

DESENVOLVIMENTO DE NOVA GERAÇÃO DE TIJOLOS REFRATÁRIOS DE $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}^1$

Sávia Cristina Lacerda Poubel Bastos²
João Filipe Cavalcanti Leal³
Marco Antônio Quintela⁴

Resumo

Atualmente, o principal fator que concorre para impedir um progresso substancial do desempenho do revestimento refratário para carro torpedo é o desgaste das juntas entre anéis. Diante desse contexto, o foco principal deste trabalho é proporcionar informações que contribuam para o desenvolvimento de uma formulação que possa apresentar uma evolução microestrutural dinâmica com vistas a fechar permanentemente as juntas. Foram avaliadas três formulações, sendo que duas destas contemplaram adição de MgO. Os resultados dos testes laboratoriais indicaram que a composição que contém menor teor de MgO (ASC1) apresentou elevadas resistências ao ataque por escória e ao dano por choque térmico e variação linear dimensional positiva e controlada, decorrente da formação de espinélio ($\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$). Conseqüentemente, a combinação dos resultados dos testes laboratoriais apontou para o grande potencial da nova geração de refratário desenvolvida, sobretudo para aquelas condições cujo desgaste de juntas é relevante.

Palavras-chave: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$; Carro torpedo; Refratário.

NEW GENERATION DEVELOPMENT OF $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ BRICKS

Abstract

Currently, the accentuated joint wearing is the main factor contributes to prevent a substantial progress of the refractory lining performance for torpedo car. The aim of this paper is to provide information about new refractories formulations developed, that can present a dynamic microstructural evolution in order to permanently seal the joints between rings. Laboratory results characterizing three refractories formulations, where two of them contemplated MgO addition, are presented and discussed. The superior performance of ASC1 (small MgO proportion adding) at laboratory scale is believed to be due to its high slag corrosion and thermal shock resistance, and positive and controlled dimensional linear change, what can be result of the spinel formation ($\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$). Additionally, the great potential of the new refractories generation developed was pointed through the laboratory results combination, especially for the joint wearing condition is relevant.

Keywords: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$; Torpedo car; Refractory.

¹ Contribuição técnica ao 40º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas e 11º Seminário Brasileiro de Minério de Ferro, 19 a 22 de setembro de 2010, Belo Horizonte, MG.

² Membro da ABM; Engenheira de Materiais, M.Sc.; Centro de Tecnologia Usiminas - Unidade de Ipatinga, Usiminas; Ipatinga, MG.

³ Membro da ABM; Técnico Metalúrgico, Centro de Tecnologia Usiminas - Unidade de Ipatinga, Usiminas; Ipatinga, MG.

⁴ Membro da ABM; Engenheiro Mecânico, M.Sc.; Centro de Tecnologia Usiminas - Unidade de Ipatinga, Usiminas; Ipatinga, MG.

1 INTRODUÇÃO

Nos anos recentes, houve uma evolução em termos de tecnologia de materiais, práticas de reparos e manutenção dos carros torpedo, o que tem propiciado o prolongamento da vida do revestimento. Atualmente, o principal fator que concorre para impedir um progresso substancial do desempenho desse revestimento é o desgaste das juntas entre anéis, conhecido como desgaste de juntas. Presume-se que os mecanismos de desgaste predominantes nas juntas do revestimento refratário sejam favorecidos pela ausência da camada protetora de escória, que era normalmente formada durante o processo de dessulfuração de gusa em carro torpedo. Na Usiminas - Usina de Ipatinga, cerca de 10% do volume de gusa produzido nos altos-fornos são dessulfurados em carros torpedo e, aproximadamente, 90% em painéis de gusa nas aciarias.

Para fazer frente a este desgaste de juntas visualiza-se como alternativa a adição de MgO na composição dos tijolos da classe Al_2O_3 -SiC-C. O sistema alumina-magnésia apresenta uma característica particular que é a formação de espinélio *in-situ* em temperaturas superiores a 1.000°C. A adição de espinélio pode ocorrer como: (i) pré-formados (agregados), onde não ocorre expansão do material durante sua formação *in-situ* e, (ii) formação *in-situ*, onde a magnésia e a alumina são acrescentadas à matriz e o espinélio é formado em temperaturas entre 1000°C e 1500°C disperso por toda a matriz, aumentando a resistência à penetração de escória. Adicionalmente, a expansão proveniente da formação de espinélio propicia a tenacificação e densificação do material, melhorando seu desempenho.⁽¹⁻⁶⁾

