

# ESTUDO *POST MORTEM* DE TIJOLOS REFRAATÓRIOS DE $AL_2O_3/SiC/C$ E $AL_2O_3/SiC/C/MgO$ EMPREGADOS EM CARROS TORPEDO\*

Helder da Fonseca Nunes<sup>1</sup>  
Andersan dos Santos Paula<sup>2</sup>  
Saulo Brinco Diniz<sup>3</sup>

## Resumo

Na última década, com o crescente aumento da demanda na produção de aço, as usinas siderúrgicas estão, cada vez mais, procurando soluções que tornem seus processos mais ágeis e economicamente competitivos, sem perder qualidade do produto final. O presente trabalho visou a uma avaliação *post mortem* dos tijolos refratários utilizados em carros torpedo. Esse estudo foi feito através das técnicas de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada à espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), com o intuito de se avaliar as modificações estruturais nos materiais em estudo (refratários TCP e TCE). Com base nos resultados obtidos foi possível verificar modificações estruturais mais significativas nos tijolos refratários TCE após o uso com base na incorporação de material associada à escória na sua superfície, o qual contribuiu para um aumento significativo na sua densidade.

**Palavras-chave:** Carro torpedo; Refratários; *Post mortem*; Espinélio.

## POST MORTEM STUDY OF $AL_2O_3/SiC/C$ AND $AL_2O_3/SiC/C/MGO$ REFRACTORY BRICKS USED IN TORPEDO LADLE

### Abstract

The demand for steel production growing up in the last decade. The steel mills are looking constantly for solutions that make their processes more agile and competitive for the market that require products with quality. The present work goal was a refractory bricks post mortem evaluation used in the Torpedo Ladle. The study was performed by using the following techniques: X-ray Diffraction (XRD) and Scanning Electronic Microscopy (SEM) associated with X-ray Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), in order to evaluate the structural changes in the materials under study (TCP and TCE refractories). Based on the results its verified more significant structural changes in the TCE refractory bricks after use based on the material incorporation associated with the scum on the surface, which contributes to a significant increase in its density.

**Keywords:** Torpedo ladle; Refractories; Post mortem; Spinel.

<sup>1</sup> Engenheiro Metalurgista, Analista de Planejamento, Saint Gobain, Volta Redonda, RJ, Brasil; e mestrando em Engenharia Metalúrgica, PPGEM/UFF, Volta Redonda, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Engenheira Metalurgista, D.Sc em Ciência dos Materiais, Professora Adjunta, SE-4/IME, Rio de Janeiro, RJ, Brasil; e orientadora credenciada do PPGEM/UFF, Volta Redonda, RJ, Brasil.

<sup>3</sup> Engenheiro Metalurgista, M.Sc. em Engenharia Metalúrgica, Doutorando em Ciência dos Materiais, SE-4/IME; e Técnico de Educação - Soldagem, CTS-Solda, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. Contato: saulo\_brinco@hotmail.com.

## 1 INTRODUÇÃO

Com o crescente aumento da demanda na produção de aço, as usinas siderúrgicas estão cada vez mais procurando soluções que tornem seus processos mais ágeis e economicamente competitivos, sem perder qualidade do produto final.

Na dinâmica das indústrias siderúrgicas os carros-torpedo fazem o transporte do gusa dos alto-fornos para a Aciaria. Os carros-torpedo tem geralmente a capacidade de 350 toneladas e são revestidos com material refratário a base de  $Al_2O_3/SiC/C$  e  $Al_2O_3/SiC/C/MgO$ , que trabalham em contato direto com gusa e escória [1].

O que pode ser observado nos estudos dos revestimentos refratários dos carros-torpedo é que o desgaste ocorre de maneira desuniforme, ou seja, em pontos localizados. Para isso utiliza-se uma técnica de aplicação de revestimento refratário balanceado, o que já vem sendo adotada pelas indústrias, diminuindo assim o número de intervenções para reparo e aumentando a disponibilidade do equipamento para escoamento da produção de gusa. No entanto, as regiões críticas dos carros-torpedo, tais como linha de escória e zona de impacto ainda carecem de materiais de alto desempenho os quais viabilizem o aumento do tempo de vida útil dos mesmos.

Considerando que a corrosão nos refratários se dá em grande parte pela área de interface com o metal/escória, a decréscimo no grau de porosidade dos refratários contribui para a redução desta área de interface. Para que a resistência à corrosão dos revestimentos refratários seja aumentada, é necessário que haja uma obstrução nos caminhos que conduzem a penetração do banho (metal/escória), sem comprometer a microestrutura diante de possíveis variações volumétricas resultantes de uma expansão térmica diferencial.

O uso de espinélio como agente de impregnação dos poros abertos pode levar o refratário a adquirir maior resistência à corrosão e à penetração de escória, sem que seja necessário um alto custo na produção dos materiais refratários, conseqüentemente aumentando a vida útil dos mesmos, quando comparados ao refratário sem o uso da técnica de impregnação [2,3].

O objetivo deste presente trabalho (desenvolvido no âmbito do Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação de Nunes [4]) foi o estudo das mudanças estruturais dos refratários utilizados nos carros torpedo em regiões da linha escória e em contato com o gusa. As análises foram conduzidas pelo estudo comparativo entre amostras destes refratários nas condições virgens e “*post-mortem*” (nas regiões da superfície de contato com o gusa ou escória e camadas da sub-superfície). Para tal objetivo, foram utilizadas as técnicas de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada à espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS).

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram utilizados os tijolos refratários do tipo ALFRAX 75-TCE (tijolo refratário a base de Alumina, Carbono, Carbetto de Silício e Espinélio – amostra nomeada de TCE), utilizado na linha de escória e zona de impacto, e o ALFRAX 70-TCP (tijolo refratário a base de Alumina, Carbono e Carbetto de Silício - amostra nomeada de TCP) utilizado nas demais regiões de Carros Torpedo.

