# COMPARAÇÃO ENTRE REFRATÁRIOS MAGNESIANOS E DOLOMÍTICOS UTILIZADOS EM PANELAS PARA REFINO DE AÇO

A. Zimmer[1], S. R. Bragança[1], L. A. dos Santos[2], C. P. Bergmann[1]
Av. Osvaldo Aranha, 99/705C. Porto Alegre - RS. CEP: 90035 -190
zimmer@ufrgs.br
[1]LACER - Laboratório de Materiais Cerâmicos
[2]LABIOMAT – Laboratório de Biomateriais
Departamento de Materiais
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

## RESUMO

*Nos últimos anos, boa parcela da redução de custos no refino do aço foi alcançada pelo melhor desempenho dos refratários. Isto salienta a importância da pesquisa nesta área, sabendo que estes representam o terceiro maior gasto no refino do aço. A corrosão de refratários utilizados em panelas para refino de aço concentra-se na linha de escória; nesta são amplamente utilizados refratários magnesianos e dolomíticos. Estes refratários foram comparados através de ensaio de corrosão em laboratório e em ambiente industrial. Nesta comparação houve discrepância entre os resultados laboratorial e industrial. Em cada caso ocorrem fenômenos distintos, dentre os quais, a formação de uma camada protetora sob a superfície do refratário dolomítico ensaiado em laboratório, que pode explicar boa parte desta discrepância. A melhor performance dos refratários magnesianos encontrada na indústria pode ser suprimida frente ao menor custo dos refratários dolomíticos, entretanto, o desempenho é vinculado às condições operacionais e/ou metalúrgicas.*

Palavras-chave: *refratários, corrosão, magnesiano, dolomítico.*

## 1. INTRODUÇÃO

O estudo de refratários para uso em siderurgia não apresenta a mesma divulgação em literatura especializada como de outros produtos, possivelmente, devido ao fato de boa parte da pesquisa ser desenvolvida pelas próprias empresas fornecedoras e estas não tem interesse na divulgação de suas pesquisas.

Como exemplos de pesquisas na área de refratários utilizados em panelas de refino do aço, pode-se citar o estudo na cinética de oxidação do carbono de refratários MgO-C [1] e a influência de aditivos para evitar a oxidação do carbono de refratários MgO-C [2,3]. No entanto, talvez em parte pela complexidade deste assunto, pouco das informações contribuem para questões mais aplicadas como a seleção de refratários.

A busca contínua por melhoria na relação custo/benefício dos materiais refratários, através do uso e substituições de matérias-primas alternativas, mudanças nos processos industriais e adequação das propriedades às condições de serviço, são fatores presentes na indústria de refratários.

Os refratários normalmente estão submetidos a condições severas de uso [4], dentre os quais, destacam-se: alta temperatura, esforços mecânicos, vibrações, choque térmico (em conseqüência às oscilações térmicas), desgaste, corrosão química, entre outros.

Um dos principais mecanismos de desgaste de refratários utilizados na linha de escória em panelas de aço é devido à corrosão química, de modo que a composição das escórias passa a ser crítica. Fatores térmicos como temperatura, gradientes térmicos e termoclase podem ser agravantes, mas normalmente a corrosão química em conseqüência da diferença entre composição da escória e a composição de equilíbrio é o fator mais importante. Fenômenos mecânicos também exercem forte influência, como esforços de compressão, flexão e tração. Neste caso, a estrutura e as propriedades físicas do tijolo refratário são fundamentais.

Estas solicitações podem conter variantes que contribuem para agravar a severidade das condições de serviços, tais como: características físicas e químicas da carga do forno, composição dos gases e atmosfera no forno, susceptibilidade da carga à umidade e vapor, trajetória da carga no forno, tipo de carregamento,

descarga, vibrações, entrada de energia por unidade de tempo, temperatura de trabalho, resíduos de combustão, aquecimento unilateral ou multilateral, gradiente de temperatura no revestimento.

Portanto, o projeto e seleção adequado de um refratário, procurando maximizar a vida útil dos mesmos é tarefa de alta complexidade. As principais causas da degradação dos refratários decorrem de fatores mistos, onde os processos podem ser simultâneos e interdependentes. Assim, as propriedades químicas e físicas dos refratários devem ser bem compreendidas.

Aliado aos parâmetros técnicos é levado em conta o custo, o qual pode ditar a escolha de um refratário mesmo este possuindo qualidade inferior a outro. Neste contexto, o refratário dolomítico é, de longe, o material refratário básico, naturalmente disponível em maior quantidade e conseqüentemente de menor valor.

