



TIJOLOS DE MAGNÉSIA-ALUMINA-CARBONO PARA REVESTIMENTO DE LINHA DE METAL DE PANEAS DE AÇO DA USIMINAS-CUBATÃO¹

Joaci G. de Oliveira²
Carlos Pagliosa³
Adão Adalcio Campos⁴
Gilberto Benedito de Freitas⁵
Paulo Osório R. C. Brant⁶
Robson A. D. do Nascimento⁷
Geraldo Ildeu Lara⁸
Maurício dos Santos⁹
Fabio Tavares Chamonge¹⁰
Luiz Carlos Lopes¹¹
Paulo Roberto dos Santos caxeiro¹²

Resumo

O desenvolvimento e implantação da tecnologia de produtos refratários da linha MAC (MgO-Al₂O₃-C) na Usiminas Cubatão, permitiu alcançar expressivo aumento da performance das panelas de aço em relação aos tijolos atuais. A obtenção da performance diferenciada é associada a superior resistência à corrosão atribuído à presença de MgO como agregado principal, aliado a um bom balanceamento de grãos e matriz, proporcionando excelente estabilidade volumétrica em alta temperatura. A adoção desta nova tecnologia de produtos para panelas de aço das usinas integradas é oportuna em decorrência dos problemas críticos de disponibilidade de matéria prima aluminosa (bauxito refratário) e está alinhado com a tendência de aumento de produção de aços limpos e necessidade de maior disponibilidade de equipamento.

Palavras-chave: Refratários; Panela de aço.

MAGNESIA-ALUMINA BRICKS FOR METAL LINE OF STEEL LADLES OF USIMINAS-CUBATÃO

Abstract

The development and implementation of the technology of refractory product line MAC (MgO-Al₂O₃-C) at Usiminas Cubatão allowed to achieve significant increase in performance of the steel ladles in relation to current bricks. The achievement of this increased performance is associated with superior corrosion resistance due to the presence of MgO as main aggregate, along with a good balance of grains and matrix, providing excellent volumetric stability at high temperature. The adoption of this new product technology for steel ladles in integrated steelmaking plants is very convenient due to the critical problems of availability of aluminous raw material (refractory bauxite) and is linked to the tendency of increased demand for clean steels and need of higher availability of operational assets.

Key words: Refractors; Ladle steel.

¹ Contribuição técnica ao 42º Seminário de Aciaria – Internacional, 15 a 18 de maio de 2011, Salvador, BA, Brasil.

² Membro da ABM, Engenheiro Metalurgista, M.Sc., Especialista de Processos de Aciaria, Usiminas Cubatão.

³ Membro da ABM, Engenheiro Materiais, Ph.D- Pesquisador Magnesita.

⁴ Membro da ABM, Engenheiro Materiais, M.Sc., Engenheiro de assistência técnica, Magnesita.

⁵ Técnico de processo, Usiminas Cubatão;

⁶ Membro da ABM, Engenheiro Metalurgista, PhD, Superintendente de assistência técnica Magnesita.

⁷ Engenheiro Materiais, M.Sc., Gerente de assistência técnica Magnesita..

⁸ Membro da ABM, Engenheiro Metalurgista, Especialistas de assistência técnica Magnesita.

⁹ Engenheiro Mecânico, Gerente de contratos Magnesita.

¹⁰ Membro da ABM, Engenheiro Metalurgista, M.Sc., Superintendente Aciaria Usiminas Cubatão.

¹¹ Administrador, Gerente do abastecimento aciaria, Usiminas Cubatão.

¹² Engenheiro, gerente de serviços da Magnesita na Usiminas Cubatão



1 INTRODUÇÃO

Foi durante a década de 1980 que a tecnologia siderúrgica apresentou um grande impulso em termos de qualidade, controle de processo e muito mais em termos de variedade de tipos de aço e de suas propriedades desejadas. Os parâmetros de processo tornaram-se mais restritos e demandaram grandes mudanças dos procedimentos até o momento adotados. Os convertedores BOF tornaram-se amplamente utilizados para o refino primário em usinas integradas. Com o advento das técnicas metalúrgicas secundárias, as panelas de aço foram se consolidando como um dos equipamentos mais importantes nas indústrias siderúrgicas. As panelas de aço sofrem os efeitos de alta temperatura, escórias cada vez mais agressivas, longo tempo de residência do metal e muitos outros fatores de refino que demandam produtos refratários de qualidade superior. Os tijolos sílico-aluminosos, aluminoso com carbono (resinados ou impregnados com piche) tornaram-se obsoletos para essas aplicações mais exigentes, surgindo os tijolos alumínio Magnésio com formação de espinélio.

O espinélio de magnésia-alumina ($MgO \cdot Al_2O_3$) possui muitas propriedades muito particulares combinadas, tais como:⁽¹⁾

- alto ponto de fusão;
- alta resistência em elevadas temperaturas;
- melhor resistência a corrosão com escórias básicas que os agregados aluminosos;
- baixo coeficiente de expansão térmica;
- resistência ao choque térmico similar à alumina;
- elevada estabilidade sob vácuo; e
- ambientalmente compatível, sem oferecer os riscos decorrentes dos produtos contendo cromo.

O método de fabricação do espinélio de magnésia-alumina é conhecido desde 1905 e a reação de espinélio pode ser obtida para qualquer teor da combinação desses dois óxidos. É uma reação contínua que depende da quantidade de MgO e Al_2O_3 , temperatura e tempo. No entanto, o espinélio tornou-se um material comercial na metade dos anos 80 devido a complexidade dos parâmetros de processo para sua obtenção.⁽²⁾ Sua disponibilidade natural é desprezível e, portanto, esse espinélio é preparado sinteticamente. Os fatores limitantes para a preparação do espinélio são as purezas das matérias-primas, suas reatividades, alta temperatura de sinterização, entre outros. O desenvolvimento dos tijolos resinados de alumina-magnésia-carbono (AMC) combina as vantagens da alumina e do espinélio com aquelas dos refratários contendo carbono. O carbono reduz a molhabilidade do metal fundido e da escória, dificultando sua infiltração.⁽³⁾ Os tijolos de alta alumina ligados a carbono quando comparados com os tijolos AMC, não apresentam a adição de magnésia que é responsável pela espinelização principalmente na face quente do tijolo. Essa reação ocorre com expansão volumétrica e permite o fechamento das juntas entre os tijolos e reduz a infiltração da escória nas camadas mais profundas.

