

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

Projeto de Doutorado

**Estudo dos mecanismos de desgastes de tijolos refratários de MgO-C
empregados na linha de escória das placas de aço da Companhia
Siderúrgica do Pecem - CSP**

João Filipe Cavalcanti Leal

Orientador: Prof. Dr. Fernando Vernilli Junior

Agosto 2022

RESUMO

Panelas de aço de aciarias LD são vasos siderúrgicos que transportam o aço líquido desde o final do refino primário até a sua solidificação no lingotamento. O aumento e a evolução das técnicas de refino secundário dos aços na panela têm sido responsáveis pelo contato do revestimento refratário com escórias mais agressivas, além de temperatura e tempo de residência do aço consideravelmente maiores. Em geral, a região superior da panela onde prevalece o contato entre a escória de aciaria e o refratário (denominada linha de escória), é a mais sujeita ao processo de oxidação e corrosão resultando em desgaste. Este fato tem implicações significativas na redução da disponibilidade de panelas na produção, necessidade de reparos intermediários no revestimento, além de aumentar os custos produtivos e reduzir a segurança operacional. A caracterização e seleção apropriada dos refratários podem levar a melhorias no desempenho do revestimento refratário, implicando nos seguintes benefícios: (i) uniformização do perfil de desgaste e, conseqüentemente, redução do consumo específico de refratário, (ii) aumento da disponibilidade do equipamento para operação e (iii) garantia da qualidade dos aços. Neste contexto, propõe-se um estudo dos principais fatores que interferem no processo de degradação do refratário MgO-C, o qual é o material mais amplamente utilizado nas linhas de escórias das panelas de aço do processo siderúrgico. O objetivo deste projeto de tese é estudar os mecanismos de desgaste predominantes nos tijolos de MgO-C buscando alternativas para reduzir ou inibir tais mecanismos por meio do aprimoramento das características e propriedades microestruturais visando superior desempenho operacional frente as solicitações de diversas naturezas impostas aos refratários da linha de escória de panela de aço.

Palavras Chaves: refratário MgO-C, tijolos, panela de aço, mecanismo, corrosão.

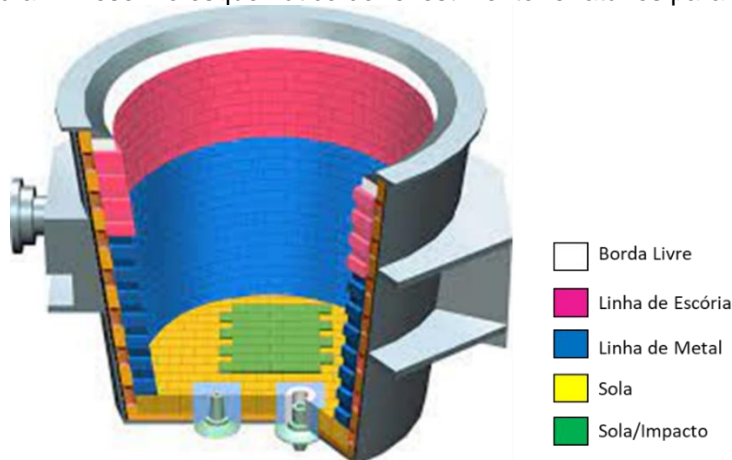
1 Justificativa

Ao longo dos últimos anos, a indústria de refratários vem se ajustando à nova realidade do setor siderúrgico visando principalmente desenvolver novos materiais que atendam as exigências inerentes à produção e refino de aço, além da redução de custos, racionalização de recursos e obtenção de produtos de elevada qualidade. Neste contexto siderúrgico, os refratários MgO-C tem-se destacado devido às excelentes propriedades de resistência à corrosão, choque térmico, durabilidade e flexibilidade frente às atuais solicitações operacionais. Uma das principais aplicações deste material consiste no revestimento das panelas de aço que transportam metal líquido ao longo dos processos de refino nas aciarias. No entanto, devido à crescente demanda por aços de elevada qualidade e limpidez, os processos metalúrgicos vêm se tornando cada vez mais agressivos aos refratários, especialmente na região da linha de escória. Neste caso, a compreensão dos mecanismos de desgaste envolvidos nesta região são importantes para o desenvolvimento de materiais com superior desempenho em termos de disponibilidade e segurança operacional frente as solicitações de naturezas diversas que são impostas ao revestimento refratário durante processo produtivo do aço.

2 Revisão Bibliográfica

Uma das principais aplicações dos tijolos de MgO-C consiste no revestimento das panelas de aço de aciaria LD que transportam metal líquido ao longo dos processos de refino nas aciarias. No entanto, devido à crescente demanda por aços de elevada qualidade e limpidez, os processos metalúrgicos vêm se tornando cada vez mais agressivos aos refratários, especialmente na região da linha de escória. Neste caso a compreensão dos mecanismos de desgaste envolvidos nesta região são importantes para o desenvolvimento de novos materiais com superior desempenho. Assim, o projeto do revestimento e a seleção dos materiais são realizados por zoneamento, ou seja, baseando-se em regiões da panela que apresentam solicitações físicas e químicas semelhantes, Figura 1.

Figura 1. Desenho esquemático do revestimento refratários para panela de aço.



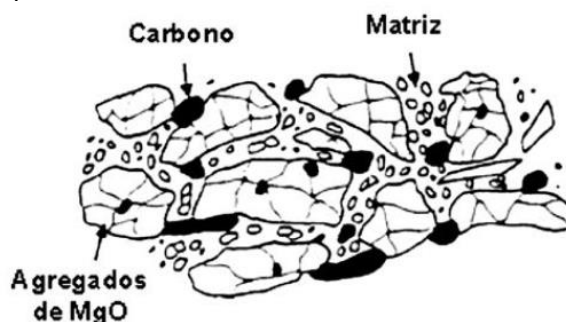
Fonte: próprio autor.

