

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGE3M**

**AVALIAÇÃO DA CAMADA PROTETORA DE SILICATO
DICÁLCICO EM REFRAATÓRIOS DOLOMA-C EMPREGADOS
NA PRODUÇÃO DE AÇO**

RICARDO THOMÉ DA CRUZ

Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre

2016
RICARDO THOMÉ DA CRUZ
Mestre em Engenharia

**AVALIAÇÃO DA CAMADA PROTETORA DE SILICATO
DICÁLCICO EM REFRAATÓRIOS DOLOMA-C EMPREGADOS
NA PRODUÇÃO DE AÇO**

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutorado em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Saulo Roca Bragança

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Wagner Viana Bielefeldt

Prof. Dr. Juliano Cantarelli Toniolo

Prof. Dr. André Zimmer

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGE3M

AGRADECIMENTOS

Gostaria de registrar meus sinceros agradecimentos ao Prof. Dr. Saulo Roca Bragança pela orientação deste trabalho, por suas sugestões, discussões e ensinamentos que me auxiliaram muito na execução desta pesquisa.

Ao Prof. Dr. Wagner Viana Bielefeldt pelas valiosas colaborações e sugestões referente às simulações termodinâmicas e também por todo suporte técnico/tecnológico oferecido pelo Laboratório de Siderurgia (LaSid/UFRGS).

Ao Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann, por toda ajuda incondicional ao longo desta pesquisa, sobretudo, pelo suporte tecnológico disponível no Laboratório de Materiais Cerâmicos (Lacer/UFRGS).

Aos colegas de pós-graduação do Laboratório de Materiais Cerâmicos/UFRGS pelo auxílio e amizade durante este processo. Em especial as amigas Fabiana de Souza, Lauren Carus, Vitória de Oliveira e Tania M. Basegio.

Aos bolsistas de Iniciação Científica Giácomo Parolin e João Mallmann pela ajuda indispensável e amizade durante esta caminhada.

Agradeço a Gerdau pela oportunidade de realização do trabalho em especial aos Eng. Gustavo F. Pelisser e Jackson Matiello.

Ao pessoal do Laboratório de Siderurgia (LaSid/UFRGS), em especial ao amigo Dr. Julio Morales, pelo apoio técnico indispensável para o desenvolvimento dos testes práticos.

A minha esposa, Denia Gambim, pela compreensão, motivação e por todos os momentos que passamos juntos. Agradeço, sobretudo, por ter me proporcionado a maior alegria da minha vida, o nascimento da nossa filha Manuela Gambim Thomé da Cruz, que veio para transformar nossas vidas e fazer nossos dias mais felizes.

A Elvio e Mariza Gambim, sogro e sogra, por todo carinho, apoio e bons momentos de convivência, em nome de quem eu agradeço a toda a família de Denia Gambim.

A todos os meus familiares que moram em Ijuí, minha terra natal, agradeço pelo carinho e momentos de descontração, sempre “regados” de muita comida e risadas.

A minha irmã Fabiana Thomé da Cruz e ao meu cunhado Luiz Fernando Heckler, pelos agradáveis momentos que passamos juntos, principalmente a partir da chegada da minha afilhada Helena Thomé da Cruz Heckler.

Aos meus pais, Osmar e Fátima Thomé da Cruz, por todo carinho, incentivo e apoio incondicional. Vocês são meus exemplos de vida.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS.....	XII
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	XIII
RESUMO	2
ABSTRACT	3
1 INTRODUÇÃO.....	4
2 OBJETIVOS	8
2.1 OBJETIVO GERAL	8
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	8
3 LIMITAÇÕES DO TRABALHO.....	9
4 REVISÃO DA LITERATURA.....	10
4.1 CENÁRIO DOS REFRAATÓRIOS NA SIDERURGIA	10
4.1.1 <i>Descrição Geral</i>	10
4.2 PRODUÇÃO DO AÇO EM ACIARIAS ELÉTRICAS.....	11
4.2.1 <i>Refino Primário</i>	12
4.2.2 <i>Refino Secundário do Aço</i>	12
4.2.3 <i>Lingotamento do Aço</i>	17
4.3 REFRAATÓRIOS UTILIZADOS EM PANELAS DE ACIARIAS ELÉTRICAS.....	18
4.4 REFRAATÓRIOS DOLOMÍTICOS	20
4.5 ESCÓRIAS	23
4.5.1 <i>Definição</i>	23
4.5.2 <i>Composição</i>	24
4.5.3 <i>Interações entre refratário e escória – Aplicação de Diagramas de fases</i>	25
4.5.3.1 Efeito da adição de fluorita (CaF ₂) nas escórias siderúrgicas	33
4.5.3.2 Efeito da adição de alumina (Al ₂ O ₃) nas escórias siderúrgicas.....	39
4.5.3.3 Efeito do óxido de ferro (FeO _n) nas escórias siderúrgicas.....	44
4.6 MECANISMOS DE DESGASTE DOS REFRAATÓRIOS	46
4.6.1 <i>Solicitação Térmica</i>	46
4.6.2 <i>Solicitação Mecânica</i>	48
4.6.3 <i>Solicitação Química (Corrosão)</i>	49
4.6.3.1 Dissolução direta e indireta do produto de reação.....	52
4.6.3.2 Influência da porosidade e viscosidade da escória	56