Apesar da reação de espinelização estar diretamente relacionada pela razão Al_2O_3/MgO , essa informação é em parte verdadeira, pois é necessário considerar as fontes de alumina e magnésia utilizadas. Essa razão isolada não pode ser utilizada como indicativo da reação de espinelização, já que pode ser verificado que a combinação das diversas fontes de alumina fornece resultados particulares para cada sistema. Pequenas expansões começam a ser percebidas a partir da faixa de 1.000°C a 1.200°C, indicando que a reação de espinelização começa nesse intervalo



de temperatura. Nessa faixa ainda não são iniciadas as expansões secundárias do bauxito. Na faixa de entre 1.200°C e 1.400°C a reação de espinelização continua ainda bastante lenta, porém, não ocorrem mudanças estruturais importantes no produto até a temperatura de 1.400°C. Entre 1.400°C e 1.600°C ocorre uma rápida e intensa formação de fase devido principalmente a espinelização. Para as diversas condições de tratamentos térmicos realizados é verificado que a reação de espinelização é uma reação preferencialmente ativada pela temperatura, mas também tem uma grande influência do tempo. As reações de espinelização entre as faces fria e quente dos tijolos de alumina-magnésia-carbono são marcantes. De forma geral, o tijolo da linha AMC resinado pode ser dividido em dois estágios:

- **Estágio 1:** até 1.400°C as propriedades são semelhantes aquelas das temperaturas inferiores, depois de eliminado os voláteis das resina;
- **Estágio 2:** a partir de 1.400°C, aproximando-se de 1.600°C, onde a reação de espinelização é ativada potencialmente.

Dessa forma o tijolo da linha AMC pode ser visto como a combinação de dois materiais que são ativados termicamente. Essa reação, portanto, é função de diversos fatores combinados tais como: tamanho de partícula, quantidade, pureza e tipo de fontes de alumina, magnésia e carbono, dos aditivos que favorecem a espinelização, a temperatura e o tempo de exposição.

A bauxita é a principal fonte mundial de alumina, entretanto, existem diferenças significativas entre os diversos jazimentos caracterizando essa rocha para usos específicos, dependendo da sua composição mineralógica e das impurezas associadas. As características químicas desejáveis nas bauxitas para uso em refratários são mais rigorosas, comparadas às demais aplicações desta matéria-prima e apenas uma pequena parcela das reservas mundiais são adequadas à indústria de refratários.⁽⁴⁾ A partir do final na década de 1990 e de 2000 o fornecimento de bauxito e alumina eletrofundida escura mundial foi se concentrando em torno da China. A situação atual reflete a escassez, a elevação de preços e a qualidade decrescente das matérias-primas aluminosas, principalmente as fontes de bauxita que começaram a comprometer o desempenho dos tijolos da linha AMC.

Para enfrentar a incerteza da demanda futura de matérias-primas aluminosas foram desenvolvidos os tijolos refratários de magnésia-alumina-carbono (MAC). Essa linha surgiu como um aprimoramento da linha AMC para oferecer aos clientes a garantia de produção de aço sem a interferência da qualidade de fornecimento do bauxito calcinado. Esse trabalho apresenta o desenvolvimento dessa nova linha de produtos e seu desempenho em relação aos tijolos atuais.

1.1 Desenvolvimento do Produto

A Tabela 1 apresenta o comparativo das composições entre a linha AMC e a nova linha MAC. A concepção dos tijolos é bastante similar em relação quantidade e tipo de antioxidantes e a resina é mantida como o principal ligante. A diferença significativa está no teor de alumina e magnésia, além disso o produto MAC é isento de bauxito.



Tabela 1: Comparativo entre composições para tijolos da linha AMC (alumina-magnésia-carbono) e MAC (magnésia-alumina-carbono)

	Tijolo AMC	Tijolo MAC
Aluminosa Eletrofundida	++	++
Bauxito Calcinado	++++	zero
Sínter MgO	+	++++
Grafita	+	+
Total de C (%)	++	++
Antioxidantes	++	+

Geralmente associa-se o aumento do teor de magnésia com um maior valor da condutividade térmica do produto.⁽⁵⁾ No entanto, a adição de carbono nos tijolos modifica resultado de condutividade térmica em relação ao óxido predominante. O teor e o tipo de carbono são os fatores determinantes para essa propriedade do material, bem como toda a microestrutura do tijolo (distribuição granulométrica e porosidade).⁽⁶⁾

Para o efeito da condutividade térmica foi realizado um estudo térmico por análise de elementos finitos, considerando os dados reais da panela de aço a ser testada. Os resultados do perfil térmico são mostrados na Figura 1. As medidas de temperatura eram acompanhadas em campo através de termografia completa da panela de aço. Após um ano de acompanhamento do revestimento em toda a região de metal, verificou-se que a análise computacional foi validada, ou seja, não havia diferenças significativas de temperatura de carcaça entre as linhas AMC e MAC. Assim, a linha MAC pode ser estendida a outros clientes.

