

NOVOS CRITÉRIOS PARA SELEÇÃO DE REFRAATÓRIOS PARA PANEAS DE AÇO⁽¹⁾

Marco Antônio Quintela⁽²⁾
Fábio Duarte Santos⁽³⁾
Celso Anízio Pessoa⁽⁴⁾
José de Anchieta Rodrigues⁽⁵⁾
Victor Carlos Pandolfelli⁽⁶⁾

Resumo

A combinação de resultados de ensaios laboratoriais, empregados para caracterização de cinco composições de refratários de MgO-C, propostos por diferentes fornecedores, para linha de escória de painéis de aço, com o desempenho industrial destes materiais permitiu definir novos critérios para seleção de refratários para painéis de aço. Os resultados indicaram que, embora seja importante manter um compromisso entre as propriedades químicas e físicas, houve fortes indícios de que, para as condições operacionais estudadas, a resistência ao dano por choque térmico, juntamente com a baixa perda de carbono e baixa resistência à flexão a quente, seja o diferencial para o superior desempenho industrial dos refratários para linha de escória de painéis de aço.

Palavras-chave: Painéis. Refratários. Carbono.

-
- (1) *Contribuição Técnica ao XXXVI Seminário de Fusão, Refino e Solidificação dos Metais; Vitória, ES, 16 a 18 de maio de 2005.*
- (2) *Membro da ABM; Engenheiro Mecânico, M.Sc.; Centro de Pesquisa e Desenvolvimento, Usiminas; Ipatinga, MG; mquintela@usiminas.com.br.*
- (3) *Membro da ABM; Engenheiro Metalurgista, M.Sc., CQE/ASQ; Centro de Pesquisa e Desenvolvimento, Usiminas; Ipatinga, MG; fdsantos@usiminas.com.br.*
- (4) *Membro da ABM; Engenheiro Metalurgista, CQE/ASQ; Gerente da Seção de Refratários da Aciaria, Usiminas; Ipatinga, MG; pessoa@usiminas.com.br.*
- (5) *Membro da ABM; Bacharel em Física, Dr. rer. nat.; Professor Adjunto do Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar; São Carlos, SP; josear@power.ufscar.com.br.*
- (6) *Membro da ABM; Engenheiro de Materiais, Ph.D.; Professor Adjunto do Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar; São Carlos, SP; vicpando@power.ufscar.com.br.*

1 INTRODUÇÃO

A partir do final dos anos 90, a Usiminas intensificou os seus esforços com o propósito de estender a campanha do revestimento para painéis de aço. Desde então, o foco principal tem sido os tijolos de MgO-C destinados ao revestimento da linha de escória da panela, a qual se destaca como a região mais crítica em termos de desempenho. A principal motivação dos esforços contínuos nesta área são os importantes benefícios potenciais, tais como (i) uniformização e minimização do perfil de desgaste e, conseqüentemente, redução do consumo de refratário, (ii) aumento da disponibilidade do equipamento para operação e (iii) manutenção da qualidade dos aços (inclusões exógenas).

Neste contexto, com o intuito de melhor entender o comportamento dos refratários de MgO-C para linha de escória de painéis e definir critérios para sua seleção, a Usiminas diversificou os seus fornecedores e deu início a uma caracterização sistêmica destes materiais. Foram avaliados, por meio de ensaios laboratoriais e experiências industriais, cinco composições de MgO-C, propostos por diferentes fabricantes, as quais são tipicamente empregadas na linha de escória de panela de aço.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os corpos-de-prova para determinação das propriedades físicas e químicas foram retirados de cinco tijolos comerciais de MgO-C, denominados MC1, MC2, MC3, MC4 e MC5, sendo os MC4 e MC5 ligados a resina e os demais a piche.

2.1 Difração de raios-X e ceramografia

A composição de fases, juntamente com a caracterização ceramográfica, foi avaliada em amostras coqueificadas a 500 °C durante 5 horas.

