

CARACTERIZAÇÃO DE TIJOLOS DE MgO-C PARA CONVERTEDOR¹

Marco Antônio Quintela²
Celso Anízio Pessoa³
Margarida Maria Kokke⁴

Resumo

Os tijolos de MgO-C são amplamente empregados no revestimento para convertedores em virtude da sua alta resistência à corrosão por escória e elevada resistência ao choque térmico, concedidas, em parte, pelo carbono. Normalmente, a região correspondente aos munhões é a mais crítica em termos de desempenho, face à ausência da camada protetora de escória que é formada durante os sistemáticos banhos de escória. Adicionalmente, acredita-se que o desgaste pronunciado dos tijolos para essa zona do revestimento possa influenciar o desempenho dos refratários das regiões circunvizinhas, limitando, assim, a vida do revestimento refratário. Motivada por uma expectativa de progresso mais substancial do desempenho do revestimento para convertedor, a partir de 2005 a Usiminas deu início a uma caracterização sistêmica de tijolos de MgO-C para essa região, por meio de ensaios laboratoriais, visando entender melhor o comportamento desses materiais. Nesse contexto, são apresentados e discutidos os resultados de testes laboratoriais empregados para a caracterização de quatro tijolos de MgO-C para munhões de convertedor.

Palavras-chave: MgO-C; Refratário; Convertedor.

CHARACTERIZATION OF MgO-C BRICKS FOR BOF

Abstract

Magnesia-carbon bricks have been widely used in BOF linings due to their high corrosion resistance and thermal shock resistance, which are conferred, partially, by the carbon. Generally, the trunnion zone is critical in terms of performance due to lack of the protective slag layer on the lining surface. Moreover, it is believed that the wear of trunnion zone can affect the performance of the other regions decreasing the lining life. Since 2005, Usiminas Steelworks has intensified efforts to increase the life of BOF lining. The main focus has been on MgO-C bricks for trunnion zone. In this context, it was developed a laboratorial characterization schedule for four MgO-C bricks from different suppliers, in order to understand better the behavior of these materials. The current results of laboratory tests used for characterizing four MgO-C bricks from different suppliers are presented and discussed.

Key words: MgO-C; Refractories; BOF.

¹ *Contribuição técnica ao XXXVIII Seminário de Aciaria – Internacional, 20 a 23 de maio de 2007, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

² *Membro da ABM; Engenheiro Mecânico, MSc; Centro de Pesquisa e Desenvolvimento, Usiminas; Ipatinga, MG.*

³ *Membro da ABM; Engenheiro Metalurgista, MBA, CQE/ASQ; Gerente da Seção de Refratários da Aciaria, Usiminas; Ipatinga, MG.*

⁴ *Membro da ABM; Técnica em Química, Centro de Pesquisa e Desenvolvimento, Usiminas; Ipatinga, MG.*

1 INTRODUÇÃO

Embora o consumo específico de refratários tenha sido reduzido consideravelmente nas últimas décadas na Usiminas, os elevados custos com a sua manutenção e o potencial para ampliar a disponibilidade dos convertedores para operação de refino primário dos aços têm se destacado como relevantes e prioritários, despertando ainda grande interesse nesse setor. Além disso, para fazer frente à demanda de mercados cada vez mais exigentes, os processos e práticas siderúrgicas têm alterado continuamente, implicando em variáveis dinâmicas de processos, e, conseqüentemente, em novos e complexos mecanismos de desgaste dos refratários, o que justifica um esforço de pesquisa e desenvolvimento continuado nessa área.

Certamente, um dos grandes desafios nesse campo é entender melhor os mecanismos de desgaste desses materiais com vistas a impulsionar o desenvolvimento de refratários ajustados às particularidades da Usiminas. Atualmente, a região correspondente aos munhões é a mais crítica em termos de desempenho, face, provavelmente, à ausência da camada protetora de escória formada sobre os tijolos durante os sistemáticos banhos de escória e as severas solicitações as quais esses refratários estão sujeitos.

Motivada por uma expectativa de progresso mais substancial nessa área, a Usiminas deu início a um conjunto de estudos de P&D para avaliar os mecanismos de desgastes de refratários para convertedor e caracterizar, de forma sistêmica, os tijolos de MgO-C disponíveis no mercado. Nesse contexto, são apresentados e discutidos os resultados de testes laboratoriais destinados à caracterização de quatro tijolos comerciais de MgO-C tipicamente empregados no revestimento para munhão de convertedor.