Para o estudo foram coletadas amostras dos dois tipos de tijolos refratários nas condições de como novas e no estado de usadas. Entende-se como a condição de “usadas” tijolos que foram retirados do carro torpedo quando o mesmo foi alocado

para reparo, onde as referidas amostras encontravam-se nas regiões de impacto e linha de escória. As amostras para análises foram obtidas através do corte longitudinal do tijolo.

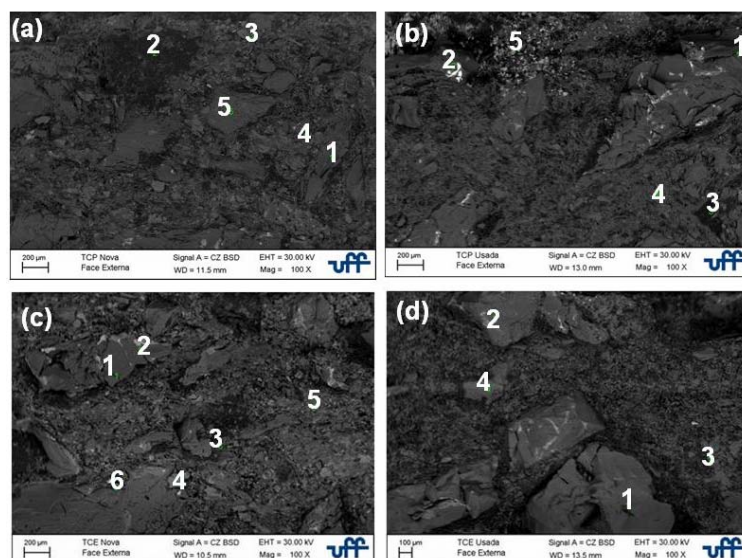
Para se obter informações morfológicas, estruturais e composicionais dos tijolos refratários em estudo, respectivas a superfície externa (que faz contato com o gusa e/ou com a escória), superfície interna (seção transversal que exhibe plano de corte do volume interno do refratário) e ao longo da espessura – da superfície externa a interna definida após corte (somente para análise de MEV/EDS), não foi realizado nenhum preparo especial da mesma, no qual foram apenas cortadas com uma serra de corte automática (modelo Clipper BW II, fabricante NORTON S.A.) em relação a seção transversal relativa a espessura da amostra extraída do tijolo.

A análise morfológica e elemental composicional dos tijolos refratários em estudos foram realizadas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS), em um microscópio eletrônico de varredura da marca Zeiss, modelo EVO MA10, operando com filamento de hexaboreto de lantânio (LaB<sub>6</sub>).

Para evidenciar as fases presentes nos tijolos refratários foi utilizado um difratômetro (modelo XRD-6000-SHIMADZU), com radiação Co K $\alpha$ , operado com 30 kV e 30 mA na geometria Bragg-Brentano. A variação das intensidades dos picos foi medida variando 2 $\theta$  de 10° a 100° com passo de 0,02° - varredura contínuo. Para a identificação das fases presentes foram usadas as fichas JCPDS-ICDD. Para esta análise, foi-se utilizado amostras na condição massiva (análise das superfícies externa e interna) e amostras na condição de pó (obtidas através de um moinho de rolo Sturtevant - fabricante Laboratory Roll Jaw Crusher).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 são apresentadas imagens das amostras em estudo, obtidas no MEV por elétrons Retroespalhados (BSE) nas condições (a) TCP Nova, (b) TCP Usada, (c) TCE Nova, (d) TCE Usada na seção transversal junto à face externa da amostra de refratário. Nestas imagens estão indicados pontos onde foram realizadas as microanálises composicionais elementares pela sonda EDS, no qual os elementos químicos evidenciados são apresentados na Tabela 1.



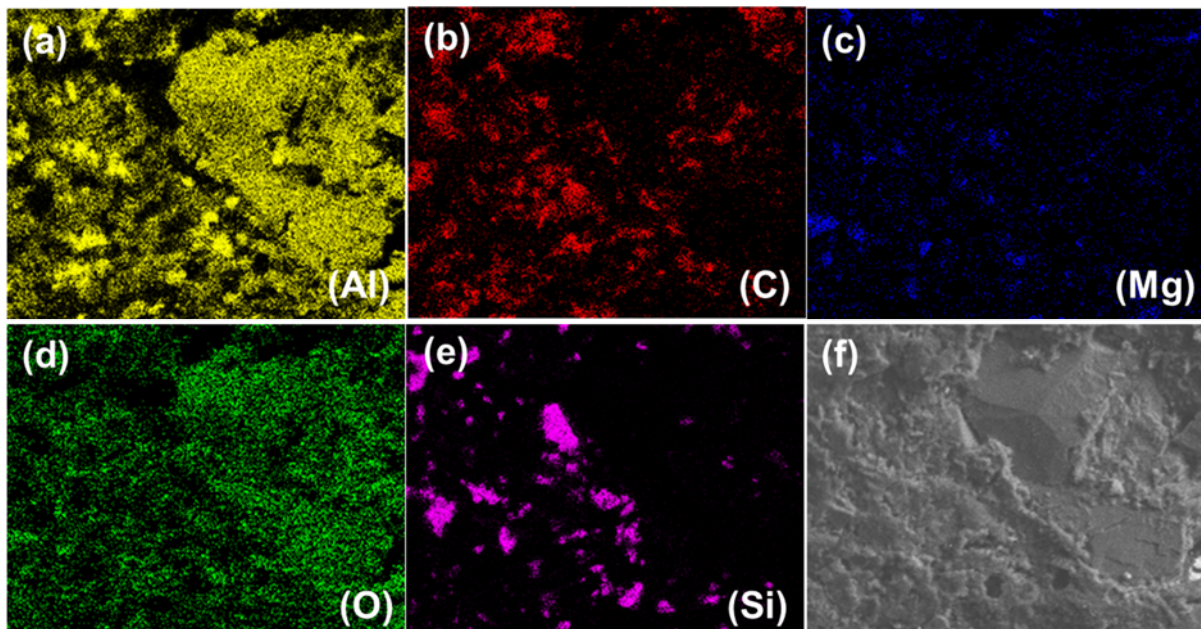
**Figura 1.** Análise de EDS de distintos pontos da imagem obtida por elétrons Retroespalhados (BSE)