Por conseguinte, este trabalho compara dois refratários usuais de linha de escórias de panela – um dolomítico e um magnesiano - por meio de diversos ensaios, objetivando-se a caracterização dos parâmetros físicos e químicos e a possibilidade de comparação de dados.

## 2 – MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais estudados foram: um refratário magnesiano e um dolomítico, ambos comerciais. O refratário magnesiano constituído basicamente de 30% grãos eletrofundidos e o restante de magnésia sinterizada, 9-12% de carbono, agentes antioxidantes, sendo ligado a piche e curado. Enquanto o refratário dolomítico, de preço menor, consistia de dolomita sinterizada, 5,5-7,5% de carbono, ligado a piche e impregnado.

O primeiro passo para comparar as performances dos refratários magnesianos e dolomíticos foi analisar a resistência ao ataque por escória estática, o qual foi realizado de acordo com a norma NBR 9641 [(5)] a uma temperatura de 1700ºC com um patamar de 4 horas nesta temperatura. Esta temperatura corresponde à temperatura máxima da panela de refino de aço, onde estes materiais são empregados na linha de escória. Foram realizados dois ensaios para cada refratário.

A escória utilizada neste ensaio foi coletada após o fim do processo de refino do aço e tem uma basicidade simples de aproximadamente 1,8 e seus principais constituintes: 46% de CaO, 26% de $SiO_2$, 14,1% de $Al_2O_3$ e 9,8% de MgO. Em todos os ensaio foi utilizado a mesma quantidade de escória.

Com o objetivo de avaliar a resistência dos materiais refratários foi mensurada a resistência mecânica à flexão e à compressão em 5 corpos de prova, de acordo com ASTM C133 [6].

Para comparar a estrutura física dos refratários foram realizados os ensaios de absorção de água, porosidade aparente e massa específica aparente seguindo a norma ASTM C830 [7]. E para se avaliar a intercomunicação da porosidade dos refratários foi realizado o ensaio de permeabilidade a gases de acordo com a norma NBR 13590 [8].

Na avaliação do efeito de oscilações térmicas foi feito o ensaio de choque térmico e teve o procedimento de acordo com a norma ASTM C1171 [9].

A fim de conhecer a resistência a propagação de trinca, foi realizado o ensaio de tenacidade à fratura ($K_{IC}$). Para este, foram preparados cinco corpos de prova a partir de cinco tijolos diferentes, com dimensões aproximadas de 25mm x 25mm x 52mm. Cada amostra teve uma pré-trinca com aproximadamente a metade da espessura. Foi mensurado a partir da equação (A) o $K_{IC}$. Para chegar à carga máxima aplicada na ruptura, P na equação (A), foi realizado flexão a três pontos de acordo com a norma ASTM C 133 [6].

$$K_{IC} = \frac{P \times Y(\alpha)}{B \times \sqrt{W}} \qquad \text{(A)}$$

Onde:

$K_{IC}$ = tenacidade à fratura, ($MPa.m^{1/2}$);
P = carga máxima aplicada na ruptura, (N);
B = largura do corpo de prova (mm);
W = altura do corpo de prova (mm);
Y(α) = fator de forma.

## 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados do ensaio de corrosão estático são apresentados na Figura 1 e Tabela 1, os quais não mostram evidências claras de qual refratário apresentaria uma melhor performance em uso para uma escória de basicidade simples igual a 1,8.

Contrariamente ao ensaio laboratorial, na prática industrial ocorreu um significativo ataque corrosivo do refratário dolomítico. Um fator que pode explicar esta discrepância, como pode ser visto na Figura 1 (a), é que no ensaio em laboratório ocorreu a formação de uma camada aderida ao refratário dolomítico atuando como uma barreira à corrosão.

Já em ambiente industrial, devido a escória sofrer forte agitação, inerente ao processo de refino de aço que controla o teor de hidrogênio por processo de vácuo, esta camada não se formou, não existindo uma barreira à corrosão.

Portanto, tijolos dolomíticos dependem da formação desta camada protetora e isto depende das condições de processo de cada empresa. Esta camada pode ser devido a formação do silicato di-cálcico ($Ca_2SiO_4$) como conseqüência da reação do cálcio advindo do refratário com a escória rica em sílica [10]. Enquanto os tijolos magnesianos naturalmente possuem uma maior estabilidade química [4].