2 CONSIDERAÇÕES

Em virtude das complexidades envolvendo o desgaste de tijolos para munhão e com o intuito de refletir sobre os possíveis critérios para auxiliar na seleção desses refratários, relacionou-se algumas solicitações julgadas de grande importância para o sucesso ou insucesso desses tijolos: (i) oxidação do carbono, (ii) corrosão por líquidos de escória e aço, (iii) tensões de natureza térmica e mecânica e (iv) erosão⁽¹⁾. O aspecto da seção longitudinal de tijolos típicos para munhão (Figura 1), relativos um estudo *post-mortem* a ser publicado, reforça a hipótese de que as solicitações mencionadas sejam relevantes.

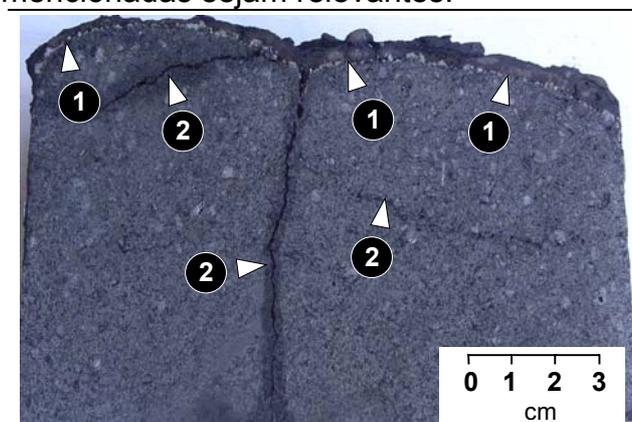


Figura 1 - Seção longitudinal de tijolo de MgO-C retirado da zona correspondente aos munhões após 3898 corridas: face quente (1) e trinca (2).

Há indicativos de que para essa zona do revestimento haja uma combinação dessas solicitações, embora ainda seja muito difícil estabelecer o peso de cada uma delas e como os mecanismos de desgaste predominantes variam com o tempo.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os corpos-de-prova para a determinação das propriedades físicas e químicas foram retirados de quatro tijolos comerciais de MgO-C, denominados MC1, MC2, MC3 e MC4. Tais refratários foram produzidos na Alemanha, Brasil, China e Japão. Especialmente, o tijolo MC3 é ligado a piche e os demais foram manufaturados empregando-se resina como ligante.

3.1 Difração de Raios-X e Ceramografia

As análises de fases e ceramográfica foram efetuadas em amostras coqueificadas a 500 °C durante 5 horas.

3.2 Porosidade Aparente

A porosidade aparente foi determinada em corpos-de-prova cilíndricos de 50 mm x 50 mm coqueificados a 1000 °C, 1200 °C e 1400 °C durante 5 horas.

3.3 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 1400 °C durante 10 horas.

3.4 Resistência à Oxidação

O teste para avaliar a resistência à oxidação foi realizado a 1400 °C durante 120 minutos, em amostras cilíndricas (25 mm de diâmetro x 40 mm de altura) coqueificadas nessa temperatura durante 5 horas. O índice de oxidação foi determinado pela relação entre o carbono final e o carbono inicial⁽²⁾.

3.5 Resistência à Flexão a Quente

A resistência à flexão foi medida nas temperaturas de 1000 °C, 1200 °C e 1400 °C, em atmosfera de nitrogênio, após patamar de 30 minutos na temperatura de ensaio. Os testes foram realizados em corpos-de-prova nas dimensões de 25 mm x 25 mm x 150 mm.

3.6 Resistência ao Ataque por Escória

A resistência ao ataque por escória foi avaliada por meio de testes efetuados em forno rotativo e forno a indução. Com o intuito de simular melhor o desgaste desses materiais, foi desenvolvido na Usiminas um novo método de ensaio. O teste consistiu na introdução de corpos-de-prova cúbicos (50 mm de

aresta) num banho de escória, em forno rotativo para ataque por escória, a temperatura de cerca 1650 °C durante 4 horas.

3.7 Resistência ao Dano por Choque Térmico

O teste consistiu na imersão de cerca de 60% do comprimento do corpo-de-prova (40 mm x 40 mm x 160 mm) em aço líquido a 1580 °C durante 60 s e resfriamento em fluxo de nitrogênio durante 10 minutos. Foram executados sete ciclos de aquecimento e resfriamento.