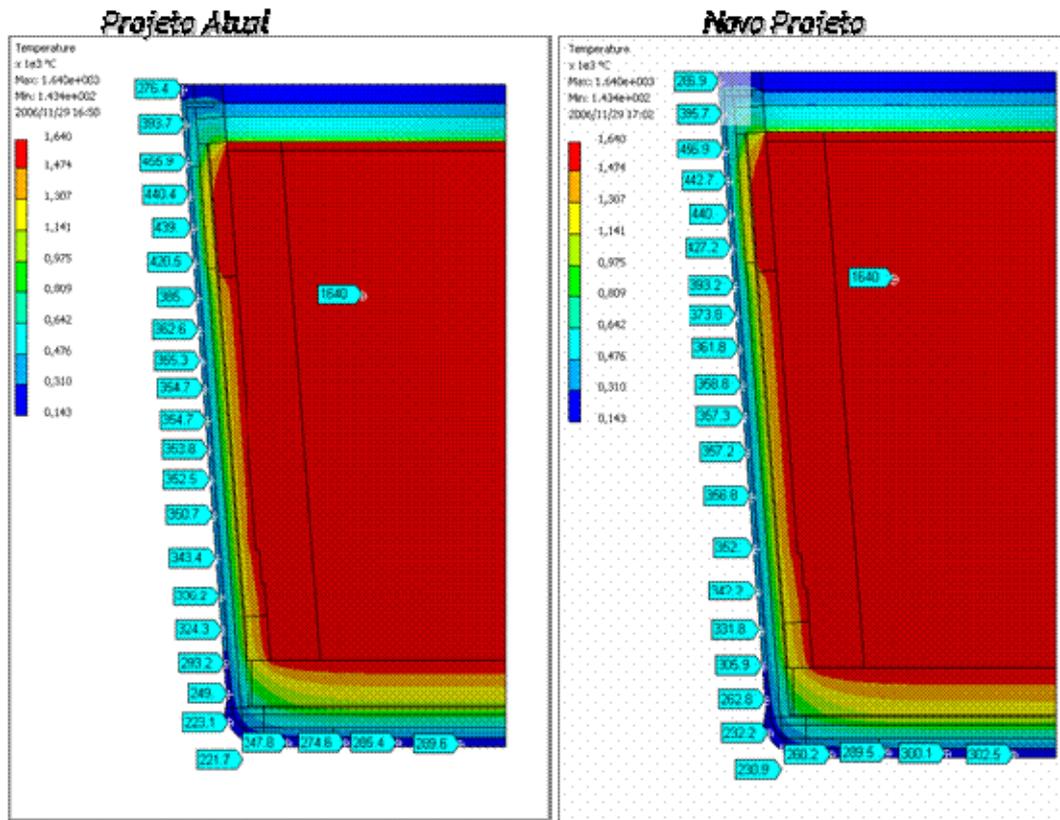


Figura 1: Perfis térmicos comparativos da linha AMC (projeto atual) e MAC (novo projeto) de uma panela de aço de 180t através da análise de elementos finitos.



Embora as propriedades mecânicas a frio mostram que o agregado mais denso da bauxita resulta em uma resistência a compressão um pouco superior em relação ao sinter de MgO. No entanto, os resultados de flexão a quente são maiores para a linha MAC devido à maior pureza do grão de magnésia em relação à bauxita (Figura 2). Esse diferencial natural favorece uma menor formação de fase líquida que também corresponde uma maior resistência a corrosão, conforme Figura 3. A resistência a corrosão ainda é favorecida pela maior compatibilidade da linha MAC com a basicidade das escórias das panelas de aço das usinas integradas.

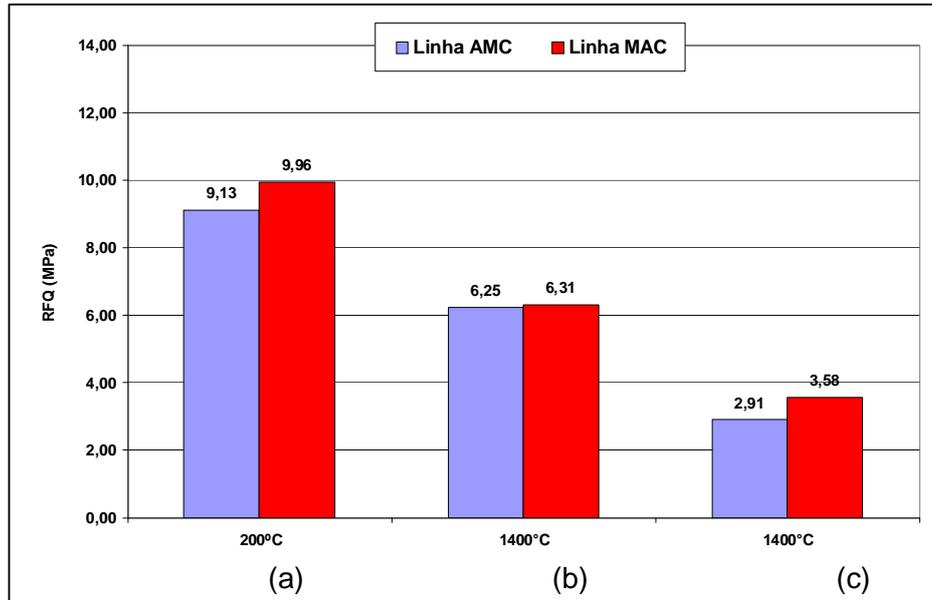


Figura 2: Resultados de resistência a flexão a quente para a linha AMC e MAC após cura a 200°C e coqueificação a temperatura de 1.400°C. Gráficos (a) e (b): resultados de RFQ medidos a 1.400 °C. Gráfico (c): resultados de RFQ medidos a 1.500°C.