Este procedimento tem a função de garantir um melhor balanceamento do desgaste dos refratários, evitando que uma região tenha desgaste superior que outra, o que pode ocasionar paradas prematuras e indisponibilidade do equipamento [1, 2]. Portanto, os refratários não devem apresentar apenas elevada resistência química e física a altas temperaturas, mas também se manterem íntegros durante operação sob diversas condições operacionais [2]. Desta forma, para que ocorra a evolução tecnológica destes insumos faz-se necessário considerar os impactos não somente das matérias-primas utilizadas na etapa de fabricação (agregados de MgO, carbono,

ligantes e antioxidantes), mas também a instalação do revestimento e as condições operacionais (tais como basicidade, viscosidade, aquecimento, etc.), que variam de uma usina para outra.. Adicionalmente, modelamentos termodinâmicos e ensaios laboratoriais são algumas das ferramentas empregadas na avaliação dos mecanismos de desgaste e previsão de desempenho destes materiais. Assim, as próximas seções desta revisão bibliográfica são dedicadas às principais características do refratário MgO-C e dos mecanismos de desgaste envolvidos na linha de escória da panela de aço.

O refratário MgO-C é considerado um material de alto desempenho devido às suas excelentes propriedades físico-químicas, sendo encontrado em quantidades e custo compatíveis com as necessidades dos processos da metalurgia do aço [4, 5]. Suas primeiras aplicações foram realizadas entre 1975 e 1980 [1, 2] no Japão na forma de tijolos e a partir de então tornou-se referência na siderurgia em virtude de sua refratariedade, elevada condutividade térmica, excelente resistência térmica e ao choque térmico, baixa molhabilidade por escória, alta absorção de tensões termomecânicas, etc. [2, 3]. Tijolos de MgO-C são fabricados utilizando-se as seguintes matérias-primas: agregados de magnésia (sinterizados ou eletrofundidos), grafita lamelar natural, ligante orgânico (alcatrão, piche ou resina fenólica) e aditivos metálicos [3, 4]. Na Figura 2 tem-se uma ilustração esquemática da disposição dos componentes contidos neste tipo de refratário.

Figura 2. Ilustração esquemática da estrutura e constituintes dos refratários de MgO-C[2].



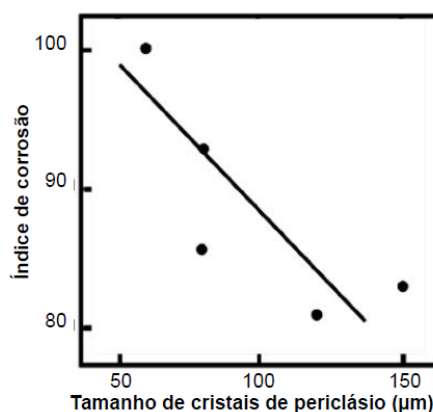
Fonte: Adaptado de Leite et al (2014).

Magnesia

A magnésia ou óxido de magnésio (MgO) é a matéria prima principal utilizada na fabricação de refratários básicos [1]. Ela pode ser obtida a partir da magnesita (MgCO_3) ou da água do mar (via MgCl_2), sendo oferecidas no mercado na forma de grãos

sinterizados ou eletrofundidos [3, 4]. Os grãos eletrofundidos têm maior densidade, são praticamente isentos de porosidade inter e intragranular, possuem maiores cristais de periclásio, fato que resulta na redução das reações químicas deste material com a escória e, conseqüentemente, aumenta o desempenho do revestimento refratário [5]. Além disso, para o sistema MgO-C a resistência à oxidação e à corrosão varia conforme a fonte de magnésia empregada nas composições dos tijolos: MgO natural < sínter de MgO < MgO eletrofundido [1], considerando materiais de mesma pureza. Os tamanhos de cristais de periclásio normalmente encontrados no mercado mundial variam entre 70 e 180 μm para os agregados sinterizados, enquanto os eletrofundidos são da ordem de 450-950 μm [1]. Considerando que a corrosão de cristais de MgO inicia-se nas suas interfaces, tem-se que quanto menor o seu tamanho, maior será a área superficial e, por essa razão, estes apresentarão elevada reatividade ao longo do processo de dissociação e corrosão [4, 5]. Este fato é comprovado pelos resultados de corrosão mostrados na Figura 3, onde o impacto do tamanho dos grãos de MgO foi correlacionado com a taxa de desgaste do refratário.

Figura 3. Efeito do tamanho de cristais de periclásio na taxa de corrosão do refratários de MgO-C.[1]

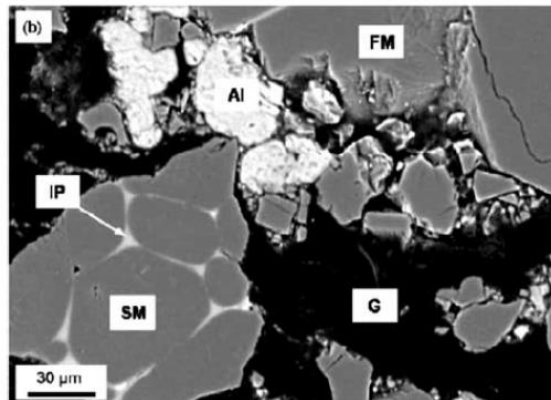


Fonte: Adaptado de Bragança (2012).