4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1 Difração de Raios-X e Ceramografia

A combinação dos resultados das análises ceramográficas com os de difração de raios-X indicou que o tijolo MC3 não contém antioxidante metálico (Figura 2), diferentemente dos demais, os quais contêm Al.

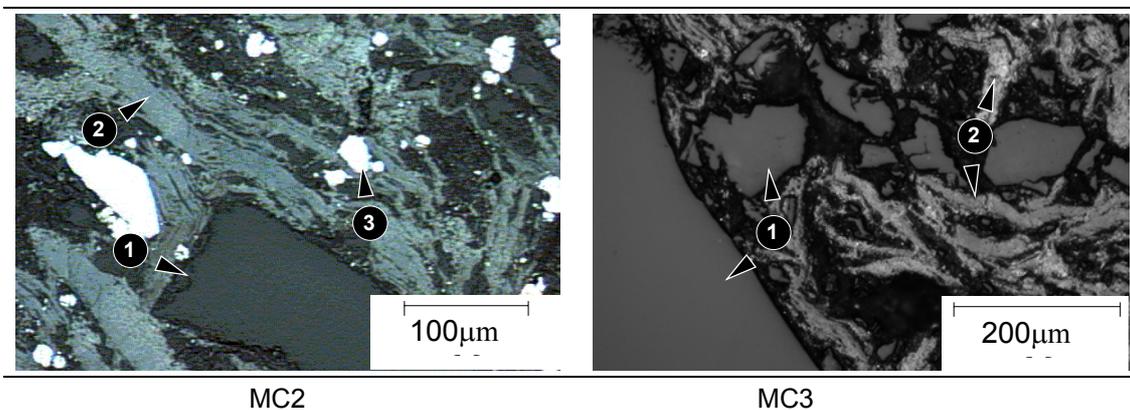


Figura 2 - Fotomicrografias dos tijolos MC2 e MC3 coqueificados a 500 °C durante 5 horas: MgO (1), grafita (2) e Al (3).

4.2 Porosidade Aparente

Os resultados dos testes indicaram que houve uma tendência de aumento da porosidade aparente com a temperatura de coqueificação dos corpos-de-prova, com exceção do tijolo MC1 que apresentou tendência de estabilidade até 1200 °C e, também, exibiu menores valores para a porosidade aparente (Figura 3).

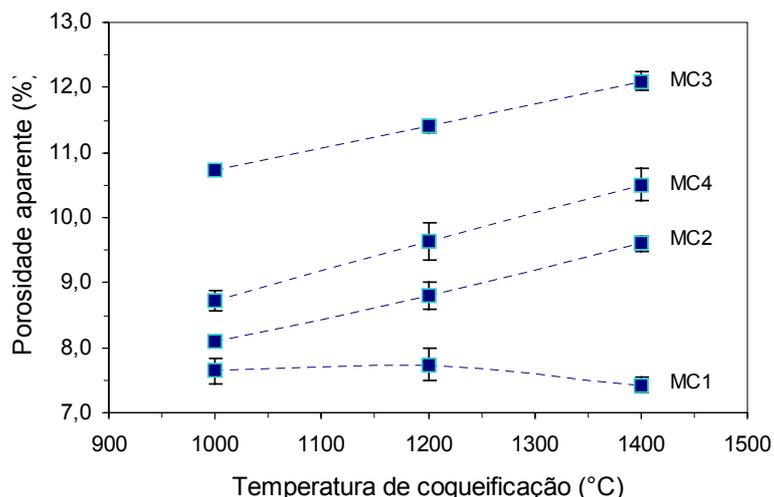


Figura 3 - Comportamento da porosidade aparente em função da temperatura de coqueificação dos corpos-de-prova ($\bar{x} \pm \sigma_{n-1}$).

4.2 Variação Linear Dimensional

Os resultados do teste apontaram para a expressiva expansão permanente do tijolo ligado a piche (MC3) que é uma consequência natural desse tipo de ligação (Figura 4). Segundo Borzov et al.⁽³⁾, na direção de prensagem de um tijolo de MgO-C contendo 14% de carbono, a variação dimensional do sistema ligado piche é cerca de 5 vezes superior a proporcionada pela resina fenólica.