na seção transversal junto à face externa da amostra (a) TCP Nova, (b) TCP Usada, (c) TCE Nova, (d) TCE Usada.

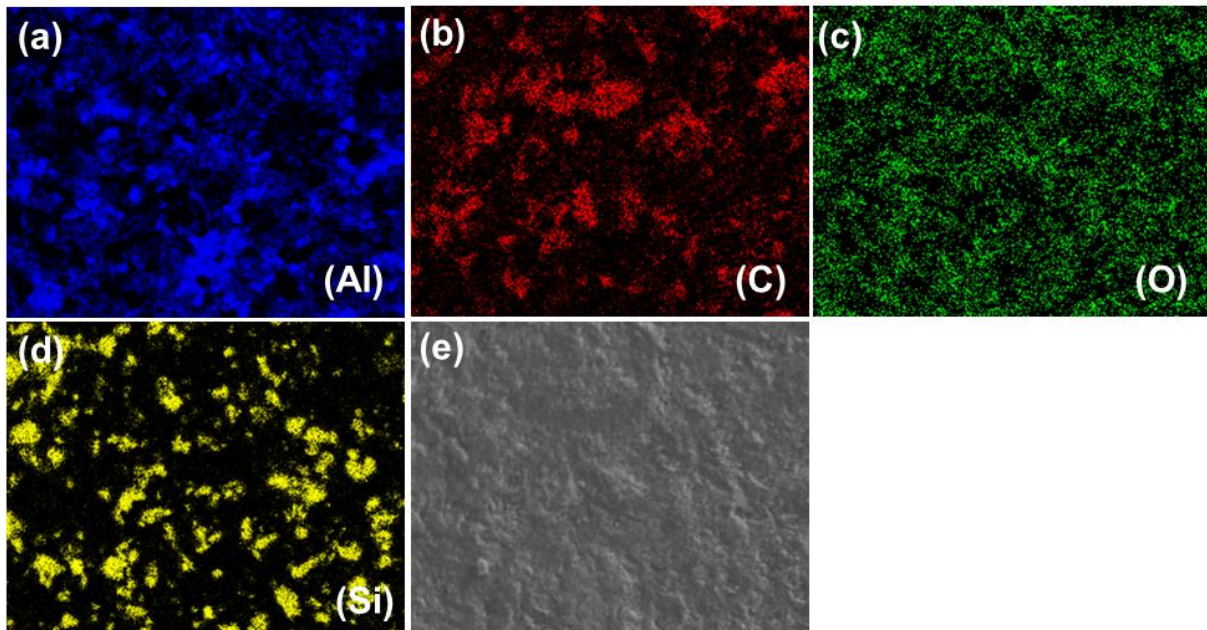
**Tabela 1.** Resultado da microanálise composicional elementar obtida pela sonda EDS de distintos pontos da Figura 1

Amostras		Elementos detectados pela sonda EDS													
		C	O	Al	Si	Au	P	Ti	Pt	Mg	Fe	Ca	V	Mn	Ce
TCP Nova	Ponto 1 e 5	x	x	x		x									
	Ponto 2	x		x	x	x									
	Ponto 3		x	x		x									
	Ponto 4	x	x	x	x		x	x							
TCP Usada	Ponto 1	x	x	x		x									
	Ponto 2	x	x	x					x						
	Ponto 3	x	x	x	x	x									
	Ponto 4	x	x	x	x	x				x					
	Ponto 5	x	x	x	x	x				x	x				
TCE Nova	Ponto 1	x	x	x		x									
	Ponto 2	x	x	x	x	x		x				x	x		
	Ponto 3	x	x	x		x									
	Ponto 4	x	x	x		x									
	Ponto 5	x	x	x	x	x									
	Ponto 6	x	x	x	x		x	x				x		x	
TCE Usada	Ponto 1		x	x		x									
	Ponto 2	x	x	x		x		x		x	x	x	x		x
	Ponto 3	x	x	x	x	x				x					
	Ponto 4	x	x	x	x	x				x					

