

CONCRETOS REFRAATÓRIOS EM CUBA DE ALTO-FORNO (1)

Carlos R. Valente da Cruz (2)

Fernando Morás (3)

As modernas siderúrgicas integradas mostram a nítida tendência em se equiparem com reduzido número de altos fornos de grande capacidade. Por esse motivo o encurtamento do tempo de parada destes equipamentos para troca dos seus revestimentos refratários reveste-se de uma enorme importância pelo reflexo profundo que tem na produção total da usina.

Uma maneira de encurtar substancialmente este tempo de parada é conseguida através do revestimento da cuba por concreto refratário aplicado por projeção pneumática.

Entre nós, a primeira aplicação desta técnica foi feita num reparo de emergência no Alto Forno nº 1 da CSN em 1960 quando foram aplicados cerca de 400 t de concreto refratário nacional sobre o revestimento desgastado de tijolos refratários. Esta aplicação foi

---

(1) Seminário da COREF-ABM-Out. 1982 - Vitória - ES

(2) Eng. Civil, Membro da ABM-Diretor, IBAR S.A.

(3) Eng. Químico, Pesquisa e Desenvolvimento, IBAR S.A.

bem sucedida, pois o Alto Forno operou sem problemas durante mais de um ano, até à data de sua reforma programada.

A Cosipa ao parar o seu Alto Forno nº 1 para troca programada do revestimento refratário da soleira e cadinho aplicou, em março/abril de 1978 num total de 500 t de concretos aluminosos e sílico-aluminosos sobre o revestimento desgastado de tijolos sílico-aluminosos, na região do ventre, cuba e guela.

Neste mesmo Alto Forno, em junho/julho de 1981, por ocasião de parada para recuperação do perfil do revestimento refratário foram projetadas 1250 t de concreto refratário aluminoso (70% e 85% de  $Al_2O_3$ ) e sílico-aluminoso (50 - 60% de  $Al_2O_3$ ). A quantidade realmente instalada foi cerca de 800 t, sendo 10% da classe sílico-aluminosa e 90% da classe aluminosa. Em consequência do revestimento anterior se apresentar totalmente desgastado o concreto foi, esta vez, aplicado diretamente sobre a carcassa metálica.

A Usiminas e a Acesita também utilizaram, por vezes, na manutenção dos revestimentos refratário de seus altos fornos, concreto projetado.

Devido ao fato de já contarmos com várias experiências de utilização desta técnica de construção e/ou reconstrução dos revestimentos refratários, achamos de interesse fazer uma revisão deste assunto, como contribuição para o debate dos métodos de reforma dos nossos altos fornos.

Os cimentos aluminosos utilizados como ligante hidráulico nos concretos refratários são geralmente classificados em tres classes, conforme suas composições químicas, como indica a Tabela 1.

Tipo	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CaO%	SiO <sub>2</sub> %
Pureza Baixa	36 - 47	7 - 16	35 - 42	3,5 - 9,0
Pureza Intermediária	48 - 62	1 - 3	26 - 39	3,5 - 9,0
Pureza Alta	70 - 80	0,1 - 0,2	18 - 26	0 - 0,5

Tabela 1 - Classificação de Cimentos  
Refratários Aluminosos

As condições altamente redutoras no interior do alto forno fazem com que os concretos, tendo como ligantes cimentos aluminosos de pureza baixa e intermediária, não sejam utilizados devido ao risco de destruição por desintegração, pelo monóxido de carbono, conhecido fenômeno relacionado com os teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que apresentam.

Entre nós os concretos recomendados para alto forno são fabricados com os cimentos da Tabela 2.

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CPE 9C
A	67,5	28,2	2,42	0,77	0,3	1564
B	70,5	28,7	0,35	0,10	0,05	1700
C	79,0	18,0	0,1	0,3	-	-

Tabela 2 - Análise Química de Cimentos  
Aluminosos

Os cimentos B e C são importados e o cimento A é de fabricação nacional. Enquanto que os primeiros são fabricados por sinterização no estado sólido, o cimento nacional é fabricado por fusão. Isto significa que as reações de formação dos cimentos B e C ainda não atingiram o seu equilíbrio, o que explica a presença de razoável porcentagem de alumina $\alpha$ , que não está presente no cimento A.

