

# AVALIAÇÃO DE REVESTIMENTOS PARA PROTEÇÃO CONTRA A DESCARBONETAÇÃO DE TIJOLOS REFRAATÓRIOS MgO-C DURANTE O AQUECIMENTO DE PANEAS DE ACIARIA<sup>1</sup>

Álvaro Niedersberg Correia Lima<sup>2</sup>

André Zimmer<sup>3</sup>

Juliane Vicenzi<sup>4</sup>

Saulo Roca Bragança<sup>5</sup>

J. Boschetti<sup>6</sup>

Carlos Pérez Bergmann<sup>7</sup>

## Resumo

Este trabalho tem como objetivo avaliar a proteção contra a descarbonetação de diferentes revestimentos de pintura de tijolos refratários MgO-C usados em panelas de aciaria. A oxidação de tijolos refratários MgO-C leva a perda de espessura dos tijolos e conseqüentemente a diminuição da vida útil dos mesmos. Neste trabalho foram testados três tipos de revestimentos (A, B e C), preparados em laboratório, os quais foram aplicadas sobre tijolos MgO-C. Estes revestimentos foram testados em relação à proteção contra a descarbonetação nas temperaturas de 850, 950 e 1050°C. A partir dos resultados obtidos, verificou-se que a aplicação de revestimentos para pintura sobre refratários MgO-C apenas minimiza a descarbonetação, já que estes revestimentos vitrificam em temperaturas superiores ao início da oxidação. Além disso, notou-se que a espessura da camada descarbonetada é diretamente proporcional à temperatura de queima. Entre os revestimentos avaliados, o que apresentou melhores resultados foi o C, devido as suas características de escoamento e viscosidade além de vitrificar em temperatura inferior a dos revestimentos A e B.

**Palavras-chave:** Descarbonetação; Refratários MgO-C; Revestimentos.

## EVALUATION OF COATINGS FOR PROTECTION AGAINST DECARBURIZATION OF REFRACTORY BRICKS MgO-C DURING HEATING IN STEELMAKING LADLES

### Abstract

This work aims to evaluate the utilization of different coatings to prevent the decarburization of refractory bricks MgO-C used in ladles. This oxidation causes the loss of thickness of the bricks and the reduction of its useful live. The three types of coatings A, B e C were prepared in laboratory and then were applied on MgO-C bricks. The samples were tested at temperatures of 850°C, 950°C and 1050°C. It was verified that the three tested coatings only minimize the decarburization, since they vitrify and become effective at temperatures higher to the beginning of the oxidation temperature. Moreover, it was noticed that the thickness of the decarburized layer is directly proportional to the firing temperature. The coating that presented better results was C, which showed better characteristics of flowing and viscosity. Besides that, it vitrified at lower temperature comparing to coatings A and the B.

**Key words:** Decarburization; MgO-C bricks; Coatings.

<sup>1</sup> Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

<sup>2</sup> Engenheiro de Materiais.

<sup>3</sup> Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais.

<sup>4</sup> Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais.

<sup>5</sup> Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais.

<sup>6</sup> Gerente da Aciaria – GERDAU AÇOS ESPECIAIS PIRATINI

<sup>7</sup> Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais.

## INTRODUÇÃO

Uma das maiores causas do desgaste nos tijolos refratários de uma panela de aciaria é a descarbonetação que ocorre durante o pré-aquecimento e o reaquecimento das panelas, fazendo com que a posterior presença de aço ou escória degrade o tijolo refratário. Após a montagem da panela (fundo, parede, linha e sobre linha de escória) é necessário o pré-aquecimento desta para receber o aço em temperaturas elevadas, evitando assim um possível choque térmico dos tijolos refratários, bem como o resfriamento do aço. Durante o pré-aquecimento e também nos reaquecimentos, a atmosfera no interior da panela causa a descarbonetação do tijolo refratário. Isto ocorre porque a relação ar/gás combustível utilizado para aquecer a panela torna a atmosfera possivelmente oxidante, causando a oxidação (descarbonetação) dos tijolos refratários. Esta descarbonetação causa a diminuição da espessura do tijolo, e então é preciso utilizar um material que apresente condições para satisfazer a necessidade de minimizar ou então impedir a descarbonetação dos tijolos refratários durante o aquecimento da panela. Atualmente, a solução encontrada é utilizar argamassas refratárias para pintura de modo a minimizar esse efeito.<sup>(1)</sup>

Neste trabalho, buscou-se avaliar a proteção das diferentes argamassas de pintura contra a descarbonetação de tijolos refratários MgO-C da linha de escória de panelas de aciaria que produzem aços especiais na Gerdau Aços Especiais Piratini.