A presença e distribuição de fases e/ou impurezas nos agregados de MgO também afeta enormemente as propriedades a quente das composições refratárias [1]. Observa-se na Figura 4 que as impurezas (normalmente CaO e SiO₂) tendem a se concentrar na região intergranular dos agregados. Assim, à elevada temperatura pode ocorrer a formação de uma fina camada de fase líquida que irá permear os grãos, influenciando a adesão destes com a estrutura. Caso a quantidade de líquido formada

seja demasiada, o afastamento e até separação dos cristais poderá ocorrer, acarretando redução da resistência à corrosão do refratário [4, 5]. Além disso, devido à maior concentração de defeitos da estrutura, como trincas, poros e maior contorno de grãos, este efeito ainda torna-se mais acentuado nos agregados sinterizados [6].

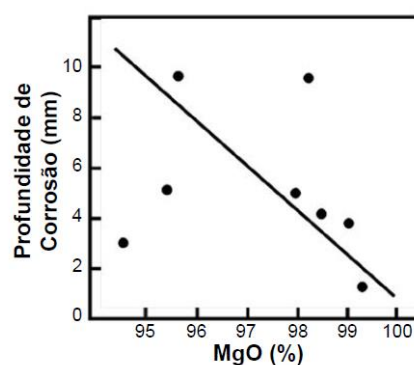
Figura 4. Distribuição de impurezas e outras fases nos agregados de MgO [1]. IP - impurezas, G- grafite, FM- MgO eletrofundido, SM – MgO sinterizado, Al- alumínio metálico.



Fonte: Adaptado de Bragança (2012).

Portanto, visando entender o comportamento dos tijolos MgO-C frente as solicitações termomecânicas, torna-se imprescindível avaliar o efeito destes óxidos ou impurezas nas propriedades dos agregados. A literatura [1] considera que em aplicações especiais os teores de CaO e SiO₂ contido nos agregados de MgO devem ser menores que 2,5%, enquanto para aplicações em painéis de aço este valor é ainda mais reduzido (<1%), uma vez que quanto menor a pureza dos agregados maior a taxa de corrosão do refratário, conforme mostrado na Figura 5.

Figura 5. Efeito da pureza dos agregados de MgO na taxa de corrosão de um refratários de MgO-C.[1]



Fonte: Adaptado de Bragança (2012).

No sistema MgO-CaO-SiO₂ a temperatura de formação de fase líquida e a natureza dos minerais gerados é função da razão CaO/SiO₂. Ou seja, por meio da basicidade dos agregados podem ser previstas as fases que estarão presentes em condições de equilíbrio termodinâmico (Tabela 1).

Tabela 1. Fases formadas em relação à basicidade das impurezas presentes nos agregados de MgO [2].

CaO/SiO ₂						
Basicidade	0,0-1,0	1,0-1,5	1,5-2,0		>2,0	
Fases formadas	MgO Espinélio M ₂ S CMS	MgO Espinélio M ₂ S C ₃ MS ₂	MgO Espinélio C ₃ MS ₂ C ₂ S	MgO Espinélio C ₂ S C ₂ F	MgO Espinélio C ₂ S C ₃ S C ₂ F	MgO Espinélio CaO C ₂ S C ₂ F

M₂S = forsterita, CMS = monticelita, C₃MS₂ = mervinita, C₂S = silicato de cálcio, C₃S = silicato tricálcio, C₂F = ferrita de cálcio.

Fonte: Adaptado de Leite et al (2014).

Quando a razão CaO/SiO₂ é inferior a 2, as composições estarão situadas na região onde se encontram os eutéticos de menores temperaturas no sistema MgO-CaO-SiO₂ (entre 1320 e 1387 °C), podendo haver a formação das fases monticelita (CMS), mervinita (C₃MS₂) e forsterita (M₂S). Por outro lado, razões superiores a 2 resultam na presença de reações eutéticas somente a temperaturas mais elevadas (1790-1850 °C), devido a presença de compostos refratários como os silicatos di- e tricálcio. Portanto, tem-se que quanto maior a razão CaO/SiO₂, maior será a temperatura de início de formação de líquido [1].

Adicionalmente, o aumento do teor de CaO nos agregados de MgO prejudica o desempenho químico dos tijolos refratários quando em contato com escórias contendo alta concentração de óxidos de ferro, havendo posteriormente a formação de fases com reduzido ponto de fusão (próximas a 1160 °C) [2, 4]. Outra importante impureza que pode estar presente nos agregados de MgO é o óxido de boro, B₂O₃. Quando contido nestes materiais mesmo em concentrações de alguns décimos percentuais em peso (>0,02%), este componente poderá resultar na queda da refratariedade sob carga a temperaturas relativamente baixas (1200-1250 °C) e aumentar a taxa de corrosão do refratário, em virtude da formação de fase líquida em sua estrutura. Cabe ressaltar, no entanto, que esta impureza é mais predominantemente encontrada em sínter de

magnésia de água do mar [6, 7].

Em resumo, visando a obtenção de uma composição do sistema MgO-C com elevada refratariedade e resistência à corrosão, torna-se desejável o emprego de agregados de MgO com tamanho de cristal grande, maior quantidade de grãos eletrofundidos, baixo teor de impurezas, razão CaO/SiO₂ alta e baixo teor de B₂O₃ [6, 8].