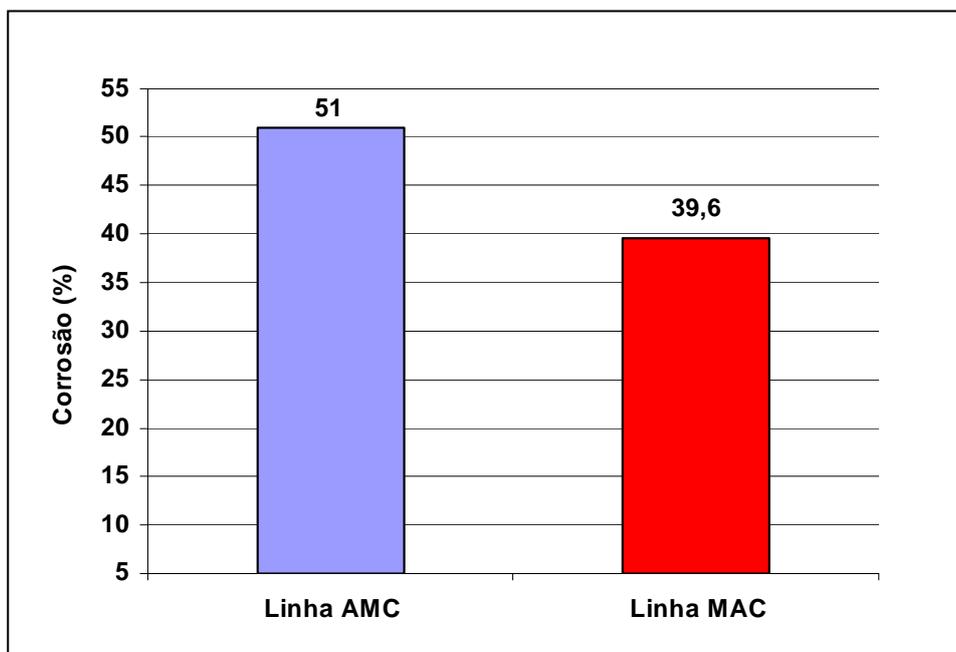


Figura 3: Índice de resistência a corrosão para a linha AMC e MAC em forno de indução a 1.600°C x 3h. Escória CaO/SiO₂ = 4 e FeO = 40%.



A Figura 4 apresenta que os resultados de expansão térmica permanente para as linhas AMC e MAC são similares. Essa propriedade é importante para que os tijolos da linha de metal da panela de aço se comportem como um revestimento monolítico, para evitar a infiltração de aço e escória fundida. Todos os testes realizados em clientes mostraram que essa expansão foi eficiente para fechar as juntas e barrar a infiltração.

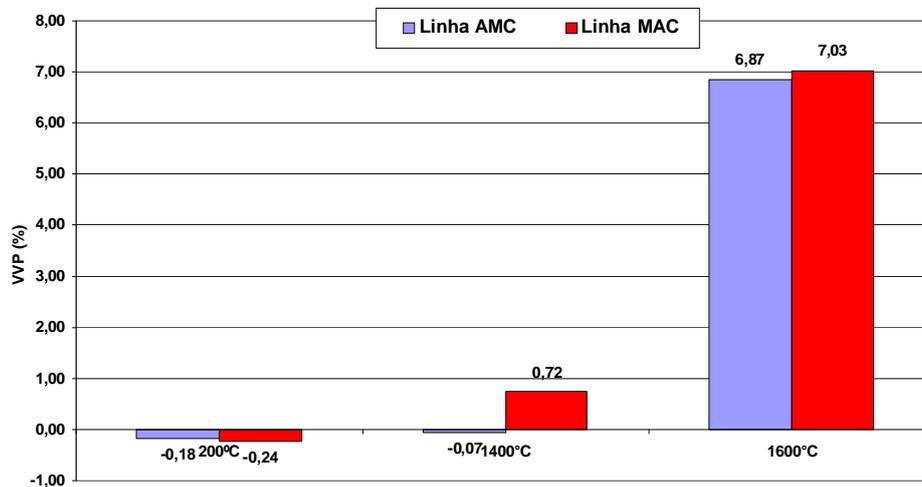


Figura 4: Resultados de expansão volumétrica permanente para a linha AMC e MAC após cura a 200°C e coqueificação nas temperaturas de 1.400°C e 1.600°C.

A Usiminas Cubatão trabalha com um total de 25 panelas de aço, sendo 19 panelas em fluxo e aproximadamente 18 panelas revestidas mensalmente.

O projeto de revestimento refratário para as panelas de aço é constituído de dez fiadas na linha de metal, uma fiada na linha de transição escória/metal e doze fiadas na linha de escória. Cada panela recebe três camadas de material refratário, sendo dois permanentes (32 mm e 51 mm) e o revestimento de trabalho assentados sobre o revestimento permanente com espessura inicial de 152 mm para a linha de escória e 127 mm para linha de metal (Figura 5). No caso específico da linha de metal o revestimento utilizado era o AMC, com especificação de espessura residual mínimo de 60 mm no encerramento da campanha da panela.

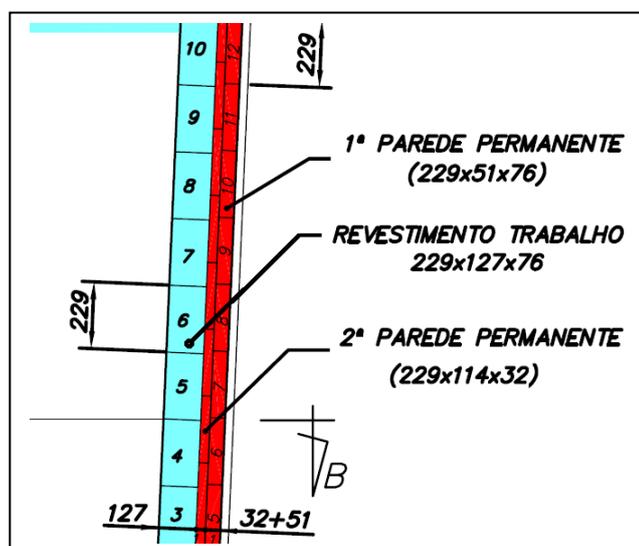


Figura 5: Dimensões do refratário da panela de aço na Usiminas Cubatão.



Conforme pode ser observado na Figura 6, o residual médio do material refratário das placas de aço para as regiões de metal e escória, apresentavam valores de até 30 mm, ou seja, a metade da especificação mínima exigida.

