

MECANISMO DE DESGASTE DAS ABÓBADAS BÁSICAS NOS FORNOS SIEMENS-MARTIN ⁽¹⁾

ÁLVARO LÚCIO ⁽²⁾

CLÉCIO CAMPI MURTA ⁽³⁾

RESUMO

Os Autores estudaram o comportamento dos tijolos "METALMAG" nos tetos básicos dos fornos SM da Usina de Volta Redonda, da C.S.N. Fazem uma descrição das matérias primas usadas; comparam a cromita brasileira e a das Filipinas; por difração de raios X, secções polidas e análises químicas estudam o tijolo "METALMAG" original e depois de usado na C.S.N.; determinam as fases presentes em ambos. Concluem pelos fatores de destruição desses tijolos: expansão por absorções de óxidos de ferro e alternância de condições redutoras e oxidantes.

1. INTRODUÇÃO

Nos tijolos cromo-magnesianos distinguem-se três grupos principais, em função da proporção de magnesita e de cromita: 70/30, 50/50 e 30/70. Os tijolos podem ser quimicamente ligados ou queimados; podem ser fabricados em proporções diferentes das acima mencionadas. Os do primeiro tipo são denominados *magnesita-cromo* ("*periclase-chrome*"); reserva-se para os demais a denominação de *cromo-magnesita*.

O principal emprêgo dos tijolos cromo-magnesianos na indústria do aço é no revestimento dos fornos Siemens-Martin, que evoluíram para o chamado "*forno todo básico*", no qual a tradicional abóbada de sílica foi substituída por materiais cromo-magnesianos. Esta substituição, que começou há 25 anos, tende a se generalizar atualmente, principalmente nos fornos de grande capacidade. O emprêgo dos tijolos cromo-magnesianos tendo a se estender atualmente também às fiadas superiores

(1) Contribuição Técnica n.º 489. Apresentada ao XVII Congresso Anual da Associação Brasileira de Metais; Rio de Janeiro, GB, julho de 1962.

(2) Membro da ABM e Professor Assistente da Escola de Engenharia da UMG; Engenheiro Consultor; Belo Horizonte, MG.

(3) Membro da ABM e Engenheiro do Instituto de Pesquisas Radioativas da Escola de Engenharia da UMG; Belo Horizonte, MG.

dos regeneradores, com nítidas vantagens em relação aos clássicos tijolos aluminosos.

O principal objetivo da substituição das abóbadas de sílica era a operação numa faixa de temperatura de cerca de 100°C superior àquela que é possível com as abóbadas de sílica, o que foi conseguido com os materiais básicos.

Alegam os defensores do "*forno todo básico*" uma série de vantagens, dentre as quais destacamos as seguintes: possibilidade de temperaturas mais elevadas no forno, fusão e refino mais rápidos. As vantagens metalúrgicas do "*forno todo básico*", baseadas na possibilidade de trabalhar com temperaturas mais elevadas, são especialmente importantes com relação ao teor de enxôfre e à velocidade de refino na produção de corridas baixas em carbono. Além disto, a fusão em temperaturas mais elevadas parece influir positivamente sobre a capacidade de reação da escória, pois, embora a temperatura seja mais elevada, tem lugar também uma melhoria nos teores de fósforo.

A abóbada básica, suportando temperatura mais elevada do que a de sílica, aumenta a transmissão do calor da chama ao banho e ainda os tijolos de cromo-magnesita têm poder de reflexão mais elevado do que os tijolos de sílica. Acrescente-se a isto o fato de que a abóbada básica permite a operação com menor volume de escória por tonelada de aço.

No que se refere ao custo de refratário por tonelada de lingote, há uma redução, em virtude da produção mais elevada do forno, da diminuição do número de horas paradas para reparos e das despesas desses reparos. Zimmer cita em "*Radez Rundschau*", número 6, 1952, os seguintes números referentes a um forno Maerz de 70 t: Com abóbada de sílica, para 7.264 horas de fusão, necessitavam-se 2.675 horas de reparação. Com abóbada de cromo-magnesita foram necessárias 1.929 horas de reparação para 10.627 horas de fusão.

Finalmente, uma importante vantagem do "*forno todo básico*" é o fato de permitir o emprêgo do oxigênio em grande escala.

A Companhia Siderúrgica Nacional decidiu substituir as abóbadas de sílica de seus fornos Siemens-Martin por abóbadas básicas, ficando a Magnesita S. A. com o encargo de fornecer os tijolos necessários para esta substituição. As primeiras abóbadas tiveram duração pouco satisfatória, mas a qualidade dos tijolos básicos para a abóbada veio melhorando continuamente, como resultado, principalmente, da estreita colaboração entre os técnicos da C. S. N. e os da Magnesita S. A. Atualmente, embora a duração das abóbadas da C. S. N. ainda seja inferior à

duração das abóbadas americanas e européias, os resultados podem ser considerados satisfatórios; prossegue a Magnesita S. A. no esforço tenaz de aperfeiçoar o produto.

A Magnesita S. A. fabrica tijolo magnesiano-cromo, isto é, com predominância, de magnesita, quimicamente ligado. Na realidade, é um tijolo de magnesita-cromo, pois a literatura técnica de outras línguas, em geral, reserva o nome de cromo-magnesita para o tijolo em que predomina a cromita. O tijolo recebeu a denominação de "Metalmag".

2. MATÉRIAS PRIMAS

a) *Magnesita calcinada à morte* — É a matéria prima usada nos tijolos de magnesita pura, procedente de Brumado (Bahia). A composição química e a constituição da magnesita sinterizada já foi objeto de trabalho anterior, sendo atualmente bem conhecida. Damos, a seguir, análise química típica da magnesita calcinada à morte, proveniente de Brumado (Bahia), bem como a sua constituição mineralógica: (*)

Composição química:

SiO ₂	1,8%
Al ₂ O ₃	1,0%
Fe ₂ O ₃	3,8%
CaO	—
MgO (dif.)	94,6%

Constituição mineralógica:

Forsterita Mg ₂ SiO ₄	4,65%
Solução sólida magnésio-ferrita (Mg, Mn) (Fe, Al) ₂ O ₄	7,45%
Periclase — MgO	87,90%

b) *Cromita* — O mineral cromita é constituído pela associação isomorfa de vários espinéis, acompanhado por uma ganga, geralmente silicatada. Por espinel se entende a classe mineralógica representada pela fórmula R''O . R''₂O₃. No caso das cromitas em geral R''O é representado por FeO e MgO; e R''₂O₃ por Cr₂O₃, Fe₂O₃ e Al₂O₃.

