

REFRATÁRIOS PARA PANEIAS DE AÇO: UMA VISÃO HOLÍSTICA *

Marco Antônio Quintela¹
João Augusto Dolabela Caldeira²
Roselaine Gonçalves Magalhães³
José de Anchieta Rodrigues⁴
Victor Carlos Pandolfelli⁵

Resumo

São apresentados e discutidos os aspectos teóricos e práticos relativos às principais propriedades físicas, térmicas e mecânicas de três refratários comerciais de MgO-Al₂O₃-C e Al₂O₃-MgO-C para a zona de metal de panelas de aço. Normalmente, o desgaste do revestimento dessa região é governado pela propagação de trincas, penetração de aço e sucessivo destacamento das camadas superficiais deterioradas. A deformação irreversível na direção circunferencial do revestimento também tem despertado interesse. Os resultados da caracterização laboratorial mostraram que o projeto microestrutural exerceu influência significativa nas propriedades desses refratários. Os principais fatores que concorreram para modificar o desempenho dos tijolos foram a pureza das matérias-primas, a quantidade de antioxidantes metálicos e o comportamento dimensional dos refratários. Os tijolos denominados MAC2 (MgO-Al₂O₃-C) e AMC (Al₂O₃-MgO-C) apresentaram melhor compromisso entre a variação linear dimensional, resistência ao *creep* e resistência à propagação de trincas, exibindo, assim, maior potencial para suportar as variáveis de processos e práticas metalúrgicas vigentes na Usiminas.

Palavras-chave: Panela; Propriedade; Refratário.

REFRACTORY FOR STEEL LADLE: A HOLISTIC VIEW

Abstract

The theoretical and practical aspects of physical properties of three bricks for the metal zone of steel ladle are presented. The wear of the metal zone is commonly associated with the crack propagation and densification spalling. The deformation in the circumferential direction has also been essential in understanding the wear. The results showed that the microstructural design has a significant influence on the properties. The main factors that modified the performance of these bricks were the purity of the raw materials, the amount of antioxidants and the dimensional behavior of the bricks. MAC2 (MgO-Al₂O₃-C) and AMC (Al₂O₃-MgO-C) bricks presented the best compromise between linear dimensional variation, creep resistance and crack propagation resistance, showing highest potential for industrial application.

Keywords: Ladle; Properties; Refractory.

¹ Engenheiro Mecânico, M.Sc., MBA; Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas; Ipatinga, MG, Brasil.

² Engenheiro Metalurgista, MBA; Gerência-Geral de Aciaria, Usiminas; Ipatinga, MG, Brasil.

³ Técnica em Química; Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas; Ipatinga, MG, Brasil.

⁴ Bacharel em Física, Dr. rer. nat.; Professor Titular do Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar; São Carlos, SP, Brasil.

⁵ Engenheiro de Materiais, Ph.D.; Professor Titular do Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar; São Carlos, SP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

As panelas de aço da Aciaria 1 da Usiminas, Usina de Ipatinga, são tradicionalmente revestidas com tijolos de MgO-C na linha de escória, MgO-Al₂O₃-C na parede e Al₂O₃-MgO-C na região do jato de aço líquido. Esse perfil de revestimento foi idealizado para suportar as rigorosas condições operacionais associadas à produção de aços de alto valor agregado, caracterizadas por altas temperaturas, elevados índices de tratamentos secundários e considerável tempo de residência do aço na panela.

A estratégia para prolongar a vida dos refratários inclui, essencialmente, o balanceamento técnico do revestimento, com a utilização de tijolos com propriedades adequadas às solicitações de cada região. Assim, a campanha do revestimento ultrapassa 125 corridas. Normalmente, o desgaste dos tijolos de MgO-Al₂O₃-C da zona de metal é influenciado pela propagação de trincas, penetração de aço e sucessivo destacamento das camadas superficiais deterioradas. A deformação irreversível na direção circunferencial do revestimento também tem despertado interesse, uma vez que potencializa a abertura de juntas e trincas verticais no revestimento.

Nesse contexto, são apresentados e discutidos os aspectos teóricos e práticos relativos às propriedades físicas, térmicas e mecânicas de três refratários comerciais para a zona de metal.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa propriamente dita compreendeu a determinação das principais características e propriedades físicas de dois tijolos da classe MgO-Al₂O₃-C, denominados MAC1 e MAC2, e de um tijolo de Al₂O₃-MgO-C, denominado AMC, para a zona de metal. Os três tijolos são ligados por resina fenólica. Os tijolos MAC1 e AMC contêm cerca de 7% de carbono e o tijolo MAC2 possui 10%. Foram avaliados também os aspectos teóricos e práticos que potencializam a abertura de trincas verticais no revestimento.

2.1 Análise microestrutural

A análise microestrutural foi realizada a partir de seções polidas de amostras coqueificadas a 400°C por 5 h. Foram utilizados os recursos de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura - MEV e espectrometria por energia dispersiva - EDS.

A composição mineralógica foi determinada por difração de raios-X em amostras coqueificadas a 400°C, 1200°C e 1400°C por 5 h.

2.2 Porosidade aparente

A porosidade aparente foi medida em amostras de 30 mm x 30 mm x 120 mm coqueificadas a 400°C por 5 h, 1200°C por 24 h e 1400°C por 24 h [1].

2.3 Variação linear dimensional

A variação linear dimensional - VLD foi avaliada em amostras de 30 mm x 30 mm x 160 mm coqueificadas a 1200°C e 1400°C por 8 h, 16 h e 24 h [2].

2.4 Refratariedade sob carga e creep (fluência)

O ensaio consistiu em aquecer amostras cilíndricas, de 50 mm de diâmetro por

50 mm de altura, até 1650°C, em taxa de 8 °C/min, sob tensão de compressão de 0,2 MPa e, posteriormente, manter essa temperatura por 8 h. As variações dimensionais do corpo de prova foram sucessivamente medidas e expressas em função do tempo [3]. O experimento foi efetuado em forno *Tammann*, em amostras sem tratamento térmico prévio. A atmosfera do forno foi controlada com a injeção de nitrogênio (100 mL/min). A representação esquemática desse ensaio está mostrada na figura 1.

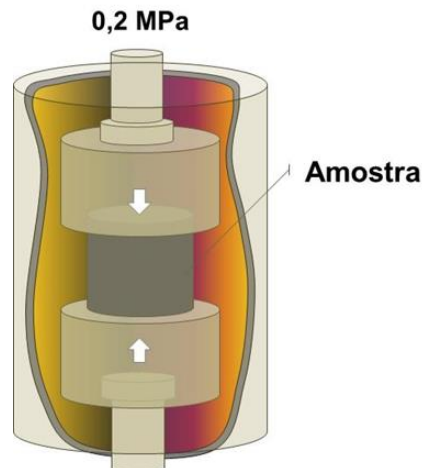


Figura 1. Representação esquemática do ensaio para avaliar a refratariedade sob carga e *creep*.

