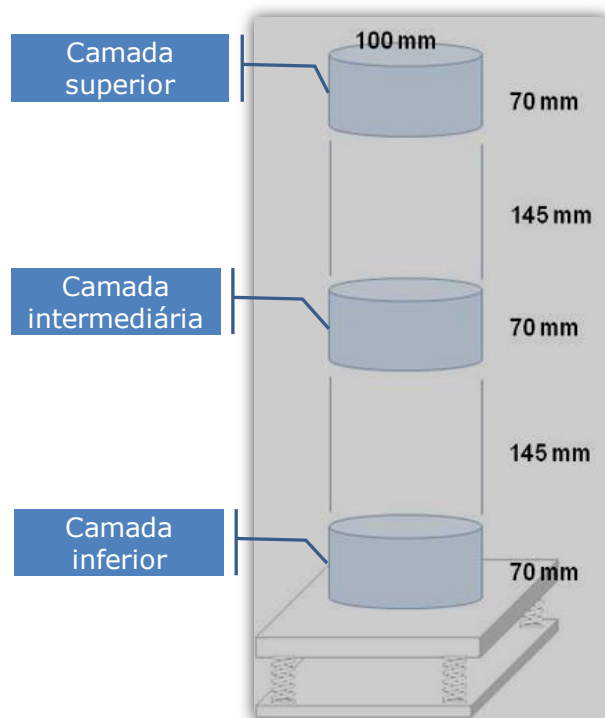


Figura 1. Desenho esquemático do experimento para avaliar a segregação dos concretos.

2.2 Composição Mineralógica

A composição de fases cristalinas foi determinada por meio de difratometria de raios-X. Foram estudadas as amostras dos concretos após teste para avaliar a resistência à flexão a 1400 °C em atmosfera de nitrogênio.

2.3 Distribuição de Tamanho de Poros

A distribuição de tamanho de poros foi determinada por meio de porosimetria de mercúrio em amostras dos concretos após ensaio para avaliar a resistência à flexão a 1400°C em atmosfera de nitrogênio.

2.4 Resistência à Flexão a Quente

A resistência à flexão foi medida na temperatura de 1400°C, em atmosfera de nitrogênio, com encharque de 30 min. Os corpos-de-prova nas dimensões de 25 mm x 25 mm x 150 mm foram previamente coqueificados a 1400°C por 5 h.

2.5 Resistência ao Dano por Choque Térmico

O teste consistiu na imersão de cerca de 60 % do comprimento do corpo-de-prova (40 mm x 40 mm x 160 mm) em gusa a 1500 °C durante 60 s e resfriamento em água durante 20 s. Foram realizados sete ciclos de aquecimento e resfriamento.

* Contribuição técnica ao 44^o Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15^o Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2^o Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.



2.6 Resistência ao Ataque por Escória

O ensaio para determinar a resistência ao ataque por escória foi realizado em forno rotativo entre 1530 °C e 1580 °C durante 6 h. Foram utilizados corpos-de-prova de seção trapezoidal nas dimensões de (88 mm; 68 mm) x 30 mm x 190 mm. O ensaio foi efetuado com escória típica de altos-fornos. A composição química da escória utilizada no ensaio é apresentada na tabela 1.

Tabela 1. Composição química da escória utilizada no ensaio.

Composição química (%)	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	S	TiO ₂	B2	B4
	45,26	35,71	6,22	10,96	0,35	0,45	0,51	1,07	1,26	1,10

B2 = Basicidade binária B4 = Basicidade quaternária

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Segregação do Concreto

Os concretos A e C apresentaram comportamento homogêneo, ou seja, não houve indícios de segregação (figura 2). Para cada concreto, as camadas inferior, intermediária e superior apresentaram distribuição granulométrica semelhantes. A quantidade de líquido também não apresentou variação substancial.

Na prática, a segregação pode provocar obstrução da mangueira durante o bombeamento do concreto e afetar o desempenho industrial do revestimento em virtude do gradiente de propriedades [2]. Portanto, a metodologia desenvolvida na Usiminas representa um recurso importante para avaliar eventual segregação do concreto durante aplicação industrial.