A composição química das cromitas é muito variável, conforme a procedência. O principal país produtor de cromita é

(*) Dos mesmos Autores, ver "Constituição dos tijolos BRAMAG"; ABM-Boletim, volume 15, página 757, 1959.

as Filipinas, que exporta grande quantidade deste minério, pois os grandes produtores de aço no mundo não dispõem desta matéria prima. Outros países exportadores são URSS, Cuba, Turquia e Rhodesia; a cromita das Filipinas é considerada nos Estados Unidos como plenamente satisfatória para a fabricação dos tijolos cromo-magnesianos, enquanto que na Europa a mais usada é a da Turquia.

Não é de nosso conhecimento qualquer especificação quanto à composição química das cromitas refratárias. O que os fabricantes desejam, de modo geral, sob o ponto de vista da análise química, são os seguintes requisitos: mínimo de sílica e de cal; máximo de 14% para o óxido de ferro; máximo de Cr_2O_3 e Al_2O_3 . Em outras palavras, deseja-se o máximo de espínéis $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ e $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Não precisamos importar cromita das Filipinas, pois jazidas de propriedade da Magnesita S. A., fornecem atualmente a cromita necessária para a fabricação dos refratários de abóbada básica. Embora não sejam jazidas espetaculares, como as de magnesita da Bahia e do Ceará, as prospecções revelaram uma quantidade razoável de minério. Damos, a seguir, a composição química típica de nossa cromita, ao lado da do minério das Filipinas:

	Brasileira (%)	Filipinas (%)
P. F.	2,20	2,10
SiO_2	5,00	5,80
Al_2O_3	27,00	28,00
FeO	13,00	13,00
Cr_2O_3	36,00	33,10
CaO	—	1,20
MgO	17,40	18,20

Sob o ponto de vista da composição química, vemos que nossa matéria prima pode ser considerada como de excelente qualidade. Apresenta sobre a cromita das Filipinas a vantagem de possuir teores de sílica e de cal inferiores.

*

Para a fabricação dos tijolos cromo-magnesianos a estrutura e a textura dos grãos de cromita é tão importante quanto a composição química. Sob este ponto de vista, considera-se a existência de dois tipos de cromita: minério maciço e minério

friável. O minério friável apresenta três características indesejáveis para os refratários: produz finos excessivos durante a britagem e moagem, fragmentando-se em grãos de dimensões inferiores à granulação necessária para a fabricação dos tijolos; o minério friável é muito mais sujeito à destruição pela alternância de condições redutoras e oxidantes que, como veremos a seguir, é um dos principais fatores responsáveis pela destruição de tijolos de abóbada básica; finalmente o minério friável é muito mais vulnerável ao fenômeno do "*iron oxide bursting*", ou seja, expansão excessiva quando em contacto com o óxido de ferro.

É o caráter maciço da cromita das Filipinas que faz com que as jazidas desse País forneçam a quase totalidade da cromita consumida na fabricação dos refratários básicos nos Estados Unidos. O consumo de minério de cromita nos Estados Unidos é atualmente da ordem de 250 mil toneladas por ano. As cromitas do Transvaal e da Rhodésia são do tipo friável, e por isto, embora os depósitos sejam imensos e a composição química adequada, têm uso muito limitado. Muita pesquisa está se fazendo atualmente no sentido de se aproveitar os minérios friáveis, devido à escassez em todo o mundo de cromitas maciças, resultando, portanto, na necessidade imperiosa do aproveitamento das cromitas friáveis.

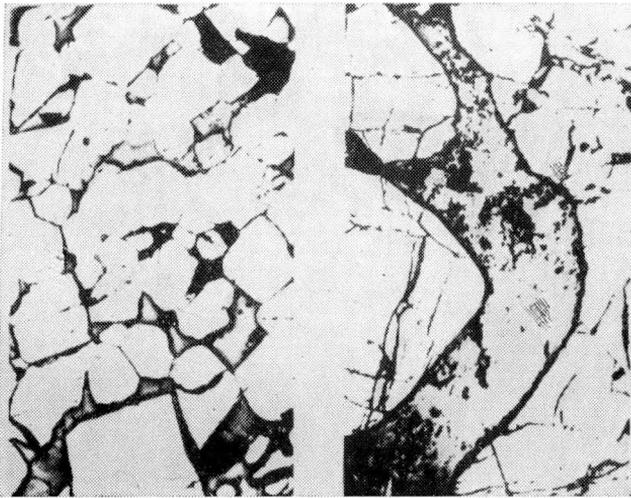


Fig. 1 — A esquerda, secção polida da cromita friável do Transvaal; à direita, idem das Filipinas, maciça. (Do «Journal of Metals», março de 1962).

O minério friável ocorre como pequenos cristais de espinéis em uma matriz contínua de ganga silicatada. O minério ma-

ciço se apresenta em grandes cristais de espinéis entre vênulos dos silicatos da ganga. No minério maciço as dimensões dos cristais variam de 0,2 a 2,50 mm, enquanto que, no minério friável as dimensões variam de 0,02 a 1,20 mm.

Em relação ao nosso minério, verificámos que há variação em cada jazida, ocorrendo o minério friável e o maciço; é fácil distingui-los por simples inspeção. O primeiro tem maior proporção de ganga, de côr esbranquiçada, sendo os cristais de espinel de côr preta. É feita no local da jazida uma seleção do minério, pois o tipo friável é inadequado à fabricação de refratários, como vimos. Ao mesmo tempo, tal como acontece em outras partes do mundo, é imperioso o aproveitamento do minério friável e pesquisas vêm sendo feitas neste sentido pela Magnesita S. A.