Estas argamassas de pintura ou revestimentos de proteção são vidrados compostos de silicatos e óxidos. Os vidrados de silicatos têm sua viscosidade bastante reduzida em relação aos vidros de sílica. Sua estrutura e propriedades dependem da natureza dos óxidos adicionados. Os óxidos modificadores de rede, tais como alcalinos e alcalinos-terrosos, quebram gradualmente a rede de sílica, tanto mais quanto mais são adicionados. O aporte destes óxidos é geralmente feito na forma de carbonatos.<sup>(2)</sup> A adição de alcalinos diminui a resistência química do vidro e, em altas concentrações, este poderá ser solúvel em água.<sup>(3)</sup> Para reduzir a solubilidade dos vidrados de silicatos alcalinos, sem perder a facilidade de fusão, são adicionados fluxos estabilizantes, como o cálcio e o magnésio. Os vidrados sodo-cálcicos contêm, normalmente, entre 8 e 12% em peso de óxido de cálcio e entre 12 e 17% em peso de um óxido alcalino (óxido de sódio). Maiores quantidades de óxido de cálcio podem levar à cristalização do vidro durante sua aplicação. Usualmente, é empregada uma pequena quantidade de alumina (0,6 a 2,5%) para aumentar a resistência química do vidro. Muitas das propriedades dos vidrados dependem de suas características estruturais, que por sua vez estão condicionadas à composição química e, em menor escala, ao processamento térmico a que foi submetido.<sup>(3)</sup> A variação das propriedades com a composição pode ser avaliada, com certa aproximação, em função da concentração dos componentes. Por exemplo, aumentando-se o óxido de sódio, há um aumento da fluidez, da expansão e da solubilidade do vidro, mas por outro lado, há uma diminuição da sua resistência química. A alumina aumenta a resistência química e a viscosidade do vidro. Já o óxido de cálcio favorece a devitrificação.<sup>(4)</sup>

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os revestimentos estudados foram denominados A, B e C, já que não possuem nomenclatura própria.

Estes revestimentos foram caracterizados quanto as suas propriedades físicas e químicas: distribuição granulométrica por difração a laser (CILAS<sup>®</sup>, modelo 1180), viscosidade (BROOKFIELD<sup>®</sup>, modelo RVDVII+, haste modelo RV7 com velocidade de rotação de 100rpm a temperatura ambiente  $26^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ ) e análise química por fluorescência de raios-X (SHIMADZU<sup>®</sup>, modelo XRF-1800). As amostras foram testadas em relação à proteção contra a descarbonetação nas temperaturas de 850, 950 e 1050°C (forno tipo mufla). Também foi avaliada sua viscosidade em função da temperatura. Para a realização deste ensaio, utilizou-se uma base com inclinação de 45°, com três cavidades onde são colocadas às amostras a serem avaliadas, que ao fundirem deslizam sobre a parede, e a partir deste deslizamento faz-se à medida em centímetros do escorrimento ocorrido. As amostras foram preparadas da mesma forma que as utilizadas para a aplicação sobre os refratários, conformadas na forma de esfera e colocadas nas cavidades da base cerâmica, após foram colocadas em estufa a 110°C por 24 horas. Por fim, a base com as amostras foi aquecida em forno tipo mufla a 1200°C com patamar de 30 minutos e taxa de aquecimento de 120K/min. Após o aquecimento avalia-se o escorrimento em centímetros a partir da base de cada amostra.

A Figura 1 apresenta o fluxograma da metodologia utilizada.

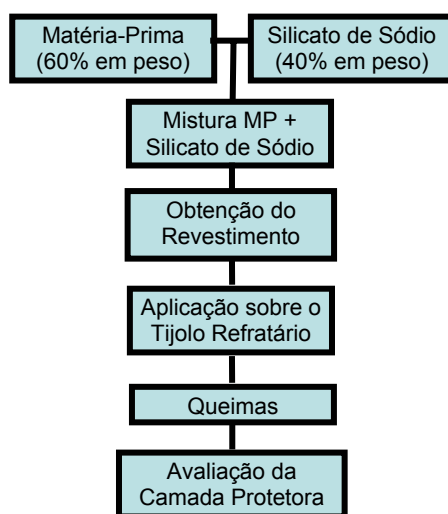


Figura 1. Fluxograma dos ensaios realizados.