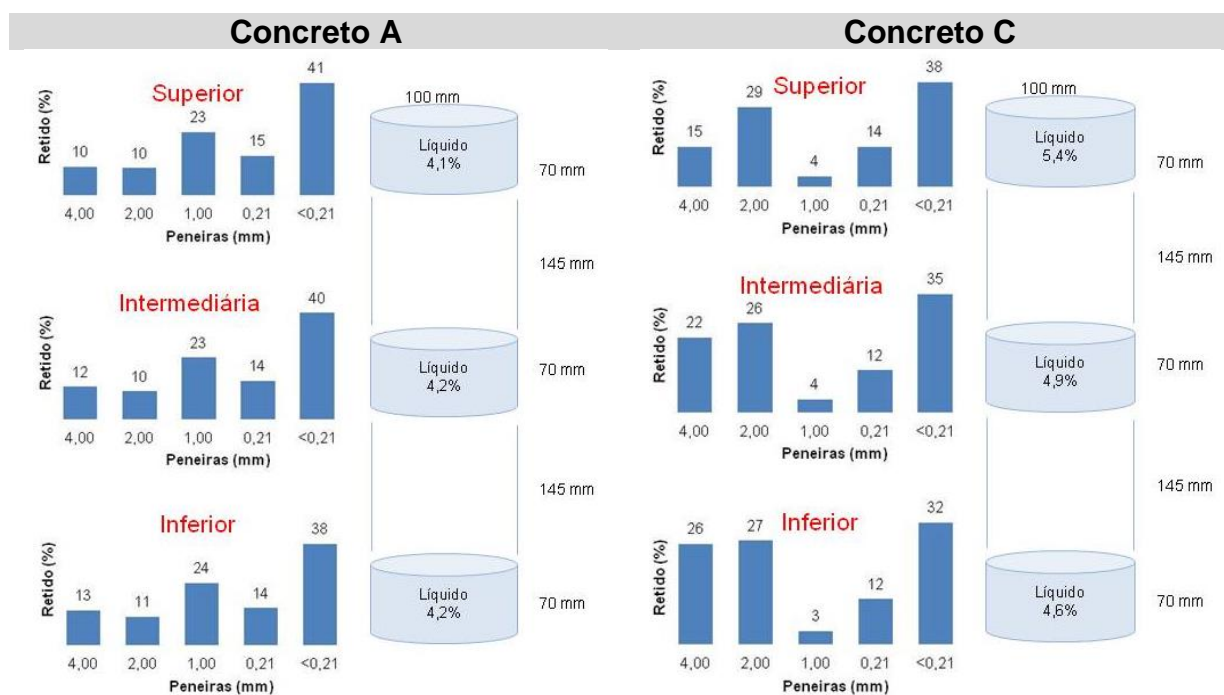


Figura 2. Resultados de segregação para os concretos A e C. São apresentadas as distribuições granulométricas das camadas denominadas superior, intermediária e inferior.

* Contribuição técnica ao 44^o Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15^o Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2^o Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.



3.2 Composição Mineralógica

Na tabela 2 é apresentada a composição mineralógica de amostras dos concretos secas a 110°C (24 h) e após teste de resistência à flexão a 1400 °C, em atmosfera de nitrogênio. Os resultados indicaram a formação de mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) após tratamento térmico a 1400°C, em intensidade significativa no concreto A. O concreto B, que possui composição similar à do concreto A, apresentou mulita em quantidade residual. Acredita-se que a incorporação de fase extra tenha aumentado a distância entre as fases precursoras (Al_2O_3 e SiO_2) da mulita, com prejuízo ao processo de difusão, nucleação e crescimento da mulita [3]. A intensidade do SiC no concreto B também foi superior. Esse comportamento pode estar associado à oxidação menos intensa do SiC. Essa hipótese ganha importância quando se considera que as linhas de difração de raios-X do carbono não foram observadas no concreto A.

Tabela 2. Composição mineralógica de amostras dos concretos A, B e C secas a 110°C (24 h) e após teste para avaliar a resistência à flexão a 1400°C.