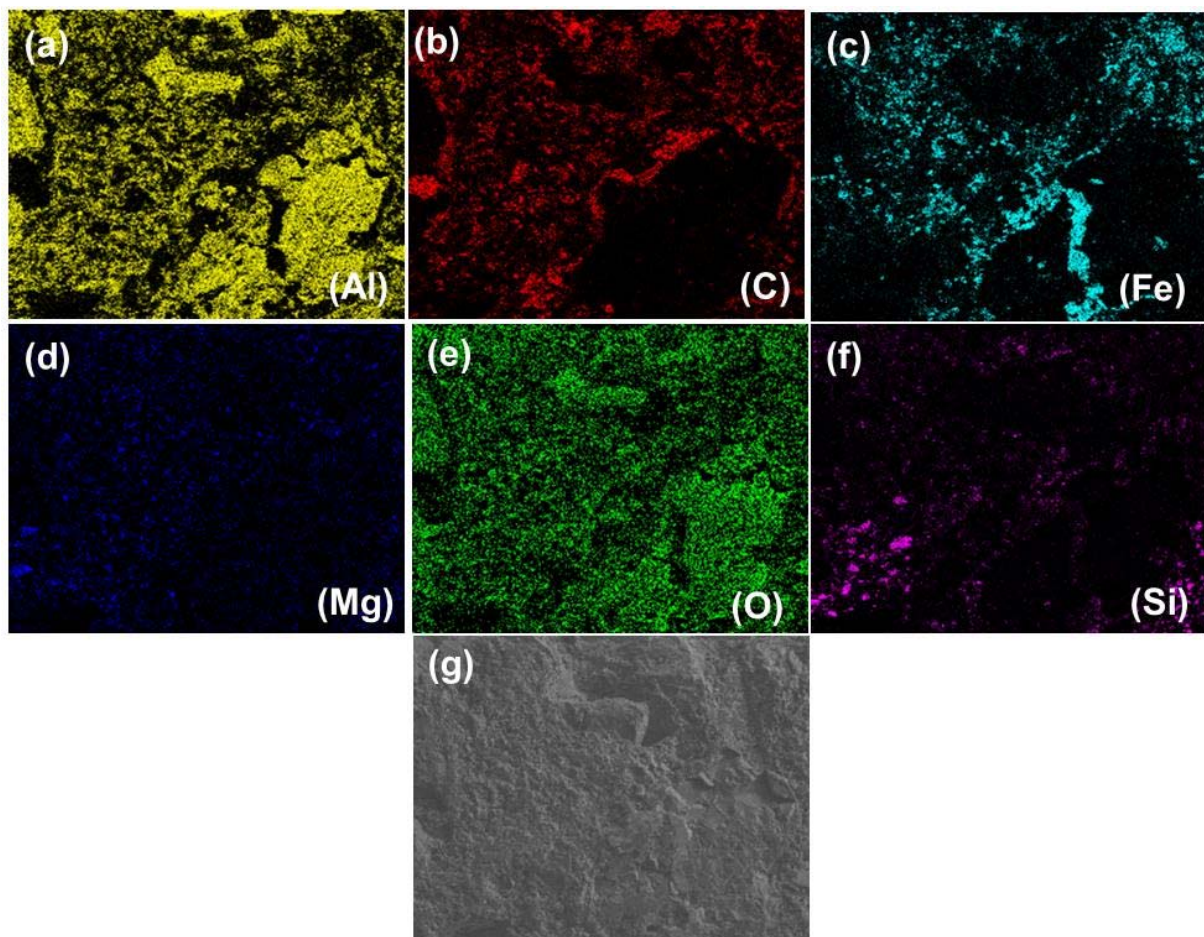
Nas Figuras de 2 a 7 estão apresentados o mapeamento elementar por EDS das amostras TCP Nova (Figura 2), TCP Usada (Figura 3), TCP Usada a 1,5 mm de profundidade da face externa (Figura 4), TCE Nova (Figura 5), TCE Usada (Figura 6) e TCE Usada a 1,5 mm de profundidade da face externa (Figura 7).



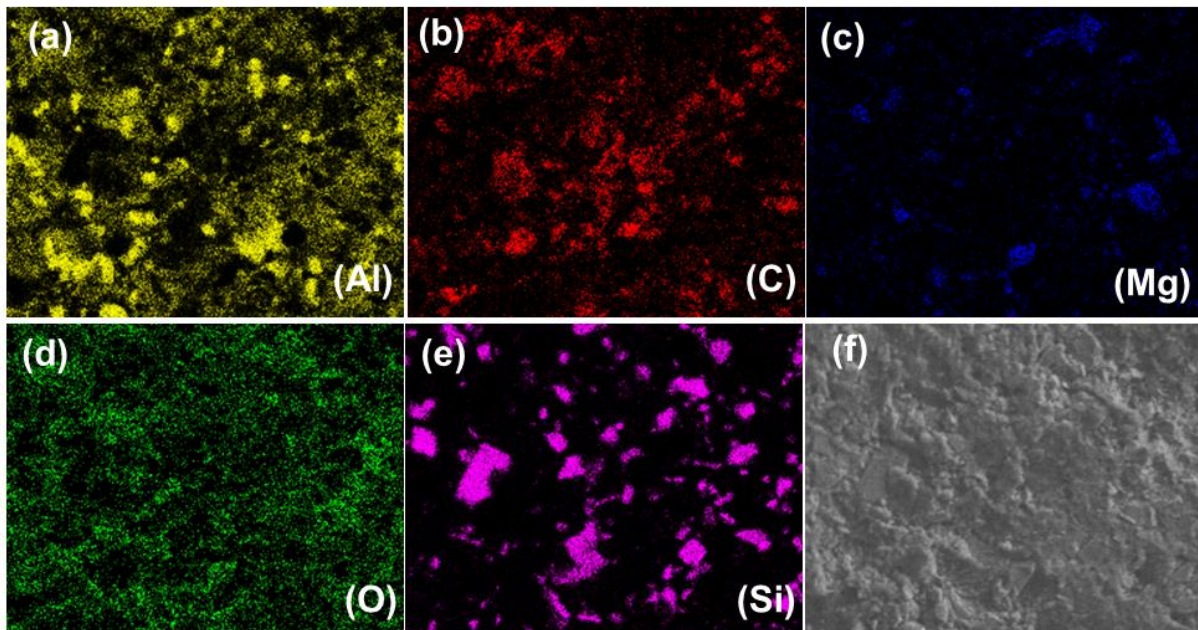
**Figura 2.** (a-e) Imagens do Mapeamento elementar por EDS da (f) região de topo da amostra TCP Nova.