*

Pelo estudo da lâmina delgada viu-se que a cromita apresenta fraturas com direção preferencial, algumas preenchidas por silicatos (olivina, talco, serpentina e clorita). A textura é

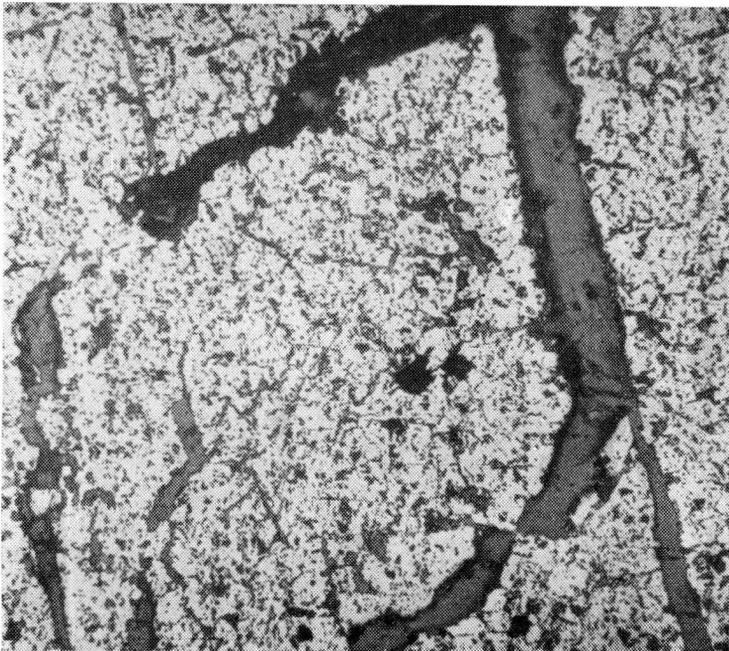


Fig. 2 — Seção polida da cromita brasileira; 60 \times . Note-se o desenvolvimento dos cristais de espinel, maiores do que os da cromita das Filipinas. Pode-se observar também numerosas fraturas que cortam os cristais, preenchidas pela ganga. Fato análogo ocorre com a cromita das Filipinas.

inequigranular xenoblástica. Pelo exame das secções polidas viu-se que a cromita usada pela Magnesita S. A., é excepcionalmente maciça com grãos de contornos irregulares e interpenetrantes (interlocking). Os cristais variam em dimensões de 2 mm a 1,5 cm e são separados uns dos outros por filmes de silicatos (ganga), entre os quais predomina uma clorita: a thuringita-silicato hidratado de Mg, Al e Fe, que também foi identificada por difração de raio X. Praticamente, todos os grãos apresentam as fraturas acima citadas, e, se considerarmos as dimensões entre as mesmas, veremos que a cromita ainda conserva o caráter maciço, conforme se pode ver pelas microfotografias anexas.

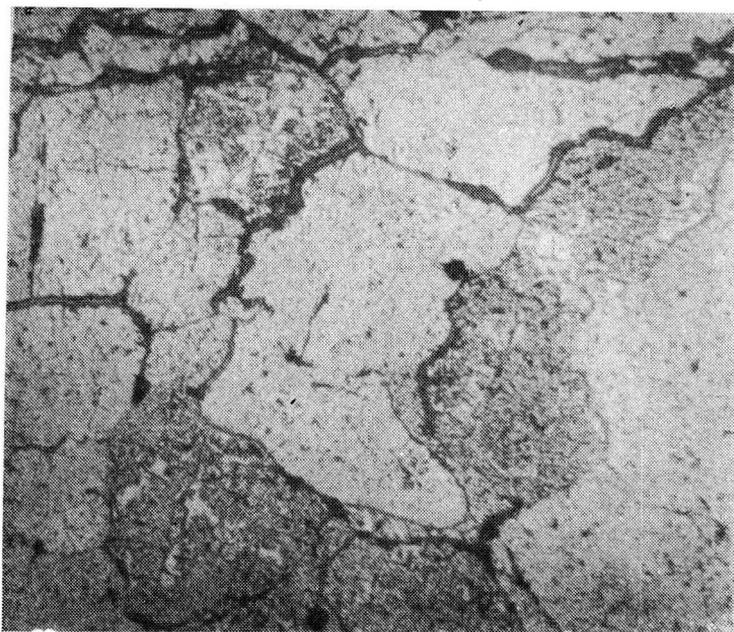


Fig. 3 — Mesma secção polida da figura anterior, com ampliação menor; 6 ×.

Com base na análise química, é possível determinar quais os espinéis e as respectivas proporções que constituem uma cromita. Considera-se, em geral, que toda a sílica está localizada nos minerais da ganga, onde está combinada principalmente com o MgO. A totalidade do Cr_2O_3 , a maior parte da alumina e os óxidos de ferro, juntamente com a maior parte do MgO, constituem os vários espinéis, que associados formam a cromita.

Partindo da composição química de nossa cromita, encontramos os seguintes espinéis e respectivas porcentagens na constituição da mesma:

FeO . Cr ₂ O ₃	36,8%
MgO . Cr ₂ O ₃	11,2%
MgO . Al ₂ O ₃	52,0%

Segundo Rait ("*Basic Refractories*"), quando a cromita tem excesso de alumina livre, esta entra em solução sólida na malha do espinel. A maioria das cromitas tem os óxidos RO e R₂O₃ exatamente balanceados. Quando isto acontece não há alumina livre e a cromita é constituída apenas de espinéis.

3. INVESTIGAÇÕES REALIZADAS E RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Os estudos sôbre o tijolo usado na C. S. N. foram realizados na Secção de Radiocristalografia do Instituto de Pesquisas Radioativas da Escola de Engenharia da U. M. G. Consistiram em estudar, pela difração de raios X, as várias fases presentes na cromita pura, no tijolo "Metalmag" sem uso e em tijolos usados nas abóbadas da C. S. N. Complementamos os dados assim obtidos com secções polidas, lâminas delgadas e análises químicas.