2.5 Choque térmico

O ensaio consistiu na imersão de cerca de 50% do comprimento do corpo de prova prismático (40 mm x 40 mm x 160 mm) em aço líquido, entre 1530°C e 1550°C por 1 min, em forno a indução. Os corpos de prova foram sucessivamente resfriados em câmara com fluxo de nitrogênio por 5 min. Foram realizados quatro ciclos de aquecimento e resfriamento. A resistência ao dano por choque térmico foi determinada por meio da quantidade e intensidade (tamanho e forma) das trincas formadas na seção longitudinal dos corpos de prova [4].

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise microestrutural

A composição mineralógica dos tijolos após a coqueificação das amostras a 400°C, 1200°C e 1400°C por 5 h é apresentada na tabela 1. As principais fases são periclásio, coríndon, carbono e espinélio. Os resultados de difração de raios-X mostraram que o tijolo MAC1 contém Al e Si como antioxidantes metálicos. Entretanto, as linhas de difração de raios-X do Al e Si não foram observadas nos tijolos MAC2. Já o tijolo AMC possui apenas Al, que se apresentou em maior intensidade em amostras coqueificadas a 400°C.

A formação de $MgAl_2O_4$ foi observada nas amostras dos tijolos MAC1, MAC2 e AMC coqueificadas a 1200°C e 1400°C. Entretanto, a quantidade formada foi mais intensa no tijolo MAC1. Foi verificada também a formação de forsterita a partir de 1200°C para o tijolo MAC1 que contém Si metálico. Adicionalmente, a forsterita foi detectada em amostras dos tijolos MAC2 e AMC coqueificadas a 1400°C. Os resultados mostraram a formação de Al_4C_3 para as amostras do tijolo AMC coqueificadas a 1200°C. Contudo, essa fase não foi mais observada nas amostras coqueificadas a 1400°C, concordando com as análises de Yamaguchi [5], que

mostram que o Al_4C_3 é relativamente instável em temperaturas acima de aproximadamente $1300^\circ C$. Assim, caso a pressão parcial de CO (P_{CO}) seja alta, o Al_4C_3 será convertido em Al_2O_3 que é a fase mais estável (equação 1).

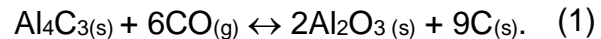


Tabela 1. Composição mineralógica dos tijolos coqueificados a $400^\circ C$, $1200^\circ C$ e $1400^\circ C$ por 5 h

Fases	Amostras	MAC1			MAC2			AMC					
		Temperatura ($^\circ C$)			400	1200	1400	400	1200	1400	400	1200	1400
MgO	Periclásio	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++	++	++			
C	Carbono	++	++	++	++	++	++	++	++	++			
Al_2O_3	Coríndon	+++	+++	+++	++	++	++	++++	++++	++++			
$MgAl_2O_4$	Espinélio	-	++	+++	-	+	++	-	+	++			
$MgSiO_4$	Forsterita	-	+	+	-	-	+	-	-	+			
Al	Alumínio	+	-	-	-	-	-	++	-	-			
Si	Silício	+	-	-	-	-	-	-	-	-			
Al_4C_3	Carbeto de alumínio	-	-	-	-	-	-	-	+	-			

(++++) Muito forte (+++) Forte (++) Médio (+) Fraco (-) Fase ausente

Com relação à microestrutura, o tijolo AMC caracteriza-se por lamelas de grafita de alta pureza, grãos de Al_2O_3 , Al em concentração significativa e agregados densos de MgO (figura 2). Destaca-se também a presença de composto contendo B (boro), provavelmente B_4C , que, juntamente com o Al, atua como antioxidante. Em geral, os mineralizadores, tais como CaB_4O_7 e B_2O_3 , aumentam a taxa de reação para a formação de espinélio, que, normalmente, é lenta [6].

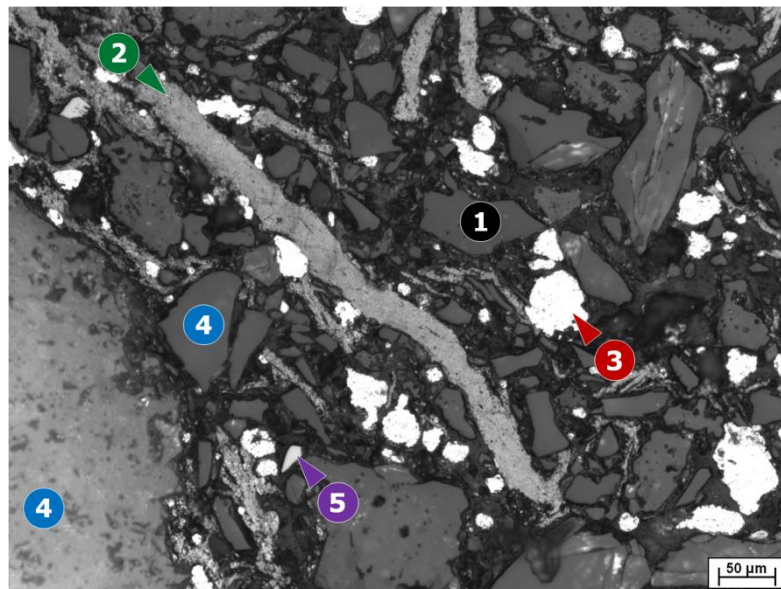


Figura 2. Fotomicrografia da seção polida da amostra do tijolo AMC, coqueificada a $400^\circ C$ por 5 h, mostrando os cristais de periclásio (1), grafita (2), alumínio (3), coríndon (4) e provavelmente B_4C (5).

O tijolo MAC1 contém quantidade significativa de Al e Si (figura 3). Embora o sistema composto exclusivamente por Al presente, por natureza, maior resistência mecânica a quente do que aquele contendo Al e Si, um dos propósitos da

combinação desses elementos é inibir a hidratação do $Al_4C_{3(s)}$ formado em temperaturas superiores a $700^\circ C$. Os mecanismos relativos à formação e hidratação do $Al_4C_{3(s)}$ têm sido exaustivamente explorados por diferentes autores [5,7,8].

Foram observadas também impurezas entre as lamelas de grafita, denominadas cinzas, contendo Al, Si, O e Fe, conforme os resultados de microanálises por EDS.