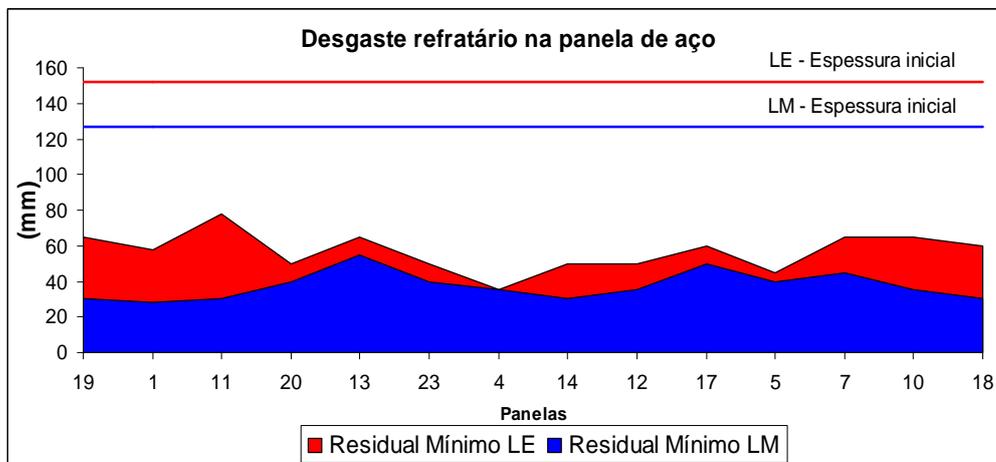


Figura 6: Desgaste refratário na placa de aço.

Com o objetivo de reduzir o desgaste na região da linha de metal e conseqüentemente retomar aos patamares de residual mínimo exigido em norma, foram testados em três placas o material Magnésio-Alumínio-Carbono, designado com MAC e após testes implantados nas demais placas.

2 METODOLOGIA

Os testes na Usiminas Cubatão seguiram dois patamares, primeiramente realizamos testes em três placas com o material MAC, conforme plano de acompanhamento, definido a utilização na seguinte forma:

- Duas placas com o material MAC em 50% da placa (180°) e AMC (material de uso normal) em 180° também, como pode ser observado na figura 07;
- Uma placa com o material MAC em 100% da linha de metal da placa.

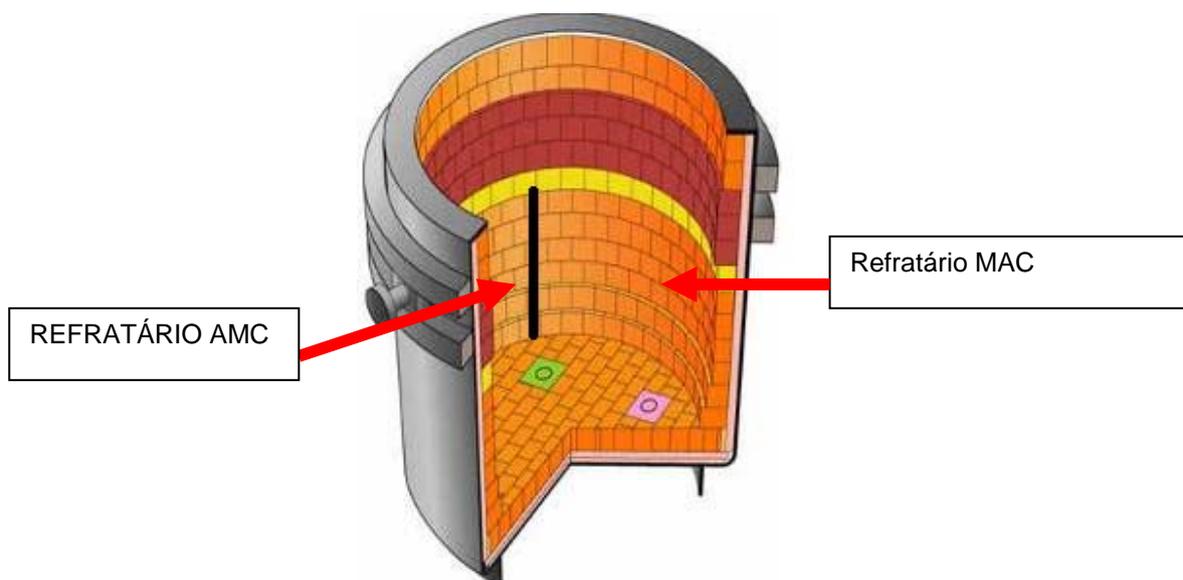


Figura 7: Desgaste refratário na placa de aço.



No segundo momento realizamos testes em escala industrial com 10 painéis, com 100% do material MAC na linha de metal.

3 DESENVOLVIMENTO

3.1 Primeiro Teste

O primeiro teste foi realizado na panela 08, que encerrou a campanha com 117 corridas e 436 minutos de Forno Panela (FoPa), obedecendo o critério de afastamento por tempo de FoPa. Após o encerramento da campanha, verificou-se que o aspecto visual do material era melhor que o material de uso normal (Figura 8).

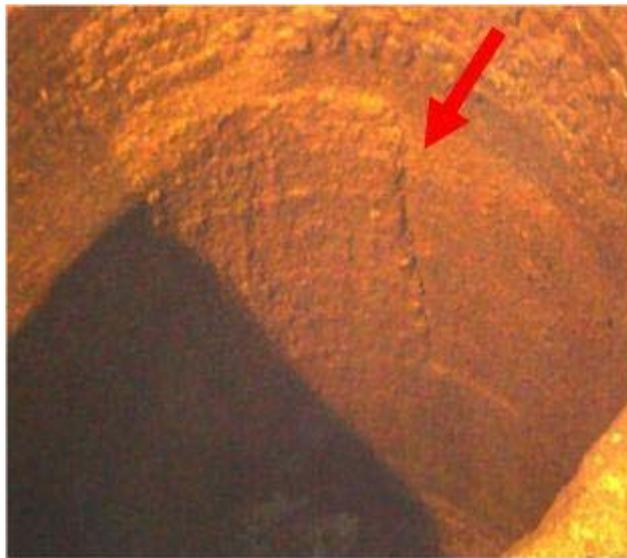


Figura 8: Desgaste refratário na panela de aço.

