

REFRATÁRIOS AVANÇADOS NO SISTEMA Al_2O_3 - MgO -C VISANDO O AUMENTO DA CAMPANHA EM PANEIAS SIDERÚRGICAS

Silvio Cassavia Frasson ⁽¹⁾

Rafael Giuliano Pileggi ⁽²⁾

Victor Carlos Pandolfelli ⁽³⁾

Resumo

A siderurgia vem buscando nos últimos tempos um aumento de produtividade e qualidade, com a produção de aços mais limpos e com maior valor agregado. Para tanto são necessários aperfeiçoamentos contínuos nos refratários utilizados. O objetivo do trabalho é a otimização de refratários no sistema Al_2O_3 - MgO -C para aplicações em revestimentos de painéis de aço. Os teores de MgO foram variados de 10 a 25% e o teor de carbono de 4 a 8%, bem como utilizado o mecanismo de formação de espinélio. A literatura reporta o desenvolvimento de refratários desta classe, principalmente concretos alumina-espinélio, sem contudo apresentar um estudo mais aprofundado dos efeitos da formação de espinélio "in-situ". Para a avaliação dos refratários produzidos efetuaram-se ensaios de caracterização dos refratários, bem como o ataque de aço/escória dinâmico, simulando a operação nos equipamentos siderúrgicos. Os refratários desenvolvidos são comparados com produtos da mesma classe existentes nos EUA e Europa, apresentando resultados similares ou até superiores, indicando que seu uso propiciará vantagens operacionais, financeiras e de qualidade do aço.

Palavras-chave: Espinélio *in-situ*; Painel de aço.

Advanced Refractories in the Al_2O_3 - MgO - C system for increasing the working life in metallurgical ladles

Abstract

In the last decade, metallurgy has been pursuing quality and productivity increase, through the production of cleaner steels and, therefore, with higher added value. In tune with these needs, the objective of this work was the optimization of refractories in the Al_2O_3 - MgO -C system for steel ladle lining. MgO content was varied from 10 to 25% and carbon from 4 to 8%. Spinelization "in-situ" was the main target, as there is a lack of technological information on the effects of this mechanism on carbon based refractories. In this work, physical characterization and dynamic steel / slag attack, simulating operation conditions in the metallurgical equipment were carried out. The developed refractories were compared to commercial materials of the same class produced in USA and Europe, presenting similar or even superior results, indicating that its use will provide operational and financial advantages and higher steel quality.

Key-words: Spinelization "in-situ".

I INTRODUÇÃO

I.1 Compósito Al_2O_3 - MgO -C

Nos refratários produzidos exclusivamente com óxidos de alta refratariedade, a resistência à corrosão aumenta com a densificação durante a sinterização, embora a resistência ao choque térmico venha a decrescer. No entanto, ambas as propriedades podem ser simultaneamente melhoradas com a adição de carbono ao refratário.⁽¹⁾

Estes refratários óxidos-carbono são na verdade compósitos conjugando as distintas propriedades desses materiais. O carbono, além de não ser molhado por escórias e metais fundidos, propicia dada sua alta condutividade térmica e baixo coeficiente de expansão, um aumento na energia de fratura, melhorando a resistência ao choque térmico.⁽²⁾ Um dos inconvenientes do carbono é sua suscetibilidade à oxidação, que pode ser atenuada com a introdução de antioxidantes.

A formação de espinélio "in-situ" foi utilizada anteriormente⁽³⁾ em refratários para carro-torpedo. Verificou-se que o teor de espinélio formado depende da fração granulométrica e do teor de MgO e Al_2O_3 adicionados.

⁽¹⁾ Engenheiro de Materiais, M.C., Dr. Eng. Produtos Sênior da Saint-Gobain Cerâmicas e Plásticos Ltda.

⁽²⁾ Engenheiro de Materiais, M.C., Dr. Pós-doutorando na UFSCar, DEMa.