Com relação ao estudo por difração de raios X, damos a seguir, uma descrição resumida da aparelhagem disponível e da técnica empregada em nossos trabalhos:

O Laboratório de Radiocristalografia do I. P. R. da E. E. U. M. G. dispõe de um aparelho Kristalloflex II, da Siemens, que é um dos bons instrumentos em seu gênero, mas com recursos limitados. Possui vários tubos de raios X, com anticátodos diversos, que permitem a escolha do comprimento de onda mais adequado a cada caso.

Aplicamos em nossos estudos o método dos pós, o que nos permitiu a comparação dos espectros obtidos com os dados fornecidos pela "*ASTM X-Ray Powder Data File*". Nossa câmara Debye-Scherrer tem um diâmetro de 57,3 mm e 70 mm de largura. Trabalhando com um colimador curto, de 1 mm de diâmetro, produziu filmes com raios bem nítidos. Os primeiros, feitos com radiação de cobre e filtro de níquel, apresentaram forte "back ground", devido à presença do elemento ferro na amostra. Para evitar este inconveniente passamos a usar o tubo de cobalto, com filtro de ferro, que exigia uma exposição bem mais longa, de 1,5 h, contra os 40 min para a ampola de cobre, mais potente. Foram feitos cêrca de 38 filmes, perfazendo um total de 47 horas de exposição.

As leituras dos ângulos de desvio dos raios difratados foram executadas com uma precisão de $\pm 0,1$ mm, levando-se em conta os erros óticos do medidor e os geométricos da câmara e dos colimadores. As intensidades relativas das raias foram avaliadas visualmente, atribuindo-se valores entre 100 e 10. Este fato deve ser levado em conta na comparação dos espectros obtidos com os fornecidos pela ASTM, que freqüentemente dão intensidades avaliadas por processos mais precisos.

*

Inicialmente, estudamos um tijolo usado, em caráter experimental, em uma das primeiras abóbadas básicas da C. S. N. Fizemos quatro exposições neste tijolo, em amostras colhidas na face quente, no tijolo aparentemente inalterado e em dois pontos intermediários.

Em seguida, encetamos o estudo da cromita e expusemos aos raios X os três tipos de minério distinguidos na extração, nas jazidas de Goiás. Para fins de comparação fizemos uma

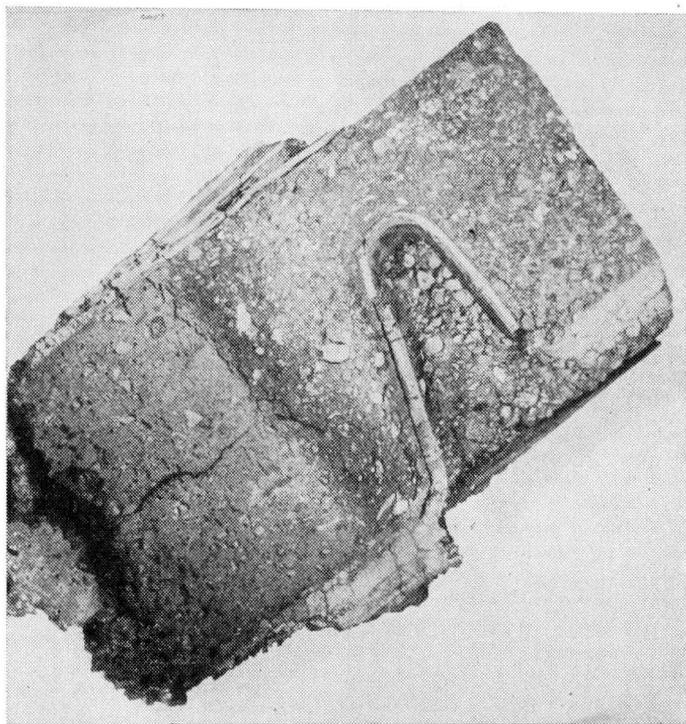


Fig. 4 — Secção polida de um tijolo usado na abóbada básica da C. N. S.: redução de metade. A fenda longitudinal surgiu quando se separou este tijolo do resto da abóbada.

exposição da cromita das Filipinas, bem como secções polidas da última e do tipo n.º 1 de Goiás. Dêste estudo preliminar tornou-se imediatamente evidente a necessidade imperiosa de seleção do minério na jazida de cromita, e o uso exclusivo de cromita do primeiro tipo da fabricação dos tijolos. Os tipos n.ºs 2 e 3 são tipo francamente friável, sendo êste o principal fator que limita o emprêgo dos mesmos.

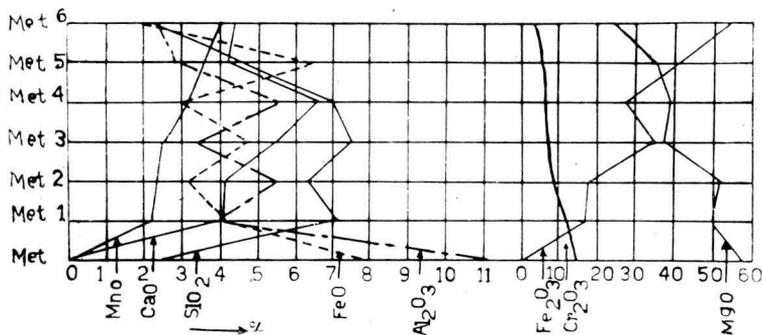


Fig. 5 — Curvas das composições químicas a várias distâncias da face quente do tijolo; indicam a variação do teor dos diversos óxidos, constituintes originais do «Metalmag», bem como do CaO absorvido em serviço.

Estudamos, em seguida, duas séries de filmes de difração de raios X. A primeira série consistia do tijolo inalterado, sem uso e de sete amostras preparadas nos laboratórios da Magnesita S. A., obtidas pela mistura do tijolo sem uso com várias proporções de óxido de ferro, a partir de 10% até 70%, posteriormente aquecidas até às temperaturas de fabricação do aço. Na segunda série, retomamos o estudo das transformações ocorridas durante o emprêgo do tijolo na abóbada básica de um dos fornos da C. S. N. Esta abóbada teve duração maior do que a primeira e o Engenheiro Paulo Mariani Bittencourt, da Magnesita S. A., escolheu dois tijolos usados representativos da abóbada em questão.