Concreto	Tratamento Térmico	Al_2O_3	SiC	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	C
A	110°C	↑↑↑	↑↑	ND	↑
	1400°C	↑↑↑	↑↑	↑↑	ND
B	110°C	↑↑↑	↑↑	ND	↑
	1400°C	↑↑↑	↑↑↑	+	+
C	110°C	↑↑↑	↑↑	ND	↑
	1400°C	↑↑↑	↑↑	↑	+

↑↑↑ Forte ↑↑ Média ↑ Fraca + Residual ND = Não Detectada

3.3 Distribuição de Tamanho de Poros

Na tabela 3 e figura 3 são mostrados os resultados de distribuição de tamanho de poros. O concreto B apresentou menores valores de porosidade aparente e diâmetro médio de poros. Na figura 3 se observa que os poros de maior frequência para o concreto B pertencem à classe de 0,2 μm e os do concreto A à classe de 1 μm. Na prática, a adição de fase extra na matriz do concreto B proporcionou uma estrutura de menor porosidade e menos grosseira.

Tabela 3. Diâmetro médio de poros e porosidade aparente dos concretos A, B e C após teste para avaliar a resistência à flexão a 1400°C.

Concreto	Diâmetro médio de poros (μm)		Porosidade aparente (%)	
	Análise 1	Análise 2	Análise 1	Análise 2
A	2,0	2,2	14,3	14,1
B	0,5	0,4	13,9	13,0
C	1,5	1,4	14,6	14,9

* Contribuição técnica ao 44^o Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15^o Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2^o Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.

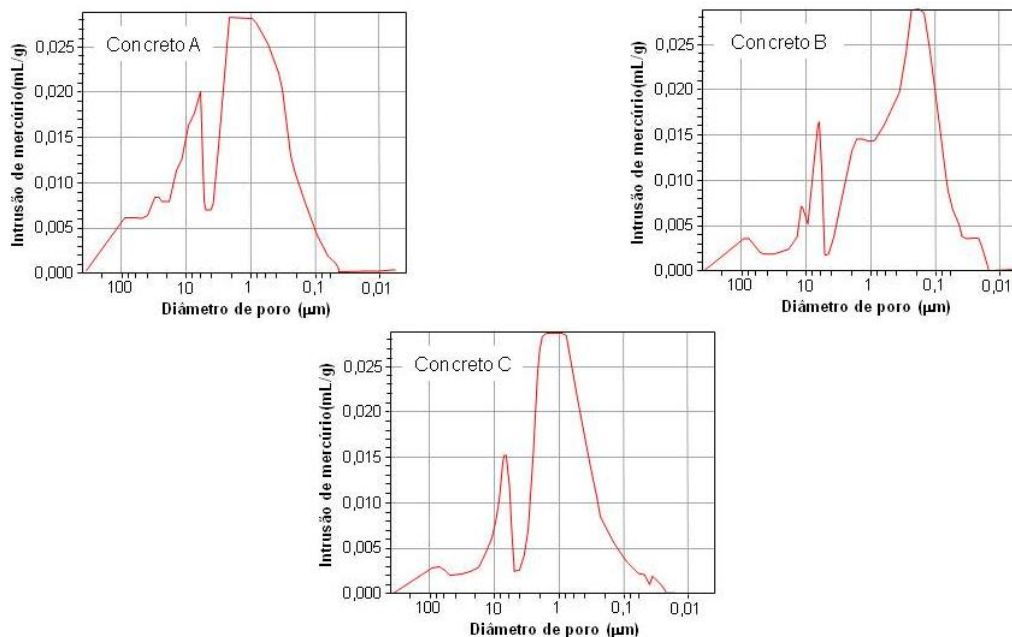


Figura 3. Distribuição de tamanho de poros relativa à análise 1.

3.4 Resistência à Flexão a Quente

Os resultados indicaram que a fase adicional exerceu efeito significativo na resistência mecânica do concreto B, que apresentou resistência à flexão a 1400 °C cerca de quatro vezes superior à do concreto A. O concreto C também apresentou alta resistência mecânica (figura 4).