Diante desse contexto, o foco principal deste trabalho foi o de proporcionar informações que contribuam para o desenvolvimento de uma formulação que possa apresentar uma evolução microestrutural dinâmica com vistas a fechar permanentemente as juntas entre anéis e, dessa forma, impedir o desgaste prematuro do revestimento.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo consistiu na determinação das principais propriedades de duas formulações de tijolos de Al_2O_3 -SiC-C contendo quantidades distintas de MgO (1X e 2X), as quais foram manufaturadas experimentalmente por um fabricante nacional, denominadas ASC1 e ASC2, respectivamente, e uma formulação deste sistema sem adição de MgO, denominada ASC.

Os tijolos foram caracterizados por meio de análise ceramográfica, envolvendo recursos de microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X, além de testes para determinar o comportamento dimensional após tratamentos térmicos, resistência mecânica a quente, resistência ao dano por choque térmico e resistência ao ataque por escória.

2.1 Difração de Raios-X e Ceramografia

As análises de fases foram determinadas em amostras dos tijolos após coqueificação a 500°C, durante 6 h, e a 1.400°C durante 6 h, 12 h, 18 h, 24 h e 30 h. Além disso, foram efetuadas análises ceramográficas empregando-se microscopia eletrônica de varredura (MEV) com recursos de EDS (espectrometria por dispersão de energia) para melhor

caracterizar a formação de espinélio em amostras coqueificadas a 1400°C, durante 30 h.

2.2 Porosidade Aparente

A porosidade aparente foi determinada em corpos-de-prova cilíndricos de 50 mm x 50 mm, coqueificados a 1.400°C durante 6 h, 18 h e 30 h, conforme norma NBR6220.⁽⁷⁾

2.3 Variação Linear Dimensional

A variação linear dimensional foi avaliada em corpos-de-prova prismáticos de 40 mm x 40 mm x 160 mm, coqueificados a 1.400°C, durante 6 h, 12 h, 18 h, 24 h e 30 h, conforme norma NBR6225.⁽⁸⁾

2.4 Resistência à Flexão a Quente

A resistência à flexão a quente foi medida a 1.400°C, em atmosfera de nitrogênio, após patamar de 30 minutos na temperatura de ensaio. Os testes foram efetuados em corpos-de-prova nas dimensões de 25 mm x 25 mm x 150 mm coqueificados a 1.400°C, durante 6 h e 30 h.⁽⁹⁾

2.5 Resistência ao Dano por Choque Térmico

O teste foi efetuado em forno a indução utilizando-se corpos-de-prova de 40 mm x 40 mm x 160 mm e consistiu na imersão de cerca de 50% de seu comprimento em gusa líquido, entre 1.530°C e 1.550°C, durante 60s.⁽¹⁰⁾ Em seguida, o corpo-de-prova foi resfriado em água em circulação durante 20s. Foram executados quatro ciclos de aquecimento e resfriamento, sendo essas amostras previamente coqueificadas a 1.400°C, durante 30 h. A resistência ao dano por choque térmico foi avaliada por meio da quantidade de trincas formadas na seção longitudinal dos corpos-de-prova. Assumiu-se uma escala de dano de 1 (menor dano) a 3 (maior dano).

2.6 Resistência ao Ataque por Escória

A resistência ao ataque por escória foi avaliada por meio de testes efetuados em forno rotativo, envolvendo corpos-de-prova nas dimensões de (88 mm; 68 mm) x 30 mm x 190 mm. O teste foi efetuado entre 1.500°C e 1.550°C, durante 6h, utilizando-se escória típica de alto-forno.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Difração de Raios-X e Ceramografia

Os resultados de composição mineralógica após coqueificação a 500°C, durante 6 h (Tabela 1), indicaram a presença dos antioxidantes metálicos (Al e Si) para os três tijolos analisados e confirmaram a adição de MgO nos tijolos ASC1 e ASC2. Após

coqueificação a 1.400°C, como era de se esperar, não foram observadas as linhas de difração de raios-X do Al e Si, que se converteram em fases secundárias. Isso reforça a hipótese de que as reações envolvendo esses metais e os demais componentes do sistema sejam consideráveis até 1.400°C. Com relação às linhas de MgO para os tijolos ASC1 e ASC2 coqueificados a 500°C, estas desapareceram após coqueificação a 1.400°C, onde foi constatada, nesta temperatura de tratamento térmico, a espinelização do MgO.