Para aplicação dos revestimentos sobre os tijolos refratários, uma massa de 10 g da formulação era misturada a mesma massa de silicato de sódio em béquer e homogeneizadas. Aplicação dos revestimentos foi feita por pincel sobre tijolos refratários de dimensões 50x50x50 mm<sup>3</sup>, na espessura média de 2 mm. A seguir, cada grupo de três amostras de refratários com os revestimentos aplicados foi queimado nas temperaturas de 850°C, 950°C e 1050°C, com taxa de aquecimento de 60°C/h e tempo de patamar de 30 minutos. Por fim, os tijolos com os revestimentos foram cortados transversalmente e analisados em microscópio ótico com aumento de 50X e, então medidas as camadas descarbonetadas.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

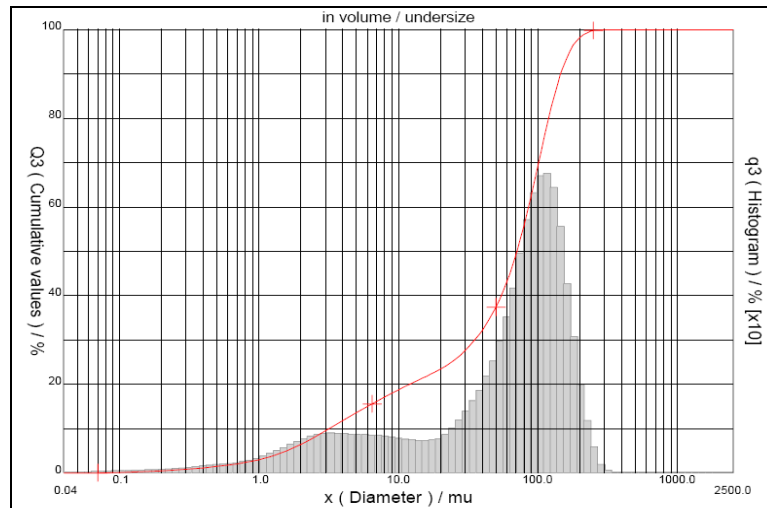
A Tabela 1 apresenta a composição química dos revestimentos estudados para proteção contra descarbonetação, obtida por fluorescência de raios-X.

**Tabela 1.** Composição química dos revestimentos A, B e C obtida por fluorescência de raios-X.

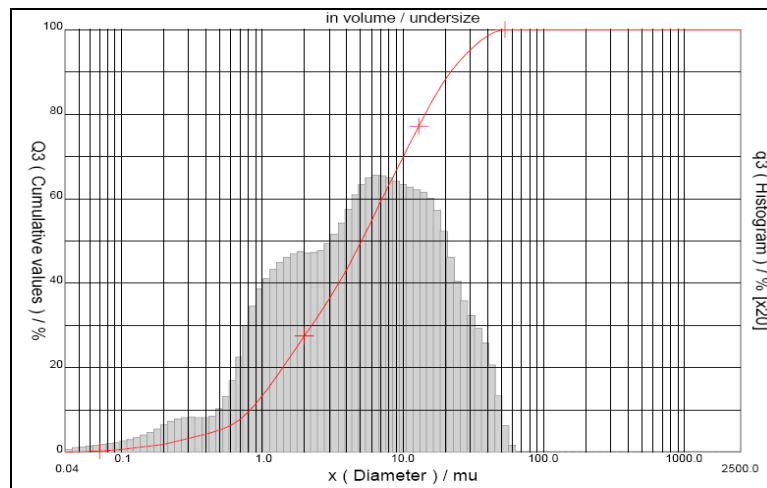
<b>Óxidos (% em peso)</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	54,56	33,89	61,74
<b>PbO</b>	-	35,98	-
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	27,92	15,73	-
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	9,02	7,59	20,21
<b>CaO</b>	3,68	2,18	3,34
<b>MgO</b>	1,63	0,51	1,19
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	1,11	0,5	4,28
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,83	0,68	2,03
<b>SnO<sub>2</sub></b>	-	1,73	-
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,67	-	5,68
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,37	0,4	0,53
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,17	0,7	0,99
<b>BaO</b>	0,03	0,1	-
<b>total</b>	99,99	99,99	99,99