Os tijolos tinham originalmente 304 mm de comprimento. Estavam reduzidos a 180 mm. A figura 4 representa uma fotografia em tamanho natural da superfície polida de um dos tijolos. Neste tijolo colhemos seis amostras: a 1.ª na face quente do mesmo e as demais de 2,5 em 2,5 cm, a contar da face quente, até o tijolo aparentemente inalterado. Na figura 4 podemos observar o aspecto vidrado, escorificado da face quente do tijolo, a disposição dos grãos de cromita na massa do mesmo, bem como a coloração esbranquiçada de alguns grãos e as fendas presentes no tijolo.

No quadro 1 mostramos a análise química das seis amostras, bem como do tijolo "Metalmag" sem uso. A figura 5 mostra curvas da composição química versus distâncias da face quente do tijolo; indicam a variação do teor dos diversos óxidos, constituintes originais do "Metalmag", bem como do CaO absorvido em serviço.

QUADRO 1

Análise química das seis amostras, bem como do tijolo «Metalmag» sem uso.

Material	P.F	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	FeO	Cr ₂ O ₃	CaO	MgO
Metalmag	4,51	2,50	11,24	-	-	8,09	13,81	-	59,85
"Met. 1"	0,26	7,10	3,86	2,23	16,75	4,09	11,70	4,05	49,92
"Met. 2"	0,50	6,32	5,59	2,32	17,50	3,14	9,12	4,10	51,93
"Met. 3"	0,66	7,50	3,40	2,51	30,50	4,76	7,04	5,50	37,59
"Met. 4"	0,90	7,04	5,57	3,16	27,50	2,96	6,72	6,60	39,20
"Met. 5"	1,15	4,42	2,90	3,53	36,00	6,47	5,28	4,25	35,65
"Met. 6"	1,94	2,14	2,40	3,99	54,40	1,88	3,52	4,45	24,91

O quadro 2 mostra o espectro de raios X obtido para as seis regiões do tijolo, bem como do "Metalmag" sem uso. Êste quadro inclui também o espectro das várias fases presentes no material. O estudo das tranformações sofridas pelo material foi dificultado pela forte semelhança entre os espectros das diversas fases. O critério usado foi a variação da intensidade de algumas raias, bem como pequenas oscilações nas distâncias interplanares de um material para outro. A presença em uma das amostras de uma raia característica apenas de um certo espectro padrão, ainda que em fraca intensidade, serviu para caracterizar a presença do constituinte representado por êste espectro no material. O mesmo critério foi usado para acompanhar as tranformações de fase sofridas pelo material quando misturado com proporções crescentes de óxido de ferro e aquecido.

*

Examinando-se a série de oito exposições representadas pelo "Metalmag" sem uso e sete misturas de óxido de ferro preparadas artificialmente, verificamos o seguinte:

1. O óxido de ferro adicionado forma imediatamente uma solução sólida de sesqui-óxidos com a alumina e o Cr_2O_3 do tijolo original. A formação desta solução sólida é evidente mesmo na amostra n.º 2, constituída pelo "Metalmag" com 10% de Fe_2O_3 . O óxido de ferro penetra, portanto, na malha da cromita, transformando o espinel $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ num cristal misto, $\text{FeO} \cdot (\text{Cr} \cdot \text{Fe})_2\text{O}_3$.
2. Com o aumento do teor de óxido de ferro há a saturação do espinel em Fe_2O_3 , que passa a reagir com o MgO do "Metalmag", formando a magnésio-ferrita — $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Este constituinte aparece a partir da amostra n.º 5 (Metalmag com 50% de Fe_2O_3). As amostras n.ºs 3 e 4 conservam a estrutura da n.º 2, indicando apenas o enriquecimento dos cristais mistos do espinel de cromo e de ferro.
3. A hematita livre começa a aparecer na amostra n.º 5 e é a fase predominante na n.º 8, vindo em seguida a magnésio-ferrita e, finalmente, o periclase. Nas amostras n.ºs 7 e 8 não foi possível perceber a presença de espinéis, a não ser a magnésio-ferrita, mas em compensação o periclase se conservou inalterado.

O quadro que reúne os seis materiais extraídos do tijolo usado, do "Metalmag" puro e das várias fases presentes é muito ilustrativo; mostra a sucessão de transformações ocorridas no tijolo, indicando o mecanismo de destruição do mesmo. Neste quadro o material indicado como "Met. 6" representa a fase quente do tijolo e o "Met. 1" a parte sadia do mesmo. Os de n.ºs 2, 3, 4 e 5 representam sucessivamente partes do tijolo entre a fase quente e a zona aparentemente inalterada. O material para estudos foi colhido na face quente do tijolo: "Met. 6" e em regiões situadas a 2,5, 5,0, 7,5, 10,0 e 12,5 centímetros da face quente, materiais designados por "Met. 5", "Met. 4", "Met. 3", "Met. 2", e "Met. 1", respectivamente. Podemos observar o seguinte:

1. A cromita do "Metalmag" original é formada por espinéis do tipo cromita e aluminato, ou seja, do tipo $(\text{Fe} \cdot \text{Mg})\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ e $(\text{Fe} \cdot \text{Mg})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Não observamos na cromita original espinéis do tipo $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ou $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. A literatura técnica distingue os dois primeiros como espinéis normais, e os últimos (ferritas) como espinéis inversos.