2.2 Porosidade aparente

A porosidade aparente foi determinada em corpos-de-prova cilíndricos de 50 mm x 50 mm coqueificados a 800 °C, 1200 °C e 1400 °C durante 5 horas.

2.3 Resistência à oxidação

O teste foi efetuado na temperatura de 1400 °C durante 30 minutos, em amostras cilíndricas (25 mm de diâmetro x 40 mm de altura) coqueificadas nesta temperatura durante 5 horas. O grau de oxidação foi determinado pela relação entre o carbono final e o carbono inicial⁽¹⁾.

2.4 Resistência à flexão a quente

A resistência à flexão foi medida nas temperaturas de 800 °C, 1200 °C, 1400 °C e 1500 °C, em atmosfera de N₂, 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 500 °C durante 5 horas.

2.5 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. Os testes foram efetuados entre 1600 °C e 1650 °C, durante 6 horas, utilizando-se escória típica de refino secundário.

2.6 Resistência ao dano por choque térmico

O teste foi efetuado em forno a indução utilizando-se corpos-de-prova prismáticos (40 mm x 40 mm x 160 mm) e consistiu na imersão de cerca de 60% do comprimento do corpo-de-prova em aço líquido (1560 °C) durante 60 s⁽²⁾. Em seguida, o corpo-de-prova foi resfriado em água durante 15 s e, posteriormente, ao ar a temperatura ambiente. Foram executados três ciclos de aquecimento e resfriamento. 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 5 (maior dano).

3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

3.1 Difração de raios-X e ceramografia

A Tabela 1 mostra a composição mineralógica dos diferentes tijolos após coqueificação a 500 °C durante 5 horas.

Tabela 1. Composição de fases dos tijolos coqueificados a 500 °C durante 5 horas.

Denominação	MC1	MC2	MC3	MC4	MC5
MgO	F	F	F	F	F
C	F	F	F	F	F
Al	F	-	-	F	-

F = fase presente

Embora as linhas de difração de raios-X do Al não tenham sido observadas no tijolo MC3, a análise microestrutural deste material revelou traços desta fase (Al) em alguns campos (figura 1). Presume-se que o Al não tenha sido detectado por difração de raios-X devido a pequena quantidade desta fase.

Além disto, não foi observada a presença de quaisquer outros antioxidantes metálicos nos refratários estudados.

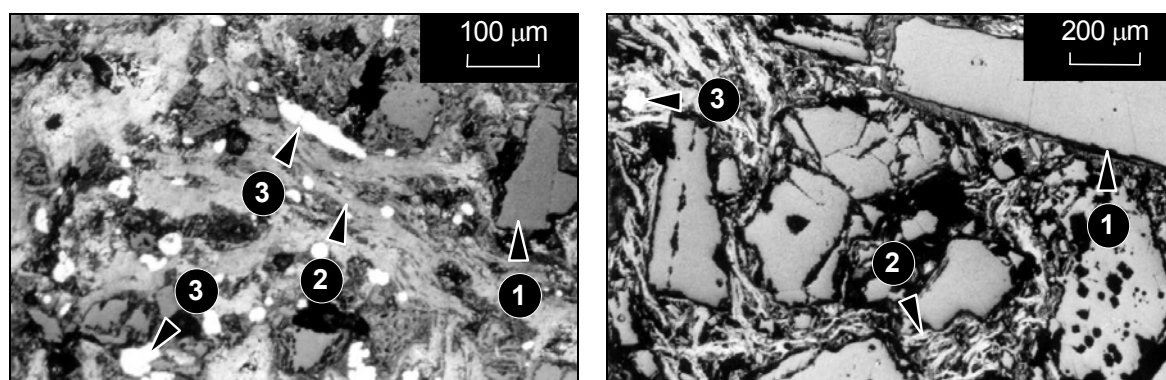


Figura 1. Fotomicrografias do tijolo MC3, coqueificado a 500 °C durante 5 horas, mostrando a distribuição heterogênea do Al: MgO (1), grafita (2) e Al (3).

3.2 Porosidade aparente

O comportamento da porosidade aparente em função da temperatura de coqueificação foi fortemente influenciado pelas reações envolvendo o Al (Figura 2).