Tabela 1. Composição mineralógica dos tijolos ASC, ASC1 e ASC2

Denominação	ASC						ASC1						ASC2					
	500	6	12	18	24	30	500	6	12	18	24	30	500	6	12	18	24	30
Fases																		
Al ₂ O ₃	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
C	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Al	P						P						P					
Si	P						P						P					
SiC	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
MgO							P						P					
MgO.Al ₂ O ₃								P	P	P	P	P		P	P	P	P	P

Legenda:

500 - Amostra coqueificada a 500°C, durante 6 h.

6 - Amostra coqueificada a 1.400°C, durante 6 h.

12 - Amostra coqueificada a 1.400°C, durante 12 h.

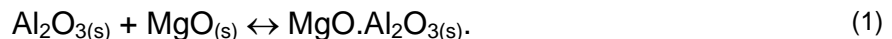
18 - Amostra coqueificada a 1.400°C, durante 18 h.

24 - Amostra coqueificada a 1.400°C, durante 24 h.

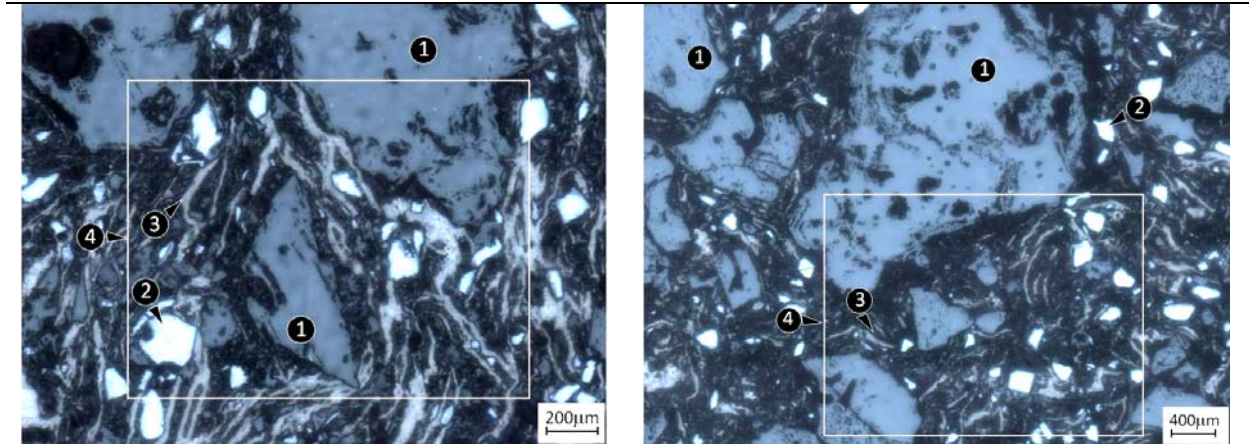
30 - Amostra coqueificada a 1.400°C, durante 30 h.

P - Fase presente

A adição de MgO à composição do tijolo do sistema Al₂O₃-SiC-C teve o propósito de promover a formação de espinélio (MgO.Al₂O₃) *in-situ*, a qual se torna mais pronunciada em temperaturas superiores a 1.200°C.^(11,12) A expansão volumétrica permanente balanceada pode contribuir no sentido de fechar as juntas entre os tijolos e, dessa forma, minimizar este ataque, sendo este o propósito da adição de MgO, que através da formação de espinélio pela reação sólido/sólido direta (equação 1) produz uma variação linear dimensional positiva.



As análises ceramográficas e os resultados de mapeamento por raios-X do Mg, Al e O, em MEV/EDS, de um campo da amostra dos tijolos ASC1 e ASC2, após coqueificação a 1400°C, durante 30h, confirmaram a expressiva formação de espinélio (Figuras 1 e 2). O espinélio (MgO.Al₂O₃) formado, devido às partículas de MgO incorporadas aos tijolos, apresentou-se finamente disperso na matriz do material, de forma homogênea.



ASC1

ASC2

Figura 1. Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos tijolos ASC1 e ASC2 coqueificado a 1.400°C, durante 30 Bh: Al₂O₃ (1), SiC (2), grafita (3), campo delimitado para mapeamento por raios-X (4).