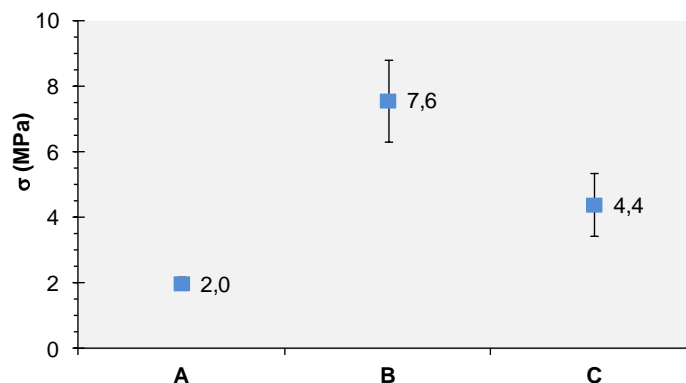


Figura 4. Resultados do teste de resistência à flexão a quente a 1400°C ($\bar{x} \pm \sigma_{n-1}$).

Os resultados dos concretos A e B indicaram que a resistência mecânica a quente pode ser modificada por meio de ajustes na composição de fases. Entretanto, a evolução das fases mineralógicas com o tratamento térmico não explicou de forma clara a maior resistência mecânica do concreto B. A quantidade reduzida de mulita não é suficiente para esclarecer plenamente esse comportamento, uma vez que o concreto C apresentou mulita em intensidade significativa. Assim, acredita-se que o acréscimo na resistência mecânica tenha sido provocado pela formação de fases secundárias em intensidade não detectável por difração de raios-X, que proporcionou redistribuição do tamanho de poros e reduziu o tamanho de defeitos críticos. Essa hipótese é reforçada pelos resultados de distribuição de tamanho de

* Contribuição técnica ao 44^o Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15^o Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2^o Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.



poros, que indicaram que o concreto B, que contém fase extra, apresentou diâmetros médios de poros de 0,4 μm e 0,5 μm , que são muito menores que os do concreto A (2,0 μm e 2,2 μm).

Para o concreto C, que exibiu resistência à flexão intermediária, os diâmetros médios de poros (1,5 μm e 1,4 μm) são também menores que os do concreto A (2,0 μm e 2,2 μm).

3.5 Resistência ao Dano por Choque Térmico

Na figura 5 são apresentadas as fotografias da seção longitudinal dos corpos de prova após teste de choque térmico. O concreto A exibiu maior resistência ao dano por choque térmico. Os concretos B e C apresentaram dano intermediário e alto, respectivamente. Quando se considera os concretos A e B, os resultados indicaram que a maior quantidade de mulita e a menor resistência mecânica contribuíram para a superior resistência à propagação de trincas do concreto A. Com relação à propriedade mecânica, a força motriz para propagação de trincas é diretamente proporcional ao quadrado de resistência à fratura (σ) [5]. A contribuição da mulita resulta do baixo coeficiente de expansão térmica, que provoca menor nível de tensão térmica.