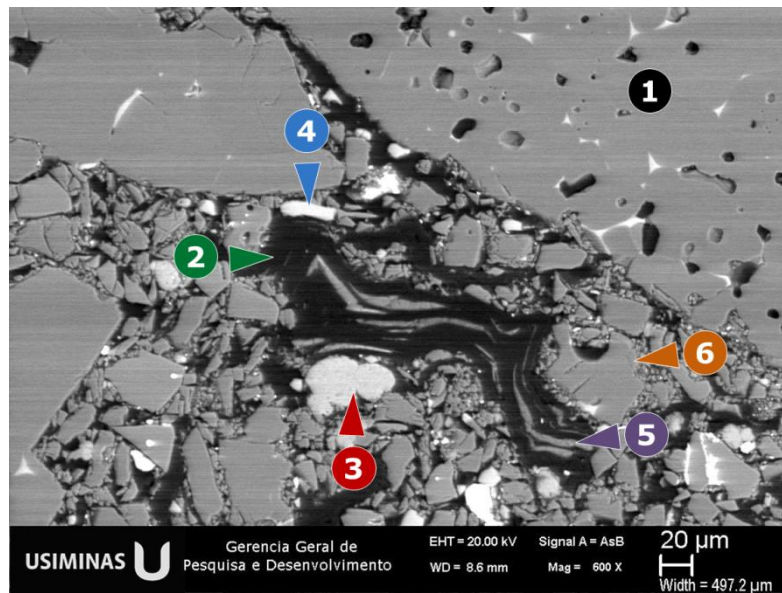


Figura 3. Fotomicrografia da seção polida do tijolo MAC1, coqueificado a $400^\circ C$ por 5 h, obtida em MEV, mostrando os cristais de periclásio (1), grafita (2), alumínio (3), silício (4), cinzas (5) e corindon (6).

A figura 4 mostra as fotomicrografias das seções polidas de amostras dos tijolos MAC1 e MAC2 coqueificadas a $400^\circ C$ por 5 h. Nota-se que o sínter de magnésia do tijolo MAC1 é caracterizado por alta porosidade e cristais de periclásio relativamente pequenos. Os cristais indicados na fotomicrografia são menores ou iguais a $80 \mu m$. O sínter composto por cristais pequenos apresenta maior área de contorno de grão e, por essa razão, é mais propenso à fragmentação na escória. Os resultados de microanálises por EDS de um campo no contorno de grão do sínter de magnésia indicaram fases de baixa refratariedade compostas essencialmente por Si, Mg, Ca e O (figuras 5 e 6).

Diferentemente, a microestrutura do tijolo MAC2 (figura 4) caracteriza-se por magnésia com cristais bem desenvolvidos, maiores do que $200 \mu m$, e quase isenta de poros e silicatos inter cristalinos, Al em quantidade residual e lamelas menores de grafita. As linhas de difração de raios-X do Al não foram observadas por causa da baixa concentração dessa fase no tijolo MAC2.

De uma forma geral, o ideal é utilizar tijolos produzidos a partir de sínter de magnésia e/ou magnésia eletrofundida de cristais grandes e grafita de alta pureza. Na prática, o desafio é encontrar um equilíbrio entre o grau de pureza das matérias-primas e o custo do refratário.

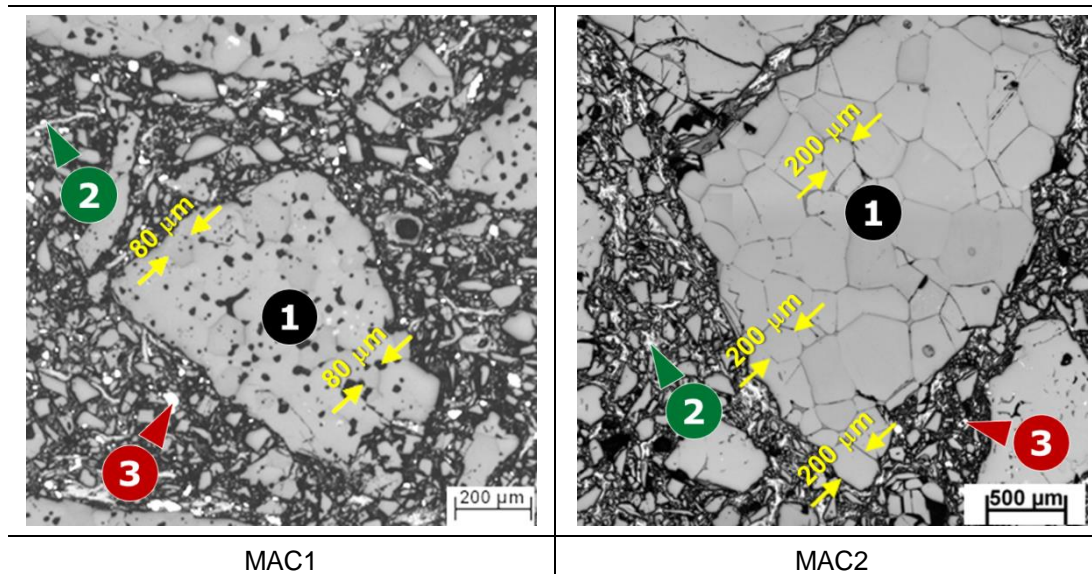


Figura 4. Fotomicrografias das seções polidas de amostras dos tijolos MAC1 e MAC2, coqueificadas a 400°C por 5 h, mostrando os cristais de periclásio (1), grafita (2) e alumínio (3).

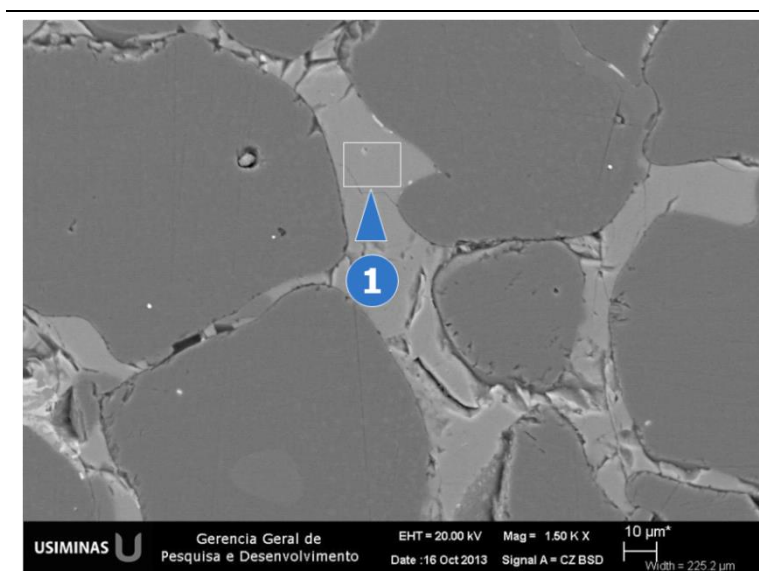


Figura 5. Fotomicrografia da seção polida do tijolo MAC1, coqueificado a 400°C por 5 h, obtida em MEV, mostrando um campo na fase intergranular (1) dos cristais de periclásio selecionado para análise por EDS.