Nestes tres cimentos a fase dominante, aliás como em todos os outros cimentos aluminosos, é o CA (\*).

A composição mineralógica dos cimentos A, B (1) e C está indicada na Tabela 3.

Tipo	$C_{12}A_7$	CA	$CA_2$	$Al_2O_3 \alpha$	$C_2AS$
A	-	48	43	-	9
B	6	44	30	20	-
C	6	46	13	35	-

Tabela 3 - Composição Mineralógica de  
Cimentos (% peso)

OBS.:- A composição mineralógica do cimento A é estimada.

A adição de água provoca as reações de hidratação destas fases que se traduzem num endurecimento da massa, constituindo o que se denomina pega hidráulica.

(\*) A =  $Al_2O_3$ , C = CaO, S =  $SiO_2$ , H =  $H_2O$

O CA é mais reativo do que o CA<sub>2</sub> e são estas duas fases que comandam a pega hidráulica. O C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> tem no entanto uma reatividade muito maior, com pega hidráulica quase instantânea, mas percentualmente tem menor presença nos cimentos aluminosos.

A alumina  $\alpha$  no entanto não apresenta reatividade com a água. A hidratação destas fases é bastante complexa e esquematicamente estão representadas na Fig. 1 (1). Constata-se que as tres fases CA, CA<sub>2</sub> e C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> têm os mesmos produtos de hidratação.

Pela análise destas reações de hidratação se constata que quanto mais alta for a temperatura na qual se realiza a pega hidráulica, menor água de combinação resulta das reações de pega. Esta é a explicação para o que os aplicadores de concreto refratário tantas vezes têm constatado, ou seja, que estes materiais quando utilizados em reparos de manutenção em condições de temperaturas acima da do ambiente, podem sofrer aquecimentos posteriores muito mais rápidos sem risco de explosões por liberação da água de combinação do que quando aplicados à temperatura ambiente.

As mudanças mineralógicas de cada fase após queima têm sido bastante estudadas e graficamente estão indicadas na Fig. 2, no que se refere a CA. Para o CA<sub>2</sub> e C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> as mudanças são semelhantes.



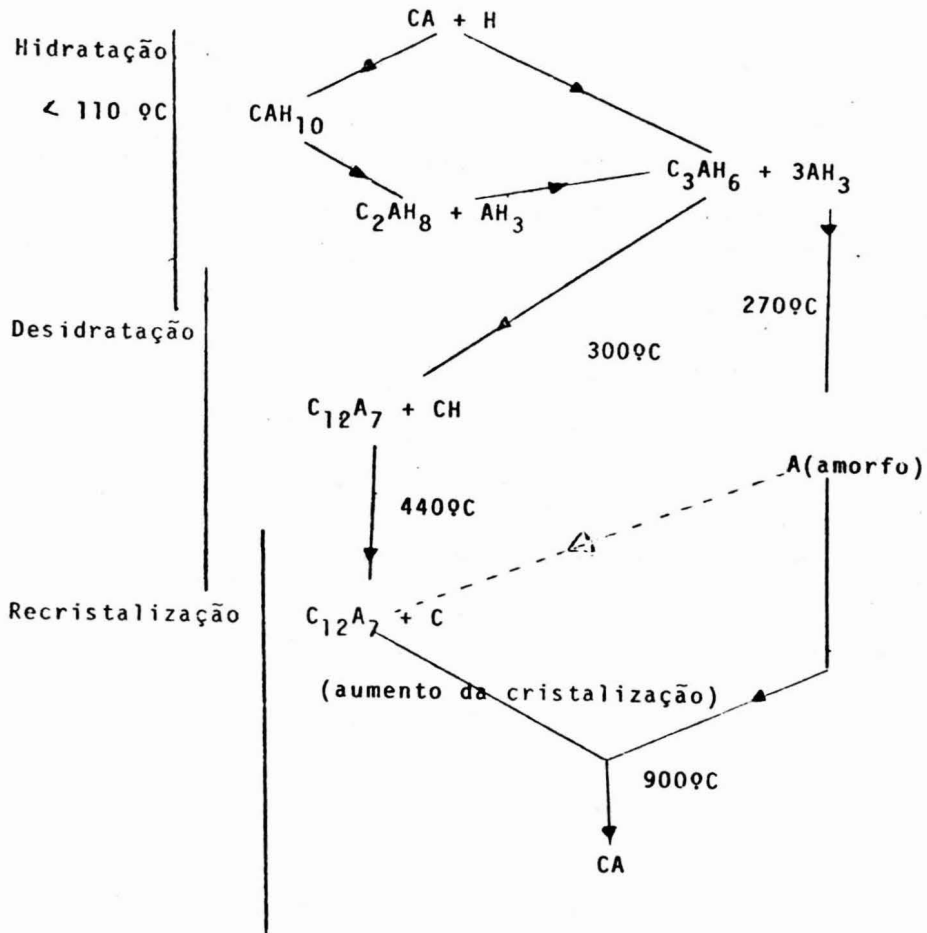
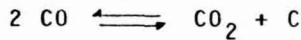