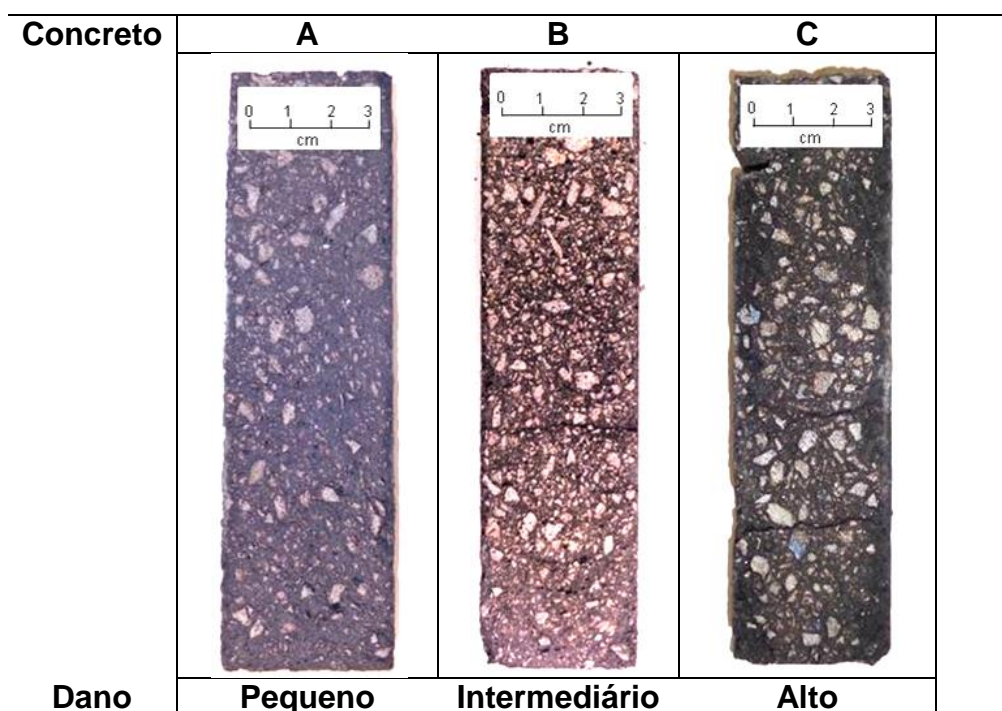


Figura 5. Fotografia da seção longitudinal dos corpos de prova após choque térmico (sete ciclos de aquecimento e resfriamento).

3.6 Resistência ao Ataque por Escória

O ensaio realizado simula uma combinação de fatores que concorrem para o desgaste acelerado do concreto, tais como: corrosão por escória, oxidação do carbono e erosão (figura 6). Os resultados indicaram que os concretos B e C, que exibiram maior resistência à flexão a 1400°C e poros de menor diâmetro, apresentaram desempenho superior.

* Contribuição técnica ao 44^o Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15^o Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2^o Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.



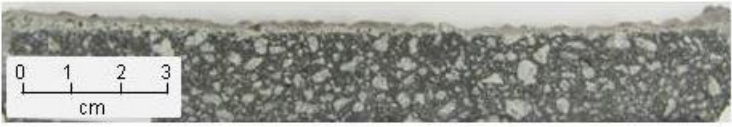


Concreto	Seção Longitudinal	Desgaste (%)
A		25 ± 2
B		18 ± 1
C		18 ± 2

Figura 6. Fotografia da seção longitudinal dos corpos de prova após ensaio de ataque por escória.

4 CONCLUSÃO

Os resultados de testes laboratoriais indicaram que o concreto A, desenvolvido pela indústria nacional, apresentou potencial para emprego industrial. Para ajustar as propriedades desse concreto às variáveis de processos e práticas metalúrgicas vigentes na Usiminas, foi incorporada uma fase extra ao referido concreto. A modificação proporcionou ao concreto B uma estrutura refinada, menos porosa e composta por poros de menor diâmetro, que apresentou alta resistência à flexão a 1400 °C, boa resistência ao dano por choque térmico e elevada resistência ao ataque por escória. Dessa forma, o concreto B, ainda em desenvolvimento, apresentou propriedades compatíveis com as do concreto nanoestruturado utilizado com sucesso na Usiminas.

REFERÊNCIAS

- 1 Banerjee S. Monolithic Refractories - A Comprehensive Handbook, World Scientific / The Am. Ceram. Soc. Singapore, 1988.
- 2 Banerjee S. Versatility Of Gel-Bond Castable Pumpable Refractories. Refractory Application, N. 6, P. 1-3, 2001.
- 3 Magliano MV M. Sílica Coloidal Como Ligante E Fonte Mutilizadora Em Concretos Refratários. Ufscar, São Carlos, São Paulo, 2009, 143 P.
- 4 Yin Y, Liang Y, Ge S, Liu Z, Nie J, Lu J, Dong H. Effect Of Particle Size Distribution On The Pore Characters And Evolution Of Al₂O₃-Sic-C Castable For Blast Furnace Main Trough. Unitecr2011, 2011, Kyoto. Proceedings... Kyoto, 2011.
- 5 Bradt RC. Refractory Designs; Design With And Design Of Refractories. International Symposium On Advances In Refractories For The Metallurgical Industries, 1996, Montreal, Quebec. Proceedings... Canadian Institute Of Mining And Metallurgy, 1996, P. 21-28.

* Contribuição técnica ao 44^o Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 15^o Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2^o Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 15 a 18 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.