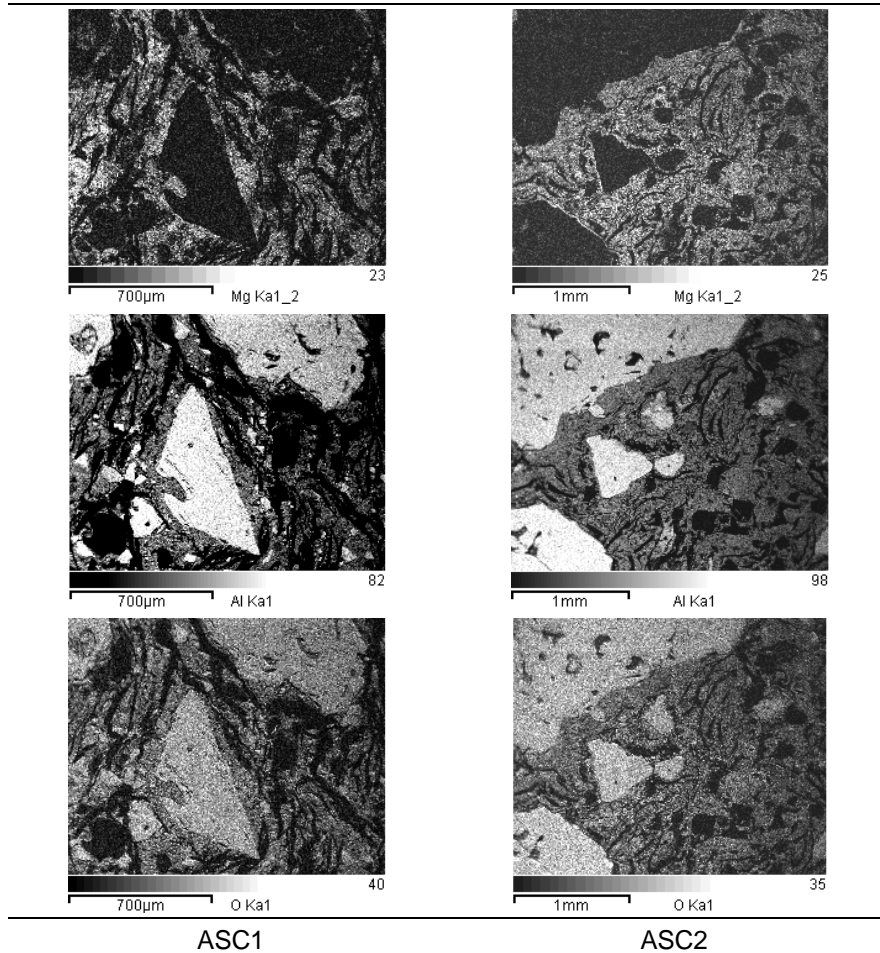


Figura 2. Mapeamentos por raios-X (Mg, Al e O) do campo 4 dos tijolos ASC1 e ASC2.

3.2 Porosidade Aparente

Os resultados dos testes para avaliar a porosidade aparente dos materiais podem ser visualizados na Figura 3. Estes apontaram para uma tendência de diminuição da porosidade aparente com o tempo de coqueificação dos corpos-de-prova.

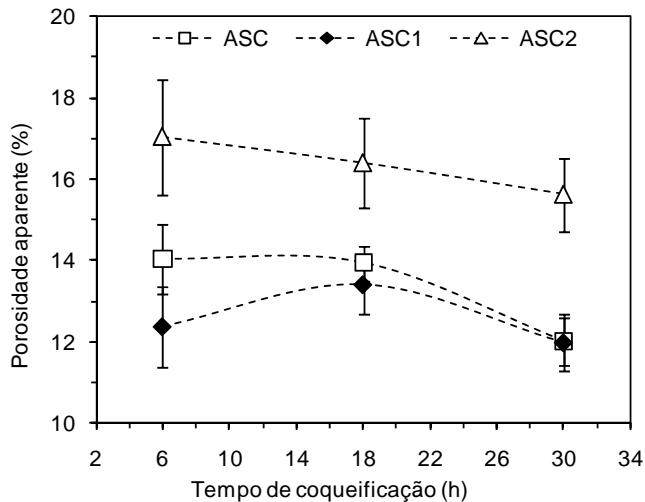
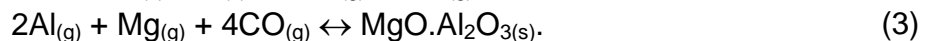
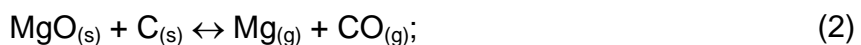


Figura 3. Comportamento da porosidade aparente a 1400°C em função do tempo de coqueificação dos corpos-de-prova.