4.6.3.3	Erosão.....	58
4.6.3.4	Tensão Superficial e Molhagem entre Refratário e Escória.....	58
4.7	SILICATO DICÁLCICO (C₂S)	59
4.7.1	<i>Formação/Cristalização do C₂S</i>	59
4.7.2	<i>Dissolução química do C₂S</i>	60
4.7.3	<i>Comportamento térmico do C₂S</i>	60
4.7.3.1	Dilatação térmica.....	60
4.7.3.2	Transformações polimórficas.....	61
4.7.3.2.1	Métodos de estabilização.....	63
5	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	65
5.1	OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS DE SILICATO DICÁLCICO (C ₂ S).....	65
5.2	METODOLOGIA DOS TESTES.....	66
5.2.1	<i>Caracterização do C₂S</i>	66
5.2.1.1	Análise comparativa de duas amostras de C ₂ S.....	67
5.2.2	<i>Dissolução do C₂S</i>	67
5.2.3	<i>Formação do C₂S: Influência da composição da escória na cristalização do C₂S</i>	71
5.2.4	<i>Estudo de caso: Corrosão do refratário doloma-C em ambiente industrial</i>	73
5.3	TÉCNICAS DE ANÁLISE.....	73
5.3.1	<i>Difração de raios X (DRX)</i>	73
5.3.2	<i>Análise Térmica (ATG)</i>	75
5.3.3	<i>Espectroscopia Raman</i>	75
5.3.4	<i>Fluorescência de raios X (FRX)</i>	76
5.3.5	<i>Análise Granulométrica</i>	76
5.3.6	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	76
5.3.7	<i>Simulações Termodinâmicas (FactSage™)</i>	77
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	79
6.1	CARACTERIZAÇÃO DO SILICATO DICÁLCICO.....	79
6.1.1	<i>Análise comparativa de duas amostras de C₂S</i>	84
6.2	DISSOLUÇÃO DO C ₂ S.....	86
6.2.1	<i>Influência do Teor de Fluorita</i>	86
6.2.2	<i>Influência do Teor de Alumina</i>	91
6.2.3	<i>Influência do Teor de Óxido de Ferro</i>	95
6.2.4	<i>Influência da mistura Alumina e Óxido de Ferro</i>	98
6.2.5	<i>Influência do aumento do teor de Fluorita na escória</i>	101
6.2.6	<i>Análise comparativa dos testes de dissolução do C₂S avaliados neste trabalho</i>	106
6.3	INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DA ESCÓRIA NA CRISTALIZAÇÃO DO (C ₂ S).....	109

6.4	ESTUDO DE CASO: CORROSÃO DO REFRAATÁRIO DOLOMA-C EM AMBIENTE INDUSTRIAL.....	112
6.4.1	<i>Corrosão ordinária.....</i>	<i>112</i>
6.4.2	<i>Corrosão por excesso de fluorita na escória.....</i>	<i>116</i>
6.4.3	<i>Corrosão por excesso de alumina na escória.....</i>	<i>121</i>
7	CONCLUSÕES.....	127
7.1	QUANTO À CARACTERIZAÇÃO TÉCNICA DA CAMADA PROTETORA DE SILICATO DICÁLCICO.....	127
7.2	QUANTO À REAÇÃO/DISSOLUÇÃO DO C ₂ S EM FUNÇÃO DOS PRINCIPAIS COMPOSTOS FUNDENTES (Al ₂ O ₃ , FeO _N e CaF ₂) PRESENTES NA ESCÓRIA DE ACIARIA.	128
7.3	QUANTO À FORMAÇÃO DO COMPOSTO C ₂ S EM FUNÇÃO DA BASICIDADE BINÁRIA (CaO/SiO ₂) DE ESCÓRIAS SINTÉTICAS E TAMBÉM EM FUNÇÃO DA REAÇÃO DESTAS COM O TIJOLO REFRAATÁRIO DOLOMA-C.	128
7.4	QUANTO AO ESTUDO TERMODINÂMICO (SOFTWARE FACTSAGE).....	129
7.5	QUANTO ÀS IMPLICAÇÕES COM A PRÁTICA INDUSTRIAL	129
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	131
8.1	FUNDENTES ALTERNATIVOS	131
8.2	TÉCNICAS DE ESTABILIZAÇÃO DO C ₂ S	131
8.3	EXPERIMENTOS COM RESFRIAMENTO RÁPIDO.....	131
8.4	APLICAÇÃO DA METODOLOGIA DESTE TRABALHO NO ESTUDO DE DIFERENTES REFRAATÁRIOS SIDERÚRGICOS	131
9	PRODUÇÃO CIENTÍFICA	132
10	REFERÊNCIAS.....	133

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1 - Produção de aço por setor do mercado. Fonte: WORD STEEL, 2014.....	10
Figura 4.2 - Ilustração do Ciclo Operacional de Panela em uma Aciaria Elétrica. (Fonte: adaptado de International Iron and Steel Institute).....	14
Figura 4.3 - Desenho esquemático de uma panela.....	19
Figura 4.4 - Diagrama binário CaO-MgO. Fonte: JANSOON (2008).	22
Figura 4.5 - Diagrama Binário CaO-SiO ₂ . Fonte: PRETORIUS (1999).	29
Figura 4.6 - Diagrama ternário do sistema CaO-MgO-SiO ₂ . Fonte: PRETORIUS (1999).	30
Figura 4.7 - Linhas de Saturação CaO, MgO e Dupla Saturação no sistema isotérmico CaO-MgO-SiO ₂ T = 1600°C. Fonte: PRETORIUS (1999).....	31
Figura 4.8 - Deslocamento da linha <i>liquidus</i> com o aumento da adição de CaF ₂ no sistema CaO-MgO-SiO ₂ T=1600°C. Fonte: PRETORIUS (2002).	34
Figura 4.9 - Diagrama de fase do sistema CaO-CaF ₂ -SiO ₂ . Fonte: SLAG ATLAS (1995). ...	35
Figura 4.10 - Solubilidade do CaO no sistema isotérmico CaO-CaF ₂ -SiO ₂ (1600°C) em função do teor de SiO ₂ . Fonte: PRETORIUS (1999).	36
Figura 4.11 - Efeito da quantidade de MgO (% em massa) no diagrama CaF ₂ -SiO ₂ -CaO.....	37
Figura 4.12 - Diagrama de fases para o sistema CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO-CaF ₂ em 1600°C. Cálculos a partir do banco de dados termodinâmico (FactSage). (a) Diagrama de fase do sistema de referência CaO-MgO-SiO ₂ , e (b) Influência do teor de CaF ₂ e Al ₂ O ₃ na linha líquidos do sistema CaO-MgO-SiO ₂ . Fonte: JUNG (2011).....	38
Figura 4.13 - Diagrama ternário do sistema CaO-MgO-SiO ₂ + 10%Al ₂ O ₃ , mostrando contorno da zona de líquido para 1700°C. Em detalhe a região de dupla saturação em CaO e MgO. Fonte: PRETORIUS (1999).	40
Figura 4.14 - Saturação de CaO e MgO em relação a Al ₂ O ₃ a 1600°C.	41
Figura 4.15 - Diagrama de fase do sistema CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ . Fonte: PRETORIUS (1999)...	42
Figura 4.16 - Seção isotérmica (1600°C) do sistema CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	43
Figura 4.17 - Sistema CaO-SiO ₂ -FeO _n . Fonte: PRETORIUS (1999).....	44
Figura 4.18 - Seção isotérmica (1600°C) do sistema CaO-SiO ₂ -FeO.	45
Figura 4.19 - Efeito nocivo à temperatura de fusão do CaO através do aumento da concentração de óxidos de ferro presente na interface escória/refratário. (a) aumento da concentração de FeO e (b) aumento da concentração de Fe ₂ O ₃ . Fonte: PRETORIUS (2002).	46