Presume-se que a menor variação da porosidade aparente dos tijolos MC1 e MC4, sobretudo entre 1200 °C e 1400 °C, seja decorrente dos produtos das reações associadas ao Al. Segundo Yamaguchi et al.⁽³⁾, o $Al_2O_{3(s)}$ e $C_{(s)}$, como fases condensadas, resultantes das diferentes reações do Al, podem preencher os poros abertos e reduzir a porosidade aparente do refratário.

Ao contrário, nos sistemas sem a presença do Al (MC2 e MC5) ou contendo pequena quantidade deste elemento (MC3), a porosidade aumentou de modo mais significativo com a temperatura.

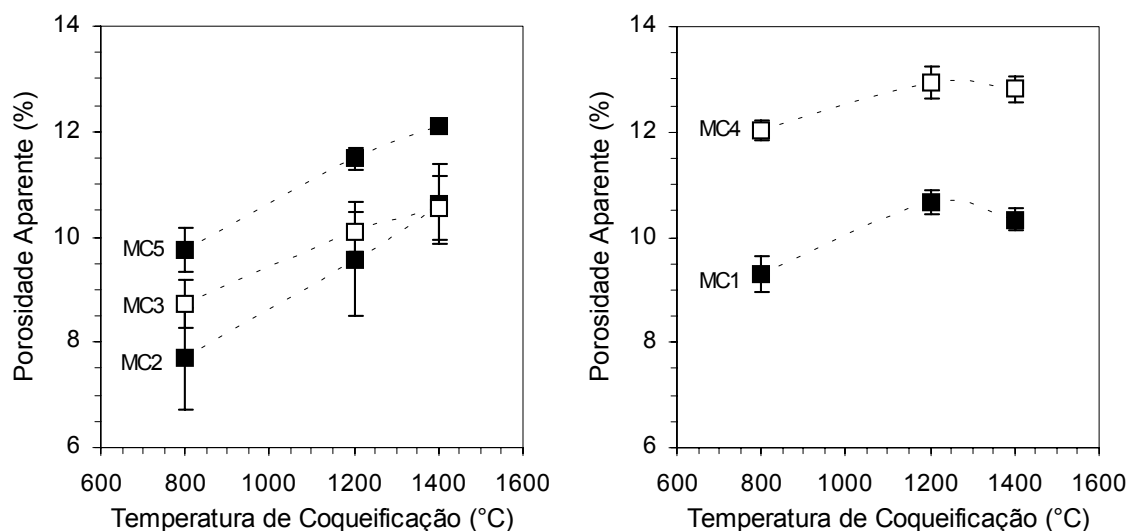


Figura 2. Comportamento da porosidade aparente em função da temperatura de coqueificação ($\bar{x} \pm \sigma_{n-1}$).

3.3 Resistência à oxidação

Uma combinação dos resultados do grau de oxidação com a perda de carbono a 1400 °C (Tabela 2) propiciou uma análise mais elaborada do comportamento da resistência à oxidação.

Tabela 2. Perda de carbono e grau de oxidação (g.o.).

Denominação	$C_{(inicial)}$	Perda de $C_{(1400\text{ °C})}$	g.o. (1400 °C)
	(%)		
MC1	11,8	8,6	73
MC2	11,0	8,5	77
MC3	14,4	11,6	80
MC4	13,8	8,5	62
MC5	14,1	11,0	78

O tijolo MC4, que contém maior quantidade de Al, apresentou superior resistência à oxidação. Com relação aos tijolos MC2 e MC5, apesar de terem apresentado semelhante grau de oxidação, estes refratários são distintos quando se considera a perda de carbono a 1400 °C. Os reflexos negativos da oxidação foram mais severos no tijolo MC5, provavelmente devido à ligação promovida pela resina⁽⁴⁾. Embora tenham apresentado grau de oxidação, carbono total e perda de carbono semelhantes, as composições MC3 e MC5 foram projetadas considerando-se conceitos distintos entre si, ou seja, o tijolo MC3 é ligado a piche e contém Al em pequena proporção, enquanto o refratário MC5 é ligado a resina e não possui Al. Em

princípio, considerando-se apenas estas características, o tijolo MC3 deveria ter apresentado superior resistência à oxidação.