A Tabela 1 mostra que a composição da escória não estava em equilíbrio termodinâmico em relação aos refratários, existindo uma deficiência de MgO. Conseqüentemente, para o sistema entrar em equilíbrio ocorre a retirada de MgO dos refratários. Tanto no teste com o refratário dolomítico, quanto com o magnesiano há um aumento considerável do teor de MgO na composição da escória.

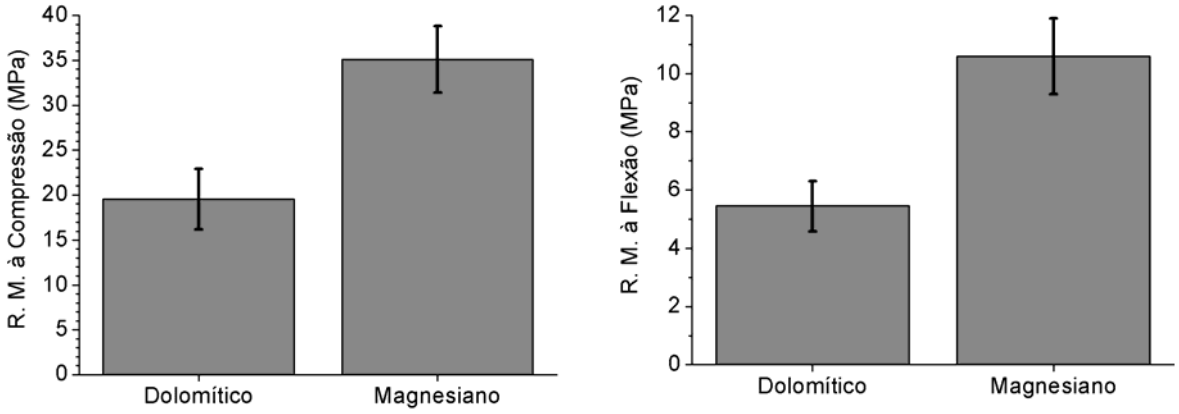
(a) (b)

Figura 1 – Pequeno ataque químico de escória nos refratários. (a) refratário dolomítico e (b) refratário magnesiano.

Tabela 1 – Composição química das escórias.

| | MgO (%) | $Al_2O_3$ (%) | CaO (%) | $SiO_2$ (%) | Outros (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| Escória utilizada no ensaio | 9,8 | 14,1 | 46,0 | 26,0 | 4,1 |
| Escória Após Ensaio no Refratário Magnesiano | 18,1 | 16,7 | 39,4 | 24,0 | 1,8 |
| Escória Após Ensaio no Refratário Dolomítico | 18,5 | 11,8 | 46,9 | 20,3 | 2,5 |

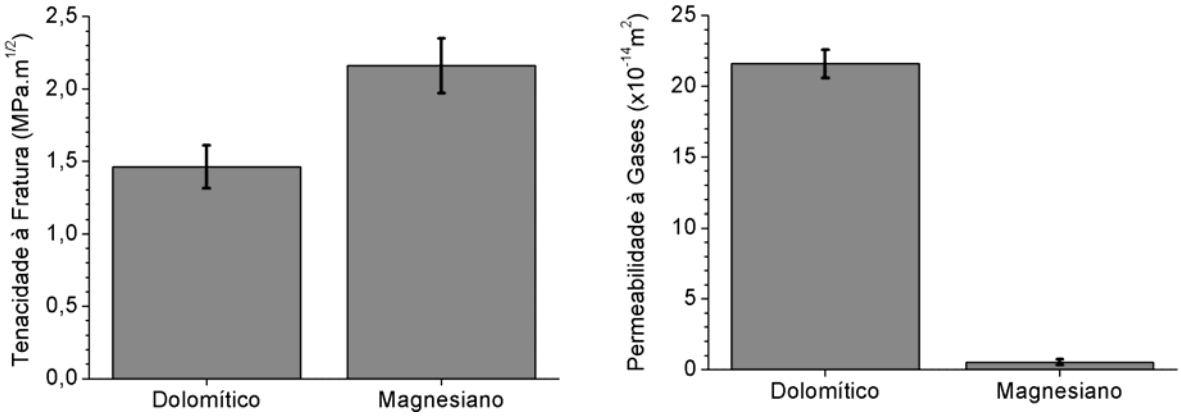
De acordo com a Figura 2, que compara as resistências mecânicas à flexão e à compressão dos refratários estudados, é visto que ambas as propriedades são maiores nos refratários magnesianos. Isto pode ser outro fator favorável ao melhor resultado do refratário magnesiano em ambiente industrial.