3.1 Segundo Teste

O segundo teste foi realizado na panela 9, que encerrou a campanha com 132 corridas e 510 min. de FoPa, embora ainda caracteriza bom aspecto por avaliação visual. Esta panela foi usada quando estava com 49 corridas como recepção de gusa e escória, atacando fortemente a linha de escória e as duas fiadas na linha de metal (fiadas 9 e 10). Foi trocado então a linha de escória. Não foi substituído os refratários da experiência da linha de metal (Figura 9).



Figura 9: Refratário após encerramento da campanha.

3.1 Terceiro Teste

O terceiro teste foi realizado na panela 10, que encerrou a campanha com 126 corridas e 468 minutos de FoPa, caracterizando bom aspecto por avaliação visual (Figura 10). Esta panela quando estava com 01 corrida ficou com aço durante 19 horas, sendo necessário o uso de gusa líquido e sucessivos aquecimento no FoPa para a fundir o aço congelado. Quando atingiu 76 corridas esta panela voltou a ter o mesmo problema ocorrido quando estava com 1 corrida. Quando atingiu 126 corridas percebemos um forte ataque na linha de transição metal e escoria, o que justificou o encerramento prematuro desta panela.



Figura 10: Desgaste refratário na panela de aço.

3.3 Segunda Etapa dos Testes

Foram testados dez panelas aleatórias com revestimento 100% do material MAC na linha de metal.



4 RESULTADOS E CONCLUSÕES

A tabela 2 mostra o residual mínimo para as placas dos três primeiros testes experimentais.

Tabela 2: Residual mínimo após testes

Teste	Corridas	AMC (mm)	MAC (mm)
1º Placa	117	35	75
2º Placa	132	40	80
3º Placa	126	Não utilizado	85

A Figura 11 mostra os resultados do residual mínimo de refratário por fiada nas placas dos três primeiros testes experimentais, comparado com a média dos residuais do material AMC em 2010.

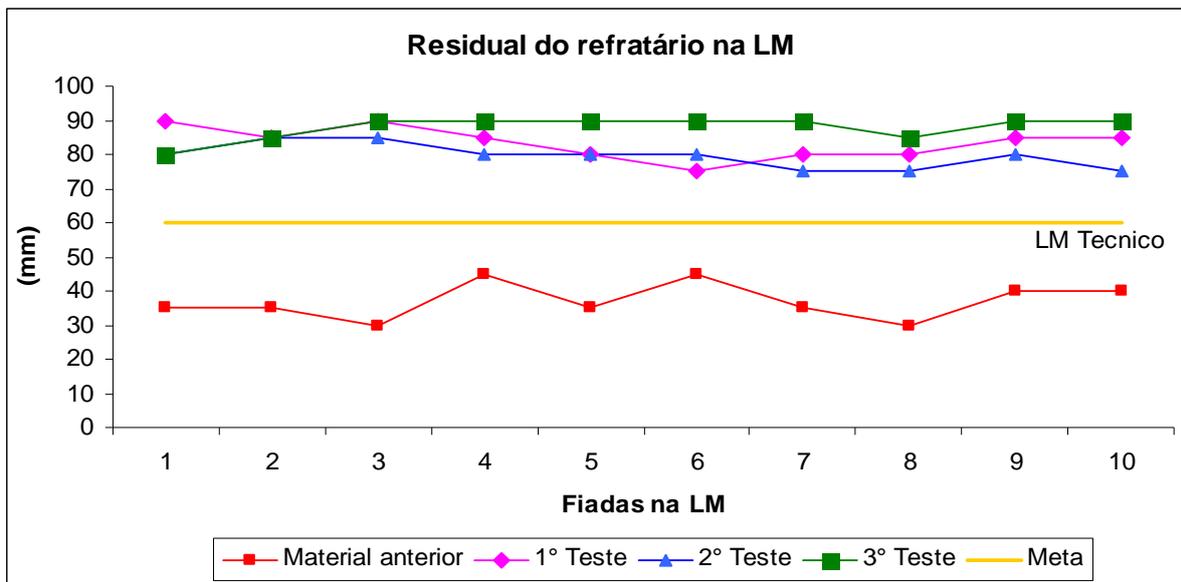


Figura 11: Residual mínimo por fiada.

A Figura 12 mostra os resultados do consumo de refratário (mm/corrida) comparando as placas dos três primeiros testes experimentais com o material AMC.

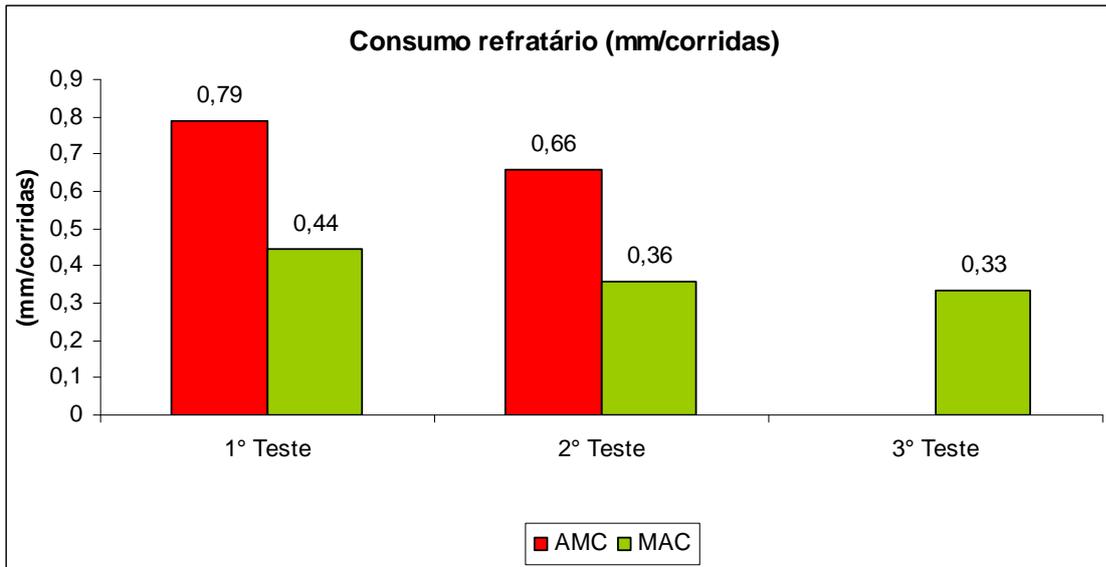


Figura 12: Residual mínimo por fiada.