3.4 Resistência à flexão a quente

De uma forma geral, os tijolos apresentaram dois comportamentos distintos em termos de resistência à flexão a quente (Figura 3). Para aqueles que contêm Al (MC1 e MC4), a resistência à flexão aumentou até cerca de 1400 °C e reduziu subitamente acima desta temperatura. Nos tijolos sem Al (MC2 e MC5) ou contendo pequena quantidade deste elemento (MC3), a resistência à flexão diminuiu entre 1200 °C e 1500 °C.

Embora a alta resistência mecânica seja desejável para refratários sujeitos a condições severas de erosão, os elevados valores desta propriedade (MC1 e MC4) podem afetar substancialmente a resistência ao dano por choque térmico, conforme discutido posteriormente.

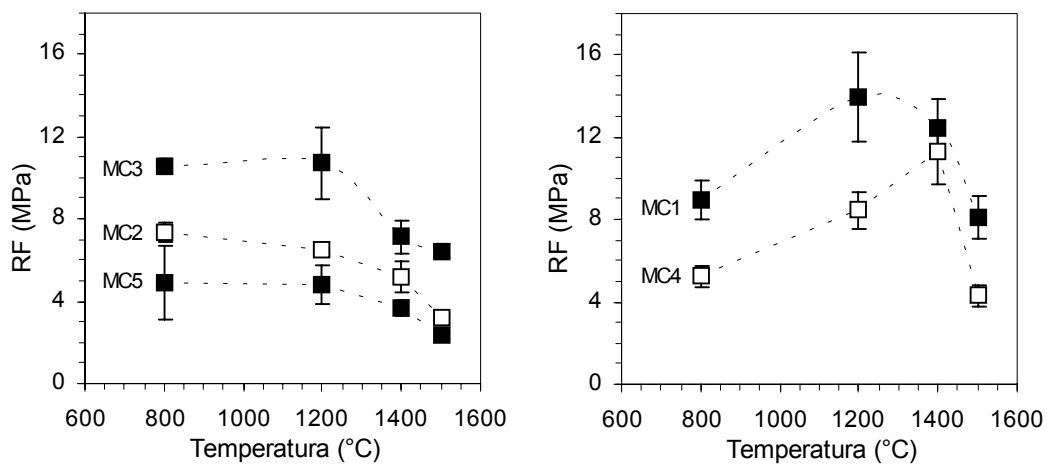


Figura 3. Resistência à flexão (RF) em função da temperatura de teste ($\bar{x} \pm \sigma_{n-1}$).

3.5 Resistência ao ataque por escória

Os resultados destes testes indicaram que o índice de desgaste foi semelhante (Figura 4), apesar destes materiais terem sido projetados priorizando-se conceitos/abordagens distintas. Entretanto, foram observadas expansão, trincas e esboroamento dos corpos-de-prova dos tijolos MC1 e MC4 após a execução dos testes de ataque por escória e sua exposição ao ar ambiente durante 4 dias. Este efeito é decorrente da hidratação do $Al_4C_{3(s)}$ eventualmente formado⁽⁵⁾.

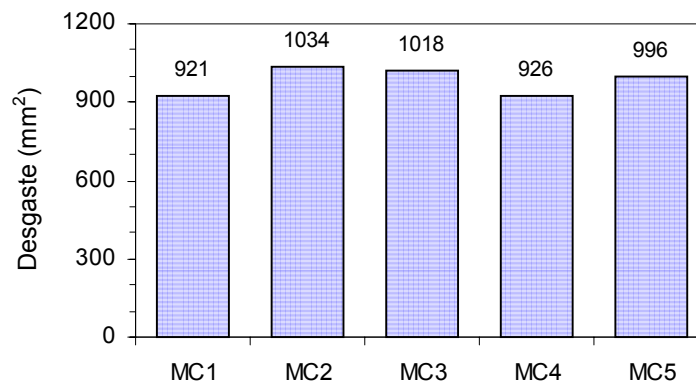


Figura 4. Desgaste dos tijolos de MgO-C provocado pelo ataque por escória.