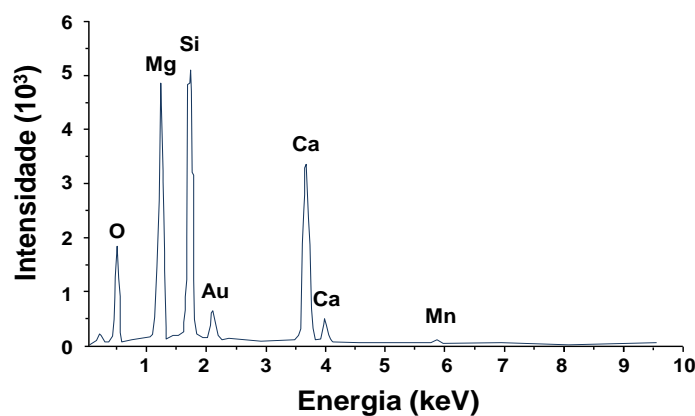


Figura 6. Resultado de microanálise por EDS do campo (1) na fase intergranular do sinter de magnésia do tijolo MAC1 (ver figura 5).

3.2 Porosidade aparente

A figura 7 mostra que a porosidade aparente apresentou acréscimo substancial com a temperatura de coqueificação para os tijolos de MgO-Al₂O₃-C. Esse comportamento está associado à magnésia e ao surgimento e crescimento de poros decorrentes das condições para a formação de espinélio. Ao contrário, o tijolo AMC exibiu tendência de estabilidade da porosidade para as temperaturas de coqueificação avaliadas. O aumento da porosidade dos tijolos do tipo MAC é atribuído, em parte, ao coeficiente de expansão térmica linear do periclásio ($13,5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), que é muito superior ao do coríndon ($8,8 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) e ao do espinélio estequiométrico ($7,6 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) [6]. No aquecimento, os agregados de magnésia se expandem comprimindo a circunvizinhança em intensidade suficiente para provocar microtrincas radiais. No resfriamento, a redução do volume do agregado de magnésia produz vazios entre a partícula de magnésia e a circunvizinhança. Assim, o aumento da porosidade com a temperatura de coqueificação nos tijolos MAC é uma consequência natural do comportamento microestrutural dessa classe de tijolos. Uma das desvantagens dessa dinâmica é o potencial para o desenvolvimento de estrutura mais permeável e, portanto, mais susceptível à oxidação e penetração por aço líquido para revestimento sujeito a variação térmica cíclica.

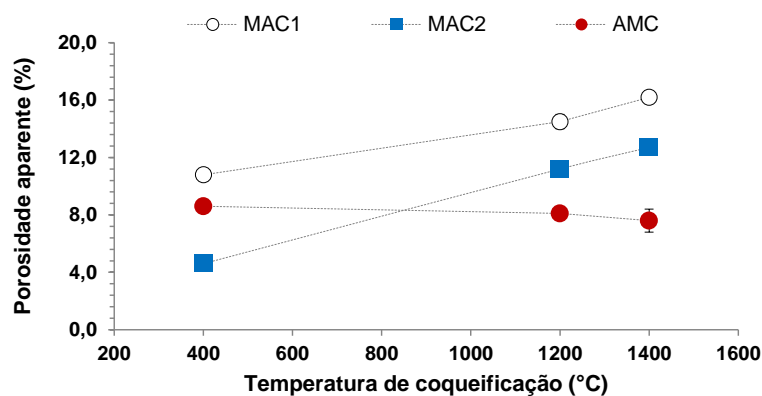


Figura 7. Porosidade aparente dos tijolos após a coqueificação a 400°C por 5 h, 1200°C por 24 h e 1400°C por 24 h.

Mecanismo de deterioração estrutural semelhante foi proposto por Kamiide et al. [9] para tijolos de Al₂O₃-MgO-C. Os autores [9] ilustraram detalhadamente os estágios envolvidos nessa forma de *spalling* estrutural. Acredita-se que os tijolos de MgO-Al₂O₃-C estudados devam apresentar comportamento semelhante, face ao aumento da porosidade com a temperatura de coqueificação. A figura 8 mostra uma representação do modelo de propagação de trincas sugerido, que é uma adaptação do mecanismo de deterioração proposto e discutido por Kamiide et al. [9]. Acredita-se que os efeitos sejam mais severos em baixas temperaturas em virtude da ausência de deformação plástica.

Certamente, a supressão desse mecanismo de deterioração estrutural requer o equilíbrio no projeto microestrutural, com o controle da quantidade de espinélio formado *in situ* e da distribuição dos agregados de magnésia [9].

Já em escala industrial, parte das microtrincas formadas nesse processo deve ser atenuada a altas temperaturas face às tensões térmicas de compressão na direção circunferencial do revestimento.

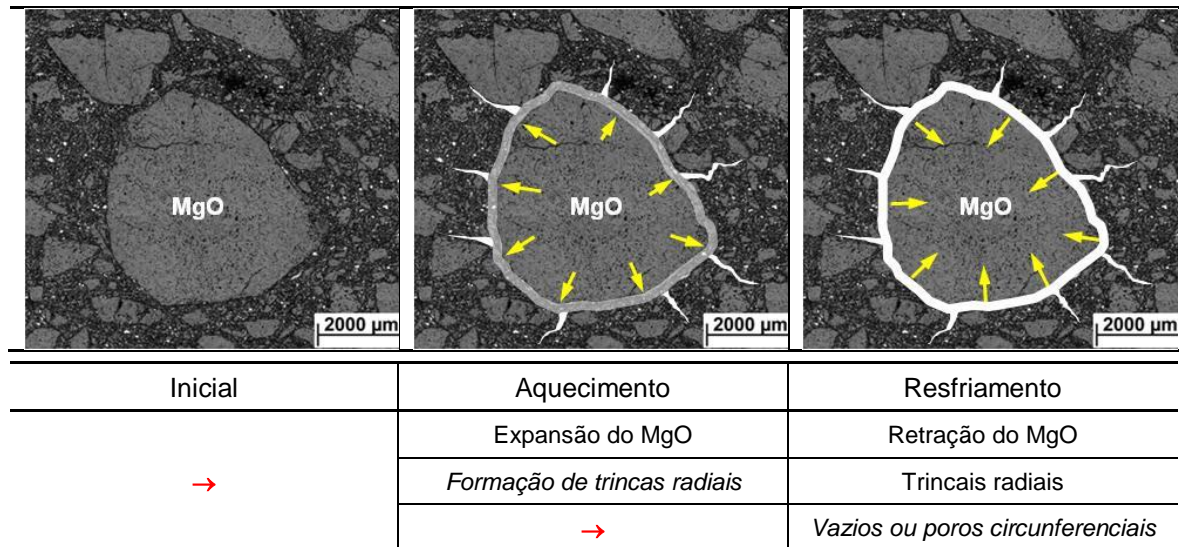


Figura 8. Modelo proposto para explicar o comportamento dos agregados de magnésia no aquecimento e resfriamento múltiplos para tijolos do tipo MAC.