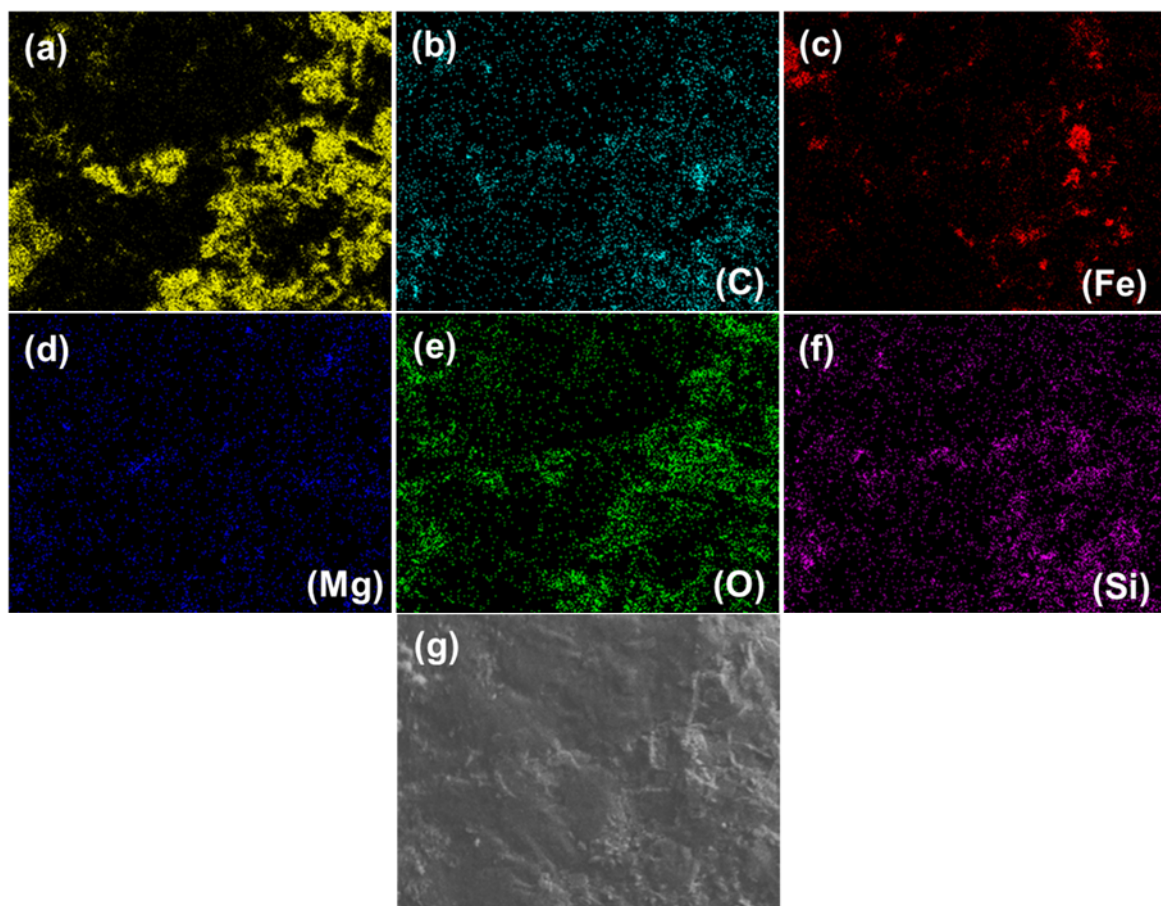
**Figura 3.** (a-d) Imagens do Mapeamento Elemental por EDS da (e) região de topo da amostra TCP Usada.



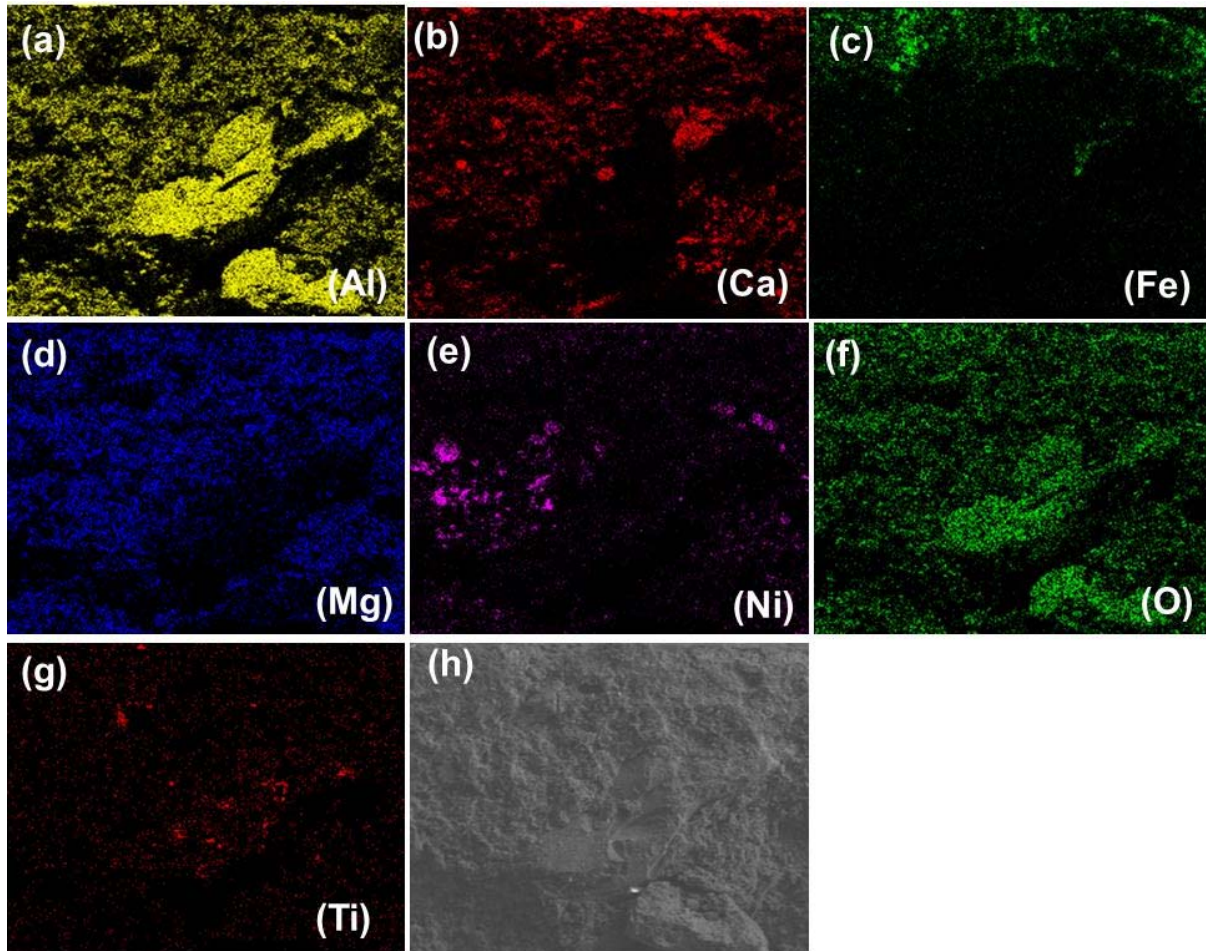
**Figura 4.** (a-f) Imagens do Mapeamentos Elemental por EDS da (g) região da espessura junto a face externa, 1,5 mm de profundidade, da amostra TCP usada.