Através da análise da Tabela 1, observa-se que o revestimento C é composto majoritariamente por óxidos de silício, alumínio, fósforo, cálcio e sódio. Já o revestimento B é composto por óxidos de silício, chumbo, zircônio e alumínio, enquanto o revestimento A é composto por óxidos de silício, zircônio e alumínio. Observa-se então, uma mudança dos óxidos modificadores da rede, que tendem a controlar propriedades do vidro como o ponto de amolecimento e sua temperatura de transição vítrea. Desta forma, pode-se inferir que devido a maior quantidade de CaO no revestimento A, este não apresenta uma boa vitrificação em temperaturas mais baixas, tendo em vista que este óxido apresenta um caráter refratário, favorecendo a descarbonetação do refratário de MgO-C. Por outro lado, o revestimento C apresenta quantidades significativas de Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O, que favorecem sua fluidez, já no caso do revestimento B, esta fluidez é facilitada pela presença de grande quantidade de PbO.

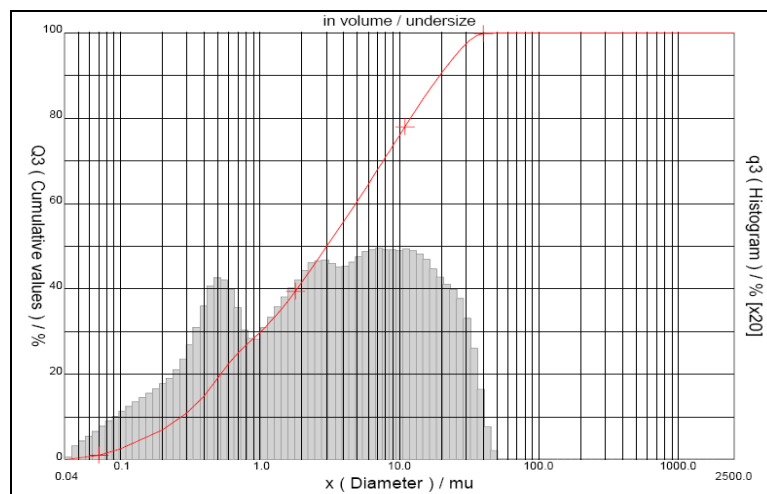
As Figuras 2, 3 e 4 e apresentam a distribuição granulométrica de cada revestimento. A Tabela 2 sumariza os valores de tamanhos de partículas dos revestimentos.



**Figura 2.** Distribuição granulométrica de tamanhos de partículas por difração a laser do revestimento C.



**Figura 3.** Distribuição granulométrica de tamanhos de partículas por difração a laser do revestimento A.



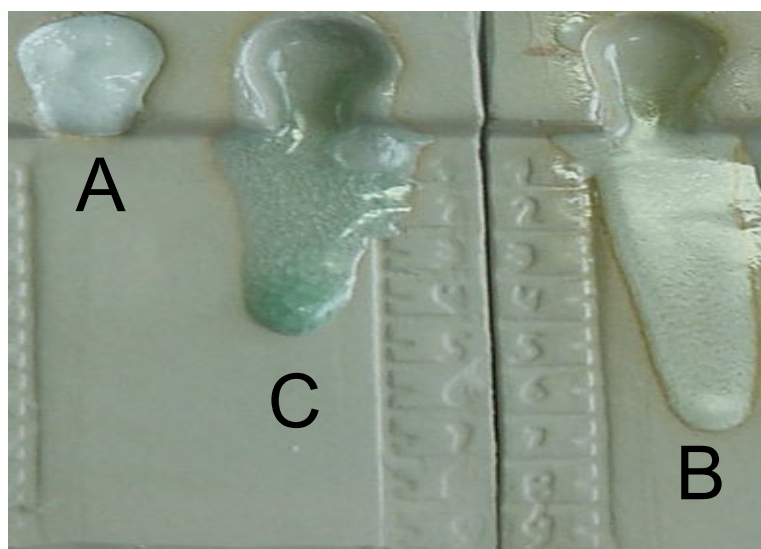
**Figura 4.** Distribuição granulométrica de tamanhos de partículas por difração a laser do revestimento B.