⁽³⁾ Engenheiro de Materiais, Ph. D., Professor Adjunto da Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais.

Neste trabalho utilizam-se numa 1ª fase frações grossas / intermediárias de MgO e, numa 2ª fase, variou-se o teor de Mg ino.

1.2 Empacotamento das Partículas

A obtenção de um empacotamento ideal das partículas é uma etapa de fundamental importância para propiciar o contato íntimo entre estas, garantindo a formação das fases desejadas. Adicionalmente, o adequado empacotamento minimiza a porosidade, reduzindo a oxidação do carbono e o ataque por infiltração de metais.

O princípio para assegurar um máximo empacotamento é baseado na seleção de partículas em faixas e frações, de tal modo que os vazios entre as partículas maiores sejam ocupados sucessivamente pelas partículas menores.

Várias são as distribuições que simulam o empacotamento de partículas, sendo as mais importantes as de Furnas, Andreasen e Alfred.⁽⁴⁾

Funk e Dinger,⁽⁵⁾ pesquisadores da Universidade de Alfred, realizam uma extensa análise comparativa entre os modelos mais significativos de empacotamento de partículas, provando matematicamente que os modelos de Furnas e Andreasen convergem para a Equação (1):

$$CPTF = \left(\frac{D_P^q - D_S^q}{D_L^q - D_S^q} \right) \times 100, \quad (1)$$

em que: D_p : diâmetro da partícula;
 D_s : diâmetro da menor partícula;
 D_L : diâmetro da maior partícula;
 q : coeficiente angular da distribuição acumulada; e
 CPTF: porcentagem acumulada de partículas menores que D .

2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

2.1 Composições - 1ª Fase

Utilizou-se como agregado principal o óxido de alumínio marrom proveniente da eletrofusão da bauxita em fornos Higgins. Adicionalmente, também como agregado, utilizou-se o óxido de magnésio sinterizado produzido em fornos rotativos. Como fonte de carbono empregou-se grafite natural, beneficiado por flotação, e resinas fenólicas, sendo que estas últimas são também importantes ligantes temporários.

As composições variando o MgO entre 10 a 25% e o carbono entre 4 a 8% foram formuladas com o software P.S.Designer (Alcoa-UFSCar), visando a obtenção do máximo empacotamento. O modelo de Alfred com $q = 0,25$, diâmetro máximo de $2750 \mu\text{m}$ e diâmetro mínimo de $0,8 \mu\text{m}$, foi empregado como curva-alvo, conforme apresentado na Figura 1.

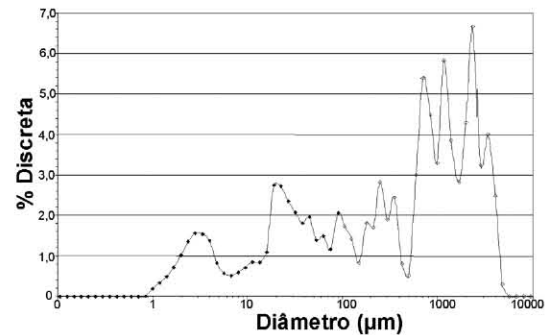


Figura 1. Distribuição discreta típica das composições formuladas.

A proximidade das curvas de empacotamento para as 12 composições efetuadas possibilita o estudo das propriedades envolvidas, minimizando desvios e outras variáveis que possam afetar a análise.

2.2 Ensaio de Oxidação

Utilizou-se uma norma interna da Saint-Gobain, que consiste em cortar amostras cúbicas de 40mm e submetê-las a oxidação em fornos previamente aquecidos na temperatura desejada.

As amostras são protegidas nas suas laterais por barras de refratário, para que a oxidação ocorra somente na face superior das amostras.

Após a oxidação as amostras são cortadas ao meio e avaliada a camada oxidada. Utilizaram-se três amostras para cada composição, sendo a montagem do teste, apresentada na Figura 2.