3.6 Resistência ao dano por choque térmico

Com relação às tensões de natureza térmica e mecânica, os principais fatores que concorrem para afetar o desempenho dos refratários para painéis de aço são o pré-aquecimento, ciclagem térmica, comportamento mecânico da carcaça e projeto de revestimento (Figura 5).



Figura 5. Fotografia de uma panela de aço evidenciando a deformação radial.

Em geral, para suportar o choque térmico, os refratários contendo carbono são selecionados por apresentarem superior condutividade térmica. No entanto, a avaliação da resistência ao choque térmico destes materiais é uma etapa complexa devido à oxidação a que estão sujeitos durante o teste e à alta resistência ao dano por variação cíclica de temperatura destes refratários. Com o intuito de melhor entender o comportamento termomecânico destes materiais, neste estudo, adotou-se o teste de imersão dos corpos-de-prova em metal líquido proposto por Ichikawa et al.⁽²⁾. A Figura 6 apresenta a fotografia das seções longitudinais dos corpos-de-prova após teste de choque térmico, evidenciando as trincas formadas durante a ciclagem térmica. Visando melhorar a apresentação dos resultados, as trincas foram realçadas com o auxílio de um estereoscópio e recursos gráficos.

Conforme a figura 6, os tijolos MC2 e MC5 apresentaram menor dano por choque térmico, ou seja, trincas finas e curtas. Já os tijolos MC4, MC1 e MC3, nesta ordem, foram aqueles que exibiram maior degradação, ou seja, trincas longas na direção transversal, as quais levam à fratura dos corpos-de-prova.

Segundo a teoria unificada de choque térmico postulada por Hasselman⁽⁶⁾, a força motriz para a propagação de trinca é originada da energia de deformação elástica armazenada no corpo no instante da fratura. Deste modo, os materiais com alta resistência ao choque térmico possuem elevada energia de fratura (γ_{wof}) e baixos valores de energia de deformação elástica. A baixa energia de deformação elástica na fratura é obtida para materiais com baixos valores da razão σ^2/E ⁽⁷⁾. Em virtude da complexidade na determinação de γ_{wof} em altas temperaturas, neste estudo, avaliou-se a correlação do dano por choque térmico com a resistência à flexão a 1400 °C, cuja temperatura simula, em parte, as isothermas na face quente do revestimento (Figura 7).