**Tabela 2.** Distribuição granulométrica dos revestimentos A, B e C obtida por difração a laser.

Revestimento	D <sub>médio</sub> (μm)	D <sub>10</sub> (μm)	D <sub>50</sub> (μm)	D <sub>90</sub> (μm)
A	8,65	0,82	5,09	21,92
B	6,72	0,27	3,01	19,55
C	73,2	3,17	70,98	145,91

Pela análise das Figuras 2, 3 e 4 e Tabela 2, constata-se que o revestimento C apresenta uma distribuição de tamanho trimodal, com freqüência semelhantes para cada uma das 3 distribuições que se sobrepõem. Isto provavelmente propicia um melhor recobrimento da superfície do material refratário, durante sua aplicação sobre o refratário. Pode-se também observar um caráter trimodal para o revestimento B, porém com freqüências bem distintas para cada faixa granulométrica. Porém, o tamanho médio das partículas do revestimento B é bem inferior ao do revestimento C. Já o revestimento A apresenta caráter bimodal com tamanho médio de partícula intermediário ao C e B.

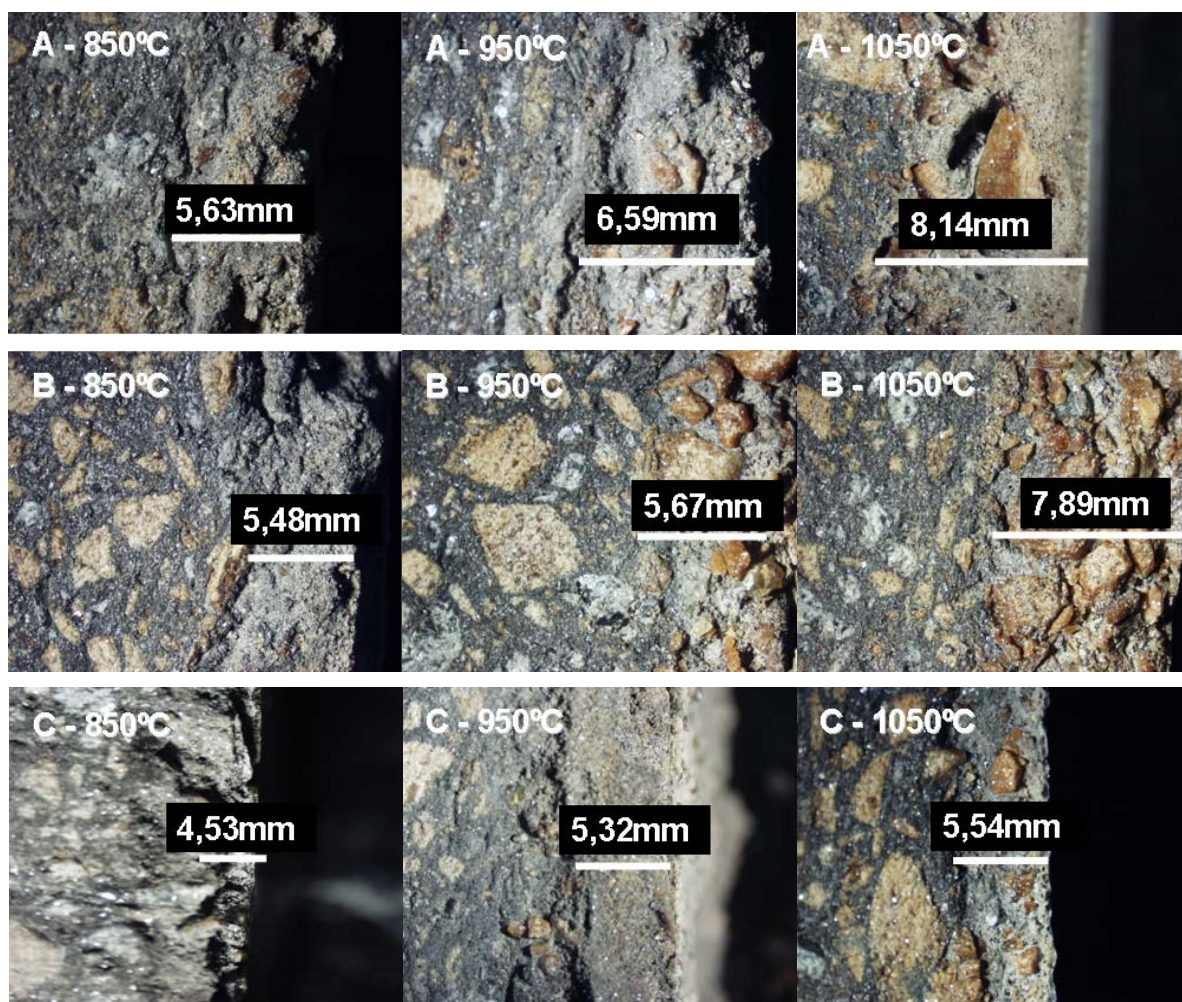
Além de um bom recobrimento do revestimento na aplicação, é importante que o revestimento escorra na superfície do refratário de maneira adequada, suficiente para cobrir toda a superfície, e não muito fluido, a ponto de escorrer e deixar pontos sem recobrir. Neste sentido, fez-se o ensaio de escorrimento de cada revestimento na temperatura de 1050°C, temperatura esta em que os refratários são pré-aquecidos na panela de aciaria. A Figura 5 apresenta os resultados do teste. Pela análise desta figura, verificou-se que entre esses materiais o que apresentou maior escorrimento a 1050°C foi o revestimento B, seguido do revestimento C. Já o revestimento A não apresentou escorrimento nesta temperatura. Portanto, o revestimento com melhores qualidades de escorrimento na temperatura estudada é o C, visto que o mesmo escorre o suficiente para proteger o refratário de MgO-C contra a descarbonetação. Certamente, a alta viscosidade do revestimento A na temperatura de ensaio, não possibilitando o escorrimento para o recobrimento protetivo do refratário, acarretou na significativa descarbonetação deste.