Carbono

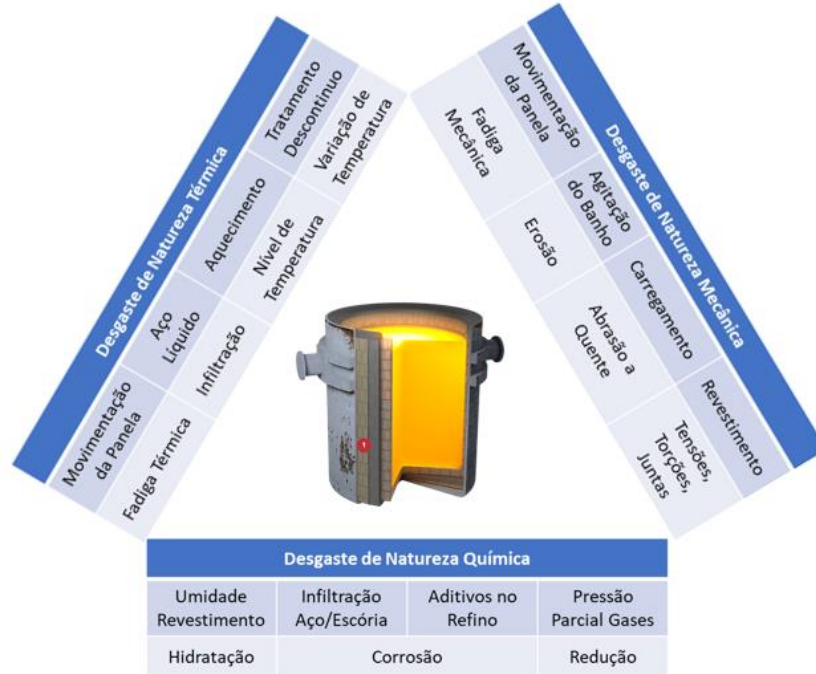
Nas suas variadas formas, o carbono é um dos mais importantes constituintes dos refratários modernos utilizados na siderurgia, podendo geralmente ser encontrado em composições contendo alumina, zircônia e magnésia [5, 9]. As principais razões para o uso de carbono em refratários siderúrgicos são [10]: alta refratariedade e estabilidade térmica em condições não-oxidantes; baixa molhabilidade por líquidos polares, em particular escórias de silicatos; alta condutividade térmica; aumento da resistência ao choque térmico, pelo aumento da energia de fratura e pela alta condutividade térmica; facilidade de impregnação em estruturas porosas, sendo considerado um bom ligante de fases. As fontes de carbono utilizadas nos refratários de MgO-C geralmente variam de 5 a 15% em peso, sendo empregadas na forma de sólidos (grafite, negro de fumo) ou como ligante (piche e resina polimérica) [5, 6]. Em ambos os casos, o carbono adicionado substituirá principalmente a fração fina de magnésia, a fim de manter a densidade de empacotamento do refratário [11, 12]. Em síntese, comprova-se que: (a) o grafite é o responsável por aumentar a resistência ao ataque por escória e ao choque térmico; (b) o piche pode ser usado como ligante de fases ou como agente de impregnação para preencher poros; (c) as resinas são comumente utilizadas como ligantes; e (d) o negro de fumo é considerado como um material de preenchimento [11]. Nos tijolos de MgO-C, o grafite e a resina são as principais fontes de carbono.

Solicitações sobre os refratários de placas de aço

As placas de aço são recipientes que transportam o aço líquido ao longo das etapas de produção na aciaria, desde o vazamento do refino primário até o lingotamento. Neste processo, o revestimento destes equipamentos (normalmente constituído por tijolos de MgO-C) é exposto a solicitações diversas de origens térmicas, mecânicas e químicas (Figura 6), as quais têm forte influência no desempenho final dos refratários. Considerando os refratários utilizados na linha de escória, existe a predominância dos

desgastes químicos, que envolvem a oxidação do carbono e a corrosão dos agregados de MgO pela escória.

Figura 6. Mecanismos de desgaste para refratários para panela de aço [2].



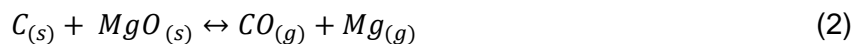
Fonte: Adaptado de Leite et al (2014).

Oxidação

A oxidação dos refratários MgO-C acarreta na degradação das propriedades destes materiais, uma vez que gera o aumento da porosidade e deterioração da ligação entre os seus constituintes. Assim, durante a operação de uma panela de aço onde existe o contato de escórias fundidas com o revestimento, uma penetração mais acentuada deste líquido e posterior reação com os agregados de MgO podem provocar a dissolução e dissociação destes componentes [11]. Portanto, a durabilidade dos refratários contendo carbono, sob condições operacionais em presença de oxigênio, dependerá diretamente da eficiência no controle ou retardamento da oxidação [1]. O mecanismo de oxidação é classificado em duas categorias: direta e indireta. A primeira ocorre por via gasosa em temperaturas entre 525 e 700 °C, uma vez que o carbono é consumido pelo oxigênio, Equação 1.

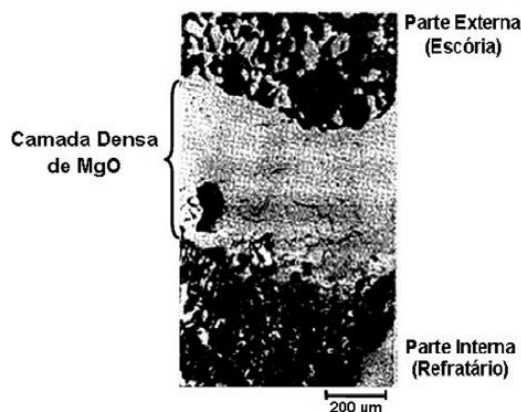


Já a segunda ocorre acima desta temperatura com precipitação secundária de magnésia a partir da oxidação do gás $Mg(g)$ na superfície do refratário, resultante da interação do carbono com o oxigênio proveniente do MgO sólido (Equações. 2 e 3).