3.3 Variação linear dimensional

A variação linear dimensional após a coqueificação a 1400°C do tijolo MAC1 é cerca de 40% superior a do tijolo MAC2 (figura 9). Quando se considera o tijolo AMC, a diferença é ainda maior, correspondendo a cerca de quatro vezes após o ensaio a 1400°C por 24 h. A variação linear positiva desses tijolos está associada essencialmente à formação de espinélio e ao surgimento de poros e trincas. Certamente, a formação de outras fases de menor densidade também favorece a variação linear positiva do sistema.

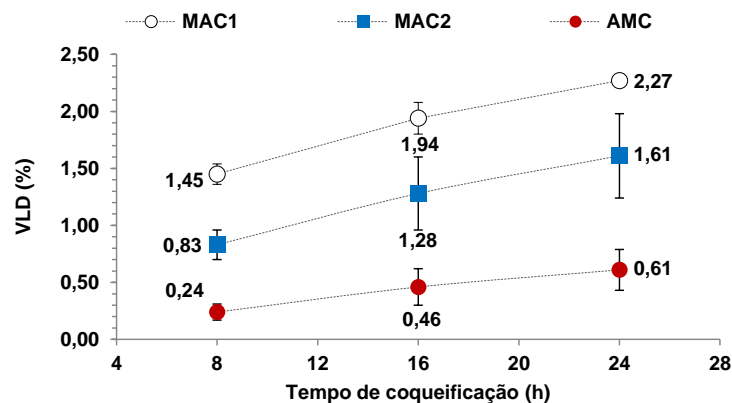


Figura 9. Variação linear dimensional - VLD em função do tempo de coqueificação a 1400°C.

Com relação ao revestimento para painéis, a expansão permanente e dinâmica na face quente dos tijolos é benéfica, porque proporciona o fechamento de juntas entre os tijolos. Entretanto, o desafio da engenharia de microestrutura é controlar rigorosamente as transformações de fases e, conseqüentemente, a variação de volume para evitar altas tensões de compressão no revestimento. A variação linear dimensional positiva, juntamente com a expansão térmica reversível, concorre para elevar o nível de tensão de compressão na direção circunferencial no revestimento. Um dos efeitos potenciais adversos é abertura de juntas verticais no revestimento, causadas por deformação irreversível dos volumes da face quente do refratário.

As transformações dinâmicas de fases contribuem para aumentar a porosidade aparente. Por exemplo, a formação de espinélio está associada a diferentes

mecanismos, que envolvem reações sólido/sólido direta, sólido/gás e gás/gás (equações de 2 a 6) [10,11]. A formação de espinélio a partir do sinter de magnésia e alumina, ambos na matriz do tijolo, proporciona expansão de volume de 5% a 8%, que, normalmente, provoca tensões e microtrincas no refratário. Por essa razão, é natural a correlação entre a porosidade aparente e a variação linear dimensional (figura 10).

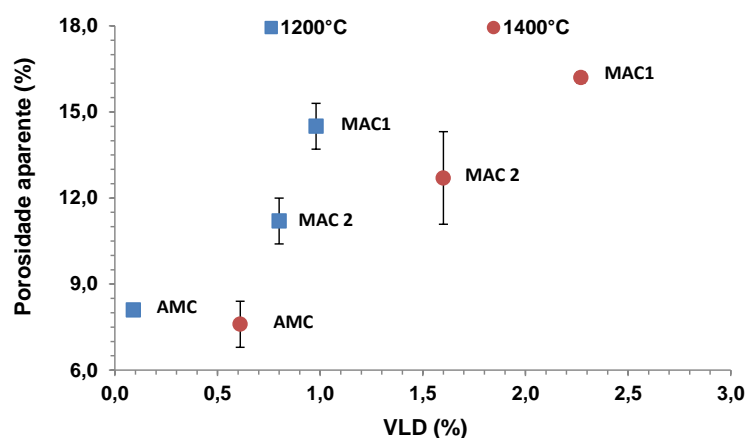
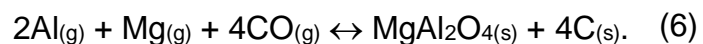
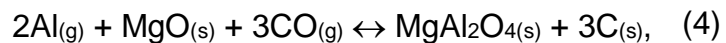
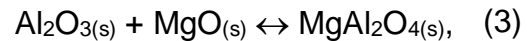
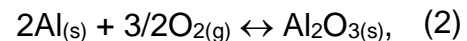


Figura 10. Porosidade aparente versus a variação linear dimensional (VLD) dos tijolos MAC1, MAC2 e AMC após a coqueificação a 1200°C e 1400°C por 24 h.

3.4 Refratariedade sob carga e creep (fluência)

A figura 11 mostra as curvas de expansão térmica dos corpos de prova até 1650°C e as curvas relativas às variações dimensionais dos corpos de provas durante 8 h nessa temperatura, sob tensão de 0,2 MPa. A expansão térmica do tijolo MAC1 é superior à do tijolo MAC2. A diferença é mais significativa a partir de aproximadamente 1000°C e decorre, essencialmente, da maior quantidade de espinélio formada no tijolo MAC1. Na temperatura de 1650°C, os valores de expansão para os tijolos MAC1 e MAC2 foram equivalente a 2,33% e 1,65%, respectivamente. Já a curva de expansão térmica do tijolo AMC, que é composto essencialmente por coríndon, tornou-se significativa a partir de 1000°C com a formação de espinélio. A aparente retração até cerca de 900°C está associada à decomposição da resina fenólica e ao coeficiente de expansão térmica linear do coríndon ($8,8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) que é inferior ao do periclásio ($13,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$).

Já na temperatura de 1650°C, o tijolo AMC apresentou baixo grau de deformação irreversível durante 8 h de patamar. Por outro lado, o tijolo MAC1 exibiu elevada deformação plástica, com a deformação lateral (abaulamento) e variação linear de -7,4% (figuras 11 e 12). A menor refratariedade ou a maior taxa de fluência está associada às propriedades e características das matérias-primas utilizadas na fabricação do tijolo MAC1, conforme as características microestruturais apresentadas e discutidas.

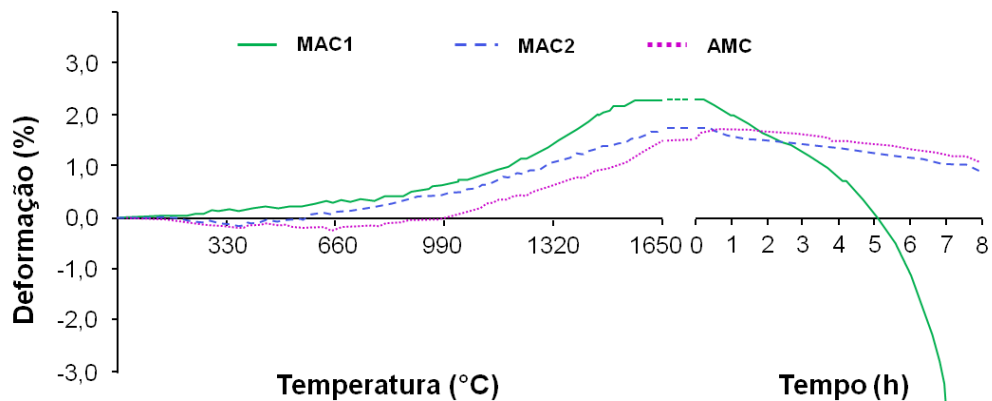


Figura 11. Resultados do experimento para avaliar a deformação sob tensão (0,2 MPa) até 1650°C, seguido de *creep* (fluência) nessa temperatura, também sob 0,2 MPa, por 8 h.