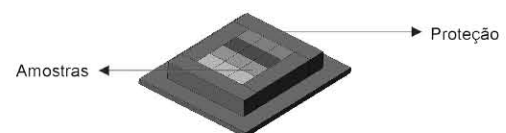


Figura 2. Montagem dos corpos para o ensaio de oxidação.

O ensaio foi realizado à 1300°C por 3 horas sendo a seguir medida a camada oxidada. A Figura 3 mostra os corpos de prova após a oxidação. Atentar para a camada oxidada na face superior do refratário.



Figura 3. Refratários das diferentes composições após o ensaio de oxidação.

2.3 Ataque por Aço Fundido

Utilizou-se um forno rotativo (33 RPM) com aquecimento por um maçarico GLP/Oxigênio, dotado de um pirômetro de infravermelho para o controle da temperatura.

O ensaio é efetuado com 8 corpos de prova, formando um cadinho. No fundo é socada uma massa que apresente alta resistência ao ataque. Para a avaliação do desgaste, mediram-se os corpos de prova antes e após o ataque nas posições 20, 40 e 60 mm da extremidade.

O ataque com aço fundido foi efetuado a 1600° C, com 2 ciclos de 1 hora e com renovação do Metal/Escória (Basicidade quaternária: 1,6).

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Resultados dos ensaios de oxidação e ataque de aço.

Composição	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Oxidação(mm)	3,5	3,6	3,8	4,2	4,7	4,0	4,3	4,4	4,4	5,0	4,2	4,1
At. Aço (mm)	2,8	2,6	1,9	2,9	1,9	1,7	2,8	1,9	2,0	3,0	2,7	2,1
Parâmetro (mm ²)	9,8	9,4	7,2	12,2	8,9	6,8	12,0	8,4	8,8	15,0	11,3	8,6
MgO (%)	10,0	10,0	10,0	15,0	15,0	15,0	20,0	20,0	20,0	25,0	25,0	25,0
C (%)	4,0	6,0	8,0	4,0	6,0	8,0	4,0	6,0	8,0	4,0	6,0	8,0

Com o intuito de unificar as principais solicitações a que serão submetidos os refratários (oxidação e ataque por aço) criou-se um parâmetro único pela multiplicação desses resultados. A minimização desse parâmetro é usada como indicativo de um bom desempenho do refratário. A Figura 4 apresenta o resultado desse parâmetro aplicado as 12 composições iniciais do estudo.

Os melhores resultados foram aqueles obtidos com as composições 3, 6 e 8.

A Tabela 2 apresenta as fases cristalográficas formadas com diferentes patamares de queima para a completa formação do espinélio "in-situ". Pelos resultados pode-se concluir que o patamar de três horas é insuficiente para ocorrer a completa formação do espinélio. O teor de espinélio foi determinado pela técnica de Rietveld no Centro de Pesquisas da Saint-Gobain-CREE (Centre de Recherches et d'Etudes European) localizado em Cavailon, França.

2.4 Composições – 2ª Fase

Para uma segunda etapa selecionaram-se as composições 6 e 8, que resultaram em

maior teor de espinélio "in-situ". Nessas composições adicionaram-se 4, 8 e 12 % de MgO fino mantendo-se a composição similar às originais 6 e 8. Nesta etapa também utilizou-se o software PSDesigner (UFSCar-Alcoa) para a obtenção de um máximo empacotamento.

A Tabela 3 apresenta os resultados dos diferentes ensaios visando correlacionar o parâmetro oxidação x ataque de aço com as outras variáveis.