Figura 2 - Mudanças mineralógicas da pasta de CA durante o aquecimento (1)

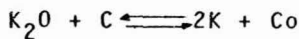
Passemos agora a considerar a aplicação de concretos refratários no revestimento do ventre, baixa e média cuba de alto forno.

Nesta zona a temperatura dos gases atingem 1000°C na superfície refratária em contato com a carga e as condições altamente redutoras com a presença de álcalis, predominantemente  $K_2O$ , criam condições agressivas para os refratários do revestimento.

As reações possíveis são :



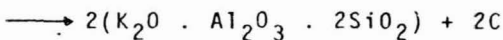
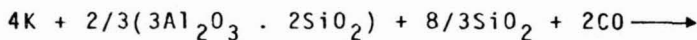
com deslocamento para a direita para  $T < 800^\circ C$  e



com deslocamento para a direita para  $T < 815^\circ C$ ,

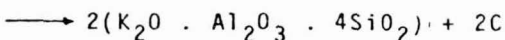
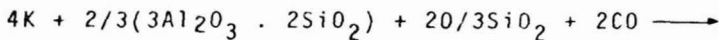
M.Jon e L.Halm (2) que estudaram o comportamento de concretos refratários em altos fornos tendo em vista o desenvolvimento de um ensaio destes materiais, lembram que as reações possíveis que poderão ocorrer entre estes gases e os refratários do revestimento são as seguintes:

a) refratários sílico-aluminosos



dilatação empírica : 6%

e

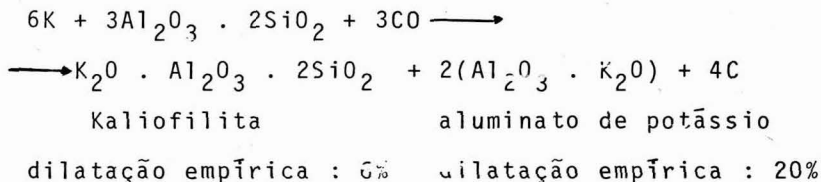


leucita

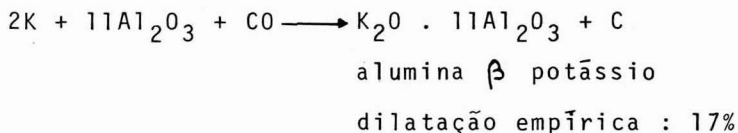
dilatação empírica : 10%



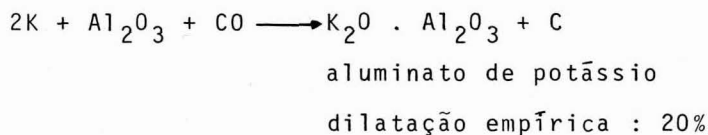
## b) refratários de mulita



## c) refratários aluminosos

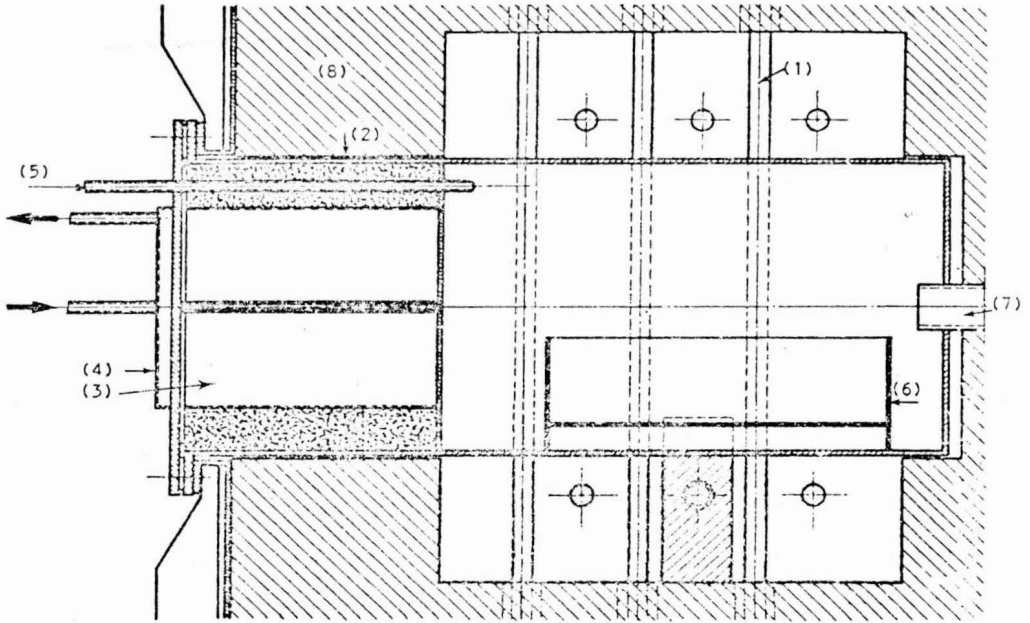


e



O equipamento de ensaio proposto pelas A.A. é constituído de um forno elétrico, bem isolado termicamente, aquecido por 12 resistências de carbetto de silício no interior do qual se colocam (Fig. 3) :

- Numa extremidade, um porta corpos de prova, equipado com um sistema de refrigeração exterior.
- Um termopar colocado junto aos C.P. para permitir manter a temperatura estável (1000°C).
- Um cadinho contendo uma mistura de  $CO_3K_2 + C$  permitindo realizar, com a adição de CO, a atmosfera desejada.



- (1) - Resistências
- (2) - Câmara de reação
- (3) - Porta C.P. com C.P.
- (4) - Sistema de refrigeração externo
- (5) - Par termo-elétrico de regulagem
- (6) - Cadinho com a mistura  $\text{CO}_3\text{K}_2 + \text{C}$
- (7) - Fluxo de CO
- (8) - Isolante

Figura 3 - Equipamento de Ensaio

Nos ensaios realizados, as A.A. constataram que aqueles com menos de 150 h de duração, não acusaram sinais de ataque, mas este ataque foi acusado em ensaios com 150, 225 e 300 h de duração. Fases provenientes da reação com os gases foram identificadas por Raio-X, como sendo :

Kaliofilita :  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$

Alumina  $\alpha$  Potássio :  $K_2O \cdot 11Al_2O_3$

Aluminato de Potássio :  $K_2O \cdot Al_2O_3$

Grafite : C

Estas fases, por sua dilatação provocaram trincas profundas nos C.P.. As A.A. lembram que a formação de alumina  $\alpha$  potássio e de aluminato de potássio é facilitado pela presença de alumina proveniente da decomposição dos aluminatos de cálcio, finamente dividida e extremamente reativa.

Para verificarmos o comportamento de concretos refratários fabricados a partir de cimentos aluminosos disponíveis no nosso país, resolvemos experimentar em laboratório o comportamento destes cimentos, em condições redutoras com a presença de  $K_2CO_3$ .

Para isso adotamos uma composição padrão de chamote sílico-alumino ao qual adicionamos 20% em peso, dos cimentos A, B e C (Tabela 2).

Após adição de água até se obter uma consistência uniforme para os tres tipos de concreto, foram moldados, com vibrador de imersão, 4 C.P. de 114x114x63 mm de cada concreto no total de 12. Após 24 ho-

ras os C.P. foram desmoldados e permaneceram à temperatura ambiente por mais 24 horas. Em seguida, foram secos em estufa elétrica a 110°C por 48 horas. Em mufla elétrica e em atmosfera oxidante foram queimados 1 C.P. de cada concreto respectivamente a 600°C, 800°C, 1000°C e 1450°C, com um patamar de 4 horas.