(a) (b)

Figura 2 – Resistências mecânicas (R.M.) dos refratários: (a) R.M. à compressão, (b) R.M. à flexão.

A tenacidade à fratura e a permeabilidade a gases, Figuras 3 (a) e (b) respectivamente, conferem ao refratário magnesiano melhores propriedades em relação ao dolomítico, por um lado o refratário tem maior resistência à propagação de trincas e por outro menor suscetibilidade à penetração de escória, podendo ser mais um ponto favorável para explicar o melhor desempenho do refratário magnesiano em ambiente industrial.




(a) (b)

Figura 3 – (a) tenacidade à fratura, (b) permeabilidade a gases.

Como pode ser visto nas Figuras 4 (a), (b), (c) e (d), as propriedades: porosidade aparente, absorção de água, massa específica aparente e perda de resistência mecânica após choque térmico são similares para ambos refratários, não denotando nenhuma vantagem de um refratário sobre o outro nestes atributos.

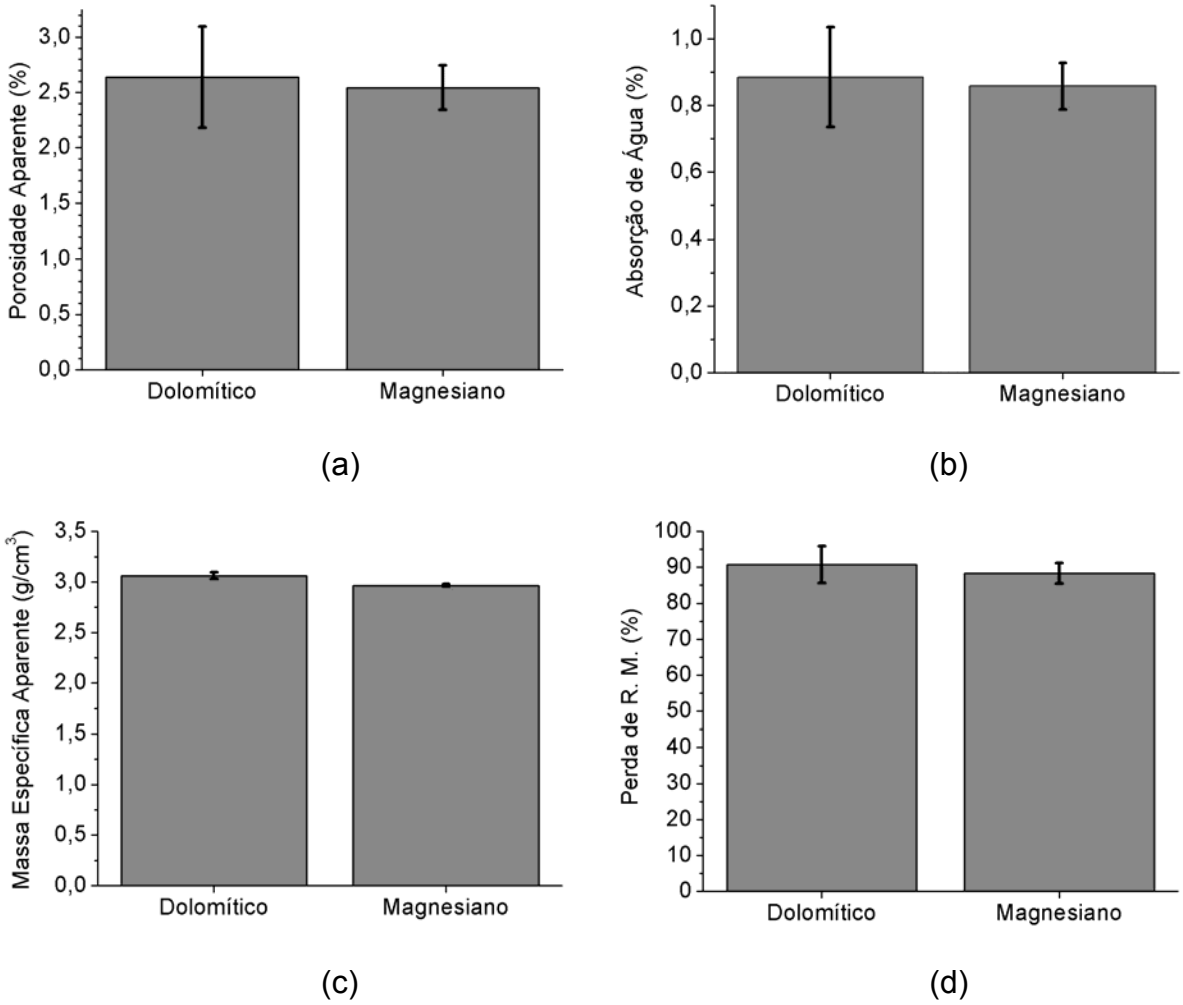



Figura 4 – (a) porosidade aparente, (b) absorção de água, (c) massa específica aparente, (d) perda de resistência mecânica após choque térmico. Onde: R.M. = Resistência Mecânica.

