

MECANISMOS DE DESGASTE DE REFRAATÓRIOS DE MgO-C PARA CONVERTEDOR¹

Marco Antônio Quintela²
Celso Anízio Pessoa³
Afonso Pereira Salgado⁴

Resumo

São apresentados e discutidos os principais mecanismos de desgaste de refratários de MgO-C para convertedor, determinados por meio de estudo *post-mortem*, considerando-se as variáveis de processos na Usiminas. Os resultados dos testes laboratoriais indicaram que o desgaste desses tijolos decorre de uma combinação de fenômenos de natureza física e química, tais como aqueles que levam à propagação de trincas, oxidação do carbono seguida de penetração de escória, erosão de camadas superficiais do revestimento e corrosão por escória.

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

WEAR MECHANISMS OF MgO-C BRICKS FOR BOF

Abstracts

The current results of laboratory tests used for evaluating the wear mechanisms of magnesia-carbon bricks for BOF are presented and discussed. The laboratory evaluations indicated that the wear of magnesia-carbon bricks for BOF at Usiminas derived from an association of phenomena such as that lead to crack propagation, carbon oxidation, erosion and corrosion.

Key words: MgO-C; Refractories; BOF.

¹ Contribuição técnica ao XXXIX Seminário de Aciaria – Internacional, 12 a 16 de maio de 2008, Curitiba, PR, Brasil

² Membro da ABM; Engenheiro Mecânico, M.Sc., Superintendência do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas; Ipatinga, MG.

³ Membro da ABM; Engenheiro Metalurgista, MBA, CQE/ASQ, Superintendência de Aciaria da Usiminas; Ipatinga, MG.

⁴ Membro da ABM; Técnico Metalúrgico, Superintendência do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas; Ipatinga, MG.

1 INTRODUÇÃO

Há pelo menos duas décadas, os tijolos de MgO-C têm sido amplamente empregados no revestimento para convertedores em virtude da sua alta resistência à corrosão por escória básica e elevada resistência ao dano por choque térmico, concedidas, em parte, pelo carbono. Ao longo desses anos, a durabilidade desses tijolos tem sido continuamente melhorada por meio de estudos de pesquisa e desenvolvimento, os quais têm focado esforços no sentido de viabilizar o emprego de matérias-primas mais nobres e formular refratários mais sofisticados, tais como aqueles contendo MgO eletrofundido, grafita de alta pureza, antioxidantes metálicos (Al, Mg, etc.) e intermetálicos (B_4C , ZrB, SiC), e sistemas ligantes complexos.⁽¹⁻³⁾

Na Usiminas, a vida do revestimento refratário para convertedor é geralmente determinada pelo desempenho dos tijolos correspondentes à zona dos munhões provavelmente por conta da ausência da camada protetora de escória, que é normalmente formada sobre os tijolos durante os sistemáticos banhos de escória. Certamente, um dos grandes desafios nesse campo é entender melhor os mecanismos de desgaste desses materiais com vistas a impulsionar o desenvolvimento de refratários com propriedades ajustadas às particularidades de cada siderúrgica.

Recentemente, a Usiminas deu início a um conjunto de estudos de pesquisa e desenvolvimento para caracterizar de forma sistêmica os tijolos de MgO-C disponíveis no mercado,⁽³⁾ e avaliar com mais profundidade os mecanismos de desgastes de refratários para convertedor. Nesse sentido, são apresentados e discutidos os principais mecanismos de desgaste de tijolos de MgO-C para munhão de convertedor, investigados por meio de estudo *post-mortem*, como uma tentativa para melhor entender o comportamento desses materiais frente às variáveis de processos na Usiminas e, dessa forma, buscar alternativas para um progresso mais substancial em termos de campanha dos refratários para convertedores.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Com o intuito de preservar as características dos tijolos de MgO-C (13% de C), após a sua campanha com 3898 corridas, o resfriamento do revestimento foi realizado sob condições controladas. Adicionalmente, as amostras foram selecionadas imediatamente após a demolição do revestimento e imersas em parafina líquida para formação de uma camada passivadora sobre os tijolos, cuja finalidade é inibir a hidratação do $Al_4C_{3(s)}$ eventualmente formado. Essa metodologia foi desenvolvida no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento exclusivamente para dar suporte a esse estudo.

