

APLICAÇÕES INDUSTRIAIS DE CERÂMICAS REFRAATÁRIAS: ESTADO DA ARTE



**Rafael Luiz Galvão
de Oliveira ¹**
Investigador e aluno
de Doutorado
UC - Coimbra



**João Paulo Correia
Rodrigues**
Professor
UC - Coimbra



João Miguel Pereira
Investigador Pós-
Doutorado
UM - Minho

SUMÁRIO

O processamento de materiais adotados na construção civil, tais como aço, ferro e cimento, possui etapas que são realizadas em temperaturas elevadas, tais como fundições e os tratamentos térmicos. Para atender tais exigências, é necessário o uso de materiais que suportem temperaturas ainda mais altas. Deste modo, os materiais refratários têm importância fundamental nos processos produtivos de diversos materiais como o ferro, aço, vidro, cerâmicas, cimento e afins. Esta comunicação apresenta o estado da arte sobre a aplicação industrial de materiais refratários. Os principais produtos disponíveis no mercado mundial são apresentados, bem como suas características e principais usos. Também são apresentadas linhas gerais sobre o processo de fabricação dos materiais refratários.

PALAVRAS-CHAVE: materiais refratários; aplicação Industrial; altas temperaturas.

1. INTRODUÇÃO

O processamento de materiais adotados na construção civil, tais como aço, ferro e cimento, possui etapas que são realizadas em temperaturas elevadas, tais como fundições e os tratamentos térmicos. Visando atender estas exigências, são necessários produtos que resistam às altas temperaturas inerentes aos processos e mantenham suas propriedades físicas e químicas em serviço. As cerâmicas refratárias apresentam tal capacidade, portanto tem importância fundamental nos processos industriais, podendo ser aplicadas para a produção de aço e ferro, metais não ferrosos, ligas, fundições, na indústria petroquímica, na indústria de cimento, incineradores, processamento de minerais, processamento de hidrocarbonetos, geração de energia, na indústria bélica e afins.

Rigaud (2004) [1] analisou as tendências da indústria de produção do aço e suas relações com o desenvolvimento e pesquisa de novos materiais refratários. O autor identificou uma redução na média de consumo de materiais refratários por tonelada de aço produzida ao longo dos anos, principalmente nos países industrializados, resultado do aumento de eficiência destes produtos. Entretanto, tal redução não prejudicará o mercado de materiais refratários, pois será compensada pelo aumento da quantidade de aço produzido mundialmente. O autor concluiu que em resposta aos novos desafios propostos pela indústria do aço, espera-se o desenvolvimento de novos materiais refratários para atender aos novos seguimentos de mercado, além de novas metodologias de aplicação e uma reestruturação organizacional do processo produtivo.

As demandas industriais por produtos mais eficientes, que proporcionem melhor isolamento térmico e resistência mecânica resultou em evoluções significativas nas cerâmicas refratárias. Sugita (2008) [2] fez um estado da arte sobre a aplicação dos materiais refratários na indústria de produção aço. O autor analisou a evolução histórica do uso destes produtos, bem como os principais fatores que influenciaram o desenvolvimento tecnológico dos mesmos. Sugita concluiu que a indústria de produção de aço foi a que mais gerou demanda pelos aprimoramentos que ocorreram nas cerâmicas refratárias nas últimas décadas.

2. CLASSIFICAÇÕES DOS MATERIAIS REFRAFATÁRIOS

As cerâmicas refratárias podem ser classificadas de diversas maneiras. As classificações quanto à forma e quanto à sua composição química são mais utilizadas na prática, portanto serão adotadas nesta comunicação.

Existe uma grande variedade de cerâmicas refratárias disponíveis no mercado mundial, dentre os quais estão inclusos refratários magnesianos, magnesianos-cromíticos, silicosos, silicoso-aluminosos, refratários contendo carbono e afins. As principais cerâmicas refratárias são apresentadas, bem como suas principais características e propriedades.

2.1 Classificação quanto à forma

Os materiais refratários podem ser classificados quanto à sua forma. Produtos conformados são produzidos com forma definida antes de sua aplicação final. Alguns exemplos de produtos conformados são tijolos, placas, blocos, tubos e formas mais complexas para aplicações específicas. Refratários conformados são frequentemente utilizados em revestimento de altos-fornos, painéis, tubos e afins. Produtos não conformados (ou monolíticos) são moldados durante sua aplicação, podendo ser concretos, argamassas, massas de projeção, ou massas plásticas [3]. A Figura 1 apresenta exemplos de produtos conformados.