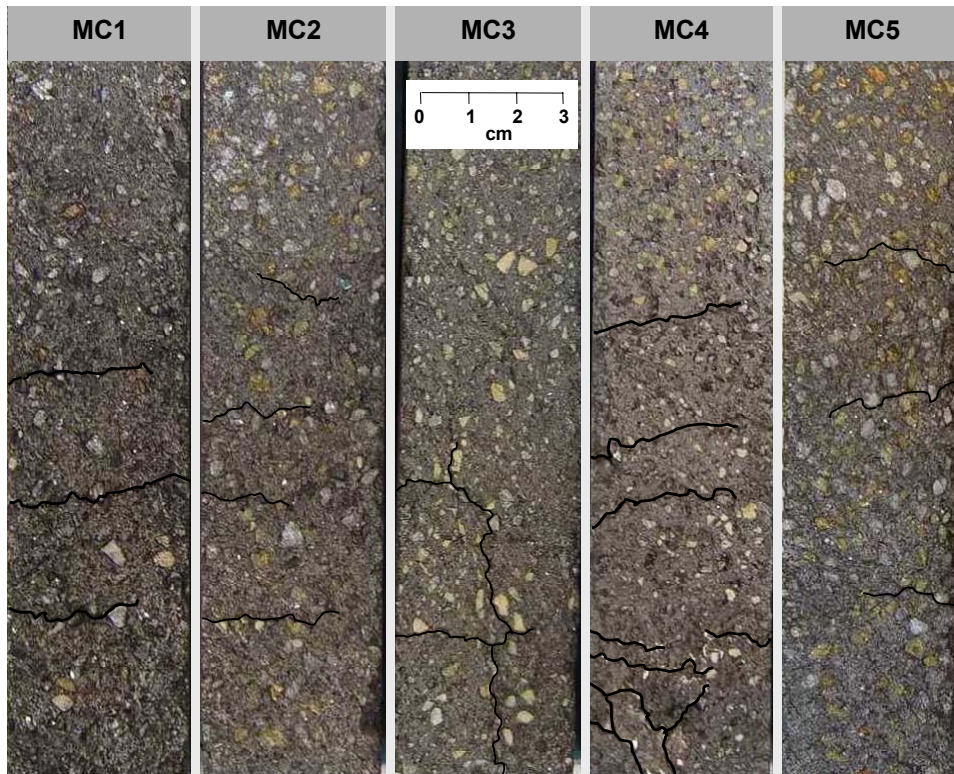


Figura 6. Fotografia das seções longitudinais dos corpos-de-prova após teste de choque térmico em forno a indução (3 ciclos térmicos).

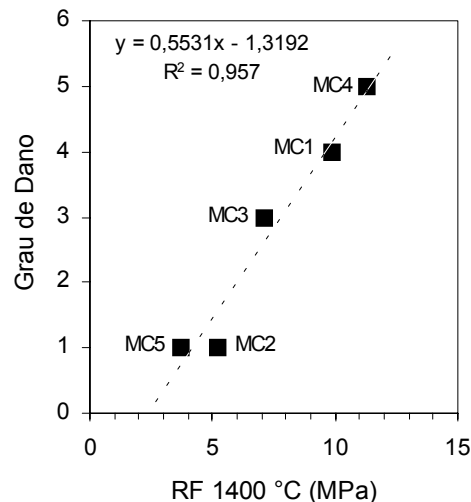


Figura 7. Comportamento da resistência ao dano por choque térmico com a resistência à flexão a 1400 °C.

Embora tenham apresentado boa correlação, a resistência à flexão a alta temperatura por si só ou mesmo a avaliação dos parâmetros de resistência ao dano por choque térmico não dispensa os testes práticos. Isto é, o material pode ter sido projetado considerando-se outros mecanismos de dissipação energética não claramente abordados na teoria (por exemplo, condutividade térmica) que também dificultam a propagação de trincas.

4 RESULTADOS INDUSTRIAIS

Assumindo-se como indicador de desempenho o consumo específico de refratários, os revestimentos com o tijolo MC2 apresentaram melhores resultados

industriais, seguidos dos revestimentos com os tijolos MC1, MC4 e MC5. No período considerado, o tijolo MC3 não foi avaliado em escala industrial.

Quando se considerou o conjunto de propriedades tradicionalmente medidas para esta classe de materiais, tais como resistência mecânica, resistência à oxidação e resistência ao ataque por escória, havia fortes indícios de que o tijolo MC2 não fosse o mais apropriado para linha de escória de painéis de aço. Sendo assim, por que o revestimento composto pelo tijolo MC2 apresentou superior desempenho industrial? Para esclarecer esta questão, avaliou-se, de uma forma sistêmica, os resultados dos ensaios laboratoriais. Tais análises indicaram que, mantido um compromisso entre as propriedades físicas e químicas, para os tijolos estudados e para as condições operacionais vigentes, a resistência ao dano por choque térmico, juntamente com a baixa resistência à flexão a quente, demonstrou ser o diferencial.

Em princípio, as tensões de natureza térmica, tais como choque térmico, e mecânica, oriundas por exemplo da deformação mecânica da carcaça, poderiam ser melhor dissipadas em refratários com estas características. Neste aspecto, apesar do tijolo MC5 também ter apresentado alta resistência ao dano por choque térmico e baixa resistência à flexão a quente, a perda de carbono deste refratário foi pronunciada, tanto em laboratório como em escala industrial (Figura 8), comprometendo o seu desempenho industrial.