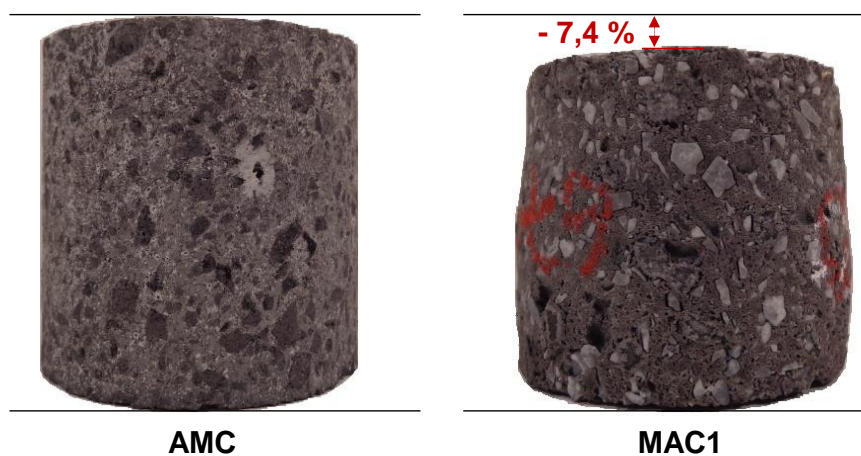


Figura 12. Aspecto dos corpos de prova dos tijolos AMC e MAC1 após o ensaio para avaliar a deformação sob tensão (0,2 MPa) até 1650°C e *creep* nessa temperatura por 8 h.

O tijolo MAC2 caracterizou-se por baixo grau de deformação, confirmando que o refratário foi formulado a partir de conceitos que levam em consideração as variações de tensões térmicas e os efeitos da deformação irreversível (fluência).

Na prática, caso o revestimento seja exposto a condições termomecânicas similares, a deformação plástica junto à face quente para o tijolo MAC1 deverá ser significativa para temperaturas próximas a 1650°C. Diferentes autores [12-15] têm mostrado que a abertura de juntas verticais em revestimento para painéis de aço é decorrente, primordialmente, da deformação irreversível da face quente do revestimento, seguida de resfriamento. Assim, as tensões transientes e a deformação diferencial na direção circunferencial de revestimento balanceado tecnicamente, composto por tijolos com desempenho termomecânico significativamente distinto, tais como os tijolos AMC e MAC1, podem provocar efeitos potencialmente graves. Conseqüentemente, os esforços para o desenvolvimento e a seleção de refratários para painéis de aço não devem negligenciar a resistência ao *creep*.

O revestimento refratário experimenta uma conjunção de solicitações, que se modificam dinamicamente e raramente ocorrem de forma isolada. Já os experimentos laboratoriais simulam as solicitações industriais de forma praticamente individualizada. Assim, o desafio é interpretar os resultados dos experimentos em concordância com a realidade industrial. Por exemplo, as tensões de compressão na direção circunferencial no revestimento para painel de aço, resultantes da expansão

térmica reversível e da variação linear dimensional, podem proporcionar o fechamento de microtrincas e poros no tijolo e, além disso, provocar deformação irreversível.

3.5 Choque térmico

A figura 13 mostra o aspecto da seção longitudinal dos corpos de prova após quatro ciclos de aquecimento e resfriamento. O tijolo MAC1 apresentou elevada densidade de trincas, diferentemente do tijolo MAC2, que não exibiu dano visível. O tijolo AMC também mostrou alta resistência ao choque térmico, embora o dano tenha sido maior que o observado no tijolo MAC2. Os valores típicos de resistência à flexão a 1400°C (σ) para os tijolos MAC1 e MAC2, antes do choque térmico, são 15,0 MPa e 8,0 MPa, respectivamente. O tijolo AMC apresentou resistência à flexão a 1400°C equivalente a 22,8 MPa. A elevada resistência à flexão dos tijolos AMC e MAC1 a 1400°C está associada, em parte, à quantidade significativa de antioxidantes metálicos. Por outro lado, o aumento da quantidade de antioxidantes afeta negativamente a resistência à propagação de trincas para refratários da mesma classe. A força motriz para a propagação de trincas resulta da energia de deformação elástica armazenada no corpo no instante da fratura, que é proporcional ao quadrado da resistência mecânica (σ).

O coeficiente de expansão térmica linear também é essencial na análise da resistência ao choque térmico. Conforme a célebre teoria unificada de choque térmico proposta por Hasselman [16], o parâmetro de estabilidade de trincas, denominado R_{st} , é inversamente proporcional ao coeficiente de expansão térmica linear. A alta resistência ao crescimento de trincas do tijolo AMC é consequência, pelo menos em parte, do menor coeficiente de expansão térmica do sistema composto essencialmente por Al_2O_3 [17-21].