2.1 Análise do Aspecto Visual dos Tijolos

A análise do aspecto visual dos tijolos após emprego industrial é de crucial importância no sentido de definir os procedimentos para retirada de amostras e, também, avaliar os mecanismos de desgaste de caráter macroscópico.

2.2 Análise de Fases e Análise Química de Carbono

As amostras para determinação da oxidação do carbono e da composição mineralógica, por análise química e difração de raios-X, respectivamente, foram retiradas ao longo do comprimento dos tijolos após emprego industrial.

2.3 Análise Ceramográfica

As análises ceramográficas foram efetuadas em amostras retiradas junto à face quente dos tijolos, empregando-se microscópio ótico e microscópio eletrônico de varredura com recursos de espectrometria por dispersão de energia (EDS).

3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

3.1 Análise do Aspecto Visual dos Tijolos

Invariavelmente, todos os tijolos retirados da região dos munhões apresentaram trincas paralelas e perpendiculares à face quente (Figura 1). Isso reforça as considerações de Suruga et al.⁽⁴⁾ de que o lascamento dos refratários representa um importante mecanismo de desgaste para os tijolos de MgO-C para convertedor..

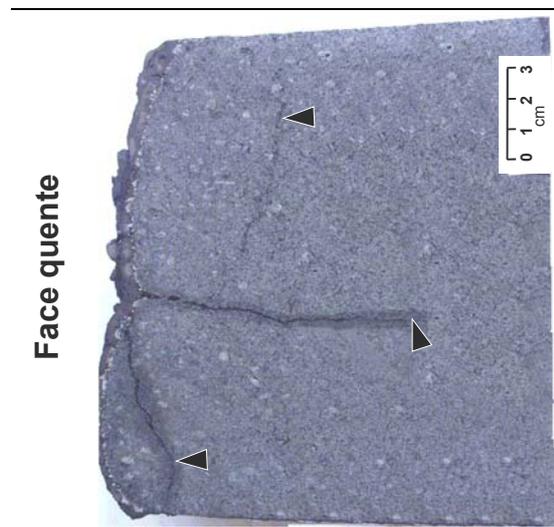


Figura 1. Seção longitudinal de um tijolo de MgO-C retirado da zona correspondente aos munhões, após 3898 corridas, evidenciando trincas paralelas e perpendiculares à face quente.

Os esforços para minimizar o desgaste do revestimento para convertedor são quase que puramente empíricos, provavelmente por conta das complexidades dos processos siderúrgicos e da carência de estudos de pesquisa e desenvolvimento direcionados exclusivamente para essa área. Por essa razão, os tijolos de MgO-C quase sempre contemplam uma combinação de alta resistência mecânica e elevada resistência à corrosão, incluindo resistência à oxidação. Porém, os esforços para se privilegiar essas propriedades normalmente provocam uma redução da flexibilidade do refratário, o que potencializa a propagação de trincas e a suscetibilidade ao lascamento do refratário.

3.2 Análise de Fases e Análise Química de Carbono

Os resultados de difração de raios-X indicaram que não houve variação substancial da composição mineralógica ao longo do comprimento dos tijolos. Foi observada a presença de periclásio (MgO) e grafita (C), e, em quantidade residual, espinélio ($MgAl_2O_4$), carbeto de alumínio (Al_4C_3) e nitreto de alumínio (AlN).

Os resultados de análise química mostraram que a oxidação do carbono ao longo do comprimento do tijolo não foi expressiva. Apenas as amostras correspondentes à

face fria dos tijolos apresentaram quantidade de carbono substancialmente inferior a 13% (Figura 2).