Os materiais refratários não conformados apresentam algumas vantagens, tais como de não precisarem de juntas de dilatação, facilidade construtiva, adequação às diversas geometrias e menores perdas de material durante o processo construtivo. Entretanto, necessitam passar pelo processo de cura após instalação [4]. As argamassas adotadas para assentamento de blocos refratários, devem apresentar coeficiente de expansão térmica similar ao dos blocos, de modo que se obtenha um conjunto mais próximo possível de uma estrutura contínua e monolítica [5].

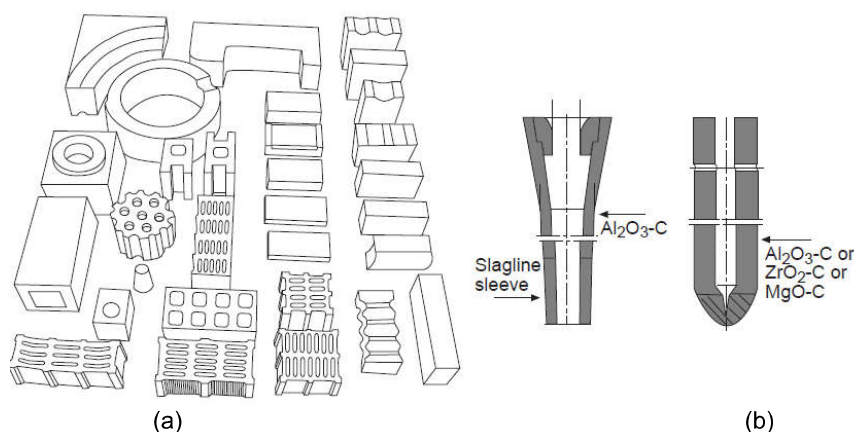


Figura 1: Materiais refratários conformados: (a) Blocos, placas e anéis (b) Tubos e formas mais complexas
[Fonte: The Making, Shaping and Treating of Steel – Ironmaking Volume [5]]

2.2 Classificação quanto a natureza química e mineralógica das cerâmicas refratárias

Os materiais refratários podem ser classificados quanto à sua natureza química e mineralógica, sendo esta classificação amplamente utilizada na prática, pois fornece um entendimento claro da origem e natureza do produto. Dependendo do comportamento químico de seus constituintes, as cerâmicas refratárias podem ser ácidas, neutras, alcalinas ou especiais.

Refratários ácidos contém uma quantidade substancial de sílica, que reage quimicamente com refratários básicos, escórias básicas, refratários de alta alumina ou componentes alcalinos em altas temperaturas. Refratários alcalinos usualmente são compostos por magnésia, óxido de cálcio, cromita, ou dolomita e reagem quimicamente com refratários ácidos, escórias ácidas, fluxo ácido. Refratários neutros não apresentam reações químicas consideráveis com refratários ou escórias ácidos ou alcalinos em altas temperaturas [5].

2.2.1 Refratários Magnesianos ou de Magnésia

Os refratários magnesianos ou de magnésia contém acima de 80% de magnésia, um óxido produzido pela calcinação da magnesita [6]. Sua resistência a ataques de escórias básicas, principalmente as oriundas do beneficiamento de aço e calcário, dão grande importância econômica para este produto. São muito usados na siderurgia, metalurgia e produção de vidros e cimento.

Os refratários de magnésia carbono são compostos predominantemente de magnésia e possuem uma massa de carbono residual de 7% a 50%. Existem refratários de cromita-magnésia, dolomita-magnésia e alumina magnésia, cujas especificações de composição são apresentadas na norma ISO 10081-2:2003 [7].

2.2.2 Refratários Dolomíticos ou de dolomita

Os refratários dolomíticos ou de dolomita possuem excelente refratariedade e são termodinamicamente estáveis em contato com o aço fundido e escórias provenientes da fabricação de aço. As principais impurezas neste tipo de refratários são sílica, óxido de ferro e alumina. Um número limitado de reservas de dolomita existe no mundo, com uniformidade e pureza satisfatórias para produção de refratários [5]. As especificações de composição de refratários dolomíticos são apresentadas na norma ISO 10081-2:2003 [7].

2.2.3 Refratários de Cromita-magnésia

Óxido de cromo, ou cromita, são encontrados naturalmente em reservas de espinéis minerais. Este material apresenta alta temperatura de fundição, boa estabilidade térmica, principalmente quando combinado com magnesita, e características de expansão térmica moderadas [5]. Os refratários de cromita magnésia usualmente são compostos por 30% ou mais de Cr_2O_3 e 30% ou menos de magnesita. Os refratários de magnésia cromita, por sua vez, são compostos com magnésia e cromita, sendo a predominância de massa de magnésia. As composições químicas de refratários com cromita são apresentadas na ISO 10081-2 [7].