	Metalmag		"Met. 1"		"Met. 2"		"Met. 3"		"Met. 4"		"Met. 5"		"Met. 6"		HgO	FeO.(Al ₂ O ₃). Cr ₂ O ₃	FeO. (Al,Cr) ₂ O ₃	(Mg,Fe)O. (Cr,Al) ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ . Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	FeO.Fe ₂ O ₃	CaO.MgO.SiO ₂	(Mg,Mn) (Fe,Al) ₂ O ₄										
1																			6,13	10			5,56	10									
2	4,72	10	4,69	20	4,74	20	4,67	20	4,88	40	4,71	20	4,82	30		4,76	30	4,81	50	4,80	50	4,56	10		4,86	30		4,82	30				
3							4,12	10	3,92	10															4,19	30	3,96	20					
4							3,79	10																									
5	3,51	10			3,58	10	3,51	20	3,63	10	3,51	20	3,47	20							3,67	80			3,64	80							
6									3,14	10										3,10	60				3,192	40							
7	2,91	30	2,92	60	2,93	50	2,93	50	2,97	70	2,94	40	2,91	40		2,91	25	2,94	60	2,93	60			2,97	60	2,939	40	2,98	40				
8									2,81	10											2,86	50											
9							2,75	20			2,77	10	2,78	10												2,771	5	2,79	20				
10					2,63	10	2,61	20	2,66	10	2,61	20	2,64	10									2,63	100	2,68	80		2,676	100				
11																										2,598	60						
12	2,475	80	2,495	100	2,497	90	2,502	90	2,537	100	2,50	80	2,510	90		2,48	100	2,51	100	2,50	100	2,48	40	2,50	80	2,53	100	2,546	15	2,538	100		
13															2,431	10											2,425	10	2,404	30			
14							2,373	20	2,364	10	2,352	20				2,40	10		2,39	10	2,37	40					2,359	5					
15																							2,215	20				2,213	10				
16											2,187	10	2,187	10									2,165	70	2,19	80							
17	2,100	100							2,113	100			2,105	100	2,106	100							2,109	30					2,109	60			
18	2,053	10	2,075	80	2,089	90	2,090	90	2,060	20	2,093	100	2,031	20		2,05	25	2,07	70	2,070	70			2,06	20	2,097	50						
19																							1,952	10									
20							1,890	10					1,890	10									1,922	40				1,920	10				
21					1,807	10	1,803	10			1,805	30	1,808	10									1,877	20	1,830	80		1,819	30				
22																							1,796	20				1,777	2				
23							1,740	20	1,761	20	1,743	20	1,750	20									1,759	10				1,749	2				
24					1,701	30	1,704	30	1,705	30	1,708	30															1,714	40	1,725	10	1,718	20	
25	1,672	10	1,696	40					1,677	10	1,680	10				1,67	4	1,69	40	1,690	40	1,684	50	1,680	100		1,689	2					
26			1,599	90	1,603	70	1,608	50	1,615	50	1,607	50	1,622	30			1,60	90	1,590	40				1,590	20	1,615	60	1,600	20	1,620	50		
27	1,579	40					1,574	40	1,591	40	1,585	50	1,582	30		1,58	35							1,580	60								
28							1,536	10			1,529	10	1,526	10									1,533	30									
29							1,517	10															1,491	30				1,508	5	1,495	90		
30	1,480	90	1,472	100	1,474	100	1,481	100	1,490	100	1,469	100	1,489	100	1,489	52							1,477	100		1,484	70						
31	1,448	40					1,458	10	1,465	40	1,458	20	1,458	30		1,46	40	1,46	90	1,460	90			1,470	70								
32																							1,431	80	1,440	90							
33							1,417	10	1,421	10	1,421	10	1,405	10			1,40	10	1,400	10									1,403	10			
34																							1,379	30				1,390	5				
35							1,347	20	1,348	10			1,354	10									1,345	40	1,340	20				1,331	10		
36			1,320	30	1,325	20	1,322	20	1,322	20	1,320	10	1,301	10				1,31	20	1,310	20	1,303	10	1,300	90	1,326	10						
37	1,267	40	1,273	50	1,271	50	1,270	50	1,273	40	1,266	50	1,273	30	1,270	4	1,26	4	1,26	20	1,260	50	1,280	20	1,250	70	1,279	30	1,281	40			
38	1,214	70	1,205	30	1,207	40	1,215	50	1,217	50	1,214	70	1,216	60	1,216	12	1,21	4	1,20	30	1,200	30	1,217	20	1,222	70	1,206	20		1,224	50		
39	1,183	30															1,19	2					1,189	20	1,180	20							
40			1,168	10			1,159	10	1,167	20	1,153	10	1,157	10					1,16	20	1,160	20	1,153	30									
41			1,116	40	1,117	20	1,117	20	1,123	20	1,114	10											1,113	10		1,120	20		1,124	20			
42			1,104	10					1,094	50	1,098	30	1,091	10					1,10	60						1,091	50		1,097	60			
43			1,088	80	1,086	60	1,089	60												1,080	60	1,087	30										
44	1,070	20					1,079	10	1,076	10	1,075	20				1,07	8						1,068	10									
45	1,052	30	1,046	50	1,053	50	1,053	60	1,053	50	1,053	30	1,059	30	1,053	5							1,049	10		1,048	20		1,055	50			
46					1,042	50	1,045	20			1,044	10							1,04	30	1,040	30	1,044	30									
47							1,035	10	1,035	10	1,038	10											1,038	20									
48	1,031	10																					1,032	30					1,031	10			
49									1,016	10																							
50							1,003	10	1,005	10																			0,997	10			
51	0,982	10					0,978	10											0,977	20	0,980	20				0,988	10						
52	0,967	20	0,961	7	0,964	60	0,967	70	0,970	60	0,966	50	0,976	30	0,966	5									0,960	40		0,970	70				
53							0,953	10			0,953	10								0,958	40					0,968	40						
54	0,943	90	0,940	20	0,940	80	0,943	100	0,943	90	0,941	100	0,943	100	0,941	17										0,938	30						
55			0,934	50	0,933	20														0,929	30	0,930	30										
56	0,924	10																															
57	0,878	80																															
58	0,861	90													0,860	15			0,871	30	0,870	30											
59	0,841	20																															
60	0,811	20													0,810	3			0,813	10	0,810	10											

QUADRO 2 — Espectros de raios X para as seis regiões do tijolo, bem como do «Metalmag» sem uso. Espectro padrão das várias fases presentes.