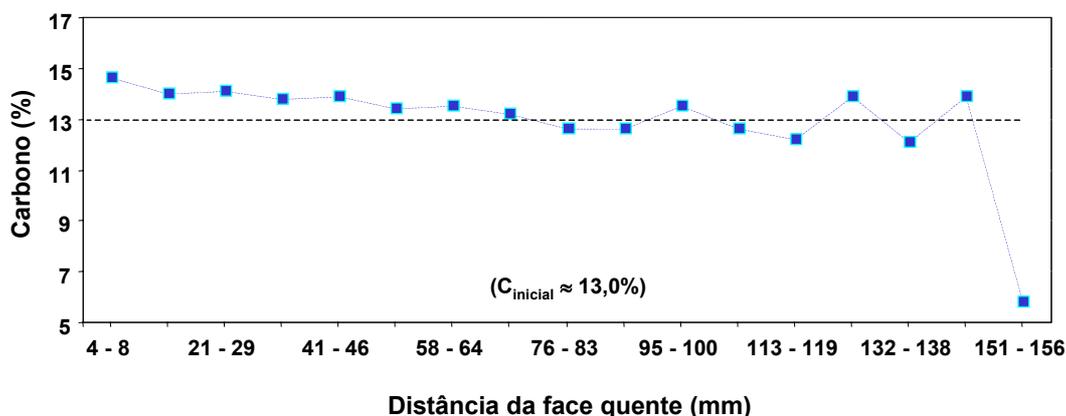
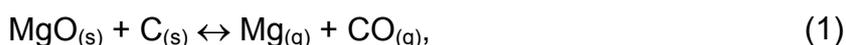


Figura 2. Concentração de carbono ao longo do comprimento de um tijolo de MgO-C retirado da zona dos munhões após 3898 corridas.

A oxidação da face fria do tijolo, correspondente a amostra retirada entre 151mm e 156mm, é um processo normal. Acredita-se que a oxidação, nesse caso, seja uma combinação de temperaturas relativamente baixas durante a partida do revestimento, as quais não são suficientes para ativar instantânea e plenamente os antioxidantes, e da flutuação de temperatura do refratário ao longo de sua campanha, a qual propicia a contínua sucção e expulsão de gases.⁽⁵⁾ Contudo, a oxidação da face fria do revestimento não representa um problema potencial.

Com relação à concentração de carbono ao longo do tijolo, houve indicativos de que a quantidade de carbono tenha aumentado no sentido da face quente do refratário. Esse comportamento foi verificado a partir da amostra correspondente à região central do tijolo (76 mm a 83 mm) e, em princípio, poderia ser atribuído parcialmente à reação de redução do MgO (equação 1) e reações de deposição de carbono tais como aquelas representadas pelas equações 2 e 3.^(6,7)



3.3 Análise Ceramográfica

O objetivo da análise ceramográfica de amostras de tijolos após emprego industrial é avaliar os mecanismos de desgastes predominantes que têm relação direta com o comportamento microestrutural do refratário. Um dos grandes desafios nesse campo é entender melhor o comportamento dinâmico dessas microestruturas, as quais são continuamente alteradas pelas intensas reações envolvendo os componentes do próprio sistema refratário e, também, reações que incluem o sistema refratário e componentes externos, tais como gases, escória e aço.

Na Figura 3 é apresentada uma montagem de fotomicrografias de um campo típico da interação entre o refratário e os componentes externos, principalmente aqueles provenientes da escória, evidenciando a corrosão e/ou deterioração da matriz do tijolo até cerca de 4 mm da face quente.