Neste último processo tem-se o desenvolvimento da chamada camada densa de MgO (Figura 7) que atua como barreira a entrada e difusão de oxigênio e a saída de monóxido de carbono para o exterior do refratário, promovendo o equilíbrio das pressões parciais dos gases no sistema. Assim, esta proteção contribui para aumentar a resistência química por meio da redução da porosidade e do desgaste, resultando na melhoria da durabilidade do tijolo [2]. A oxidação também pode ocorrer na face fria do revestimento. Este efeito está associado a uma combinação de temperaturas relativamente baixas durante o início de operação do revestimento e de flutuações de temperatura ao longo da campanha [6].

Figura 7. Mecanismos de desgaste para refratários para panela de aço [2].



Fonte: Adaptado de Leite et al (2014).

Aditivos antioxidantes para inibição da oxidação

No sistema $MgO-C$, o desempenho dos refratários em operação tem relação direta com a oxidação do carbono. A consequência imediata da oxidação é o aumento da porosidade, que irá intensificar o desgaste por meio da perda de resistência mecânica

e aumento da penetração de ar e escória. Portanto, os benefícios decorrentes do carbono dependem do controle de sua oxidação sob condições operacionais. Uma alternativa para controlar a oxidação em refratários consiste no recobrimento do mesmo com óxidos (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2) ou carbetos de silício (SiC). Porém, outra forma mais efetiva é o uso de antioxidantes, que são substâncias que inibem a reação do carbono com oxigênio por meio da reação com monóxido de carbono ou pela formação de uma camada passivadora na estrutura do refratário [5]. Além disso, estes aditivos geram fases secundárias que apresentam expansão volumétrica e reduzem a porosidade e permeabilidade, inibindo uma posterior difusão do oxigênio no refratário [7]. Os principais antioxidantes utilizados são pós metálicos (Al, Si, Mg e Ligas) e compostos a base de boro (B_4C , ZrB_2 , MgB e CaB_6) [6]. Cada substância atua em diferentes faixas de temperatura e assim, o uso em conjunto de mais de um tipo de antioxidante pode induzir uma proteção mais eficiente para o carbono do refratário [8]. A literatura reporta que existe um valor ótimo de adição de antioxidantes, entre 3-6%, pois teores muito elevados podem acarretar no aumento da porosidade do refratário, ocasionando a diminuição da resistência física e química [8].

Corrosão

A corrosão é caracterizada pelo desgaste por um líquido de elevado potencial químico (corrosivo, exemplo escória), de forma que os produtos da reação tendem ao equilíbrio termodinâmico na região de interface sólido-líquido [12]. Assim, nas aciarias, a corrosão na panela de aço pode ser descrita como a condição de equilíbrio entre as fases sólidas do refratário e fase líquida da escória [1]. A escória é um componente fundamental na fabricação do aço, sendo ela a responsável pela proteção contra oxidação e remoção de inclusões, ajudando a melhorar a qualidade do produto final. No entanto, as escórias ainda são consideradas o principal agente corrosivo do refratário nos processos siderúrgicos, pois estas aceleram o desgaste do revestimento contido nos equipamentos, gerando também a introdução de inclusões óxidas e não-metálicas no aço líquido [14].

A taxa de corrosão é dada pelo gradiente de potencial químico (diferenças entre as composições química do sólido e líquido), sendo esta influenciada pela temperatura, composição na interface refratário/escória, densidade, viscosidade e difusividade dos reagentes [15]. Com isso, as reações químicas prosseguem até que se atinja a saturação dos constituintes do refratário na escória [1]. No caso do refratário do sistema

MgO-C, escórias com baixo teor de MgO são as mais agressivas, podendo incorporar facilmente este óxido em sua composição até ser atingido o estado de saturação [1].

No entanto, Leita et al [1] afirmaram que uma das formas de retardar este ataque corrosivo ao refratário consiste na adição de MgO na escória para aumentar a viscosidade e acelerar saturação da mesma. Assim, o revestimento ideal seria aquele que possui baixa dissolução pela escória ou que permita a rápida saturação do líquido pelos constituintes do refratário [3]. A corrosão pode ser considerada ativa, quando se tem solubilidade ou dissociação direta do refratário na escória, ou passiva, no caso da taxa de desgaste ser dependente da precipitação e dissolução de novas fases na interface sólido-líquido.

No último caso, tem-se um efeito positivo, pois as fases formadas tendem a atuar como uma barreira, evitando a penetração do líquido e a continuidade da corrosão (como por exemplo, no caso da formação da camada densa de MgO). Adicionalmente, o ataque químico se inicia pelos componentes com maior solubilidade, ou seja, com maior potencial termodinâmico para dissolução. Assim, a utilização de agregados maiores na estrutura garante maior resistência à corrosão do refratário, uma vez que partículas pequenas com baixo raio de curvatura e formatos angulares têm maior área superficial e são mais reativas. [13, 14].

Em termos operacionais, o desempenho do refratário depende dos tratamentos metalúrgicos e ritmo de produção das aciarias [2, 4], sendo que dentre os principais parâmetros de processo destacam-se a basicidade, a viscosidade, a temperatura e a concentração dos óxidos de ferro.