**Figura 5.** Ensaio de escorrimento dos revestimentos estudados.

Após a proteção em corpos refratários com os revestimentos testados e pré-aquecimento em laboratório, fez-se a análise da seção transversal dos três materiais ensaiados, visando-se verificar a proteção de cada um contra a descarbonetação, em relação à temperatura. Os resultados estão sumarizados na Figura 6.

Observando-se a Figura 6, nota-se que independentemente do material utilizado contra a oxidação dos tijolos, o aumento da temperatura implica em um aumento da camada descarbonetada. A maior camada descarbonetada foi atingida na temperatura de 1050°C, utilizando como proteção o revestimento A. Já a menor camada descarbonetada foi a 850°C, utilizando o revestimento C. Dentre os três materiais testados, o C é aquele que apresenta a menor camada descarbonetada, para qualquer uma das temperaturas do ensaio. Assim, o revestimento C é o mais adequado na minimização da descarbonetação dos tijolos refratários durante o aquecimento.



**Figura 6.** Tijolos refratários revestidos com: A, B e C, e queimados a temperatura de 850°C, 950°C e 1050°C.

## CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados neste trabalho, pode-se inferir as seguintes conclusões:

- As análises químicas dos revestimentos mostraram que devido a maior quantidade de CaO no revestimento A, este não apresenta uma boa vitrificação, favorecendo a descarbonetação. A presença de Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O favorecem a fluidez do revestimento C, assim como a presença de grande quantidade de PbO no revestimento B, o que é comprovado pela análise do escorrimento.
- No teste do escorrimento, apenas o revestimento A não escorreu. Este fato contribui para explicar porque essa amostra teve a maior camada descarbonetada, pois se não há escorrimento na temperatura de trabalho (1050°C), o revestimento não irá recobrir satisfatoriamente o refratário.
- A elevação da temperatura provoca um aumento na espessura da camada descarbonetada. Assim, o revestimento C foi o que apresentou a menor oxidação ou descarbonetação para as três temperaturas estudadas.

## Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer a FAURGS, pelo fomento a pesquisa, aos bolsistas de iniciação científica, do Laboratório de Materiais Cerâmicos da UFRGS pelas atividades desenvolvidas neste trabalho e a Gerdau Aços Especiais Piratini, pela parceria desenvolvida no que tange estudos sobre refratários utilizados nos processos de fabricação de aços especiais.

## REFERÊNCIAS

- 1 Akkurt, S., Leigh, H. D., "Corrosion of MgO-C ladle refractories", American Ceramic Society Bulletin, Vol. 82, No 5, 2003.
- 2 West, A., "Solid-State chemistry and its applications", John Wiley & Sons, pg 594 – 637, 1984.
- 3 Akerman, M., "Natureza, estrutura e propriedades do vidro", Centro Técnico de Elaboração de Vidros, Saint Gobain Vidros BRASIL, 2000.
- 4 Villanova, D. L., "Processamento cerâmico, evolução microestrutural e controle de propriedades em corpos cerâmicos produzidos à base de cinza pesada de carvão termoelétrico e vidro sodo-cálcico", Tese de Doutorado, PPGEMM, UFRGS, 2004.