2.2.4 Refratários Silicosos ou de sílica

Refratários silicosos ou de sílica apresentam concentração de SiO_2 de pelo menos 93% [8], e são classificados como refratários ácidos. Este produto a capacidade de manter suas propriedades mecânicas em temperaturas que se aproximam de seu ponto de fusão, sendo amplamente usados na indústria de aço e vidro.

2.2.5 Refratários de sílica fundida

A sílica fundida é um produto resultante da fundição de minerais com alto teor de sílica. O processo, no qual a forma cristalina da matéria prima é transformada em vidro amorfo, pode ser realizado por fornos elétrico a arco, forno de resistência elétrica ou outros fornos. A sílica fundida apresenta baixa condutividade térmica, alta pureza e alta resistência a choques térmicos [5].

2.2.6 Refratários de carbetto de silício

Os refratários de carbetto silico são constituídos predominantemente de SiC, podendo tal concentração chegar aos 100% [9]. Este produto apresenta dureza extremamente alta, atingindo o valor de 9,1 na escala MOH, com alta condutividade térmica, boa resistência em altas temperaturas e alta resistência à choques térmicos [5].

2.2.7 Refratários de Zircônia

Os refratários de zircônia são compostos por óxido de zircônia (ZrO_2), apresentam características ácidas e tem grande aplicação nos processos de fabricação de vidro. A estabilização do óxido de zircônia (ZrO_2) é realizada com a adição de MgO. A análise química de refratários contendo entre 5% e 45% de ZrO_2 é preconizada pela ISO 21079-3:2008 [10]. O produto apresenta densidade na ordem de 4,5 g/cm³, valor relativamente alto quando comparado as outras cerâmicas refratárias [5].

2.2.8 Refratários Silico-aluminosos ou de sílica-alumina

Refratários silico-aluminosos ou de sílica-alumina são produzidos a base de argilas refratárias. Segundo a norma ISO 10081-1 [8], refratários de sílica-alumina devem possuir concentração de Al_2O_3 variando de 30% a 45%, em massa. Este tipo de refratário pode ser utilizado para produção de blocos, blocos isolantes e revestimentos de equipamentos indústrias. São amplamente utilizados no revestimento de fornos, fornos industriais, geradores, cadinhos de laboratório e afins devido ao seu custo relativamente baixo, fabricação simples, boa resistência química e ampla disponibilidade de matéria prima [11].

2.2.9 Refratários de Alta Alumina

Refratários de alta alumina apresentam uma concentração de Al_2O_3 maior que 45%, podendo chegar aos 95% [8]. Podem ser utilizados para produção de blocos e blocos de isolamento térmico. Este material pode ser adotado na zona de fundição de altos-fornos para produção de aço e cimento, sendo importantes para fundição de diversas ligas metálicas e calcinação de carbonato de cálcio. As propriedades refratárias aumentam com o aumento da concentração de alumina.

2.2.10 Refratários contendo carbono

Os refratários contendo carbono apresentam uso crescente na indústria e estão em constante aprimoramento. Usualmente, a fonte de carbono dos refratários modernos são variedades de grafite associados com óxidos [5]. O carbono adicionado reduz a permeabilidade do material refratário, aumentando sua resistência à corrosão, sua condutividade térmica e conseqüentemente sua resistência aos choques térmicos [12].

3. PROCESSO DE FABRICAÇÃO DAS CERÂMICAS REFRAATÁRIAS

O processo de fabricação dos materiais refratários começa com a extração e tratamento de diversos tipos de matérias primas, envolvendo as fases de britagem, classificação por tamanho, calcinação e secagem. Na etapa seguinte os componentes químicos e minerais são combinados, visando garantir estabilidade térmica, resistência à corrosão, coeficiente de expansão térmica e outras qualidades físicas desejadas. Todos os componentes passam por rigorosos controles tecnológicos, uma vez que pequenos desvios na concentração dos componentes ou na distribuição granulometria do produto pode resultar em maior porosidade, maior permeabilidade e consequentemente menor resistência mecânica. Os processos a seguir dependem do tipo de refratário a ser feito, os componentes são conformados, queimados (caso aplicável) e seguem para o processamento final e transporte [13].

4. APLICAÇÕES INDUSTRIAIS DE MATERIAIS REFRAATÁRIOS

Nas plantas industriais existem diversas variedades de refratários, projetados para funções específicas ao longo do processo produtivo. A escolha do material ideal para cada aplicação deve balancear segurança, eficiência energética, impacto ambiental, qualidade do produto e custos. O Quadro 1 apresenta um resumo com as principais características dos refratários apresentados ao longo desta comunicação, bem como suas principais aplicações industriais [13].