Uso de ferramentas termodinâmicas

Simulações termodinâmicas tem se tornado ferramentas importantes para compreensão das reações e mecanismos de desgaste químico em refratários, pois estas transformações geralmente envolvem fenômenos complexos a temperaturas elevadas e em condições operacionais variadas. Cálculos termodinâmicos são baseados na minimização da energia livre do sistema (para determinada temperatura e pressão), sendo possível deduzir as reações, natureza, proporção e composição química das fases sólidas, líquidas e gasosas na condição de equilíbrio [8]. Com isso, eles auxiliam na previsão dos impactos de fenômenos químicos (como corrosão e oxidação) no desgaste de diversos materiais [3].

Além disso, eles permitem prever o comportamento de matérias-primas e aditivos

a elevadas temperaturas, auxiliam a determinação de compatibilidade entre refratário e escória, e fornecem informações para o desenvolvimento contínuo da qualidade e dos processos. Adicionalmente, existe um ganho importante de tempo e custo pela redução de experimentos laboratoriais [1].

Uma ferramenta que vem se destacando e sendo amplamente utilizada nos últimos anos na análise de sistemas refratários é o FactSageTM. Este programa foi desenvolvido em conjunto pelos grupos CRCT (Center for Research in Computacional Thermochemistry, Montreal, Canadá) e GTT Technologies (Aachen, Alemanha), o qual possui módulos específicos para a execução de cálculos termodinâmicos, assim como banco de dados que permitem os mais variados tipos de avaliações termodinâmicas.

Para a execução dos cálculos termodinâmicos dos refratários MgO-C, alguns autores alertam que cuidados devem ser tomados para tornar mais eficiente e realista as informações obtidas. Leite et al. [2] e normalmente consideram em suas investigações 100 g de refratário MgO-C e 10 g de ar, para simular uma atmosfera oxidante. Por outro lado, sugerem que na análise do contato de escórias líquidas com os refratários, os agregados e a matriz devem ser avaliados isoladamente, isso porque existe diferenças entre a reatividade de cada componente.

Dessa forma, tem-se uma melhor compreensão dos mecanismos de corrosão atuantes. Também é importante considerar o conceito de composição do líquido local no estudo das interações entre constituintes, uma vez que com a penetração haverá a formação e precipitação de fases sólidas na interface sólido-líquido [2, 3]. Assim, nas simulações deve-se avaliar este processo dinâmico e iterativo (etapa por etapa) de forma a garantir uma maior proximidade entre os resultados obtidos com as observações práticas [3].

Neste sentido, foi estruturado um procedimento para simulação da interação entre líquidos e refratários no processo de penetração da escória no interior do sólido [3]. Este consiste em iniciar os cálculos a partir da mistura proporcional entre o refratário e escória (50-50%). Após a reação inicial entre os materiais e, conseqüente modificação da composição da escória, este novo líquido (agora enriquecido com as fases do sólido que se dissolveram) é colocado em contato com a composição original do refratário e um novo cálculo é realizado. A cada nova reação, este mesmo procedimento é realizado: a composição atual do líquido é colocada em contato com os dados do refratário inicial.

A desvantagem das simulações é o fato de não fornecerem informações sobre a

cinética e distribuição das fases na microestrutura. Além disso, os resultados consideram situações de equilíbrio, as quais são difíceis de serem alcançadas nos sistemas cerâmicos. Assim, para completo entendimento dos mecanismos de reação e desgaste são simultaneamente necessárias as análises termodinâmicas e microestruturais dos materiais [2].

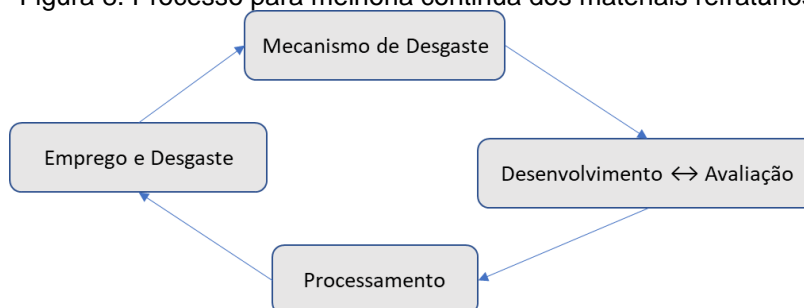
Importancia da Análise Sistêmica em Refratários

Como mencionado anteriormente, os refratários são materiais complexos e são submetidos a severas condições operacionais, sendo necessários múltiplas abordagens do ponto de vista químico e físico para o melhor entendimento dos fenômenos associados à sua degradação. As análises das propriedades e dos processos isolados uns dos outros não são suficientes para descrever plenamente tais fenômenos por causa de suas inter-relações.

Por essa razão, em termos de pesquisa e desenvolvimento, a abordagem sistêmica, enfocando as propriedades após o processamento e o emprego industrial dos refratários, é fundamental como pré-requisito à inovação tecnológica.

Numa visão semelhante, Yamaguchi [16] sugeriu claramente as rotas que devem ser adotadas para melhoria contínua dos refratários, Figura 8.

Figura 8. Processo para melhoria contínua dos materiais refratários [16].

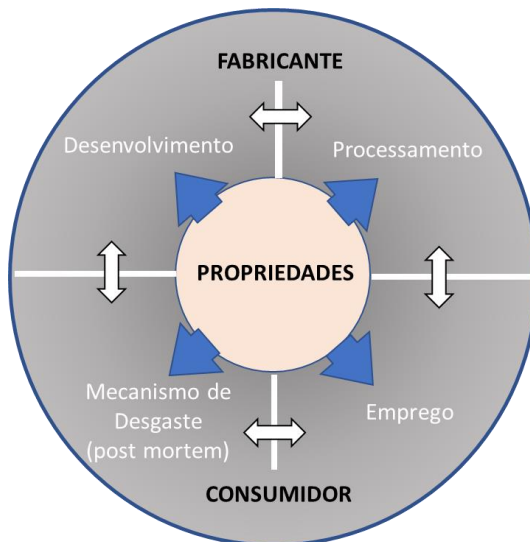


Fonte: Adaptado de Yamaguchi (1997).