Após o seu arrefecimento foram feitas cavidades de 50 mm de diâmetro com 35 mm de profundidade numa face de 114x114 de cada C.P.. Em cada cavidade colocou-se 50 g de  $K_2CO_3$  que foram cobertas com uma placa de refratário sílico-aluminoso assente com argamassa.

Cada C.P. assim preparado, colocados em caixas fechadas cheias com carvão vegetal foram sujeitos às mesmas temperaturas a que tinham sido previamente submetidos, observando-se um patamar de 4 horas.

Os C.P. submetidos a 600°C e 800°C não foram afetados com o tratamento não se tendo observado fusão de  $K_2CO_3$ . Entretanto os C.P. submetidos a 1000°C e 1450°C apresentaram trincas profundas com ruptura das bordas do cadinho, indicando um forte ataque do óxido alcalino sobre as tres composições ensaiadas.

A Fig. 4 apresenta os C.P. após o 2º Tratamento Térmico a 1000°C e 1450°C com patamar de 4 horas, podendo-se observar as trincas ocorridas. -

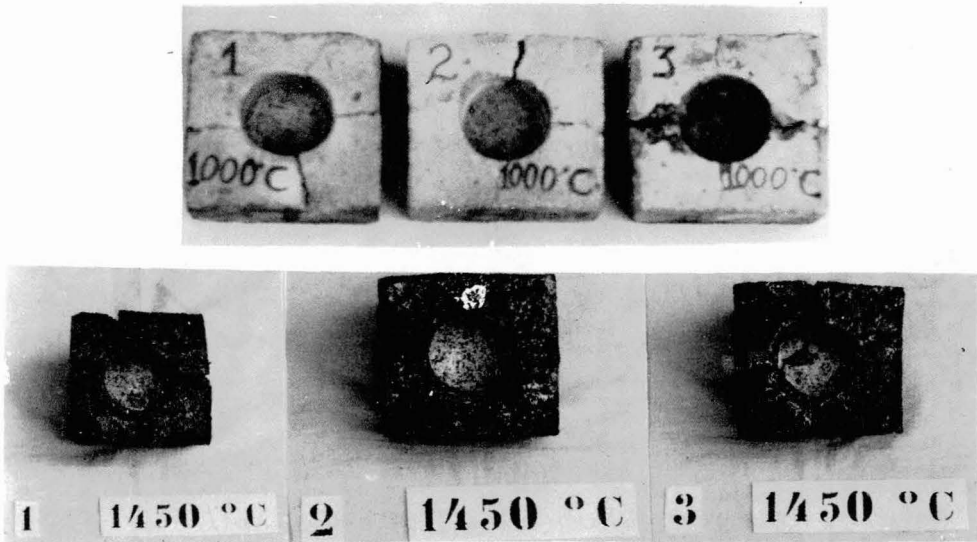


Figura 4 - C.P. após queima a 1.000 e 1450°C  
após ataque de  $K_2O + C$

### CONCLUSÃO

Os ensaios simplificados que apresentamos, apesar da sua curta duração, evidenciam que os cimentos aluminosos não têm resistência ao ataque do  $K_2O$  em atmosfera redutora.

Para aplicação em revestimento de altos fornos nas zonas sujeitas a este tipo de ataque, seria conveniente que os concretos refratários a serem utilizados fossem previamente ensaiados quanto à sua resistência nestas condições agressivas. Apenas concretos que possam apresentar inibição a este ataque podem ter probabilidade de serem recomendados para aplicações com outro objetivo que não para atender situações de reparos de emergência, nos quais a expectativa de vida seja de curta duração.

## BIBLIOGRAFIA

- 1 - PARKER, K.M. e SHARP, J.H. - Refractory Calcium Aluminate Cements, Transactions and Journal of B.C.S. Vol. 81(2), 1982
- 2 - JON, M. e HALM, L. - A simulative test for corrosion of blast furnace refractories by potassium vapour and carbon monoxide. SIPRE GT IV Meeting, Düsseldorf, Jun. 1976
- 3 - JON, M. - Mise au point d'un test simulatif de la corrosion de hauts fourneaux par les gaz. Application au bétons. Relatório IRSID RE 403, Out. 1976