2. A partir do "Met. 2" aparecem as fases $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, indicando a ação da atmosfera oxidante sobre os espinéis normais. A oxidação dos mesmos permite pressupor a redução do óxido de ferro quando a atmosfera é redutora. Estas transformações, devido à alternância de condições redutoras e oxidantes são acompanhadas por variações de volume, que virão a constituir uma das causas de destruição do tijolo. É importante notar, já na parte do tijolo onde colhemos o material "Met. 2", distante 10 cm face quente do tijolo, indícios da oxidação dos espinéis. Isto vem mostrar a importância que tem a porosidade na resistência do tijolo à alternância das condições redutoras e oxidantes, pois, quanto menor a porosidade, mais difícil o acesso dos gases do forno ao interior do tijolo.
3. Não notamos presença de hematita livre, mesmo no "Met. 6". Como a análise química indica elevado teor de Fe_2O_3 neste material, concluímos que toda hematita foi para a malha da cromita, transformando os espinéis originais em espinéis do tipo ferrita. Esta transformação é acompanhada por grande expansão de volume, conhecida na literatura inglesa como fenômeno do "iron oxide bursting".
4. A transformação de espinéis para o tipo ferrita é imediata, conforme se pode verificar pela diferença entre as raias do "Metalmag" sem uso e do "Met. 1", portanto do material colhido no tijolo sem uso e aparentemente inalterado. O mesmo se pode observar comparando as raias do tijolo sem uso e do tijolo misturado, com 10% de Fe_2O_3 , isto é, a transformação é notavelmente sensível e rápida.
5. No "Met. 4" notamos indícios da presença de monticelita. Como o material original não tem CaO, a cal para a formação da monticelita deve ter sido absorvida da atmosfera do forno, e a fase líquida imediatamente formada deve ter migrado para o interior do tijolo, enfraquecendo-o. Isto explica a presença da monticelita apenas no "Met. 4". Como a análise química indica o óxido de cálcio até no "Met. 1", supomos que a monticelita não foi observada por estar nas outras amostras abaixo do limite de percepção de nosso aparelho de raios X.

É notável a absorção de cal pelo tijolo, que se distribuiu de modo praticamente uniforme ao longo de todo o tijolo. A absorção de cal por tijolos de tetos básicos foi também observada nos tijolos de outros países, sendo um fenômeno citado freqüentemente na literatura técnica.

4. CONCLUSÕES

A literatura técnica descreve geralmente seis mecanismos de destruição dos tijolos de tetos básicos:

- a) Tensões resultantes da expansão e contração no aquecimento e resfriamento.
- b) Deformações em temperaturas elevadas.
- c) Enfraquecimento de uma zona situada de uma a duas polegadas atrás da face quente por migração da fase líquida silicatada.
- d) "Iron oxide bursting", ou seja expansão por absorção de óxido de ferro.
- e) Tensões resultantes da expansão e contração causadas pela alternância de condições redutoras e oxidantes.
- f) Fatores de operação do forno.

De nosso estudo verifica-se que o desgaste do tijolo "Metalmag" nos tetos básicos da C. S. N. se deve, em grande parte, aos últimos itens, a menos dos fatores de operação. Pode acontecer que no futuro, quando melhorada a resistência do tijolo a êstes fatores de destruição, os outros três mecanismos de desgaste se apresentem, mas, então, a duração dos tetos básicos já estará bastante aumentada.

É verdade que observámos a presença de uma fase silicatada na região situada a duas polegadas da face quente do tijolo; êste fator deve ter também contribuído para o desgaste do mesmo. Mas, enquanto que a literatura técnica se refere à migração da fase líquida e concentração dos silicatos de cálcio e da monticelita na citada zona, a uma ou duas polegadas da face quente, em nosso caso houve uma absorção de cal da atmosfera do forno, ou melhor dito, da poeira presente nos gases do forno e esta cal se distribuiu de modo mais ou menos uniforme ao longo do tijolo. Devido à ausência de cal e o baixo teor de sílica do "Metalmag", o mesmo apresenta uma resistência considerável à ação escorificante de cal, resultando na pequena concentração de CaO nas partes "Met. 3" e "Met. 4".

Nos tijolos cromo-magnesianos que contêm originalmente cal, a curva % CaO versus distância da face quente apresenta um máximo muito mais pronunciado nas regiões correspondentes ao "Met. 5" e "Met. 4", indicando forte migração da fase líquida para esta região e o conseqüente enfraquecimento do tijolo.

No caso presente, devido à maior resistência do tijolo à ação escorificante da cal, a variação do teor deste óxido é pequena, indicando a formação de reduzida quantidade de fase líquida, que efetivamente migrou para a região situada a duas polegadas distante da face quente do tijolo. Nesta região, a fase líquida se solidifica, devido à menor temperatura aí reinante — cêrca de 1.400-1.500°C contra 1.600-1.700°C da face quente. Nos tijolos em que há acentuada migração de monticelita, a face quente se apresenta porosa e a região a uma ou duas polegadas da mesma se apresenta densa, compacta, devido à solidificação da fase líquida nos poros originais do tijolo. Os tijolos que examinamos após os reparos de abóbada na C. S. N. não tinham êste aspecto.

Com relação ao item *f*, é evidente que o modo de operar o forno tem influência importante sôbre a duração da abóbada, como acontece com qualquer aparelho que utiliza refratário. No nosso caso poderíamos mencionar os seguintes fatores de operação como de maior influência no comportamento dos tijolos da abóbada básica: variações freqüentes das condições da atmosfera do forno; resfriamentos e aquecimentos freqüentes por paradas para reparos; fins de semana, etc.; falta de juntas de dilatação, provocando tensões elevadas na face quente do tijolo e seu rápido desgaste; aquecimento demasiadamente brusco da abóbada nova, etc.

Por "*Iron oxide bursting*" se designa o fenômeno do aumento de volume que tem lugar quando tijolos, contendo mineral de cromo, se expõem à ação dos óxidos de ferro, sob a forma fundida ou de poeiras ou vapores ferruginosos em temperatura elevada, dando como resultado a ruptura e a destruição do material. Pesquisas intensas têm sido efetuadas em relação a êsse fenômeno, desde que o uso de tijolos básicos começou a se tornar corrente nas abóbadas Siemens-Martin. Muito cêdo se reconheceu que a expansão da cromita, causada pela absorção do óxido de ferro, era o fator preponderante na destruição dos tijolos básicos e se procurou então o estabelecimento de teorias que explicassem o fenômeno. Numerosas e cuidadosas investigações conduziram ao ponto de vista atualmente aceito, exposto resumidamente a seguir:

Os espinéis podem ser classificados em quatro grupos: aluminatos (por ex.: $ZnO \cdot Al_2O_3$; $MgO \cdot Al_2O_3$; $FeO \cdot Al_2O_3$;

etc.); cromitas (por ex.: $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$; $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$; etc.); ferritas (por ex.: $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$; $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) e titanatos e estannatos, que não nos interessam.