Acredita-se que esse comportamento seja decorrente de uma somatória de fatores tais como a ativação de antioxidantes, que implica numa conjugação complexa de ganho e perda de massa do sistema prevalecendo o ganho de massa sob atmosfera redutora e, também, do processo de espinelização do MgO.

Com relação ao processo de espinelização do MgO dos tijolos refratários ASC1 e ASC2, observa-se uma maior porosidade aparente para o tijolo com maior adição de MgO. Esse comportamento pode estar associado à contribuição da reação gás/gás para a formação de $MgAl_2O_4$, conforme equações 2 e 3.⁽¹³⁾ Este comportamento é mais perceptível com o tempo de coqueificação de 6h e, com o aumento deste, houve uma ligeira redução da porosidade aparente.



Adicionalmente, segundo Zhang et al.,⁽¹³⁾ presume-se que as reações apresentadas acima sejam responsáveis pela precipitação de $MgO \cdot Al_2O_3$ na matriz refratária. Tal hipótese foi observada neste estudo (Figura 2), uma vez que os resultados de análise por microscopia eletrônica apontaram para presença de $MgO \cdot Al_2O_3$ finamente disperso na matriz após coqueificação a 1.400°C.

3.3 Variação Linear Dimensional

Os resultados do teste para medida da variação linear dimensional após coqueificação a 1.400°C (Figura 4) apontaram para pequenos valores de expansão dos tijolos ASC e ASC1, e consideráveis valores para o ASC2.

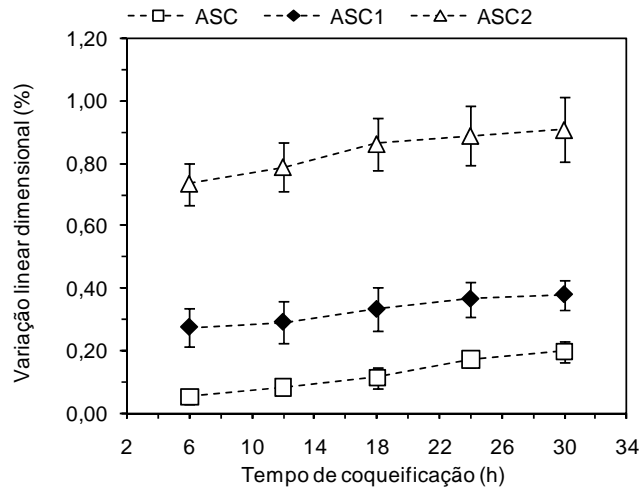


Figura 4. Comportamento da variação linear dimensional após coqueificação a 1.400°C em função do tempo de coqueificação.

A variação linear dimensional deve ser balanceada no sentido de fechar as juntas sem provocar tensões que possam ultrapassar a resistência do refratário. Com base na temperatura de início de formação do espinélio (1.200°C) e no perfil térmico do refratário, o valor da variação linear dimensional, juntamente com a expansão térmica, diminui consideravelmente no sentido da face fria do tijolo, implicando em gradiente de propriedades e tensões ao longo da espessura do revestimento.⁽¹⁴⁾

3.4 Resistência à Flexão a Quente

A Figura 5 apresenta o comportamento da resistência à flexão a quente em função do tempo de coqueificação.

Presume-se que a menor resistência mecânica a quente observada para o tijolo ASC2 decorra, em partes, de sua maior porosidade a 1.400°C contribuída, provavelmente, pela reação gás/gás para a formação de espinélio (equações 2 e 3). Além disto, observou-se que os tijolos sem adição de MgO (ASC) e o ASC1 apresentaram comportamento próximos comparado ao ASC2, para estas condições de ensaio.