Os ensaios de caracterização física mostraram uma ligeira vantagem para o refratário magnesiano em relação ao dolomítico, mas que por si só não explicaria o desempenho acentuadamente melhor do magnesiano que se observou na prática industrial.

Neste estudo, os refratários dolomíticos não apresentaram bom desempenho em ambiente industrial, mesmo estes apresentando um custo muito menor, porém devido ao exacerbado desgaste que este sofre em ambiente industrial com escórias submetidas a fortes agitações, não é compensatória a sua troca pelo refratário magnesiano.

## 4 – CONCLUSÕES

Na comparação entre os refratários dolomítico e magnesiano para aplicação em linha de escoria de panela para refino de aço utilizando uma escoria de basicidade simples 1,8, nota-se uma ligeira vantagem do refratário magnesiano em relação ao dolomítico quando estes foram comparados em ensaios laboratoriais, porém em uso industrial esta vantagem se torna mais significativa.

Dentre os possíveis fatores que podem ter ocasionado esta discrepância, pode-se destacar a formação de uma camada aderente nos refratários dolomíticos quando estes foram ensaiados em corrosão em laboratório, não ocorrendo o mesmo em ambiente industrial.

Este caso estudado mostrou que panelas de aço com presença de forte agitação da escória ocasionam exacerbado desgaste em refratários dolomíticos e este mesmo apresentando preços significativamente menores não compensam o seu uso no lugar de refratários magnesianos.

## 5 – REFERÊNCIAS

1. Mohammad-Ali Faghihi-Sani, Akira Yamaguchi. Ceramics International 28 (2002) p. 835–839.
2. S. Zhang, W.E. Lee. Journal of the European Ceramic Society 21 (2001) p. 2393–2405.
3. S. Zhang, N. J. Marriott, W. E. Lee. Journal of the European Ceramic Society, 21 (2001) p. 1037-1047.

4. A. M. Segadães. Refractários. ISBN 972-8283-21-8. (1997) 249 p.
5. NBR 9641. Materiais refratários densos – Determinação do ataque por escória pelo método estático. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Brasil, (1995), p. 1-3.
6. ASTM C133. Standard Test Methods for Cold Crushing Strength and Modulus of Rupture of Refractories. ASTM – American Society for Testing and Materials, USA, (1993), Book of Standards Volume: 15.01, p. 26-31.
7. ASTM C830. Standart Test Methods for Apparent Porosity, Liquid Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Refractory Shapes by Vacuum Pressure. ASTM – American Society for Testing and Materials, USA, (1993), Book of Standards Volume: 15.01, p. 211-214.
8. NBR 13590. Materiais refratários densos – Determinação da permeabilidade. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Brasil, (1996), p. 1-2.
9. ASTM C1171. Standard Test Method for Quantitatively Measuring the Effect of Thermal Shock and Thermal Cycling on Refractories. ASTM – American Society for Testing and Materials, USA, (1996), Book of Standards Volume: 15.01, p. 311-313.
10. W. E. Lee, R. E. Moore, J. Am. Ceram. Soc., 81 [6] (1998), p. 1385-1410.

# COMPARISON OF MAGNESIAN AND DOLOMÍTIC REFRACTORY BRICKS USED IN LADLE FOR STEEL CASTING

ABSTRACT

*During the past years, it was achieved a better performance of refractory bricks what resulted in a significant decreasing of steel casting costs. This highlight the importance of developing studies in this area since it is responsible for the third higher expense in steel industry. The corrosion of ladle refractory bricks is more critical on slag line and because of that it is usually chose magnesian or dolomitic bricks to this ladle region. In this work it was compared the performance of these bricks. It was evaluated in lab and industrial tests. The results showed a discrepancy between the data of the tests. It was explained due to a protective barrier that was formed on dolomitic brick, but it occurred only at lab tests. The better performance of the magnesian bricks showed in the industrial tests should be balanced to the higher cost of this brick.*

Keywords: *refractory, corrosion, magnesian refractories, dolomitic refractories.*