Figura 4.20 - Efeitos de um gradiente de temperatura não linear em materiais refratários.	47
Figura 4.21 - Esquema geral do mecanismo de corrosão de refratários óxido-carbono. Fonte: LEE (2004).	50
Figura 4.22 - Produto da reação na interface do refratário e escória – (a) produto da reação aderido à superfície (camada passivadora). (b) produto da reação solúvel na escória. (c) produto da reação aderido a superfície e difusão através da camada e escória.	53
Figura 4.23 – Molhagem de um Substrato. (a) Não molha. (b) Molha. Fonte: SEGADÃES (1997).	59
Figura 4.24 - Coeficiente de dilatação térmico para MgO e CaO e da estrutura C ₂ S.	61
Figura 4.25 - Transformações Polimórficas do Ca ₂ SiO ₄ . Fonte: NETTLESHIP (1992).	61
Figura 4.26 - (a) β-C ₂ S -estrutura monoclinica. (b) γ-C ₂ S - estrutura ortorrômbica.	62
Figura 4.27 - Influência de íons estranhos na estabilização do C ₂ S-β. Fonte: Taylor (1990). .	63
Figura 4.28 - Efeito da adição de borato (B ₂ O ₃) em escórias siderúrgicas contendo C ₂ S. Esquerda: Escória não tratada com borato contendo grãos fraturados de γ-C ₂ S e desintegrada durante o resfriamento. Direita: escória tratada com borato contendo grãos de β-C ₂ S não desintegrou. Fonte: PONTIKES et al. (2010).	64
Figura 5.1 – (a) Camada (branca) de C ₂ S na panela do refino secundário com revestimento doloma-C. (b) amostra padrão de C ₂ S (C ₂ S STD).	65
Figura 5.2 - Fluxograma do procedimento experimental adotado neste trabalho. E: escória. .	66
Figura 5.3 – Imagem externa do forno utilizado nos ensaios práticos.	70
Figura 5.4 - Imagem dos cadinhos de grafita (alta pureza) dentro do tubo vertical constituído do mesmo material. Os cadinhos apresentam a mesma dimensão, conforme segue: diâmetro externo (45mm), diâmetro interno (32mm), altura interna (50mm) e altura externa.	70
Figura 5.5 - Desenho esquemático da câmara interna do forno utilizado nos testes práticos. .	71
Figura 5.6 – Escórias sintéticas 1, 2, 3 e 4 (composição – Tabela 5.3). (a) antes do aquecimento e (b) após aquecimento a 1600°C.	72
Figura 5.7 – (a) Amostra do tijolo doloma-C dentro do cadinho de grafite. (b) amostras do tijolo dolomítico recoberto pelas escórias sintéticas (c) produto da reação do tijolo dolomítico com as 4 escórias sintéticas (Tabela 5.2) após aquecimento em 1600°C. Embora haja ampliação na imagem (a), todos os cadinhos apresentam a mesma dimensão, conforme segue: diâmetro externo (45 mm), diâmetro interno (32 mm), altura interna (50 mm) e altura externa (60 mm).	73

Figura 5.8 - Estratégia de identificação de fase por natureza do composto.	74
Figura 6.1 - A: Difratoograma da amostra C ₂ S STD. B: Difratoograma da amostra de escória após desoxidação.	80
Figura 6.2 - Espectro Raman do C ₂ S STD.	81
Figura 6.3 - distribuição do tamanho de partículas da amostra C ₂ S STD.	82
Figura 6.4 - Aspecto visual das amostras do C ₂ S STD submetidas à variação de temperatura. Amostras aquecidas a 1400°C com 30 minutos de patamar e retiradas do forno a 600°C. (a) após 5min. (b) após 10min e (c) após 20min.	83
Figura 6.5 - (a) Análise microestrutural e química das partículas de C ₂ S com aumento de 1500x e (b) análise microestrutural com aumento de 3000x. Em destaque trincas de variação da expansão térmica.	83
Figura 6.6 - Difratoograma da amostra C ₂ S-RS.	85
Figura 6.7 – Análise microestrutural e química das partículas de C ₂ S-RS.	86
Figura 6.8 - Evolução das fases do C ₂ S STD quando aquecido em atmosfera redutora.	87
Figura 6.9 - Processo de evolução das fases formadas na mistura (C ₂ S + 5% CaF ₂) como função da temperatura. Dados gerados no FactSage.	88
Figura 6.10 - Processo de evolução das fases formadas na mistura (C ₂ S + 10% CaF ₂) como função da temperatura. Dados gerados no FactSage.	89
Figura 6.11 - Processo de evolução das fases formadas na mistura (C ₂ S + 20% CaF ₂) como função da temperatura. Dados gerados no FactSage.	89
Figura 6.12 - Processo de evolução das fases formadas no sistema (C ₂ S - CaF ₂) em função do aumento do teor de fluorita. Amostras submetidas a aquecimento até a temperatura de 1600°C em atmosfera inerte com posterior resfriamento até a temperatura ambiente.	91
Figura 6.13 - Processo de evolução das fases formadas na mistura (C ₂ S + 5% Al ₂ O ₃) como função da temperatura. Dados gerados no FactSage.	92
Figura 6.14 - Processo de evolução das fases formadas na mistura (C ₂ S + 10% Al ₂ O ₃) como função da temperatura. Dados gerados no FactSage.	93
Figura 6.15 - Processo de evolução das fases formadas na mistura (C ₂ S + 20% Al ₂ O ₃) como função da temperatura. Dados gerados no FactSage.	94
Figura 6.16 - Processo de evolução das fases formadas no sistema (C ₂ S - Al ₂ O ₃) em função do aumento do teor de alumina. Amostras submetidas a aquecimento até a temperatura de 1600°C em atmosfera inerte com posterior resfriamento até a temperatura ambiente.	95