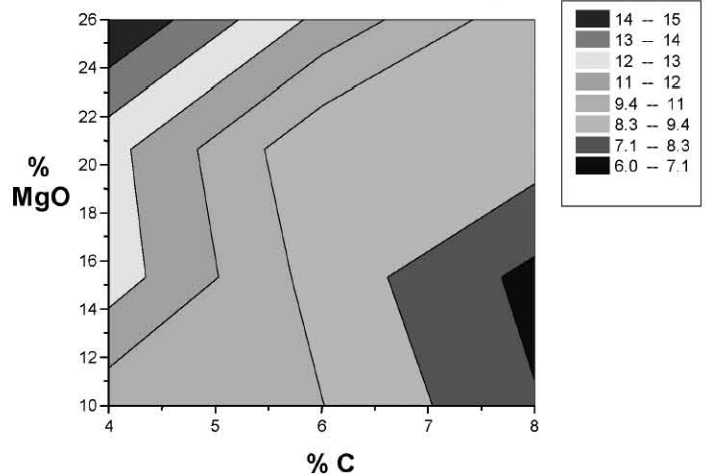
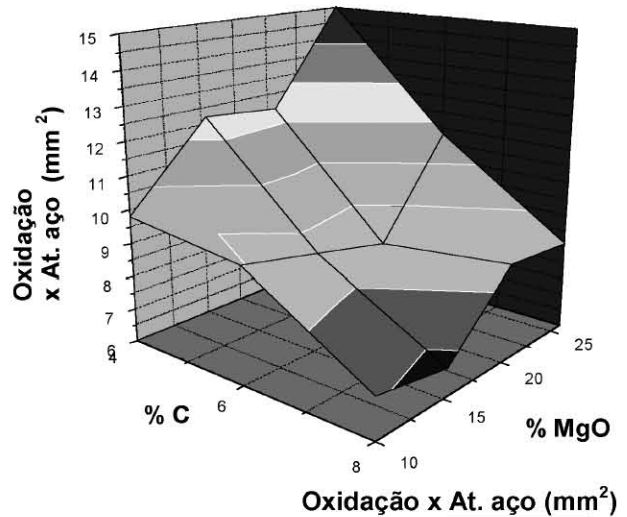


Figura 4. Parâmetro Oxidação x Ataque de aço.

Tabela 2. Análise de fases para as composições 6 e 8 após distintos tratamentos térmicos a 1450° C

Temperatura	Composição	6	8
1450°C – 3h	Fases presentes (em ordem decrescente)	Córindon Periclásio Grafite Espinélio	Córindon Periclásio Grafite Espinélio
	Espinélio (%) VLD (%)*	3,6 ± 1,2 0,2 ± 0,04	5,5 ± 1,4 0,5 ± 0,14
1450°C – 12 h	Fases presentes (em ordem decrescente)	Córindon Periclásio Espinélio Grafite	Córindon Periclásio Espinélio Grafite
	Espinélio (%) VLD (%)	8,1 ± 2,5 0,5 ± 0,06	12,5 ± 3,5 0,95 ± 0,16

*VLD : Variação Linear Permanente (ABNT NBR 6225)

Tabela 3. Correlação dos resultados obtidos.

Composição	6.1	6.2	6.3	8.1	8.2	8.3	6	6B
Teor de MgO fino(%)	4	8	12	4	8	12	0	0
Oxidação x At. Aço (mm ²)	8,4	10,0	11,6	8,4	9,4	9,6	6,5	10,8
VLD (%) 1450° - 12h	1,9	2,0	2,8	1,8	2,2	2,6	0,5	0,6
Espinélio(%) 1450°C - 12h	18,8	30,2	36,7	25,8	34,7	35,0	8,0	7,9
Porosidade (%) 1450°C - 12h	18,7	20,4	22,3	19,4	19,7	21,3	15,2	18,0

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos comparados à composição 6 da 1ª fase e com a composição 6B, onde se substituíram os agregados de alumina eletrofundida marrom por branca. Notou-se que o parâmetro oxidação x ataque de aço varia com o VLD, e conseqüentemente, com o teor de espinélio. A porosidade aumentou com a maior geração de espinélio, indicando que a maior variação dimensional (VLD) é causada pela abertura de trincas.

A composição 6 apresenta o melhor resultado (menor valor do parâmetro), tendo também a menor variação dimensional. A composição 6B apesar da baixa variação, apresenta piores resultados que a 6, sendo este atribuído à maior porosidade.