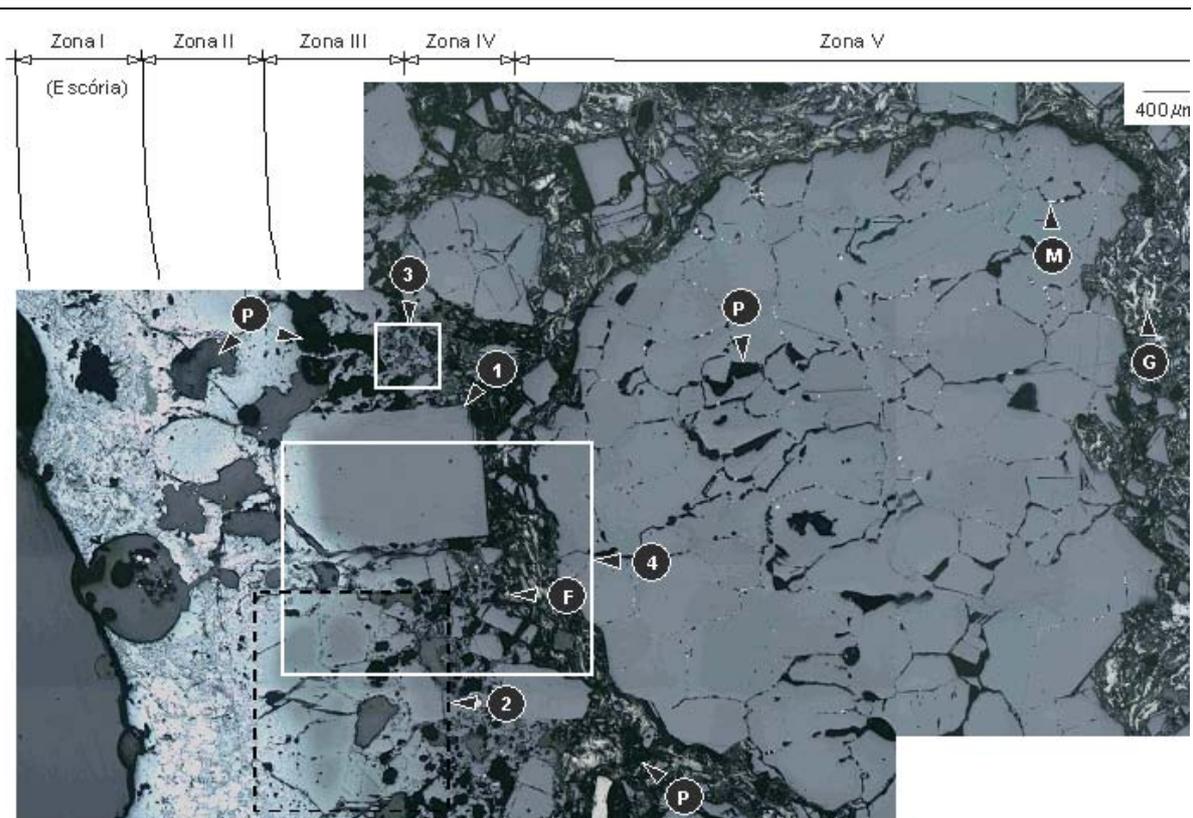


Figura 3. Fotomicrografias de um campo da face quente de um tijolo após 3898 corridas: poro (P), grafita (G), ferro (F), metais (M), MgO de alta densidade (1), MgO de baixa densidade (2), penetração de escória (3), campo delimitado para mapeamento por raios-X (4).

Para melhor entendimento dos principais mecanismos de desgaste dos tijolos de MgO-C, foram definidas cinco camadas distintas a partir da face quente do revestimento, as quais foram denominadas como zona I, zona II, zona III, zona IV e zona V. As zonas I e II, que juntas possuem espessura de cerca de 2mm, correspondem, respectivamente, a camada de escória e a fronteira entre a escória e o tijolo. A zona III caracteriza-se pela presença de grande quantidade de poros, penetração de escória e corrosão da matriz, sobretudo oxidação das lamelas de grafita. A zona IV contempla os campos do tijolo cuja oxidação da grafita é nítida, mas que não possuem infiltração aparente de escória. Finalmente, a zona V representa a porção que não foi afetada de forma expressiva por componentes externos.

Nas camadas mais afastadas da escória, por exemplo situadas a mais de 4mm da face quente (zona V), foi observada a presença de lamelas de grafita com características relativamente preservadas. Isso abre margem para uma interpretação controversa sobre os mecanismos regulares de corrosão dos tijolos de MgO-C, ou seja, se há carbono em camadas adjacentes ou próximas à face quente do tijolo, qual deveria ser o mecanismo de corrosão mais importante? Essa especulação ganha importância quando se considera que durante o resfriamento desse revestimento, após parada para demolição, o carbono da face quente foi exposto a condições oxidantes relativamente severas (ar atmosférico) e, portanto, deveria ter sido oxidado formando uma camada descarbonetada de espessura significativa na face quente dos tijolos. Além disso, como nessa zona do revestimento não foi observada a formação de camada de escória de espessura substancial sobre os tijolos, como se explicaria a oxidação contínua e sistemática do carbono durante a

operação para refino e intervalos entre corridas? Para melhor elucidar esse comportamento, foi empregada uma combinação de recursos de ceramografia, a qual indicou que o desgaste dos tijolos de MgO-C na Usiminas decorre, em parte, da oxidação do carbono em camadas muito finas, análogo às análise de Zhang, Marriott e Lee.⁽⁸⁾ Nesse contexto, as análises dos resultados forneceram também indícios de que a oxidação por fase gasosa (ar) não seja a mais importante.