Figura 6.17 - Processo de evolução das fases formadas na mistura ($C_2S + 10\% Fe_2O_3$) como função da temperatura. Dados gerados no FactSage.	96
Figura 6.18 - Processo de evolução das fases formadas na mistura ($C_2S + 30\% Fe_2O_3$) como função da temperatura. Dados gerados no FactSage.	97
Figura 6.19 - Processo de evolução das fases formadas no sistema ($C_2S - Fe_2O_3$) em função do teor de óxido de ferro III. Amostras submetidas a aquecimento até a temperatura de 1600°C em atmosfera inerte com posterior resfriamento até a temperatura ambiente.	98
Figura 6.20 - Processo de evolução das fases formadas na mistura ($C_2S + 5\% Fe_2O_3 + 5\% Al_2O_3$) como função da temperatura. Dados gerados no FactSage.	99
Figura 6.21 - Processo de evolução das fases formadas na mistura ($C_2S + 10\% Fe_2O_3 + 10\% Al_2O_3$) como função da temperatura. Dados gerados no FactSage.	99
Figura 6.22 - Processo de evolução das fases formadas no sistema ($C_2S - Fe_2O_3 - Al_2O_3$). Testes J e K (adição simultânea de 5 e 10% em massa de Fe_2O_3 e Al_2O_3 ao C_2S STD respectivamente). Amostras submetidas a aquecimento até a temperatura de 1600°C em atmosfera inerte e posterior resfriamento até a temperatura ambiente.	101
Figura 6.23 - Processo de evolução das fases formadas na mistura ($50\% C_2S + 50\% E$) como função da temperatura. Dados gerados no FactSage. E: escória.	102
Figura 6.24 - Processo de evolução das fases formadas na mistura ($47,5\% C_2S + 47,5\% E + 5\% CaF_2$) como função da temperatura. Dados gerados no FactSage. E: escória.	103
Figura 6.25 - Processo de evolução das fases formadas na mistura ($45\% C_2S + 45\% E + 10\% CaF_2$) como função da temperatura. Dados gerados no FactSage. E: escória.	103
Figura 6.26 - Processo de evolução das fases formadas na mistura ($40\% C_2S + 40\% E + 20\% CaF_2$) como função da temperatura. Dados gerados no FactSage. E: escória.	104
Figura 6.27 - Difratogramas do sistema ($C_2S - Escória - CaF_2$) em função do teor crescente de CaF_2 . (L) $50\% C_2S + 50\%$ escória, (M) $47,5\% C_2S + 47,5\%$ escória + $5\% CaF_2$, (N) $45\% C_2S + 45\%$ escória + $100\% CaF_2$, (O) $40\% C_2S + 40\%$ escória + $20\% CaF_2$. Amostras submetidas a aquecimento até a temperatura de 1600°C em atmosfera inerte com posterior resfriamento até a temperatura ambiente.	106
Figura 6.28 - Evolução da formação de fase líquida em função do aumento da temperatura para os sistemas testados neste trabalho. Dados gerados no FactSage.	108
Figura 6.29 - Evolução das fases formadas em escórias sintéticas com basicidade binária (relação em massa CaO/SiO_2) variando de 1,0 a 2,2 (Descrição completa - Tabela 5.3).	109

Figura 6.30 – Aspecto visual da reação das escórias sintéticas com o	110
Figura 6.31 – Difratoogramas do produto da reação (identificado pelas setas na Figura 6.30) entre escórias sintéticas e o tijolo refratário doloma-C.....	111
Figura 6.32 – Microestrutura da camada superficial do tijolo doloma-C após	112
Figura 6.33 - Imagem da seção transversal do tijolo post mortem doloma-C. (1) Região esbranquiçada na superfície exposta do tijolo ~4 mm (2) Região interna logo abaixo da camada superficial (~15mm de profundidade a partir da superfície).	113
Figura 6.34 - Análise cristalográfica do tijolo doloma-C. (i) região superficial do tijolo post mortem. (ii) região interna logo abaixo da camada superficial do tijolo post mortem. (iii) tijolo novo.....	114
Figura 6.35 - MEV/EDS do refratário doloma-C post mortem, mostrando infiltração por escoria a partir a da face quente do tijolo.....	115
Figura 6.36 - Análise comparativa de DRX. Amostras retiradas de uma panela que sofreu dano nos refratários (Tabela 6.10).	118
Figura 6.37 - Aspecto visual das amostras coletadas. (a) aspecto vitrificado (predomínio da fase Cuspidina) e (b) C ₂ S conforme seu aspecto característico (predomínio da fase γ -C ₂ S). 118	
Figura 6.38 - Aspecto visual dos corpos de prova sinterizados a 1400°C. (a) 100% C ₂ S;	120
Figura 6.39 - Tijolo dolomítico da linha de metal. Em destaque região 1, parte interna do tijolo, e região 2, face exposta.	121
Figura 6.40 - MEV e análise por microsonda da região 1.	122
Figura 6.41 - Análise por microsonda da região 2.	123
Figura 6.42 – Difratoograma da região 2 (face exposta, conforme Figura 6.39).	124
Figura 6.43 – Difratoograma do tijolo refratário com desgaste excessivo.	125