Em princípio, a variação volumétrica positiva é importante para fechar as juntas do revestimento, o que contribuiu para reduzir o lascamento das arestas da face quente dos tijolos devido à sua movimentação decorrente de esforços de natureza térmica e mecânica. Adicionalmente, a penetração de metal líquido por meio das juntas do revestimento é reduzida. Portanto, a proposital expansão permanente do refratário ligado a resina, resultante da presença de antioxidantes metálicos, não é tema de preocupação nos tijolos ligados a piche.

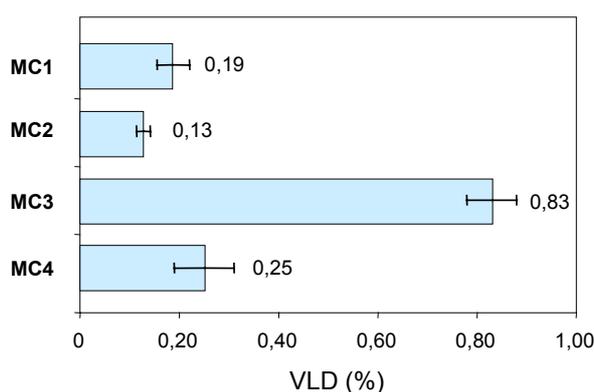


Figura 4 - Variação linear dimensional (VLD) após coqueificação dos corpos-de-prova a 1400 °C durante 10 horas ($\bar{x} \pm \sigma_{n-1}$).

4.4 Resistência à Oxidação

A combinação do índice de oxidação com a perda de carbono a 1400 °C (Figura 5) propiciou uma análise mais completa do comportamento da resistência à oxidação.

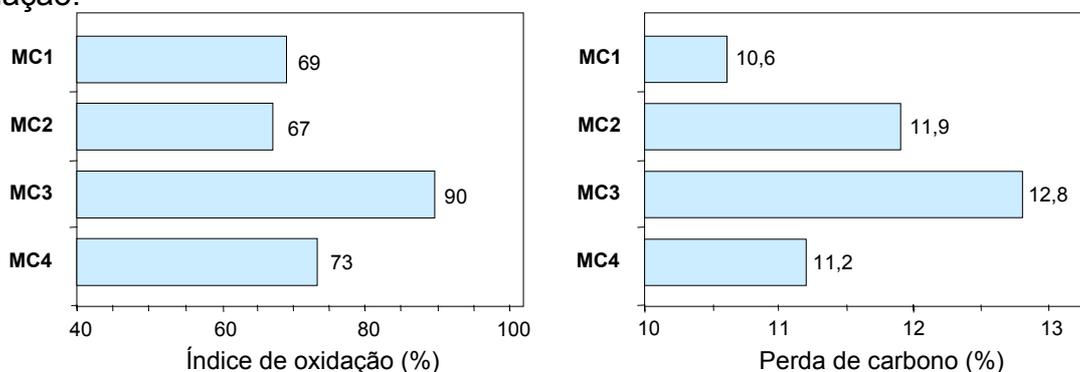


Figura 5 - Índice de oxidação e perda de carbono após teste de oxidação a 1400 °C durante 120 minutos.

Os resultados de análise química indicaram que os tijolos MC1, MC3 e MC4 possuem quantidade de carbono semelhante (14,3%, 14,3% e 15,3%, respectivamente). Já o tijolo MC2 contém 17,7% de carbono. Para as condições estudadas, o tijolo MC3, que não contém Al, apresentou superior índice de oxidação. Os demais produtos exibiram índices de oxidação semelhantes. Adicionalmente, é importante considerar a perda de carbono uma vez que os locais inicialmente ocupados pelo carbono (grafita e resina ou piche) são parcialmente transformados em poros, que, por sua vez, afetam a resistência mecânica e à corrosão do refratário. Essa análise ganha importância quando se assume que a quantidade de grafita do tijolo é expressa em percentagem em massa. Considerando-se que a densidade da grafita seja de aproximadamente 2,20 g/cm³ e a do MgO de 3,6 g/cm³, nota-se que a participação da grafita em volume é cerca de 50% superior a sua contribuição em massa. Nesse mesmo contexto, comparando-se o tijolo MC1 com o MC2, embora ambos tenham apresentado índices de oxidação semelhantes, os efeitos negativos da oxidação deverão ser mais pronunciados para o tijolo MC2.