*

Os aluminatos e cromitas são considerados espinéis normais, enquanto que as ferritas são espinéis inversos. Quando há a formação de solução sólida de espinéis do mesmo tipo, não há expansão de volume, mas quando há formação de cristais mistos de um espinel normal com um espinel inverso, há expansão de volume, variável de um para outro espinel.

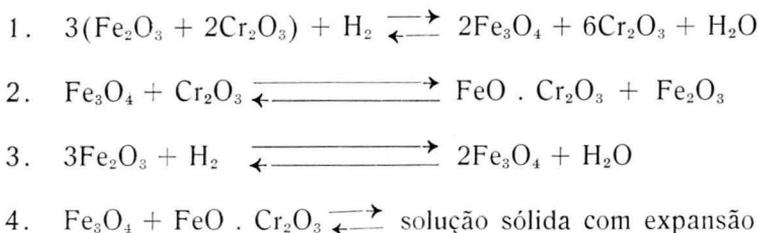
Os estudo dos espinéis existentes nas cromitas permitiu reconhecer, em relação ao "bursting", um comportamento característico para cada tipo. Assim, verificou-se que a capacidade de reação dos espinéis, para a formação de cristais mistos, é tanto maior quanto mais se aproxima a temperatura do ponto de fusão correspondente. Verificou-se também que o "bursting" é um processo de reação entre um espinel inverso — $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ e os espinéis normais das cromitas, resultando na formação de cristais mistos. Os espinéis se comportam, em relação à expansão por absorção de óxido de ferro, como segue:

1. $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ — Espinel inverso — Expansão nula
2. $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ — Espinel normal — Expansão 0,4%
3. $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ — Espinel normal — Expansão 2,1%
4. $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ — Espinel normal — Expansão 6,7%
5. $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ — Espinel normal — Máxima expansão

Examinando o quadro 2, podemos verificar a variação das distâncias interplanares da cromita existente no tijolo original sem uso. Vemos que os espinéis se transformam, passando a apresentar ferro trivalente, constituindo assim os cristais mistos e esta transformação é acompanhada pela expansão acima citada. Já nos referimos a estas transformações em parágrafo anterior. Concluimos, portanto, que o "Metalmag" sofre o fenômeno de expansão por absorção de óxidos de ferro, sendo esta a causa principal de destruição do mesmo.

A teoria do "bursting" sugere a possibilidade de se fabricarem tijolos com espinéis apenas do tipo ferrita — $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, por exemplo, que seriam resistentes à expansão por absorção dos óxidos de ferro. Infelizmente, tais espinéis apresentam outras limitações, principalmente a refratariedade muito reduzida, pois a magnésio-ferrita é de baixo ponto de fusão.

Outra causa de destruição dos refratários cromo-magnesianos é a oscilação de condições redutoras e oxidantes. Verificou-se que tal alternância acarreta também uma expansão de volume, criando tensões no tijolo, tal como no caso anterior. O tijolo se fendilha em virtude destas tensões, resultando um verdadeiro “descascamento” a partir da face quente do mesmo. Sob a ação da atmosfera oxidante, na face de aquecimento, enquanto as temperaturas ainda não são muito elevadas, o óxido de ferro da cromita se oxida, formando uma solução sólida de sesquióxidos, Fe_2O_3 e Cr_2O_3 . Demonstrou-se experimentalmente que, se esta solução se reduz, tem lugar um aumento de volume sensível, suficiente para criar tensões perigosas no tijolo. Esta expansão é semelhante ao “bursting”, pois a redução da solução sólida correspondente à relação molecular $\text{Fe}_2\text{O}_3/2\text{Cr}_2\text{O}_3$ tem lugar nas seguintes fases:



O estudo pela difração dos raios X permitiu identificar, em várias partes do “Metalmag” usado na C. S. N., a presença da solução sólida $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$. Somente por este método seria possível a identificação desta fase na pequena proporção em que a mesma deve estar no tijolo usado. Verificamos, portanto, que o tijolo “Metalmag” é sensível à oscilação de condições redutoras e oxidantes no forno, sendo esta uma importante causa de destruição do mesmo.

A resistência da cromita à expansão por absorção de óxidos de ferro e à oscilação de condições redutoras e oxidantes é, naturalmente, função da superfície de ataque dos grãos de espinel. Daí a importância que tem o uso de cromitas do tipo maciço, pois as cromitas com numerosos e pequenos cristais de espinel têm muito maior superfície de ataque do que as primeiras.

O presente trabalho teve início praticamente com a primeira abóbada básica da C. S. N., construída com tijolos “Metalmag”, de fabricação da Magnesita S. A. O que foi feito é apenas uma etapa inicial. Esperamos continuar contando com a colaboração de todas as partes interessadas no aperfeiçoamento do tijolo cromo-magnesiano nacional.

AGRADECIMENTOS

Os Autores agradecem a preciosa colaboração do colega Luiz de Oliveira Castro, na parte de estudo das secções polidas; da Engenheira Maria José Castro Mendes, pelo auxílio prestado nos trabalhos de difração de raios X. Agradecem também a permissão dada pela Magnésita S. A., para a apresentação deste trabalho.

*

BIBLIOGRAFIA

CHESTERS — *Steelplant Refractories.*

RAIT — *Basic Refractories.*

GEORGE R. EUSNER — *Status of Basic Refractory Technology.* Journal of Metals, March, 1962.

EUGENIO PEREZ BLANCO — *Constitucion, Propriedades y empleo de los ladrillos refractarios cromomagnesito y magnesiario en hornos Martin-Siemens.* Instituto del Hierro y del Acero, Julio-Septiembre, 1960.