**Figura 5.** (a-e) Imagens do Mapeamento Elemental por EDS da (f) região de topo da amostra TCE nova.



**Figura 6.** (a-f) Imagens do Mapeamento Elemental por EDS da (g) região de topo da amostra TCE usada.



**Figura 7.** (a-g) Imagens do Mapeamento Elemental por EDS da (h) região da espessura junto da face externa, 1,5 mm de profundidade, da amostra TCE usada.

Para a amostra do tijolo refratário TCP Nova (Figura 3a e Figura 2), confirma-se a presença de Al, C, O, Si, Ti e P. A presença dos elementos Al, C, O e Si provavelmente associadas às fases  $Al_2O_3$ , SiC e C. A presença de Ti é prevista entre os elementos traços na composição do refratário. Enquanto a presença de P junto à superfície externa deve-se ao tratamento da superfície do mesmo com resina fenólica, que normalmente na sua formulação contém fósforo.

No entanto, com os resultados da microanálise composicional elemental por EDS da amostra do tijolo refratário TCP Usada (Figura 1b e Figuras 3 e 4), verifica-se a presença de Fe, Mg e Pt, além do de Al, C, O e Si constatados na condição “Nova”. A presença do Fe deve-se ao contato do refratário com o ferro gusa. As presenças de Mg e Pt podem estar associadas à alguma contaminação do material devido ao contato com a escória durante o basculamento do carro torpedo, ou elementos traços que podem eventualmente se fazer presente na matéria-prima do tijolo.

A amostra do tijolo refratário TCP Usada (Figura 4), apresentou Fe e Mg, além dos elementos previstos na composição dos refratários similares à condição nova (Figura 2) e usada pela análise de topo (Figura 3). Estas evidências são indícios da penetrabilidade do gusa e/ou escória pelo contato da face externa do tijolo, constatadas pela análise com uma imagem que revela 1,5 mm de espessura do material a contar da face externa (Figura 6) – parte superior da Figura 4g refere-se à face externa.

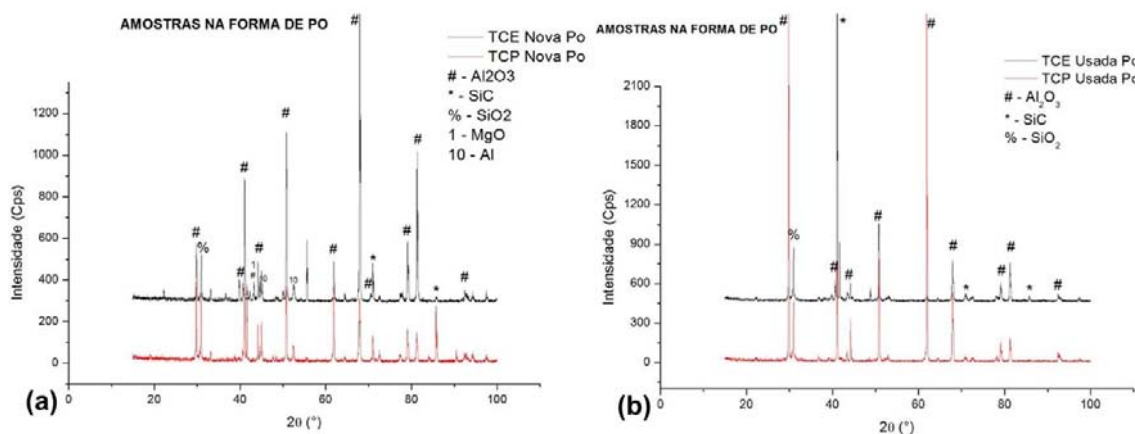
Para a amostra TCE Nova (Figura 1c e Figura 5), houve a presença de Al, C, O, Si, Ti, V, Mn e Ca. A presença dos elementos Al, C, O e Si provavelmente associadas

às fases  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiC}$  e  $\text{C}$  que ser fazem presentes neste tipo de refratário. A não evidência do  $\text{Mg}$ , que estaria associado ao  $\text{MgO}$  pode ser devido ao baixo percentual de incorporação neste refratário em comparação às outras fases presentes. As presenças de  $\text{Ti}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Mn}$  e  $\text{Ca}$  podem estar relacionadas aos elementos traços na composição do refratário. Enquanto a presença do fósforo junto à superfície externa deve-se ao tratamento da superfície do mesmo com resina fenólica, que normalmente contém na sua formulação contém fósforo.