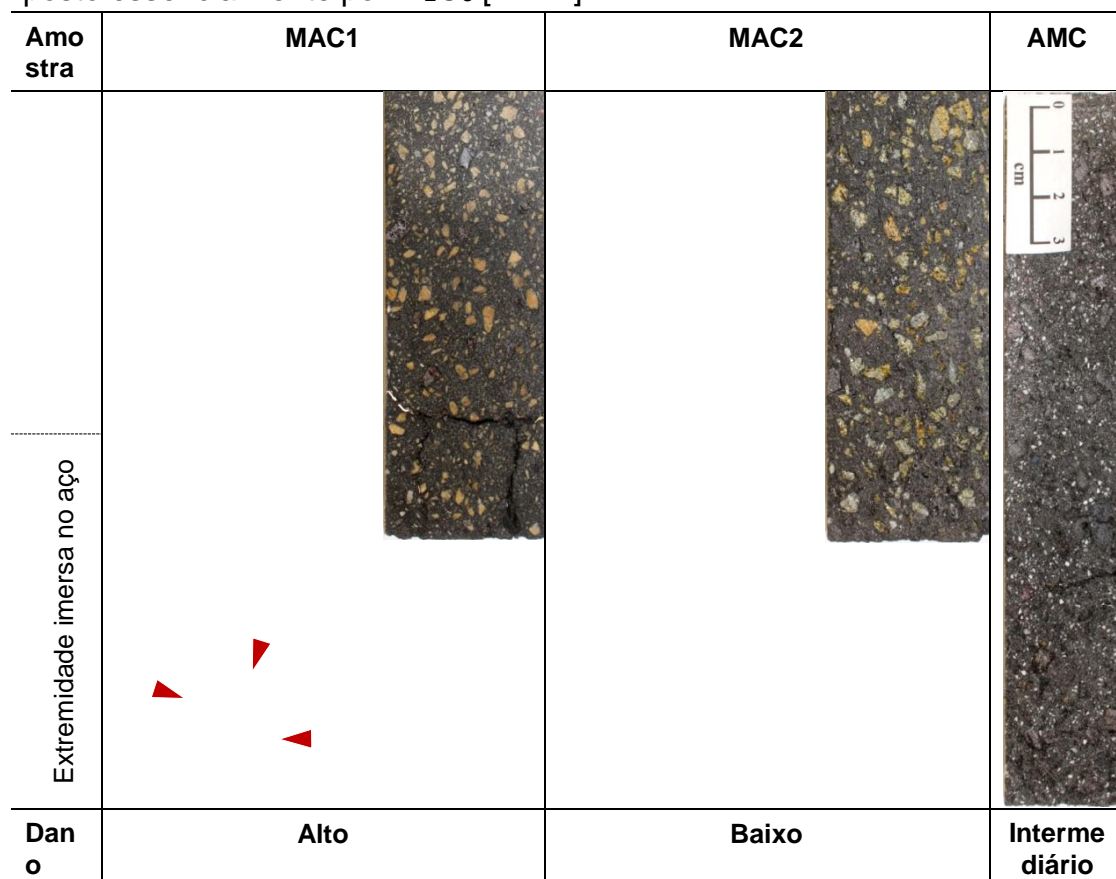


Figura 13. Fotografias da seção longitudinal dos corpos de prova após o teste para avaliar a resistência ao dano por choque térmico por quatro ciclos.

A quantidade de carbono também exerce influência significativa na resistência ao dano por choque térmico. O acréscimo no teor de carbono provoca aumento na condutividade térmica, que afeta o nível de desenvolvimento de tensões transientes. Quanto maior a condutividade, mais homogênea a distribuição de tensões e menor a tensão máxima desenvolvida no sistema [22]. Com relação às características químicas, os tijolos MAC1 e AMC foram projetados com cerca de 7% de carbono. Já o tijolo MAC2 contém 10% de carbono. O aumento na quantidade de grafita também causa acréscimo na energia total de fratura (γ_{wof}). Portanto, a alta resistência ao dano por choque térmico do tijolo MAC2 resulta essencialmente de uma combinação favorável de propriedades e características, tais como menor resistência à flexão a 1400°C, maior quantidade de carbono e, provavelmente, maior γ_{wof} .

3.6 Mecanismo de desgaste da zona de metal

Diferentes autores [12-15] têm mostrado que a abertura de juntas verticais em revestimento para painéis de aço é decorrente, primordialmente, da deformação irreversível da face quente do revestimento.

Na Usiminas, a deformação plástica irreversível dos tijolos para painéis de aço também representa um problema potencial para revestimento balanceado tecnicamente. A principal consequência da deformação irreversível e intensa é a eventual abertura de juntas verticais no revestimento após o resfriamento ou variação de temperatura. Por exemplo, a figura 14 mostra a abertura de junta no revestimento da zona de metal de uma panela de aço da Usina de Cubatão. O projeto desse revestimento contemplou uma camada de isolante térmico entre a carcaça e o revestimento de segurança. A zona em contato com o aço foi revestida com os tijolos MAC1, com exceção do painel na zona de impacto do aço líquido, correspondentes às fiadas de 1 a 4 a partir da sola, que foi composto por tijolos AMC. As análises mostraram que houve uma conjugação de fatores que concorreram para a deformação plástica do revestimento. Em particular, o isolamento térmico contribuiu para a deformação irreversível face ao aumento da temperatura média do revestimento de trabalho. O balanceamento técnico do revestimento também concorreu para a deformação plástica anormal, em virtude da diferença significativa entre as propriedades dos tijolos AMC utilizados na zona de impacto da parede e os tijolos MAC1 que compõem a vizinhança na direção circunferencial e os anéis das fiadas de 5 a 10. Os resultados de ensaios laboratoriais indicaram o desempenho termomecânico significativamente distinto desses dois tipos de tijolos, que pode provocar tensões e deformação diferenciais. Essa análise é reforçada quando se considera o elevado nível de deformação plástica do tijolo MAC1 (figuras 11 e 12).

A figura 15 mostra uma representação esquemática da abertura de juntas verticais, adaptada do modelo proposto na literatura [13-15], resultante da deformação irreversível com a redução de volume na face quente do revestimento.

Na prática, os esforços para o desenvolvimento e seleção de tijolos para painéis de aço devem contemplar a expansão térmica reversível, a variação linear permanente e o *creep*, considerando que as tensões transientes e a deformação diferencial na direção circunferencial de revestimento balanceado tecnicamente, composto por tijolos com desempenho termomecânico significativamente distinto, tais como os tijolos AMC e MAC1, podem provocar efeitos potencialmente graves.



Figura 14. Fotografia da superfície do revestimento de uma panela de aço, após 92 corridas, evidenciando a abertura de junta vertical nos tijolos MAC1.

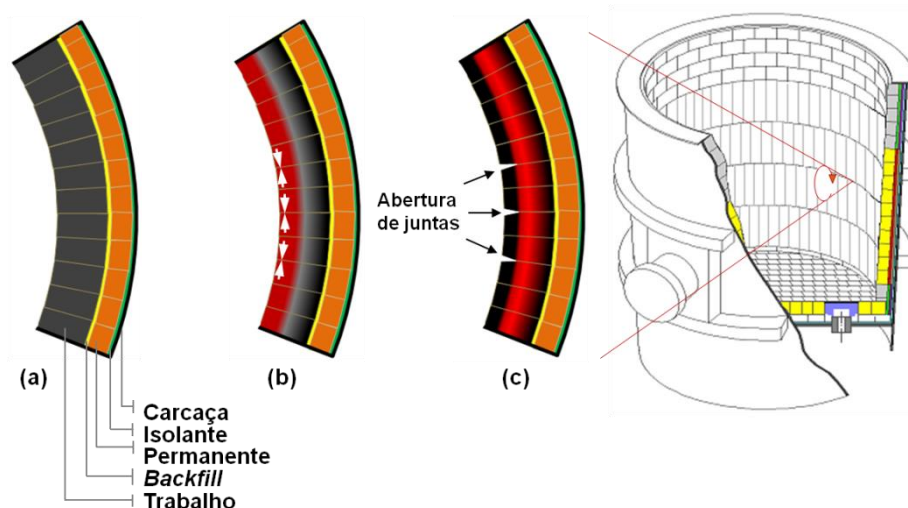


Figura 15. Representação esquemática de seção transversal de um revestimento mostrando a abertura de juntas verticais. Antes do aquecimento (a), após o aquecimento - alto nível de tensão de compressão na direção circunferencial (b) e após o resfriamento - abertura de juntas por deformação irreversível na face quente (c).