A Tabela 3 mostra os resultados do segundo lote de testes com as dez painelas com revestimento 100% MAC.

Tabela 3: Resultados segundo lote de testes

Painela N°	Vida Painela	Residual mínimo	mm/corrida
6	138	90	0,27
7	139	85	0,31
12	141	90	0,26
8	139	85	0,31
15	139	80	0,34
16	138	80	0,34
25	138	80	0,34
22	142	85	0,30
9	140	85	0,30
1	142	85	0,30

A Tabela 4 mostra os resultados comparativos entre o material do segundo lote de testes com a média do material AMC em 2010.

Tabela 4: Resultado comparativo entre os dois diferentes revestimentos

Teste	Vida Média	Residual Mínimo (mm)	Desgaste Médio (mm/corrida)
Média AMC em 2010	126	40	0,64
MAC	140	85	0,32



A Figura 13 mostra os resultados das painelas MAC que encerram campanha no mês de fevereiro de 2011.

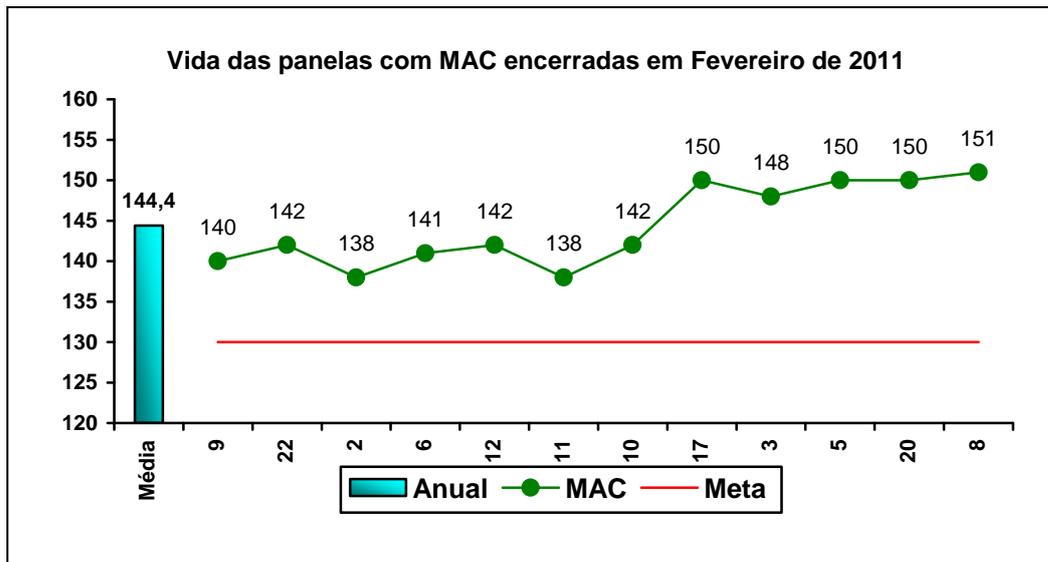


Figura 13: Vida das painelas de aço com encerramento de campanha em fevereiro de 2011.

A Tabela 5 mostra que os materiais da linha MAC, quando comparado estatisticamente com o material AMC, não apresentaram resultados que comprometessem sua aplicação, demonstrando similaridade na perda térmica e menores valores de pick-up de carbono.

Tabela 5: Resultado comparativo entre os dois diferentes revestimentos

Variáveis	AMC	MAC
Temperatura na panela após convertedor °C	1635	1631
Temperatura na entrada do RH °C	1577	1576
Perda de temperatura entre a panela após vazamento do conversor e entrada no RH (°C/min.mm)	0,0049	0,0046
DesvPad (°C/mim.mm)	0,0005	0,0004
Carbono Panela após vazamento do convertedor (%)	0,0301	0,0321
Carbono no RH (%)	0,0030	0,0028
Carbono Distribuidor (%)	0,0020	0,0017
DesvPad C no Distribuidor	0,0005	0,0004
Amostragens (n)	453	98

A Tabela 6 mostra os resultados comparativos da análise termográfica da carcaça das painelas com o material AMC e MAC. Apesar de teoricamente o material MAC possuir maior condutividade térmica, os resultados similares de perda térmica entre os dois materiais medidos na Usiminas Cubatão, podem ser também explicados pelo maior residual I do material MAC.



Tabela 6: Resultado comparativo entre os dois diferentes revestimentos

TIPO REVESTIMENTO	VIDA	TEMP. DO AÇO NA PANELA °C	TEMPERATURA MAXIMA °C		
			LADO LESTE	LADO SUL	LADO OESTE
AMC	17	1650	407,1	440,5	402,1
AMC	43	1597	416,6	418,0	410,9
AMC	83	1701	405,8	386,1	342,5
AMC	123	1612	395,3	423,1	406,2
MAC	32	1615	389,3	395,3	366,6
MAC	95	1648	396,3	437,4	366,2
MAC	119	1701	407,6	406,6	405,7
MAC	126	1613	406,3	407,1	412,3

As Figuras 14 e 15 ilustram a análise termográfica realizadas nas panelas de aço.