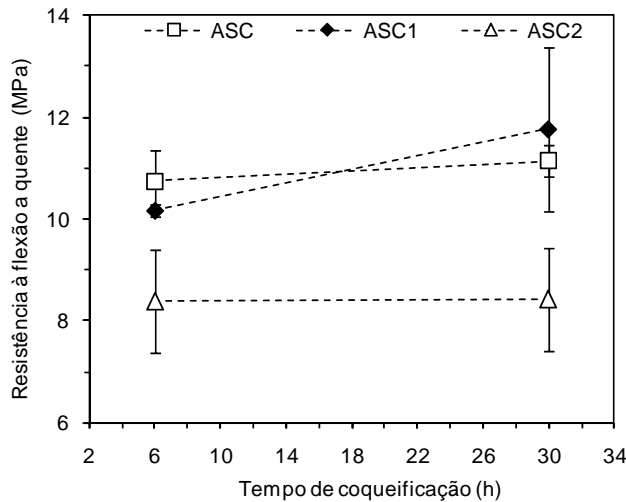


Figura 5. Comportamento da resistência à flexão a 1400°C em função do tempo de coqueificação dos corpos-de-prova.

3.5 Resistência ao Dano por Choque Térmico

Os resultados do teste para avaliar a resistência ao dano por choque térmico podem ser visualizados na Figura 6, onde são evidenciados os aspectos dos corpos-de-prova, após a realização do ensaio. A avaliação de seu comportamento foi realizada por meio da determinação da quantidade de trincas formadas na estrutura interna desses materiais.

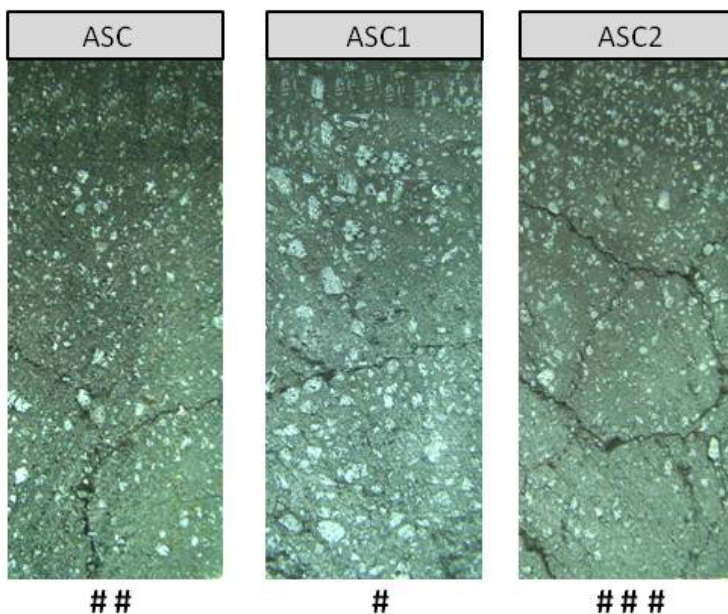


Figura 6. Fotografia da seção longitudinal dos corpos-de-prova após o teste de choque térmico em forno a indução (4 ciclos térmicos: gusa 1530°C a 1550°C durante 60 s ⇔ água x 20s).

Houve indicativos de que o tijolo ASC2, embora possua quantidade superior de MgO, tenha apresentado maior dano por choque térmico. Correlacionando este desempenho

com os resultados de variação linear dimensional pode-se inferir sobre a expansão superior ocorrida neste material durante a realização do ensaio. Tal expansão abre margem para a formação e propagação de trincas no refratário. Por esse motivo, presume-se que sob condições térmicas mais severas, o tijolo ASC1 possa apresentar melhor desempenho, que seria propiciado não somente pela adição de MgO e sua espinelização, mas, também, por sua variação linear dimensional positiva e intermediária com pequenos níveis de compressão, o que gera menor impacto durante a formação e propagação de trincas.

3.6 Resistência ao Ataque por Escória

Os resultados dos testes para avaliar a resistência ao ataque por escória em forno rotativo indicaram que o tijolo ASC1 foi aquele que apresentou melhor desempenho (Figura 7), sendo seu índice de desgaste cerca de 33% menor comparado ao tijolo ASC, sem adição de MgO, e 52% menor que o do ASC2. A maior porosidade aparente exibida por esse último explica sua menor resistência à penetração de escória em camadas superficiais.




Nome	Fotografia da seção longitudinal	Desgaste (%)
ASC		10,5 ± 0,3
ASC1		7,9 ± 0,4
ASC2		12,0 ± 0,2

Figura 7. Seção longitudinal dos corpos-de-prova após teste de ataque por escória em forno rotativo. O teste foi efetuado entre 1.500°C e 1.550°C, durante 6h.