Os resultados de mapeamentos por raios-X, referentes ao campo 4 da Figura 3, daqueles elementos julgados de maior interesse (Figura 4) propiciaram o melhor entendimento dos principais mecanismos de desgaste desses tijolos.

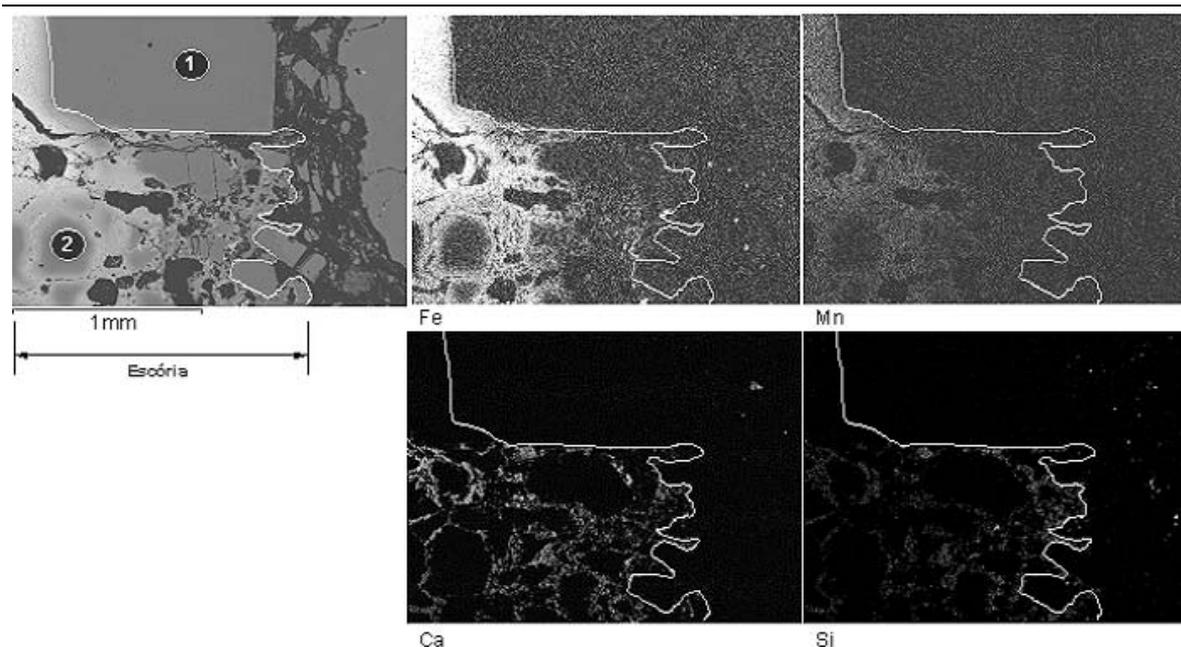


Figura 4. Fotomicrografia e mapeamentos por raios-X (Fe, Mn, Ca e Si) do campo 4.

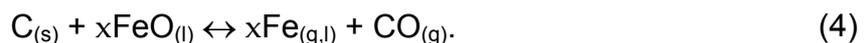
Tais resultados indicaram a presença de Fe e Mn em camadas superficiais da partícula de MgO de alta densidade (1) e por quase toda a superfície da partícula de MgO de cristais pequenos (2). Particularmente, para o MgO de alta densidade, houve indicativos de que uma fase rica em Fe, provavelmente mangano-magnésio-wustita, tenha formado uma camada passivadora que inibiu parcialmente as reações de composto contendo Ca e Si da escória com o agregado de MgO. Nesse contexto, na temperatura de 1700°C, o MgO pode absorver até cerca de 65% de FeO e 70% de Fe₂O₃ sem que haja a formação de fase líquida.⁽⁹⁾

Para as condições estudadas, quando se considera as partículas de MgO de cristais pequenos, o ataque pela escória foi intenso. Particularmente, para a partícula correspondente ao campo 2 (Figura 3), que se encontra imersa num líquido de escória, a densificação e dissolução foram notáveis. Assumindo-se que a escória possua basicidade superior a 2 e contenha apenas CaO e SiO₂, a reação com o MgO não seria provável. Porém, os resultados de mapeamento por raios-X indicaram que a periferia da partícula contém também Fe e Mn. Conforme Yamaguchi,⁽¹⁰⁾ isso sugere que o MgO seja dissolvido na escória para qualquer que seja a sua composição na temperatura de 1.600°C.