Figura 8. Fotografia do revestimento para linha de escória após 80 corridas, evidenciando a superfície descarbonetada dos tijolos de MgO-C (MC5).

5 CONCLUSÕES

A combinação dos resultados laboratoriais e industriais permitiu definir novos critérios para seleção de tijolos de MgO-C para linha de escória de painéis de aço. De uma forma geral, mantido um compromisso entre as propriedades químicas (resistência à corrosão, incluindo a oxidação) e físicas (resistência mecânica e resistência ao choque térmico), verificou-se fortes indícios de que a resistência à tensões de natureza térmica e mecânica seja uma das características mais importantes para o desempenho industrial do revestimento. Por esta razão, o tijolo MC2 apresentou superior desempenho em escala industrial. Tal comportamento é decorrente, sobretudo, de sua elevada resistência ao dano por choque térmico e

baixa resistência mecânica a altas temperaturas, que implica numa estrutura menos rígida, associada a baixa perda de carbono e alta resistência ao ataque por escória.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 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, p. 16-19, 2002.
- 2 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.
- 3 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.
- 4 WILLIAMS P.; TAYLOR D.; LEONI, H. Advanced phenolic resin binder systems for magnesia-carbon refractories. In.: INTERNATIONAL TECHNICAL CONFERENCE ON REFRACTORIES, 1993, São Paulo. **Proceedings...** São Paulo: Asociación Latinoamericana de Fabricantes de Refractarios, 1993. p. 347-359.
- 5 HART, R. L.; MICHAEL, D. J. Magnesite-carbon brick for steelmaking. **I&SM**, v. 13, n. 6, p. 35-39, 1986.
- 6 HASSELMAN, D. P. H. Unified theory of thermal shock, fracture initiation and crack propagation in brittle ceramics. **Journal American Ceramic Society**, v. 52, n. 11, p. 600-604, 1969.
- 7 BRADT, R. C. Refractory designs; design with and design of refractories. In.: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ADVANCES IN REFRACTORIES FOR THE METALLURGICAL INDUSTRIES, 2, 1996, Montreal. **Proceedings...** Montreal: Canadian Institute of Mining and Metallurgy, 1996, p. 21-28.

NEW CRITERIA FOR SELECTION OF REFRACTORIES FOR STEEL LADLES⁽¹⁾

Marco Antônio Quintela⁽²⁾
Fábio Duarte Santos⁽³⁾
Celso Anízio Pessoa⁽⁴⁾
José de Anchieta Rodrigues⁽⁵⁾
Victor Carlos Pandolfelli⁽⁶⁾

Abstract

The combination of the lab results of five different MgO-C bricks compositions for the slag line of steel ladles with the industrial performance allowed defining a novel criterion for the selection of refractories for steel ladles. The results indicated that, although it is always important to consider the balance between the chemical and the physical aspects, the thermal and mechanical stresses and carbon loss are some of the most important aspects when selecting high industrial performance bricks for the slag line lining.

Key-words: Ladles. Refractories. Carbon.

(1) *Technical contribution to XXXVI Steelmaking Seminar; Vitória, ES, Brazil, 16 to 18, May, 2005.*

(2) *Member of the ABM; Mechanical Engineer, M.Sc.; Research and Development Center, Usiminas; Ipatinga, MG, Brazil.*

(3) *Member of the ABM; Metallurgical Engineer, M.Sc., CQE/ASQ; Research and Development Center, Usiminas; Ipatinga, MG, Brazil.*

(4) *Member of the ABM; Metallurgical Engineer, CQE/ASQ; Manager of the Refractory Section, Usiminas Steelmaking Plant; Ipatinga, MG, Brazil.*

(5) *Member of the ABM; Dr. rer. nat., Associate Professor of the Department of Materials Engineering, UFSCar; São Carlos, SP, Brazil.*

(6) *Member of the ABM; Ph.D., Associate Professor of the Department of Materials Engineering, UFSCar; São Carlos, SP, Brazil.*