4.5 Resistência à Flexão a Quente

A Figura 6 mostra os resultados do ensaio para avaliar a resistência à flexão a 1000 °C, 1200 °C e 1400 °C. O tijolo MC3 apresentou valores de resistência à flexão consideravelmente inferiores, o que concorda plenamente com a ausência de Al nesse material. Já a resistência à flexão do tijolo MC2 é cerca de 3 vezes a do tijolo MC3, que não contém Al e possui porosidade aparente superior. Por sua vez, os tijolos MC1 e MC4 apresentaram valores semelhantes de resistência à flexão para as temperaturas de 1200 °C e 1400 °C.

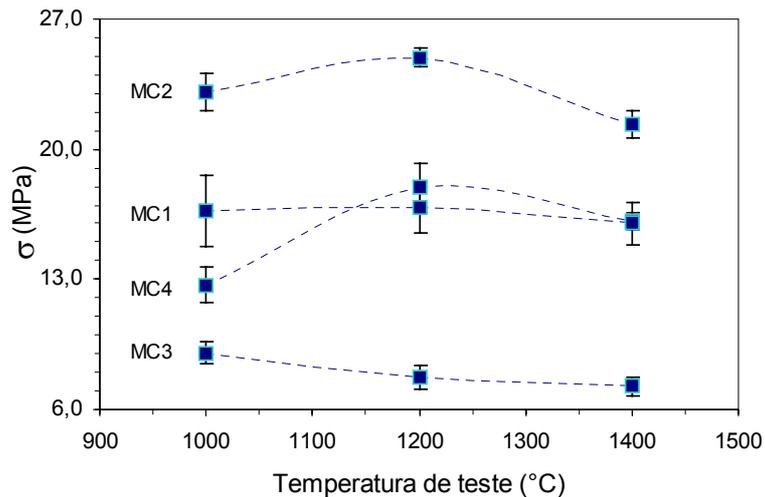


Figura 6 - Resistência à flexão (σ) em função da temperatura de teste ($\bar{x} \pm \sigma_{n-1}$).

4.6 Resistência ao Ataque por Escória

A Figura 7 mostra a seção dos corpos-de-prova após o teste para avaliar a resistência ao ataque por escória em forno rotativo. Nesse ensaio, os corpos-de-prova foram expostos à abrasão, corrosão por escória e oxidação simultaneamente.

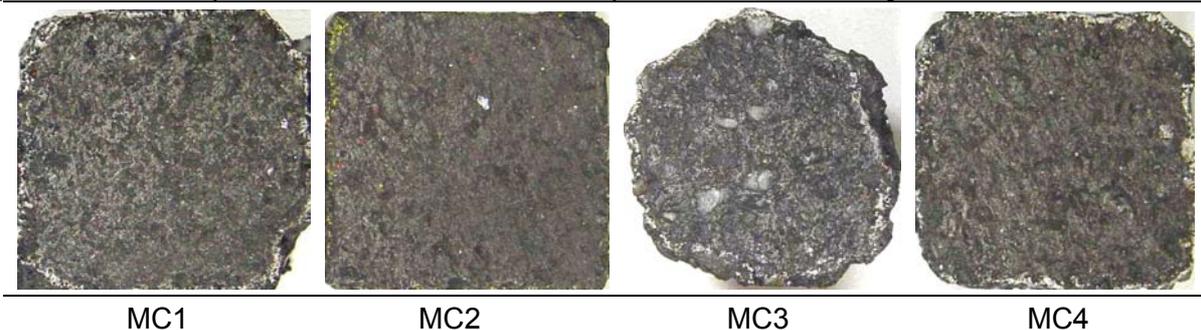


Figura 7 - Fotografias da seção dos corpos-de-prova cúbicos após teste de ataque por escória em forno rotativo a 1650 °C durante 4 horas.

Para as condições avaliadas, o tijolo MC2, que possui maior resistência à flexão a quente, apresentou menor índice de desgaste (~4%), embora a diferença com relação aos tijolos MC1 (~13%) e MC4 (~13%), que apresentaram desgaste semelhante entre si, não tenha sido expressiva. Já o tijolo MC3, cuja resistência à flexão a quente é menor, apresentou elevado índice de desgaste (~35%), que resultou na mudança da geometria das amostras após o teste (cúbica para esférica).

Com relação ao teste tradicional em forno rotativo, os corpos-de-prova foram submetidos a 4 ciclos de aquecimento a 1650 °C durante 6 horas e resfriamento natural durante cerca de 16 horas (Figura 8). Nesse método de teste, cujo tempo de ensaio foi consideravelmente maior, o tijolo MC4 apresentou desempenho superior. Semelhantemente ao teste anterior, o tijolo MC3 exibiu maior desgaste.