Quadro 1: Resumo de características gerais e aplicações de cerâmicas refratárias – [Fonte: *Refractories Manufacturing NESHAP*] [13]

Tipo de refratário	Características Gerais	Aplicação
Sílica	Alta resistência em altas temperaturas	Forno para fusão de vidro
	Expansão residual e Baixa densidade	Forno para refino de cobre
	Baixo coeficiente de expansão em altas temperaturas	Forno elétrico a arco (cobertura)
	Alto coeficiente de expansão em baixas temperaturas	
Sílica fundida	Baixo coeficiente de expansão térmica	Fornos de coque
	Alta resistência à choques térmicos	Fogão de resistência
	Baixa condutividade térmica	Poço de imersão
	Baixa densidade	Forno para fusão de vidro
Silico-aluminosos	Baixo calor específico	
	Baixo coeficiente de expansão térmica	Panelas (metalurgia)
	Baixa condutividade térmica	Fornos de coque
	Baixa densidade	Fornos anelares
	Baixo calor específico	Alto Forno
Espinel	Alta resistência mecânica em altas temperaturas	Fornos de reaquecimento
	Resistencia a penetração de escórias	Poço de imersão
	Alta resistência à choques térmicos	Forno Rotativo de Cimento
Espinel	Alta resistência mecânica em altas temperaturas	Panelas (metalurgia)
	Alta resistência a escórias	

6as Jornadas de Segurança aos Incêndios Urbanos
Las Jornadas de Proteção Civil
Universidade de Coimbra- Portugal – 29 e 30 de novembro de 2018

Quadro 1 [continuação]: Resumo de características gerais e aplicações de cerâmicas refratárias – [Fonte: *Refractories Manufacturing NESHAP*] [13]]

Tipo de refratário	Características Gerais	Aplicação
Alumina	Alta refratariedade e Alta resistência mecânica	Poço de imersão e Pit cover,
	Alta resistência a escórias	Fornos de reaquecimento
	Alta densidade	Forno para fusão de vidro
	Condutividade térmica relativamente alta	Fornos de alta temperatura
Alta Alumina	Alta refratariedade	Portão deslizante (fundo fornos)
	Alta resistência mecânica	Forno para fundição de alumínio
	Alta resistência à escoria	Panelas (metalurgia),
	Alta densidade	Incineradores e Alto Fornos
Zircônia	Condutividade térmica relativamente alta	Fornos de reaquecimento
	Alta temperatura de fundição	Equipamentos Fundição Contínua
	Baixa permeabilidade por metais fundidos	Forno para fusão de vidro
	Baixa condutividade térmica	Fornos de alta temperatura
Magnésia	Alta resistência à corrosão e Alta densidade	Cadinhos
	Alta refratariedade	Misturadores para fundição
	Resistência a compressão relativamente baixa	Fornos de Panela (aciaria)
	Alta resistência a escórias básicas	Fornos rotativos
Magnésia-cromita	Baixa resistência a choques térmicos	Forno para fusão de vidro
	Alta refratariedade	Misturadores para fundição
	Alta refratariedade sob carga	Forno Elétrico a Arco e de Panela
	Alta resistência a escórias básicas	Panelas (metalurgia),
Cromita	Relativamente alta resistência à choques térmicos,	Fornos de metais não ferrosos e refino de bre
	Alta resistência mecânica em alta temperatura	Forno Rotativo de Cimento
	Alta refratariedade	
	Baixa resistência mecânica em alta temperatura	Transição entre regiões ácidas e básicas
Dolomita	Baixa resistência choques térmicos	
	Alta refratariedade	Forno de Conversão a Oxigênio
	Alta refratariedade sob carga	Forno Elétrico a Arco
	Alta resistência a escórias básicas	Fornos de Panela (aciaria)
Carbono	Baixa durabilidade em alta umidade	Forno Rotativo de Cimento
	Alto coeficiente de expansão térmica	
	Alta refratariedade	Coração dos Alto Fornos,
	Alta resistência a escoria	Forno Elétrico a Arco
	Baixa resistência a oxidação	

*6as Jornadas de Segurança aos Incêndios Urbanos
1as Jornadas de Proteção Civil
Universidade de Coimbra- Portugal – 29 e 30 de novembro de 2018*

Quadro 1 [continuação]: Resumo de características gerais e aplicações de cerâmicas refratárias – [Fonte: *Refractories Manufacturing NESHAP*] [13]]