Quando se compara um agregado de MgO de alta densidade com um de menor densidade, nota-se que a interação entre o periclásio e os componentes da escória é consideravelmente inferior para partículas quase isentas de poros e contendo cristais de periclásio grandes, os quais possuem menor área de contorno de grãos e,

por essa razão, são menos susceptíveis às reações com os componentes da escória e carbono do tijolo.

Os resultados de mapeamentos por raios-X reforçaram ainda a hipótese de que a matriz seja um dos elos mais fracos do tijolo, ou seja, a penetração e reação da escória é mais pronunciada na matriz. A presença significativa de Ca e Si em campos circunvizinhos aos agregados de MgO sugere uma mistura de refratário e escória em campos até cerca de 4,0 mm da face quente, enquanto que a distância entre a superfície da escória e a zona afetada para as partículas de MgO é de aproximadamente 2,5 mm. Além disso, não foi observada a presença de lamelas de grafita nessa zona da matriz, o que indica que a oxidação do carbono é intensa nas camadas superficiais do tijolo. Com a oxidação do carbono, tanto do sistema ligante como da grafita, a porosidade e a molhabilidade aumentam e a ligação entre os agregados de MgO é deteriorada. Conseqüentemente, a erosão da matriz, combinada com a desagregação e arraste das partículas de MgO, provocada pela intensa agitação do banho no convertedor, torna-se pronunciada. Portanto, infere-se que a matriz seja deteriorada seguindo três modos distintos: (i) oxidação do carbono do tijolo (sobretudo pelo FeO da escória, embora não seja excluída a provocada pelo MnO da escória e pelo ar da atmosfera do forno) com aumento da molhabilidade e porosidade, e redução da resistência mecânica a quente do refratário; (ii) penetração de escória nos poros abertos do tijolo e conseqüente dissolução/corrosão da sua matriz e (iii) formação de fases de baixa refratariedade na matriz com conseqüente erosão dessa zona afetada por conta da intensa movimentação de fluidos em altas temperaturas durante o sopro de oxigênio. Além da erosão da matriz, as partículas de MgO circunvizinhas perdem sustentação e também são arrancadas pelos fluidos. Conforme a magnitude das solicitações térmica, física e química, as camadas correspondentes às zonas I, II e III (Figura 3) poderiam ser removidas instantaneamente durante o sopro de oxigênio. Considerando-se ainda essa hipótese, com a remoção ou dissociação dessas zonas, a camada com características relativamente preservadas (zona IV) seria exposta novamente a escória rica em FeO, iniciando novamente o mecanismo de oxidação e degradação (equação 4).



Os resultados de mapeamentos por raios-X indicaram também a presença de partículas de ferro na matriz junto à face quente do refratário. A presença dessa fase reforça a hipótese de que o óxido de ferro da escória seja reduzido a ferro metálico pelo carbono do tijolo, o que representa um importante mecanismo de corrosão (oxidação). Essa consideração ganha importância quando se observa que não há lamelas de grafita nos campos adjacentes à essa fase (zona IV). Além disso, os poros grandes na fase de baixa refratariedade entre as zonas I e IV reforçam a hipótese de formação e escape de gases, por exemplo $CO_{(g)}$, nessa região (equação 4).⁽⁷⁾

Tais resultados indicaram que a oxidação do carbono pelo FeO da escória é relevante. Isso explicaria, em parte, por que a oxidação foi observada apenas em camadas superficiais e não em camada mais espessas.

Destaca-se também, entre as zonas I e IV, a ausência de camada densa de MgO normalmente observadas nesses sistemas, a qual possui um papel preponderante na proteção da matriz do refratário. Isso abre margem para se especular que a taxa de formação dessa camada seja muito menor que a sua taxa de dissolução.