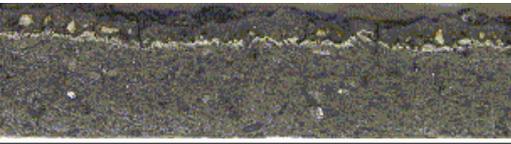
Nome	Fotografia da seção longitudinal	Desgaste (%)
MC1		36 ± 1
MC2		27 ± 0
MC3		54 ± 3
MC4		17 ± 1

Figura 8 - Seção longitudinal dos corpos-de-prova após teste de ataque por escória em forno rotativo: 4 ciclos de aquecimento a 1650 °C durante 6 horas e resfriamento natural durante cerca de 16 horas ($\bar{x} \pm \sigma_{n-1}$).

Além desses ensaios, foi realizado um teste em forno a indução, na temperatura de cerca 1570 °C durante 6 horas, para simular o comportamento desses materiais frente ao aço e escória líquidos simultaneamente. Para as condições estudadas, o tijolo MC3 apresentou desgaste semelhante ao do tijolo MC1 (15% ± 1 e 13% ± 1, respectivamente). Além disso, a diferença quanto ao índice de desgaste dos tijolos MC2 (9% ± 1) e MC4 (9% ± 1), que apresentaram menor desgaste, não foi substancial.

4.7 Resistência ao Dano por Choque Térmico

A resistência ao dano por choque térmico foi avaliada por meio da quantidade e geometria das trincas formadas na seção longitudinal dos corpos-de-prova após 7 ciclos térmicos (Figura 9).

Houve indicativos de que o tijolo MC2, embora possua quantidade superior de carbono, tenha apresentado maior dano por choque térmico. Apesar dos tijolos MC1 e MC4 conterem Al, o qual normalmente reduz a flexibilidade do refratário, esses materiais apresentaram, juntamente com o MC3, desempenho semelhante e alta resistência à múltipla variação de temperatura. Em princípio, o tijolo MC3, que é ligado a piche e não contém Al, deveria ter apresentado desempenho superior^(4,5), quando se considera os refratários MC1 e MC4. Por esse motivo, presume-se que, sob condições térmicas mais severas, o tijolo MC3 possa apresentar melhor desempenho, que seria propiciado tanto pelo sistema ligante (piche) como pela ausência de antioxidante metálico⁽⁶⁾.

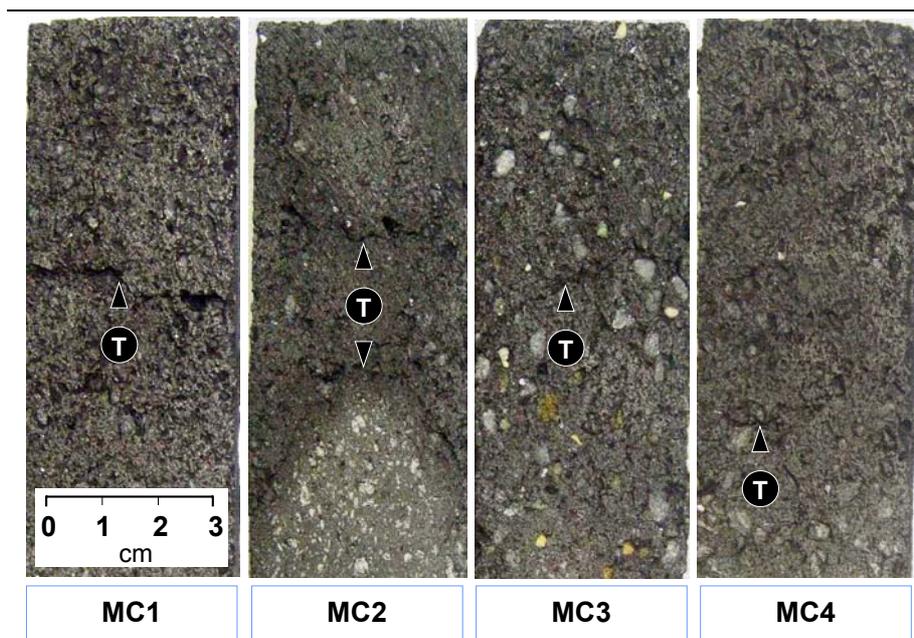


Figura 9 - Seção longitudinal dos corpos-de-prova após o teste de choque térmico em forno a indução (7 ciclos térmicos: gusa 1580 °C durante 60 s ⇔ fluxo de nitrogênio durante 10 minutos): trinca (T)

5 SÍNTESE DOS RESULTADOS

A Tabela 1 mostra uma síntese dos resultados dos testes laboratoriais empregados para caracterizar os tijolos de MgO-C para munhões de convertedor.