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Principais óxidos encontrados nas escórias de aciaria.....	24
Tabela 4.2 - Óxidos refratários e óxidos fundentes e suas temperaturas de fusão.	26
Tabela 5.1 – Composição química das matérias primas utilizadas neste trabalho.	68
Tabela 5.2 - Proporção (% massa) de C ₂ S STD e agentes fundentes avaliados neste trabalho. E: escória.	68
Tabela 5.3 - Proporção (% massa) dos óxidos presentes nas escórias sintéticas.....	72
Tabela 5.4 - Parâmetros utilizados nas análises de difração de raios X.....	74
Tabela 5.5 – Fases cristalinas identificadas nas análises cristalográficas.	75
Tabela 6.1 - Composição química da amostra C ₂ S STD e da escória após desoxidação (valores médios).	79
Tabela 6.2 - Composição química da amostra C ₂ S RS.....	84
Tabela 6.3 - Temperaturas <i>liquidus</i> , <i>solidus</i> e porcentagem de líquido a 1600°C para o sistema C ₂ S-CaF ₂ em função do aumento do teor de CaF ₂ . Porcentagem em massa.	90
Tabela 6.4 - Temperaturas <i>liquidus</i> , <i>solidus</i> e porcentagem de líquido a 1600°C para o sistema C ₂ S-Al ₂ O ₃ em função do aumento do teor de Al ₂ O ₃ . Porcentagem em massa.	94
Tabela 6.5 - Temperaturas <i>liquidus</i> , <i>solidus</i> e porcentagem de líquido a 1600°C para o sistema C ₂ S-Fe ₂ O ₃ em função do aumento do teor de Fe ₂ O ₃ . Porcentagem em massa.	97
Tabela 6.6 - Temperaturas <i>liquidus</i> , <i>solidus</i> e porcentagem de líquido a 1600°C para o sistema C ₂ S- Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ em função do aumento do teor de Fe ₂ O ₃ e Al ₂ O ₃ . Porcentagem em massa.	100
Tabela 6.7 - Temperaturas <i>liquidus</i> , <i>solidus</i> e porcentagem de líquido a 1600°C para o sistema C ₂ S-E-CaF ₂ em função do aumento do teor de CaF ₂ . Porcentagem em massa.	105
Tabela 6.8 - Temperaturas <i>liquidus</i> , <i>solidus</i> e porcentagem de líquido a 1600°C para os sistemas avaliados neste trabalho. Porcentagem em massa.....	107
Tabela 6.9 – Composição química do tijolo doloma-C. (i) post mortem região 1; (ii) post mortem região 2; (iii) tijolo novo.	113
Tabela 6.10- Descrição das amostras extraídas da panela de aço (revestimento dolomítico) retirada prematuramente de operação.	116

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

- ATG - Análise Termogravimétrica
- $B_2 = \text{CaO/SiO}_2$ (C/S) - Basicidade Binária
- C_2S - Ca_2SiO_4 (Silicato Dicálcio)
- CaF_2 - Fluorita
- $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ - Dolomita
- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - Portlandita
- D - difusividade iônica
- Doloma - CaO-MgO
- DRX - Difração de raios X
- EDS - Energy Dispersive X Ray Spectrometer
- FEA - Forno Elétrico a Arco
- FP - Forno-Panela
- FRX - Fluorescência de raios X
- MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura
- RAMAN - Espectroscopia Raman
- STD - Padrão
- Mt - Mega toneladas ($1\text{Mt}=10^9$ Kg)
- η - viscosidade da escória
- θ - ângulo de contato ou molhamento
- J = taxa de dissolução ($\text{g/cm}^2.\text{s}$),
- γ_{SL} = Tensão superficial sólido - líquido
- γ_{SG} = Tensão superficial sólido - gás
- γ_{LG} = Tensão superficial líquido - gás

RESUMO

O desempenho dos tijolos refratários doloma-C durante a etapa do refino do aço é fundamental para se atender às exigências técnicas de qualidade do aço e alcançar um menor custo de produção. Esses refratários são constituídos basicamente por óxido de cálcio, óxido de magnésio e carbono e são amplamente utilizados como revestimento de panela em processos siderúrgicos. O grande diferencial desse refratário deve-se à formação espontânea da fase silicato dicálcico (C_2S) que protege o refratário da penetração de escória e é um exemplo de proteção por passivação à corrosão. Entender a atuação do C_2S no mecanismo de corrosão dos refratários doloma-C é muito importante para se maximizar o desempenho do refratário e garantir a segurança operacional. Este estudo torna-se ainda mais importante, pois ocasionalmente, em operações de exceção, a prática industrial requer um rápido ajuste da composição da escória para suprir as exigências metalúrgicas. Este procedimento pode levar à corrosão ativa do refratário, o que diminui drasticamente a sua vida útil. O objetivo deste trabalho é investigar os fenômenos relacionados com a camada protetora (“*coating*”) de silicato dicálcico, a qual se origina da reação entre as escórias à base de sílica e cálcio e os refratários dolomíticos. Os fatores químicos e térmicos associados com a formação e degradação da camada de C_2S foram investigados. As amostras de C_2S foram coletadas em aciaria elétrica e caracterizadas quanto à composição química, fases formadas, granulometria e microestrutura. Avaliou-se o mecanismo de reação/dissolução do C_2S em função dos principais compostos fundentes presentes no processo de aciaria, tais como, Al_2O_3 , FeO_n e CaF_2 . Especificamente, foi estudada a influência da formação de fases e da temperatura de reação das fases que levam à fusão/dissolução do C_2S . A simulação termodinâmica (software FactSage) foi realizada para a melhor compreensão das reações citadas anteriormente, sendo que os dados gerados foram validados através de testes em forno de laboratório com controle preciso de temperatura e atmosfera. Adicionalmente, a formação do C_2S na interface refratário/escória foi avaliada em função da variação da basicidade da escória. Os ensaios laboratoriais foram complementados com três estudos de caso envolvendo a corrosão do refratário doloma-C em ambiente industrial. Esses se referem a uma corrosão ordinária (usual), ao excesso de fluorita e ao excesso de alumina na composição das escórias. Os resultados obtidos fornecem importantes subsídios à compreensão dos fenômenos envolvidos e à otimização da prática industrial.