Com relação à zona V que se encontra mais afastada da região de reação, nos agregados de MgO formados por cristais relativamente pequenos, foi observada a precipitação de metais (Ca e Si), juntamente com o surgimento e/ou crescimento de poros, no contorno de grãos do periclásio (campo M da figura 3), semelhante ao fenômeno observado por Yamaguchi e Nishio.⁽¹¹⁾ Independente das demais propriedades, isso mostra que, para um sistema MgO-C de maior estabilidade e refratariedade, o desejável é que os tijolos sejam manufaturados, essencialmente, com agregados de MgO de alta pureza e de tamanho de cristais grande, isso é, de menor área de contorno de grãos e, por essa razão, menos susceptíveis às reações com os componentes externos.

4 CONCLUSÕES

Os resultados dos testes laboratoriais indicaram que o desgaste dos refratários de MgO-C para munhões decorre de uma combinação de fenômenos de natureza física e química. Quanto ao primeiro, prevaleceu a propagação de trincas paralelas e perpendiculares à face quente dos tijolos seguida do lascamento do revestimento por conta de tensões térmicas e mecânicas. Com relação aos fenômenos de natureza química, destacaram-se a corrosão por líquidos de escória, sobretudo as reações de oxidação direta do carbono do refratário em camadas superficiais (micrométricas). Em virtude dessa descarbonetação, a molhabilidade e porosidade aberta do refratário tendem a aumentar. Conseqüentemente, a escória líquida penetrou preferencialmente por meio da matriz do tijolo propiciando a formação de fases de baixa refratariedade. Com a intensa turbulência do banho, provocada pela movimentação de fluidos durante a operação de refino do aço, e altas temperaturas, a camada superficial do refratário dissocia-se facilmente nos líquidos de aço e escória, arrastando também aqueles agregados de MgO circunvizinhos. Adicionalmente, os agregados de MgO compostos por cristais de periclásio pequenos, os quais possuem maior área de contorno de grãos, foram substancialmente afetados.

REFERÊNCIAS

- 1 ASANO, K. Recent trends in refractory technologies for BOFs in Japan. **Interceram**, v. 48, p. 6-12, 2004.
- 2 SAKAMOTO, S.; YUKINAWA, T. Improvement of MgO-C brick for steel making and development of it's evaluation technique. In.: UNIFIED INTERNATIONAL TECHNICAL CONFERENCE ON REFRACTORIES, 1989, BIENNIAL WORLDWIDE CONGRESS, 8, 1989, **UNITECR' 89**, 1989, Westerville. Proceedings of Westerville: 1989. p. 348-356.
- 3 QUINTELA, M. A.; PESSOA, C. A.; KOKKE, M. M. Caracterização de tijolos de MgO-C para convertedor. In: **SEMINÁRIO DE ACIARIA**, 38., 2007, Belo Horizonte. Anais ... São Paulo: ABM. 2007. 1 CD.
- 4 SURUGA, T.; HATAE, E.; HOKII, T.; ASANO, K. Spalling resistance and physical behavior of MgO-C refractories at high temperature. **Journal of the Technical Association of Refractories**, v. 25, n. 2, p. 128-131, 2005.
- 5 YAMAGUCHI, A.; KUN, Y. J. Formation and expansion of open pore in carbon-containing refractories and their prevention. **Taikabutsu Overseas**, v. 14, n. 1, p. 20-25, 1994.

- 6 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.
- 7 YAMAGUCHI, A. Thermochemical analysis for reaction processes of aluminium and aluminium-compounds in carbon-containing refractories. **Taikabutsu Overseas**, v. 7, n. 2, p. 11-16, 1987.
- 8 ZHANG, S.; MARRIOTT, N. J.; LEE, W. E. Influence of additives on corrosion resistance and corroded microstructures of MgO-C refractories. **Journal of the European Ceramic Society**, 21, p. 2393-2405, 2001.
- 9 POIRIER J.; BOUCHETOU, M. L. Influence of iron oxides on corrosion of refractories used in steel making. **Refractories Applications Transaction**, v. 2, n. 3, p. 2-8, 2006.
- 10 YAMAGUCHI, A. Control of oxidation-reduction in MgO-C refractories. **Taikabutsu Overseas**, v. 4, n. 1, p. 32-37, 1984.
- 11 YAMAGUCHI, A.; NISHIO, H. Metal precipitation in magnesia clinker of magnesia carbon refractories. **Taikabutsu Overseas**, v. 8, n. 3, p. 46-49, 1988.