Tabela 1 - Síntese dos resultados dos testes laboratoriais.

Denominação	MC1	MC2	MC3	MC4
Porosidade após coqueificação a 1400 °C (%)	7,4	9,6	12,1	10,5
Varição linear dimensional (%)	0,19	0,13	0,83	0,25
Índice de oxidação (%)	69	67	90	73
Perda de carbono (%)	10,6	11,9	12,8	11,2
Resistência à flexão a 1400 °C (MPa)	16,0	21,4	7,2	16,1
Índice de desgaste em forno rotativo (%) ^(*)	13	4	35	13
Índice de desgaste em forno rotativo (%)	36	27	54	17
Índice de desgaste em forno a indução (%)	13	9	15	9
Resistência ao dano por choque térmico	Alta	Média	Alta	Alta

(*) Teste desenvolvido na Usiminas

6 CONCLUSÕES

Os resultados dos testes laboratoriais indicaram que o tijolo MC3, que é ligado a piche e contém antioxidantes metálicos, apresentou menor resistência à oxidação, menor resistência à flexão para a faixa de temperatura estudada e menor resistência à corrosão por escória em forno rotativo. Já sob condições menos severas, para avaliar a corrosão provocada por aço e escória, o tijolo MC3 apresentou desempenho semelhante ao dos demais refratários. Apesar da ligação promovida por piche proporcionar, por natureza, superior flexibilidade ao refratário,

os resultados do teste para avaliar a resistência ao dano por choque térmico não demonstraram isso para o tijolo MC3.

O tijolo MC2, que contém maior quantidade de carbono, apresentou considerável perda de carbono e menor resistência ao dano por choque térmico. Por outro lado, esse refratário exibiu alta resistência ao ataque por escória e maior resistência à flexão a quente.

Os tijolos MC1 e MC4 exibiram melhor compromisso entre as propriedades físicas e químicas, ou seja, elevada resistência à flexão a quente, resistência à oxidação, resistência ao dano por choque térmico e resistência à corrosão por escória tanto em forno rotativo, por meio do teste desenvolvido na Usiminas, como em forno a indução. Especialmente, no teste de ataque por escória em forno rotativo tradicional, o tijolo MC4 destacou-se em virtude de seu menor índice de desgaste.

REFERÊNCIAS

- 1 BRANT, P. O. R.; LIMA, W. A.; GROENNER, C. A. Development of high erosion and corrosion resistance MgO-C bricks for BOF applications. In.: UNIFIED INTERNATIONAL TECHNICAL CONFERENCE ON REFRACTORIES, 1993, São Paulo, p. 462-471.
- 2 QUINTELA, M. A.; PESSOA, C. A.; RODRIGUES, J. A.; PANDOLFELLI, V. C. A novel methodology for evaluating the oxidation resistance of carbon-containing refractories. **Refractories Applications and News**, v. 7 n. 1, 2002, p. 16-19.
- 3 BORZOV, D.; ULBRICHT, J.; SCHULLE, W. Technological and environmental comparison of different carbon-binders for MgO-C refractories. In.: INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON REFRACTORIES, 2001, Acchen, p. 50-52.
- 4 QUINTELA, M. A.; SANTOS, F. D.; PESSOA, C. A.; RODRIGUES, J. A.; PANDOLFELLI, V. C. Refractories selection for steel ladles. In.: UNIFIED INTERNATIONAL TECHNICAL CONFERENCE ON REFRACTORIES, 2005, Orlando, p. 380-384.
- 5 JANSEN, H.; DALDRUP, H. G. Developments of refractory linings for basic oxygen furnace in Germany. **ISSTech 2003 Conference Proceedings**, 2003, p. 307-319.
- 6 WILLIAMS, P.; TAYLOR D.; LEONI, H. Advanced phenolic resin binder systems for magnesia-carbon refractories. In.: PROCEEDING OF INTERNATIONAL TECHNICAL CONFERENCE ON REFRACTORIES, 1993, São Paulo, p. 347-359.