Estuda-se também o mecanismo de corrosão analisando-se as amostras atacadas através de microscopia eletrônica de varredura. A análise das fases formadas após esse ataque mostra que, em todos os casos, o ataque ocorre pela formação de hercinita (FeO.Al₂O₃) e CaO.6Al₂O₃.

O mecanismo de ataque segue os modelos previstos na literatura, com a oxidação inicial do carbono, seguida pela infiltração do metal e escória. Propôs-se uma etapa intermediária no processo com o ataque da escória seguido da infiltração do metal. Estes aspectos serão abordados num futuro trabalho.

2.5 Ensaios comparativos com produtos concorrentes

A composição 6, que apresenta os melhores resultados nos testes mostrados anteriormente, recebe o nome comercial de Alfrac P 80S.

A Tabela 4 apresenta as propriedades dos produtos concorrentes (R-2, R-3 da Refracta-Espanha e Comanche da Harbison-Walker-USA), sendo este último referência no mercado mundial, frente ao Alfrac P80 S (composição 6).

A Tabela 4 indica a nítida superioridade da composição 6(P 80 S) no ensaio de ataque de aço dinâmico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. YAMAGUCHI, A. New refractories from ceramic composite concept. **Key Engineering Materials**, v. 161-163, p.641-646, 1999.
2. LEE, W.E.; MOORE, R.E. Evolution of in situ refractories in the 20th Century. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 6, p. 1385-1410, 1998.
3. LOPES, A. B.; FERREIRA, G.; BRAHA, J.; ALVES, W.; FRASSON, S. C. Novos materiais para carros-torpedo e seus mecanismos de desgaste. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS, 2., 1997, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABM, 1997. 1 CD-ROM.
4. PILEGGI, R.G. **Efeito da distribuição granulométrica sobre propriedades reológicas de concretos**. 1996. 210p. Dissertação (Mestrado em Metalurgia) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1996.
5. FUNK, J.E.; DINGER, D.R. Computational methods applied to experimental distributions. **Interceram**, v.43, n.2, p.87-97, 1994.

Tabela 4. Propriedades físico-químicas.

	P 80 S	Comanche	R-2	R-3
Al ₂ O ₃	74,5	75,0	24,6	16,4
MgO	14,2	15,0	53,0	62,3
C	7,0	6,0	9,6	9,3
SiO ₂	1,0	1,1	5,0	5,4
D.A. (g/cm ³)	3,10	3,16	3,05	3
P.A. (%)	6,5	5,2	4,1	4,7
RFTa (MPa)	15	15	--	--
RCTa (MPa)	43	59	--	--
Desgaste no ataque de aço (mm)	4,3	5,7	8,2	12,5

D.A.: Massa específica aparente

P.A.: Porosidade aparente

RFTa: Resistência a flexão à temperatura ambiente

RCTa: Resistência a compressão à temperatura ambiente

3 CONCLUSÕES

Conforme os resultados obtidos podem ser colocadas as seguintes conclusões:

O projeto da microestrutura dos refratários de Al₂O₃ – MgO – C, utilizando o programa PSDesigner, mostra-se eficiente, resultando em estruturas densas.

A formação de espinélio “in-situ” quando presente em altos teores, não apresenta as vantagens associadas ao fechamento das trincas; pelo contrário, a expansão exagerada provoca trincas que aumentam a infiltração do metal e escória.

As composições com MgO na fração grossa apresentam melhores resultados nos ensaios efetuados, devido à sua menor expansão com o uso e moderada formação de espinélio “in-situ”.

O parâmetro combinando a oxidação e o ataque de aço apresenta-se bastante eficaz na seleção das melhores composições para uso nas painéis de aço. Este parâmetro combinado varia com a porosidade aparente, que aumenta em função da formação do espinélio com altos valores de variação linear permanente (VLD).