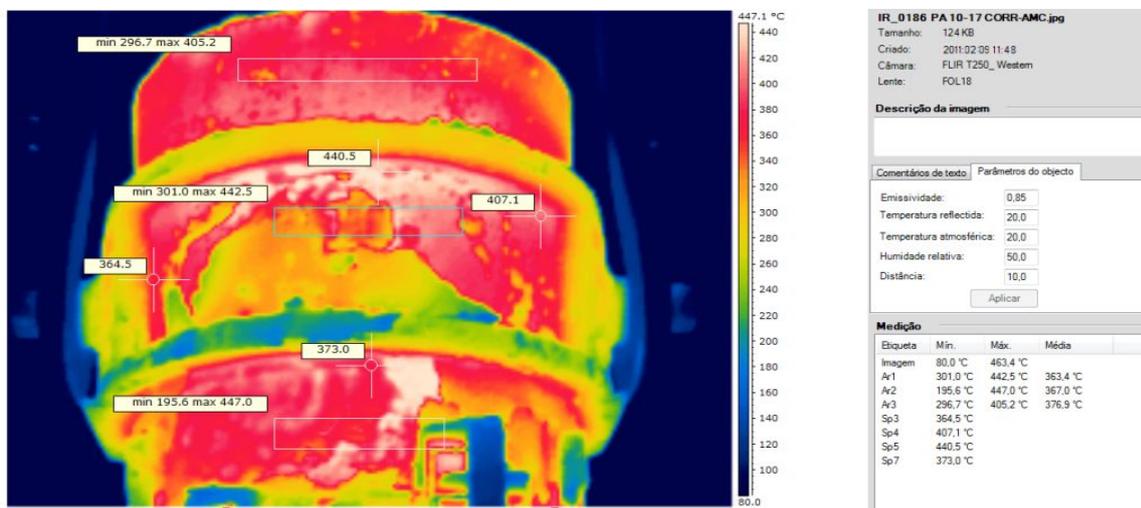


Figura 14: Análise Termográfica AMC.

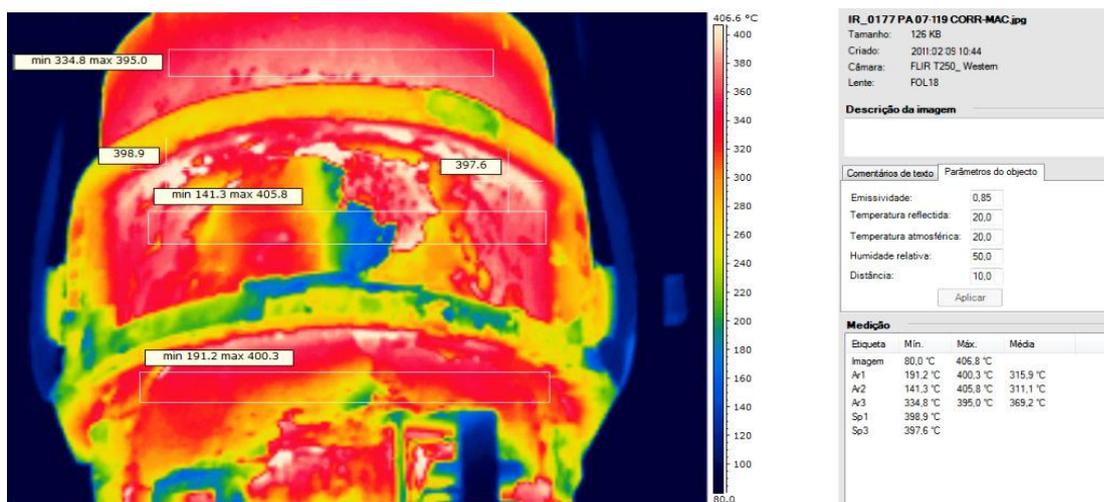


Figura 15: Análise Termográfica MAC.



Baseado nos resultados pode afirmar que o material MAC, mostrou excelentes resultados em todos os testes realizados, o que viabilizou sua implantação em escala normal de produção na Usiminas Cubatão.

4 PROXIMA ETAPA

A próxima etapa deste trabalho compreenderá testes na aciaria da Usiminas-Cubatão com o uso de nanotecnologia na fabricação do material MAC, que no momento se encontra em desenvolvimento na Magnesita. O uso de 'nano grafite já demonstrou oferecer excelentes resultados em ensaios laboratoriais. Esta linha de produtos possuem grande potencial para aplicação em escala industrial em especial na aciaria por eliminar contaminações (pick-up) do aço com carbono tornando-o uma excelente escolha na fabricação de aços ultrabaixo carbono (*Interstitial Free* – IF).

Agradecimentos

Aos engenheiros da Usiminas Cubatão, Leomar Marcon e Lara Crysthine.
Ao Paulo Caixeiro e equipe da linha de montagens das painéis de aço na Usiminas Cubatão.

REFERÊNCIAS

- 1 Ramana Rao, M.V. Magnesia-alumina spinels in action. Refractory News; p. 50-53, 2006.
- 2 Sarkar R, Bannerjee G. Effect of addition of TiO₂ on reaction sintered MgO-Al₂O₃ spinels. Journal of the European Ceramic Society; v 20, p. 2133-2141, 2000.
- 3 Buhr, A. Refractories for steel secondary metallurgy. C.N. Refractories; v 6 (3), p.19-30, 1999.
- 4 Pascoal, C, Pandolfelli, V.C. Bauxitas refratárias: Composição química, fases e propriedades – Parte 1. Cerâmica; v 46 (298), 2000.
- 5 Refractory Handbook. The Technical Association of Refractories, Japan. 1998, p.524.
- 6 Saito, Y. Evaluation of thermal and mechanical properties of refractories – Fundamentals and applications – 1.2 Thermal conductivity – Application. Journal of The Technical Association of Refractories, Japan; v 25 (2), p. 143-150, 2005.