Palavras-chaves: Refratários Doloma-C, Camada de C_2S , Corrosão.

ABSTRACT

The performance of the doloma-C refractory bricks during the steel refining step is essential to ensure the technical requirements of quality and achieve a lower cost of production. These refractories are widely used as ladle lining for the steelmaking process and are essentially constituted by calcium oxide, magnesium oxide and carbon. The great advantage of this refractory is due to the spontaneous formation of dicalcium silicate phase (C_2S) that protects the refractory from slag penetration and is an example of protection by passive corrosion. Understanding the role of the C_2S in the corrosion mechanism of doloma-C refractory is very important to maximize the performance of the refractories and ensure operational safety. This study becomes even more important because, occasionally, in exception operations, the industry practice requires a fast adjust of slag composition to fulfill the metallurgical requirements. This procedure can lead to active corrosion of the refractory, which decrease dramatically its lifetime. This work aims to investigate the phenomena involving the protective layer (coating) of dicalcium silicate (C_2S), which is formed through the reaction between lime/silica slag and doloma refractories. The chemical and thermal factors associated with the C_2S layer formation and degradation was investigated. The C_2S samples were collected in an electric steelmaking and characterized for chemical composition, formed phases, granulometry and microstructure. The mechanism of C_2S reaction/dissolution was evaluated as a function of the main fluxing compounds present in the steelmaking process, such as, Al_2O_3 , CaF_2 and FeO_n . Specifically, the influence of the phase's formation and the reaction temperature of the phases, which leads to melting/dissolution of the C_2S were studied. The thermodynamic simulation (FactSage software) was performed to better understanding the reactions aforementioned and these data were validated through testing in a laboratory furnace with precise control of temperature and atmosphere. In addition, the formation of the C_2S in refractory/slag interface was evaluated as a function of the slag basicity variation. The laboratory tests were supplemented with three case studies involving corrosion of the refractory doloma-C in an industrial process. These refer to an ordinary corrosion (usual), the excess of fluorite and the excess of alumina in the slag composition. The results provide important information to the understanding of the phenomena involved and the optimization of industrial practice

Keywords: Doloma-C refractories; C_2S layer; Corrosion.

1 INTRODUÇÃO

Em um mercado mundial competitivo e integrado, a pesquisa em materiais refratários tem se tornado cada vez mais importante e necessária para se aumentar o conhecimento sobre esses materiais, geralmente, de propriedades e microestruturas complexas. A correta seleção e aplicação de refratários podem ser diretamente relacionadas com a qualidade dos produtos industriais e como forma de reduzir os custos associados, garantido não somente o alto desempenho do refratário, mas também atendendo as exigências técnicas de qualidade do aço.

Os refratários doloma-C são amplamente utilizados como revestimento de panela em processos siderúrgicos, especialmente em aciarias semi-integradas, com aços acalmados ao silício. Eles apresentam excelente compatibilidade com as escórias básicas, são resistentes ao choque térmico e apresentam elevada refratariedade.

O grande uso dos refratários doloma-C deve-se à formação natural do silicato dicálcico (Ca_2SiO_4) na interface refratário/escória. A fase Ca_2SiO_4 (C_2S) apresenta temperatura de fusão de 2154°C (ERIKSSON, 1994) e protege o refratário da penetração de escória e é um exemplo de proteção por passivação à corrosão (LEE, 2004). Revestimentos de magnésia-C apresentam um comportamento diferente: a camada de escória fundida pode aderir e penetrar nos poros, formando uma camada conhecida como vidro de panela ou camada de escória penetrada (SIEBRING, 1996; LANDY, 2004).

É particularmente importante que os mecanismos de corrosão dos refratários dolomíticos sejam bem compreendidos, principalmente, em operações de exceção, nas quais as exigências metalúrgicas, como rápida dessulfuração do aço e/ou aumento da fase líquida na escória, causem forte dano ao revestimento, prejudicando não somente o desempenho do mesmo, mas também gerando um risco à segurança operacional. Por exemplo, de acordo com a prática industrial, em casos que o nível de enxofre esteja muito elevado no aço, torna-se necessário o aporte de considerável quantidade de fluorita (fluoreto de cálcio).

A boa resistência, frente às escórias, apresentada pelos refratários doloma-C deve-se à presença de CaO livre, não encontrado em outros materiais refratários de menor basicidade. Quando em contato com escórias básicas, não completamente saturadas em CaO, a escória começa a dissolver o CaO do tijolo, formando um líquido de alta basicidade e viscosidade, até a formação de uma camada densa de silicato dicálcico (C_2S) (LEE, 1999; RICHMOND, 2004). Esta camada é característica única deste tipo de refratário, pois ela é consequência da

presença de cal livre no tijolo a qual reage com a sílica presente na escória formando o C_2S (Bragança III, 2013). A compreensão sobre o comportamento do revestimento refratário durante o refino secundário do aço e a resistência à corrosão por escória é essencial para garantir um ótimo desempenho do material refratário. O desgaste dos tijolos na linha de escória é o maior problema do material refratário, e também contribui para aumentar os custos operacionais.

A grande vantagem da camada superficial de C_2S em panelas siderúrgicas é que ela é formada através de uma reação química termodinamicamente favorável, com forte aderência no tijolo. Isto significa que uma corrosão passiva ou indireta do refratário com uma taxa de corrosão lenta é esperada. Após a formação da camada de C_2S , a presença de óxidos como Al_2O_3 , FeO_n e CaF_2 podem dissolver a camada passiva, formando fases mais fundentes, como aluminatos e silicatos de cálcio. A separação da camada de C_2S da face do tijolo significa que a dissolução do refratário pode ser acelerada por corrosão direta (LEE, 1999).