4 CONCLUSÕES

Os resultados dos testes indicaram que a composição que contém 1X de MgO (ASC1) apresentou superior resistência ao ataque por escória e boa resistência ao dano por choque térmico. Além disso, a variação linear dimensional positiva do sistema do tijolo ASC1, coqueificado a 1.400°C durante 6h, 12h, 18h, 24h e 30h, decorrente, provavelmente, da formação de espinélio (MgO.Al₂O₃), permite inferir sobre o fechamento de juntas do revestimento, com pequenos níveis de compressão, durante sua campanha, que é um dos principais propósitos desse desenvolvimento. Conseqüentemente, a combinação dos resultados dos testes laboratoriais apontou para o grande potencial da nova geração de refratários desenvolvida, sobretudo para aquelas condições cujo desgaste de juntas é relevante.

REFERÊNCIAS

- 1 BRAULIO, M. A. L.; MILANEZ, D. H.; SAKO, E. Y.; BRITO, M. A. M.; BITTENCOURT, L. R. M.; PANDOLFELLI, V. C. Concretos refratários engenheirados com expansão controlada para painéis de siderurgia. **Cerâmica**, v. 54, p.1-6, 2008.
- 2 CINTRA, G. B.; BRAULIO, M. A. L.; BRITO, M. A. M.; BITTENCOURT, L. R. M.; PANDOLFELLI, V. C. Espinelização in-situ e seu efeito na resistência ao dano por choque térmico de concretos refratários. **Cerâmica**, v. 54, p.287-295, 2008.
- 3 VANDCHALI, M. B.; FARD, F. G.; SARPOOLAKY, H.; REZAIE, H. R.; ANEZIRIS, C. G. The influence of in-situ spinel formation on microstructure and phase evolution of MgO-C refractories. **Journal of the European Ceramic Society**, 28, p. 563-569, 2008.
- 4 SARPOOLAKY, H.; AHARI, K. G.; LEE, W. E. Influence of in-situ phase formation on microstructural evolution and properties of castable refractories. **Ceramic International**, 28, 487-493, 2002.
- 5 KO, Y. C. Role of spinel composition in the slag resistance of Al₂O₃-spinel and Al₂O₃-MgO castables. **Ceramic International**, 28, 805-810, 2002.
- 6 MUKHOPADHYAY, S.; DAS PODDAR, P. K. Effect of preformed and in-situ spinels on microstructure and properties of a low cement refractory castable. **Ceramic International**, 30, 369-380, 2004.
- 7 ABNT. **Determinação da densidade de massa aparente, porosidade aparente, absorção de densidade aparente da parte sólida**. Método de ensaio, NBR6220, Rio de Janeiro: 1997. 2 p.
- 8 ABNT. **Material refratário conformado - Determinação da variação linear dimensional**. Método de ensaio, NBR 6225, Rio de Janeiro, 1993, 2 p.
- 9 ABNT. **Materiais refratários - Determinação da resistência à flexão a quente**. Método de ensaio, NBR 9642, Rio de Janeiro, 1999, 2 p.
- 10 ICHIKAWA, K.; ITOH, K.; SAITO, K.; HOSHIYAMA, Y. Thermal spalling test of MgO-C bricks. **Taikabutsu Overseas**, v. 13, n. 1, p. 21-26, 1993.
- 11 MINATO, K.; NISHIHARA, K.; TANAKA, Y. Development of Al₂O₃-MgO-C bricks. **Shinagawa Technical Report**, v. 33, p. 163-170, 1990.
- 12 CUNHA, F. N.; AGUILAR-SANTILLAN, J.; BRADT, R. C.; RAMIREZ, H. B. The mullite/magnesia reaction to form spinel and forsterite. In.: Unified International Technical Conference on Refractories, 1989, Biennial Worldwide Congress, 7, 2001, **Unitecr'01**, 2001, Cancún. Proceedings of México: Alafar, 2001.
- 13 ZHANG, S.; MARRIOTT, N. J.; LEE, W. E. Thermochemistry and microstructure of MgO-C refractories containing various antioxidants. **Journal of the European Ceramic Society**, 21, p. 1037-1047, 2001.
- 14 QUINTELA, M. A. **Caracterização de cerâmicas refratárias para placa de aço**. 2003. 164f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.