No entanto, com os resultados da microanálise composicional elementar por EDS da amostra do tijolo refratário TCE Usada (Figura 1d, Figuras 6 e 7), verifica-se a presença de  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mg}$  e  $\text{Ce}$ , além de  $\text{Al}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Mn}$  e  $\text{Ca}$  que foram constatados na condição “Nova”. A presença do  $\text{Fe}$  e do  $\text{Ce}$  deve-se ao contato do refratário com a escória e/ou gusa. A presença do  $\text{Mg}$  é prevista pela formulação do refratário, devido às fases  $\text{MgO}$  e  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (está última que forma-se *in-situ*, ou seja, durante o uso em temperaturas elevadas no carro torpedo).

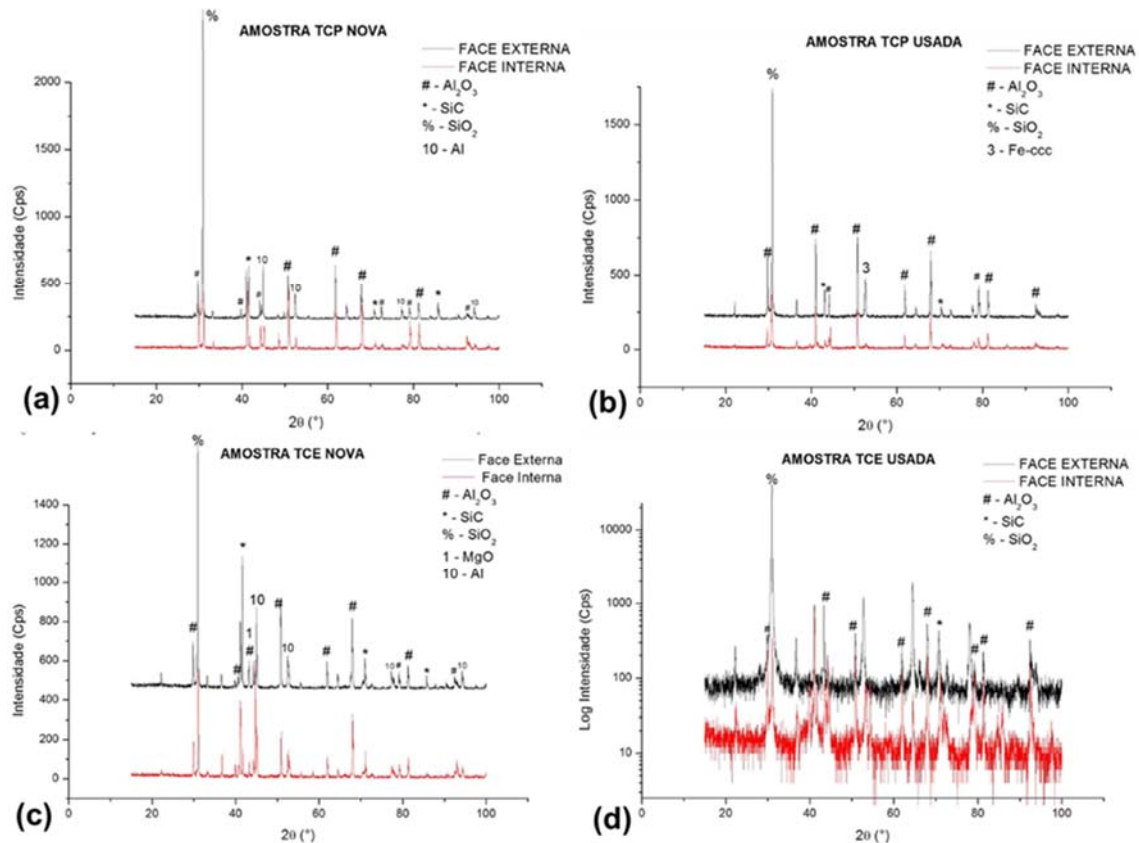
Ao se analisar os resultados das imagens do mapeamento composicional na região da espessura junto à face externa (Figura 7) relativa à amostra do tijolo refratário TCE Usada, verifica-se a presença de  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ca}$  e  $\text{Ni}$ , além dos elementos previstos na composição de refratários similares à condição nova (Figura 5) e usada pela análise de topo (Figura 6). Estas evidências são indícios da penetrabilidade da escória pelo contato da face externa do tijolo, constatadas pela análise com uma imagem que revela 1,5 mm de espessura do material a contar da face externa (Figura 7) – parte superior da Figura 7h refere-se à face externa. Como também somente na análise de topo da face externa (Figura 6) do tijolo TCE Usada, foi evidenciada uma incorporação de ferro (Figura 6c), fator este não verificado em análise em região similar do tijolo TCP Usada (Figura 3). Porém as Figuras 7(b, c, e) revelam que esta penetrabilidade é muito inferior do que aquela evidenciada no tijolo refratário TCP Usada (Figura 4c). A incorporação do ferro e de outros elementos ( $\text{Ni}$  e  $\text{Ca}$ ) na superfície da face externa vem a corroborar com os resultados das densidades dos materiais em estudo nas condições nova e usada, onde o material TCE Usada, quando comparada a condição nova, apresenta um maior aumento relativo na densidade.