Além da dissolução, outro agravante para a perda da camada de C_2S na face quente do tijolo dolomítico são as mudanças polimórficas que ocorrem durante o resfriamento da panela. O Ca_2SiO_4 e suas transformações polimórficas decorrentes da variação de temperatura têm sido amplamente estudados devido à considerável importância deste composto nas indústrias de materiais refratários e de cimento (NETTLESHIP, 1993). A sequência mais aceita de transformação do C_2S tem cinco polimorfos que podem existir em pressão atmosférica: α , α'_H , α'_L , β , γ (SCHWIETE, 1968; MIDGLEY, 1974).

Compreender a sequência de transformações de fase durante os ciclos de aquecimento e resfriamento é de grande importância para a tecnologia de refratários. O fenômeno “*dusting*” (fase sólida do C_2S torna-se pó) ocorre devido à transformação da fase β - C_2S para γ - C_2S durante o resfriamento lento entre 500 e 400°C, de acordo com a termodinâmica do processo, seguida por uma larga expansão volumétrica 12% (NETTLESHIP, 1992). Este fenômeno pode ser observado quando a panela de aço com revestimento dolomítico é resfriada para manutenção e reparos dos refratários.

A simulação termodinâmica é uma importante ferramenta para auxiliar na compreensão dos fenômenos envolvidos na corrosão de materiais refratários. As simulações têm como base uma série de cálculos realizados a partir de banco de dados. Estes cálculos são baseados na minimização da energia livre do sistema, sendo possível deduzir a natureza das fases sólidas, líquidas e gasosas, assim como, sua composição química e reação na condição

de equilíbrio (BERJONNEAU et al, 2009; MCCAULEY et al, 2004). Além disso, é possível se prever o ponto de saturação da escória e definir o componente óxido mais adequado, que deve ser adicionado durante o processo operacional.

Atualmente, existem diversos estudos e publicações relacionando o desempenho de refratários siderúrgicos frente aos diferentes mecanismos de desgaste, porém o número de publicações relacionando a camada de C_2S formada na superfície de contato com a escória em refratários doloma-C é limitado. LEE (1999, 2004) cita a formação desta camada, como forma de reduzir a taxa de dissolução do refratário. JANSSON (2008) avaliou a taxa de dissolução do refratário doloma-C a partir da imersão de corpos de prova em cadinhos com escória sintética de composição química, temperaturas e rotações conhecidas. Embora alguns estudos tenham relacionado a camada de C_2S ao processo corrosivo e ao desempenho do refratário doloma-C, há carência de um estudo específico sobre as características desta camada, bem como, sobre sua formação e dissolução.

O presente trabalho visa investigar a formação, manutenção e dissolução da camada protetora de C_2S (chamado no jargão industrial como ‘*coating*’), a qual se origina da reação entre as escórias à base de sílica e cálcio os refratários dolomíticos. Para compreender melhor os fenômenos envolvidos no processo, os fatores químicos e térmicos associados com a formação e degradação da camada de C_2S foram investigados. Amostras da camada de C_2S retiradas de uma panela de aciaria foram caracterizadas quanto à composição química, fases formadas e microestrutura. A dissolução da camada em função dos óxidos presentes na escória (potencialmente fundentes em relação ao C_2S), tais como, Al_2O_3 , FeO_n , e CaF_2 foi investigada. Especificamente, foi estudada a influência da formação de fases e a temperatura de formação/reação das fases que levam à fusão do C_2S . Os resultados foram analisados à luz da simulação termodinâmica com o suporte do software FactSage e foram validados através de testes em forno de laboratório com controle de atmosfera. A formação do composto C_2S foi avaliada em função da basicidade binária de escórias sintéticas e também em função da reação destas com o tijolo refratário doloma-C.

Adicionalmente aos estudos e testes propostos neste trabalho, três estudos de caso envolvendo dano aos refratários (doloma-C) de panela de aciaria elétrica foram realizados. Esses se referem a uma corrosão ordinária (usual), ao excesso de fluorita e ao excesso de alumina na composição das escórias.

Dessa forma, com o presente trabalho, almeja-se gerar uma série de resultados que possam contribuir com o desenvolvimento técnico/científico de refratários doloma-C e, além disso, pode ser uma referência à prática industrial, subsidiando-a com dados que simulam condições o mais próximo possível das reais, de modo a aumentar a vida útil dos refratários doloma-C.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Investigação dos fatores associados à formação, manutenção e degradação da camada de C_2S , como forma de agregar conhecimento e melhorar o desempenho do refratário doloma-C na produção de aços.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Caracterização técnica da camada protetora de silicato dicálcico em panela de aço de revestimento dolomítico, analisando os fatores químicos e termomecânicos que dissolvem ou desprendem a camada de C_2S do tijolo refratário doloma-C.
- b) Análise da dissolução do C_2S em função dos principais compostos fundentes (Al_2O_3 , FeO_n e CaF_2) presentes no processo de aciaria.
- c) Análise da Influência da composição da escória de panela na dissolução da camada de C_2S . Avaliou-se a variação do teor de fluorita na escória.
- d) Avaliar a formação do composto C_2S em função da basicidade binária (CaO/SiO_2) de escórias sintéticas e também em função da reação destas com o tijolo refratário doloma-C.
- e) Estudo termodinâmico (software FactSage) para auxiliar na compreensão dos fenômenos envolvidos na dissolução e formação da camada protetora de C_2S .
- f) Complementar os resultados obtidos com três estudos de caso envolvendo a corrosão do refratário doloma-C em ambiente industrial.

3 LIMITAÇÕES DO TRABALHO

A investigação científica realizada neste trabalho apresenta as seguintes limitações:

- Quanto ao uso do programa de simulação termodinâmica (FactSage 6.3).

A partir de cálculos baseados na minimização da energia livre este programa fornece valiosas informações (fases formadas, suas temperaturas, proporções e composições) em condições de equilíbrio, mas não fornecem informações da cinética do processo. No entanto, no forno panela, a cinética das reações é fortemente aumentada (devido à temperatura elevada e agitação prolongada) e as condições de equilíbrio, neste caso, aproximam-se muito das condições de operação (PRETORIUS, 1999). Além do exposto, todas as simulações termodinâmicas realizadas neste trabalho foram validadas através de testes em forno de laboratório com controle de atmosfera.