Embora tal modelo seja suficiente para descrever o processo, é oportuno inserir alguns ajustes para mostrar as diferentes inter-relações envolvendo a manufatura e o emprego industrial dos refratários, Figura 9. Portanto, o modelo proposto por Quintela [15] enfatiza a importância da inter-relação dos diferentes estágios de desenvolvimento, processamento, emprego e mecanismos de desgaste dos materiais refratários na sua

melhoria contínua. As propriedades são o centro das atenções, sendo o fabricante e o consumidor partes integrantes desse processo.

Figura 9. Modelo proposto para a melhoria contínua dos materiais refratários [15].



Fonte: Adaptado de Quintela (2003).

Embora o modelo pareça simples, o maior desafio ainda é determinar de uma forma realística essas propriedades em virtude das dificuldades em simular as condições industriais, incluindo a inter-relação entre fenômenos, tempo de exposição e fator escala, e em compreender algumas variáveis operacionais, tais como:

- temperatura – o revestimento apresenta perfil tridimensional de temperatura que, por sua vez, varia durante a operação;
- corrosão – as espécies corrossivas em contato com o refratário diferem conforme a região, tais como linha de escória, sola, etc.
- atmosfera – pode variar de oxidante a redutora e, em geral, não é estável [16].

Finalmente, para evidenciar a importância da inter-relação entre as propriedades dos materiais refratários, desenvolveu-se o seguinte exemplo. Assumindo-se que o refratário deve apresentar alta resistência ao choque térmico, uma alternativa é aumentar o seu teor de C. Isso resulta também em superior resistência ao ataque por escória. Porém, o aumento da quantidade de C pode tornar o refratário vulnerável à oxidação e comprometer sua resistência mecânica, além de aumentar a sua

condutividade térmica, o que pode resultar em superior perda térmica do aço líquido e elevada temperatura da carcaça metálica caso um isolante mais eficiente não seja utilizado. Por isso, é crucial conciliar as diferentes propriedades conforme as solicitações operacionais.

Nesse contexto, o presente projeto tem o propósito de avaliar os refratários comerciais normalmente empregados no revestimento de painéis de aço da CSP (Companhia Siderúrgica do Pecém), sob uma visão sistêmica e integrada, com o intuito de estabelecer e/ou aprimorar os critérios para selecionar esses materiais, balancear o revestimento e fornecer subsídios para eventuais inovações tecnológicas quer sejam na indústria siderúrgica ou no fabricante.

Isso visa minimizar e uniformizar o desgaste, e, conseqüentemente, otimizar o desempenho do revestimento. Para isso, além do emprego dos testes tradicionais, serão discutidas e avaliadas o desenvolvimento de novas metodologias para melhor simular as solicitações operacionais, sobretudo para os materiais refratários contendo carbono.

Considerando o modelo proposto por Quintela [15], Figura 8, este projeto contempla o quadrante referente ao empenho de refratários. O estudo post-mortem, o qual é parte integrante dessa visão, deverá ser desenvolvido oportunamente integrando efetivamente o fabricante e consumidor.

3 Objetivos

Caracterizar, por meio de testes laboratoriais, os tijolos refratários destinados ao revestimento de linha de escória empregados em painéis de aço LD.

Determinar, por meio de estudo post-mortem, os principais mecanismos de desgaste de tijolos para painéis de aço visando melhor entender o comportamento desses materiais frente às variáveis de processos e práticas metalúrgicas vigentes no processo produtivo do aço.

Impulsionar e auxiliar os fabricantes de refratários para o desenvolvimento de tijolos para painéis de aço com propriedades ajustadas às variáveis de processos e práticas metalúrgicas vigentes no processo de refino secundário.

4 Metodologia

4.1 Materiais

Com intuito de caracterizar os tijolos refratários de MgO-C para linha de escória de panela de aço, serão avaliados tijolos comerciais, de 3 (três) fabricantes distintos, tipicamente aplicados nessa região do revestimento refratário mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Relação de tijolos refratários originais que serão estudados.

Marca	Qualidade	Aplicação	Fabricante
A	MgO-C	Linha de escória	1
B	MgO-C	Linha de escória	2
C	MgO-C	Linha de escória	3

Visando entender melhor os mecanismos de desgaste destes tijolos, o projeto irá englobar a caracterização de tijolos após termino da campanha do revestimento, ou seja, estudo post-mortem para os mesmos 3 (tres) fornecedores, obedecendo a mesma metodologia de amostragem.

4.2 Corpos de prova

Os corpos de prova para a caracterização físico-química-mineralógica serão retirados dos tijolos por ferramenta diamantada refrigerada a água, preservando-se, quando possível, a face original do tijolo e retificando as demais. As amostras serão secas em estufa a 110°C durante 24 horas e, posteriormente, submetidas à coqueificação, conforme o teste ou análise.

No estudo post-mortem as caracterizações físico-química-mineralógicas serão realizadas ao longo do comprimento do tijolo amostrado, tendo como referencia a face de trabalho, ou seja a face que ficou em contato com a escória.

4.3 Análise de fases cristalográficas

As análises das fases cristalográficas (mineralógicas) serão efetuadas por meio da técnica de difratometria de raios X de tijolos originais coqueificados a 500°C, 1000°C, 1200°C e 1400°C.