Nas Figuras de 8 e 9 estão apresentados os espectros de DRX oriundos das amostras em pó (Figura 8) e maciças (Figura 9), relativas às faces externas e internas (Figura 9 a-d), dos tijolos refratários TCP e TCE nas condições de novas e usadas.



**Figura 8.** Espectro de DRX das amostras TCP e TCE na forma de pó na condição (a) como novas e (b) como usadas.





**Figura 9.** Espectro de DRX das faces interna e externa das amostras (a) TCP na condição como nova, (b) TCP na condição como usada, (c) amostra TCE na condição como nova e (d) amostra TCE na condição como usada (apresentado em escala logarítmica para uma melhor visualização dos picos).

Com base nas análises de DRX das amostras na forma de pó entre os tijolos refratários TCP e TCE ambos na condição nova (Figura 8a), pode verificar basicamente as mesmas fases presentes ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Si,  $\text{SiO}_2$  e Al metálico) com exceção do MgO que somente se faz presente no refratário TCE (indicado pelo índice 1 na Figura 8a). Em relação às análises de DRX das amostras na forma de pó entre os tijolos refratários TCP e TCE ambos na condição usada (Figura 8b), não se consegue perceber mudanças significativas e conclusivas quanto a modificação estrutural entre eles.

A diferença entre as intensidades dos picos de mesma natureza dos espectros respectivos às faces externas e internas (Figuras de 9) deve-se a diferença de rugosidade destas superfícies. As faces externas são mais lisas e as faces internas mais rugosas. Esta maior rugosidade deve ao modo como as amostras foram cortadas, onde promoveu o desprendimento de alguns cristais da superfície de corte das mesmas – decrescendo assim a área efetividade irradiada pelo feixe de raios-X durante a análise impactando diretamente no decréscimo da intensidade dos picos difratados. Devido a grande diferença de intensidade dos picos difratados entre as faces externa e interna do tijolo TCE Usada fez-se necessário a utilizada da escala logarítmica na base 10 para os valores da intensidade difratada (eixo Y) da Figura 9d.

Com base nos espectros de DRX das amostras do tijolo TCP nas condições nova (Figura 9a) e usada (Figura 9b), pode-se confirmar em ambos os casos a presença das fases  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC e  $\text{SiO}_2$ . No entanto, na condição nova é evidenciada a presença de alumínio metálico (indicado pelo índice 8 na Figura 9a) e a presença de

ferro metálico cúbico de corpo centrado – CCC – na condição usada (indicado pelo índice 3 na Figura 9b). Estas diferenças são devidas a:

(i) nem todo o alumínio presente na condição nova do refratário TCP encontra-se combinado com o oxigênio, fato este constatado nas análises pontuais de EDS (Figura 1a,c). Durante o uso do refratário o alumínio não combinado converte-se a óxido;

(ii) o ferro ccc presente na face externa do refratário TCP na condição usada é devido ao contato com o ferro gusa, fato este já evidenciado nas análises de EDS/MEV pela penetração de ferro a partir da face externa (Figuras 1 e 4c).

No entanto ao se observar os espectros de DRX das amostras do tijolo TCE nas condições nova (Figura 9c) e usada (Figura 9d), confirma-se a presença das fases  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC e  $\text{SiO}_2$ , além do Al metálico na condição nova - como foi verificado para o tijolo TCP (Figuras 9a, b). Somente na condição nova foi possível detectar a fase MgO. Este fato não indica que a condição usada deixou de contar com a presença desta fase, mas que a incorporação de outras fases/elementos na superfície da face externa (evidenciadas pela análise composicional elementar de EDS – Figuras 6 e 7) possivelmente impediram a penetrabilidade do feixe de raios-x na sub-superfície da amostra usada onde o MgO e tão provavelmente o  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  se faz presente.

#### 4 CONCLUSÃO

Com base nos resultados apresentados conclui-se que:

- os tijolos TCE são mais susceptíveis a modificações na sua face quente devido a maior reatividade da escória, a qual se incorpora na superfície de contato do tijolo alterando de maneira significativa sua densidade;
- os tijolos TCP apresentaram evidências de uma maior penetrabilidade de novos elementos/compostos devido ao contato com o gusa, o qual possui maior fluidez que a escória – possibilitando assim uma maior penetrabilidade através dos poros abertos presentes na face externa do refratários;
- a temperatura de trabalho (1400 – 1500°C) é capaz de promover mudanças estruturais no material, evidenciada pela transição do Al metálico a combinada na forma de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e possivelmente a esperada transição do MgO a  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

#### Agradecimentos

Os autores agradecem a CSN pela doação dos refratários para análise e a EEIMVR/UFF pela infraestrutura laboratorial para as presentes análises.

#### REFERÊNCIAS

- 1 Justus, SM. Estudos de prevenção da corrosão de refratários de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}/\text{C}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$  empregados em carro torpedo. Tese de Doutorado, PPGCEM - UFSCar, São Carlos, SP, 2004.
- 2 Neves, ES. Estudo da corrosão de refratários a base de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}/\text{C}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$  incorporados por nano partículas de espinélio. Dissertação de Mestrado – USP – Lorena, SP, 2011.
- 3 Refractories Handbook- Editado por SCHACHT, C.A., Editora Marcel Dekker, Inc., Pittsburghm Pennsylvania, U.S.A.
- 4 Nunes EF, Estudo *Post Mortem* de Tijolos Refratários de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}/\text{C}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}/\text{C}/\text{MgO}$  Empregados em Carros Torpedo Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação, UFF, Volta Redonda/RJ, Brasil, 2011.