Tipo de refratário	Características Gerais	Aplicação
Silico-carbono	Alta refratariedade e condutividade térmica	Fornos
	Alta resistência mecânica em altas temperaturas	Incineradores
	Alta resistência a escórias e a choques térmicos	Alto Fornos
	Oxidação reduzida em altas temperaturas	
Silico carbono grafite	Alta refratariedade	
	Alta resistência mecânica em altas temperaturas	Incineradores
	Alta resistência à choques térmicos	
Magnésia-carbono	Alta resistência a escórias	Forno de Conversão a Oxigênio
	Alta resistência a choques térmicos	Forno Elétrico a Arco
		Panelas (metalurgia)

5. CONCLUSÕES

Materiais refratários possuem importância vital na indústria de aço, cimento, vidro, geração de energia, dentre outras. Estes materiais são utilizados para fins de isolamento térmico e proteção de estruturas e equipamentos. Para a determinação do refratário ideal para cada situação é necessário o conhecimento das propriedades físicas e químicas dos materiais disponíveis no mercado.

Ao longo desta comunicação foram apresentadas as principais cerâmicas refratárias disponíveis no mercado europeu, bem como suas respectivas características e composições químicas. Os refratários cerâmicos podem ser magnesianos, magnésio-cromíticos, silicosos, silicosos-aluminosos, dentre outros grupos. Foram apresentadas as principais classificações dos materiais refratários. O processo de fabricação dos materiais refratários foi brevemente abordado. As principais aplicações industriais para diversas categorias de materiais refratários foram apresentadas.

AGRADECIMENTOS

Acknowledgments: this work was supported by the funding scheme of the European Commission, Marie Skłodowska-Curie Actions Innovative Training Networks in the frame of the project ATHOR - Advanced Thermo-mechanical multiscale modelling of Refractory linings 764987 Grant.

REFERÊNCIAS

- [1] Rigaud, M. – *Trends in the Steel Industry and Developments of New Refractory Materials*, Tehran International Conference on Refractories, 2004, p. 164 – 174
- [2] Sugita, K. – *Historical Overview of Refractory Technology in the Steel Industry*. Nippon Steel Technical Report, 2008, p. 8 - 17
- [3] European Committee for Standardization. EN 1402-1:2004 - *Unshaped refractory products - Part 1: Introduction and classification*. 2004, p.16.
- [4] Sagadães, A. M. – *Refratários*. Fundação Jacinto Magalhães, 1997

6as Jornadas de Segurança aos Incêndios Urbanos
Las Jornadas de Proteção Civil
Universidade de Coimbra- Portugal – 29 e 30 de novembro de 2018

- [5] Poverono, J. J. Wakelin, D. H. – *The Making, Shaping and Treating of Steel – Ironmaking Volume*, 1999, p.615.
- [6] International Organization for Standardization. ISO 836:2001 - *Terminology for refractories*. 2001, p. 30.
- [7] International Organization for Standardization. ISO 10081-2:2003 - *Classification of dense shaped refractory products -- Part 2: Basic products containing less than 7 % residual carbon*. 2003, p. 4.
- [8] International Organization for Standardization. ISO 10081-1:2003 - *Classification of dense shaped refractory products -- Part 1: Alumina-silica*. 2003, p. 3
- [9] International Organization for Standardization. ISO 21068-1:2008 - *Chemical analysis of silicon-carbide-containing raw materials and refractory products — Part 1: General information and sample preparation*. 2008, p. 8.
- [10] International Organization for Standardization. ISO 21079-3:2008 - *Chemical analysis of refractories containing alumina, zirconia, and silica — Refractories containing 5 percent to 45 percent of ZrO₂ (alternative to the X-ray fluorescence method) — Part 3: Flame atomic absorption spectrophotometry (FAAS) and inductively coupled plasma emission spectrometry (ICP -AES)*. 2008, p. 13.
- [11] Andrews, A., Adam, J. & Gawu, S. K. Y. - *Development of fireclay aluminosilicate refractory from lithomargic clay deposits*, *Ceramics International*, vol. 39, issue 1, 2013, p. 779-783.
- [12] Chen, X., Li, Y., Sang, S., Zhao, L., Li, S., Jin, S. & Ge, S. - *Effect of carbon aggregates on the properties of carbon refractories for a blast furnace*, *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 41, issue 2, 2010, p. 420-429.
- [13] Conner, I. - *Refractories Manufacturing NESHAP: Industry Profile, Methodology, and Economic Impact Analysis*, Tech. Report, U. S. Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards, 2001, p. 52