4.4 Análise microestrutural

As análises microestruturais estruturais dos tijolos originais e após campanha serão efetuadas por meio de análise em amostras preparadas para microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura (MEV), associando com microanálise por EDS, visando identificar composição de campos de interesse nas amostras.

As análises microestruturais dos materiais novos serão realizadas em corpos de prova coqueificados a 500°C e 1400°C.

4.5 Análise composição química

As análises químicas para determinação da composição química de tijolos originais e após campanha serão efetuadas por meio da técnica de espectroscopia por fluorescência de raios X.

4.6 Densidade de massa aparente e porosidade aparente

A densidade de massa aparente e a porosidade aparente serão determinadas de acordo com a norma ASTM C134 e C20, respectivamente, em corpos de prova previamente coqueificados a 1000°C, 1200°C e 1400°C, durante 5 horas.

4.7 Distribuição de tamanho e volume de poros

A distribuição do tamanho e volume de poros será determinada por meio da técnica de intrusão de mercúrio em amostras coqueificadas previamente a 1400°C durante 5 horas.

4.8 Variação linear dimensional

A variação linear dimensional será determinada em corpos de prova (CP) prismáticos (40x40x160mm), pela diferença dimensional dos CPs antes da

coqueificação e após coqueificação a 1500°C durante 5 horas sem qualquer ciclagem térmica.

4.9 Recursos Necessários

Será utilizada a estrutura de testes laboratoriais existente na EEL USP e na CSP (Companhia Siderúrgica do Pecém), se necessário, outras instituições parecidas poderão ser utilizadas. Os ensaios e insumos necessários para a realização de todo o projeto de tese serão custeados pela CSP.

4.10 Cronograma de atividades

Período	TRIMESTRE															
	2022		2023				2024				2025				2026	
Atividades	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2
Disciplinas de pós graduação																
Revisão bibliográfica																
Avaliar e selecionar 3 fornecedores																
Caracterização dos tijolos comerciais																
Análise dos resultados																
Seleção de materiais para teste industrial																
Teste industrial na CSP																
Exame de Qualificação																
Estudo Post-Mortem																
Submissão de artigos para revista																
Participação em Congressos																
Tese: elaboração																
Depósito e defesa da tese																

5 Referências Bibliográficas

1. Bragança S.R.: Corrosão de Refratários Utilizados na Siderurgia. Parte I: Propriedades Microestruturais. Revista Cerâmica, v. 58, p. 280-285, 2012.
2. Leite F. C., Luz A. P., Pandolfelli V.C.: Características e Mecanismos de Desgaste dos Refratários MgO-C Usados na Linha de Escória de Painéis de Aço. Revista Cerâmica. v. 60, p. 348-365, 2014.

3. Silva e Lenz G. F. B., Borges R. A. A.: A statistical and post-mortem study of wear and performance of MgO-C resin bonded refractories used on the slag line ladle of basic oxygen steelmaking plant. Elsevier, Engineering Failure Analysis, v. 78, p. 161-168, 2017.
4. Sarkar D., Biswas S.: Handbook Introduction to Refractories for Iron-and Steelmaking. Springer, 4th edition, 469 p., 2020.
5. Goto K., Kohno K., Ikemoto T., Hanagiri S., Matsui T.: Progress and Perspective of Refractory Technology. Nippon Steel Technical Report, n. 104, p. 21-25, 2013.
6. Jansson S.: A Study on Molten Steel/Slag/Refractory Reactions during Ladle Steel Refining. Royal Institute of Technology. Department of Material Science and Engineering. Stockholm, 32 p., 2005.
7. Dudczig S., Schmidt G., Aneziris C. G., Wohrmeyer C., Parr C., Gehre P.: Corrosion of MgO-C with Magnesium Aluminate Spinel Addition in a Steel Casting Simulator. MDPI Journal Ceramics, 12-21 p., 2020.
8. Tomiya H., Takisawa T., Yoshida M.: High Performance Ladle Bricks. Shinagawa Technical Report, v. 55, 10 p., 2012.
9. Serova L. V., Kashcheev I.D.: Interaction Between Aluminum and Periclase-Carbon Components. Refractories and Industrial Ceramics, v. 47, n. 2, 125-127 p., 2006.
10. Tomiya H., Yoshida M.: Low Carbon MgO-C Brick. Shinagawa Technical Report. v. 53, 3 p., 2010.
11. Bag M.: Development of Environment Friendly New Generation MgO-C Brick Using Nano Carbon. Master's degree thesis. National Institute of Technology Rourkela. Department Ceramic Engineering. 95 p., 2011.
12. Nedochetko A. P. F. S., Toffoli S. M.: Refratários ao Carbono para Siderurgia – Uma Breve Revisão. Revista Acadêmica IFSP – Campus Cubatão. v. 4, n. 4, p. 218-239, 2019.

13. Andrade F.: Comparativo em Tijolos MgO-C e Dolomítico para Aplicação no Revestimento Refratário da Panela para Fabricação de Aços de Construção Mecânica. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia UFRGS. Porto Alegre. 69 p., 2009.
14. Ali M., Sayet T., Gasser A., Blond E.: Transient Thermo-Mechanical Analysis of Steel Ladle Refractory Linings Using Mechanical Homogenization Approach. MDPI Journal Ceramics, p. 172-189, 2020.
15. Quintela M. A.: Caracterização de Cerâmicas Refratárias para Panela de Aço. Dissertação de Mestrado. Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia. UFSCar. São Carlos. 159 p., 2003.
16. Yamaguchi A.: Considering the Evaluation and Development of Refractories. Taikabutsu Overseas, v. 17, n.4, p. 6-12, 1997.