4 CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que os tijolos MAC1 e MAC2, da classe $MgO-Al_2O_3-C$, foram produzidos a partir de matérias-primas e conceitos distintos. O tijolo MAC1 foi manufacturado a partir de sínter de magnésia de elevada porosidade e cristais de periclásio relativamente pequenos. O tijolo MAC2 foi fabricado a partir de magnésia com cristais bem desenvolvidos, quase isenta de poros e silicatos intercrystalinos. O tijolo MAC1 contém quantidade significativa de alumínio e silício como antioxidantes metálicos, diferentemente do tijolo MAC2 que apresenta apenas alumínio em quantidade residual.

O tijolo AMC, da classe $Al_2O_3-MgO-C$, é composto por lamelas de grafita de alta pureza, grãos densos de coríndon, alumínio em concentração significativa e

agregados densos de MgO. Destaca-se também a presença de composto contendo boro, que, juntamente com o alumínio, atua como antioxidante.

Os três tijolos foram projetados para experimentar transformação dinâmica de fases, com a predominante formação de espinélio *in situ*. Assim, o comportamento da microestrutura desses tijolos em escala industrial é governado pelo movimento das isoterma ao longo da espessura do revestimento. Para as condições estudadas, a quantidade de espinélio formado foi mais significativa no tijolo MAC1.

As estratégias utilizadas nas formulações desses refratários proporcionaram vantagens aos tijolos MAC2 e AMC, que apresentaram melhor compromisso entre a variação linear dimensional, resistência ao *creep* e resistência à propagação de trincas. Por outro lado, o tijolo MAC1 exibiu menor resistência à deformação plástica, baixa resistência ao dano por choque térmico, elevada variação linear dimensional e alta porosidade.

Na Usiminas, o desgaste do revestimento da zona de metal de panela de aço é, primordialmente, influenciado pela propagação de trincas, penetração de aço nas trincas e sucessivo destacamento das camadas superficiais deterioradas. Adicionalmente, as tensões térmicas transientes desenvolvidas no revestimento podem produzir deformação irreversível na direção circunferencial e eventual abertura de trincas e juntas verticais. Considerando a preponderância dessas solicitações, os tijolos MAC2 e AMC apresentaram maior potencial para suportar as variáveis de processos e práticas metalúrgicas vigentes na Usiminas.

REFERÊNCIAS

- 1 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR ISO 5017: Produtos refratários conformados densos - Determinação da densidade de massa, porosidade aparente e porosidade real. Rio de Janeiro, 2015.
- 2 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6225: Material refratário conformado - Determinação da variação linear dimensional permanente após aquecimento. Rio de Janeiro, 2013.
- 3 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR ISO 1983: Produtos refratários - Determinação da refratariedade sob carga – Método diferencial com aumento de temperatura. Rio de Janeiro, 2014.
- 4 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.
- 5 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.
- 6 SCHACHT, C. A. *Refractories handbook*, Marcel Dekker Inc., New York, EUA, 2004, 499 p.
- 7 TAFFIN, C.; POIRIER, J. The behavior of metal additives in MgO-C and Al₂O₃-C refractories. *Interceram*, v. 43, n. 6, p. 458-463, 1994.
- 8 HART, R. L.; MICHAEL, D. J. Magnesite-carbon brick for steelmaking. *I&SM*, v. 13, n. 6, p. 35-39, 1986.
- 9 KAMIIDE, M.; YAMAMOTO, S.; KAMIIDE, M.; YAMAMOTO, K.; NAKAHARA, K.; KIDO, N. Damage of Al₂O₃-MgO-C brick for ladle furnace. *Journal of the Association of Refractories*, v. 21, n. 4, p. 252-257, 2001.
- 10 TAFFIN, C.; POIRIER, J. The behaviour of metal additives in MgO-C and Al₂O₃-C refractories. *Interceram*, v. 43, n. 5, p. 354-358, 1994.
- 11 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.

- 12 HARMUTH, H.; VOLLMANN, S.; MELCHER, F.; GRUBER, D.; MAJCENOVIC, C. Relevance of numerical simulation for refractory corrosion in steel industry. RHI Bulletin: Advances in Refractories V, 5th International Symposium, The Michel Rigaud Symposium, p. 453-463, 2010.
- 13 RIEF, A.; HEID, S.; HÖCK, M. Effects of metal powder additives on MgO-C brick performance. RHI Bulletin, 1, p. 33-37, 2013.
- 14 GRUBER, D.; HARMUTH, H. Durability of brick lined steel from a mechanical point of view. Process Metallurgy, n. 79, p. 9013-917, 2008.
- 15 MAJCENOVIC, C.; EDER, J.; ROTSCH, J. Microscopic examination of premature wear caused by joint opening and vertical crack formation in magnesia-carbon steel treatment ladle linings. RHI Bulletin: The Journal of Refractory Innovations, 1, p. 34-38, 2012.
- 16 HASSELMAN, D. P. H. Unified theory of thermal shock, fracture initiation and crack propagation in brittle ceramics. Journal America Ceramic Society, v. 52, n. 11, p. 600-604, 1969.
- 17 HOMENY, J.; BRADT, R. C. Thermal shock of refractories. Published by Plenum Publishing Company, New York, 1980. Edited by Hasselman, D. P. H.; Heller, R. A, p. 1-21, 1980.
- 18 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, Quebec. Proceedings of Canada: Canadian Institute of Mining and Metallurgy, 1996. p. 21-28.
- 19 SAKAI, M. Fracture mechanics of refractories materials. Taikabutsu Overseas, v. 8, n. 2, p. 4-12, 1988.
- 20 CHARKLADER, A. C. D.; BRADLEY, F. Thermal shock resistance parameters and their application to refractories. In: UNIFIED INTERNATIONAL TECHNICAL CONFERENCE ON REFRACTORIES, 1989, BIENNIAL WORLDWIDE CONGRESS, 1., 1989, UNITECR'89, 1989, Anaheim. Proceedings of USA: American Ceramic Society, 1989. p. 1225-1233.
- 21 QUINTELA, M. A.; MELO, T. M. F.; LAGE, I. J.; RODRIGUES, J. A.; PANDOLFELLI, V. C. Thermal shock resistance of carbon-containing Refractories. Interceram - Refractories Manual (2003), p. 40-44, 2003.
- 22 EVANS, D. T.; FRITH, M.; STRAWBRIGE, I. The application of thermal-mechanical modelling to carbon bonded refractory structures. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ADVANCES IN REFRACTORIES FOR THE METALLURGICAL INDUSTRY, 2., 1996, Montreal, Quebec. Proceedings of Canada: Canadian Institute of Mining and Metallurgy, 1996. p. 85-94.