- Quanto à reprodutibilidade dos testes práticos de dissolução do C_2S :

Os testes práticos, realizados neste trabalho foram realizados em uma única etapa, sem repetição. Optou-se por realizar apenas um único ensaio, pois o custo operacional que envolve a confecção de cadinhos (grafite de alta pureza) e o controle da atmosfera do forno (gás inerte) é elevado. Além disso, os testes práticos foram realizados com o objetivo de validar as simulações termodinâmicas.

4 REVISÃO DA LITERATURA

4.1 CENÁRIO DOS REFRAATÓRIOS NA SIDERURGIA

4.1.1 Descrição Geral

As usinas siderúrgicas que produzem aços longos ao carbono (ligas ferro-carbono) são as grandes responsáveis por abastecer a indústria da construção civil, a qual é a principal consumidora desse material (Figura 4.1).

Os refratários dolomíticos (doloma-C) são largamente utilizados em usinas que produzem aços longos ao carbono. São ideais para operações com aços acalmados ao silício e uso em processos contínuos de produção de aço, apresentando neste caso, melhor custo-benefício que seus concorrentes diretos (magnésia-C). A compreensão sobre o comportamento do revestimento refratário durante o refino secundário do aço e a resistência à corrosão por escória é essencial para garantir alto desempenho do material refratário.

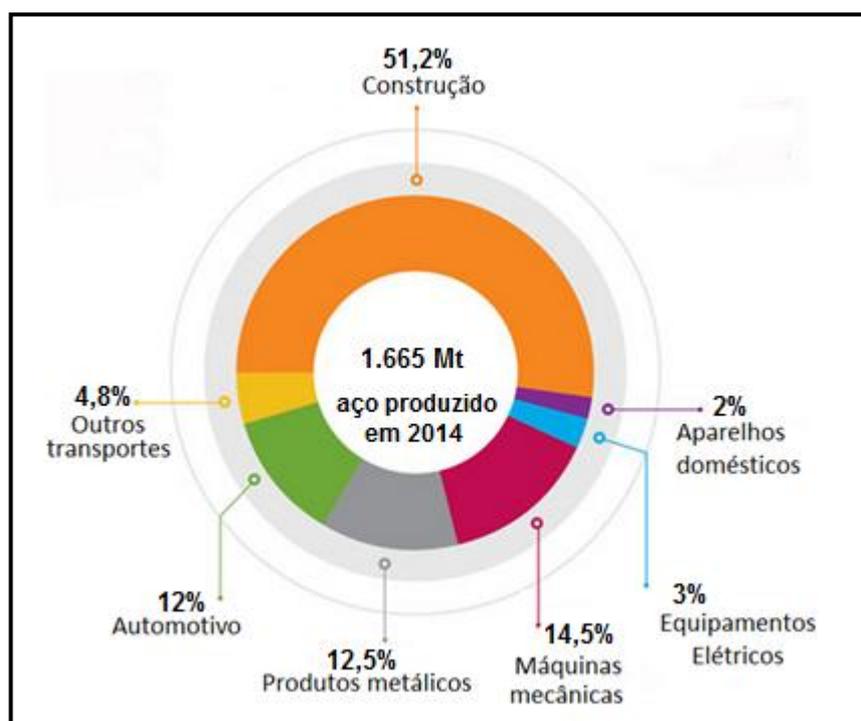


Figura 4.1 - Produção de aço por setor do mercado. Fonte: WORD STEEL, 2014.

Nos últimos anos, a produção anual de aço brasileiro foi de aproximadamente 33 milhões de toneladas, enquanto o consumo anual de refratários foi de 450 mil toneladas

(FERREIRA, 2010; STEEL STATISTICS YEARBOOK, 2011). As aciarias consomem em média entre 5 e 15 kg de refratário por tonelada de aço produzido, sendo grande parte deste consumo em refratários de panelas. O indicador de consumo específico de refratários (kg/t aço) em siderúrgicas brasileiras é compatível com os melhores valores mundiais (FERREIRA, 2010).

Segundo NAKAHARA (1997), o avanço tecnológico dos materiais refratários aplicados em siderurgia está diretamente relacionado com uma significativa redução de custos e aumento da segurança operacional nos processos siderúrgicos. Em um mercado mundial competitivo e integrado é necessário um profundo conhecimento de refratários, para sua correta seleção e aplicação, como forma de reduzir os custos associados, garantido também maior vida útil dos mesmos em operação (BRAGANÇA I, 2012).

Assim, a exigência em desempenho dos materiais refratários utilizados em siderurgia torna-se cada dia mais elevada. Um equipamento, que é afastado do ciclo produtivo para uma manutenção refratária, seja porque sua vida útil foi reduzida devido ao desgaste em trabalho ou pelo final de vida útil, aumenta os custos relativos de consumo, bem como interrompe o ciclo energético destes materiais, implicando gastos em reaquecimento ou, por fim, destinação para aterros (RAMOS, 2012).

4.2 PRODUÇÃO DO AÇO EM ACIARIAS ELÉTRICAS

O processo de produção do aço em aciarias elétricas, descrito por BRADASCHIA (1986), compõe-se das seguintes etapas gerais:

- Refino Primário (Refino Oxidante): tem por objetivo fundir a carga fria (carga metálica, formadores de escória e carburantes), ajuste da composição química em condições oxidantes e ajustar a temperatura de vazamento.
- Refino Secundário (Metalurgia de Panela): acerto da composição química sob condições redutoras, limpeza inclusionária e ajuste da temperatura para lingotamento.
- Lingotamento: O aço líquido é solidificado em uma forma compatível com o produto final.

4.2.1 Refino Primário

O processo inicia-se no forno elétrico a arco (FEA) com a fusão das matérias-primas, basicamente sucata de aço e ferro-gusa (incluindo ou não ferro-esponja na carga). O refino, nesta fase, caracteriza-se pelo conjunto de reações com o oxigênio para o abaixamento dos teores de carbono, silício, manganês e fósforo do banho.

Os objetivos mais importantes nesta fase de refino são o ajuste do teor de carbono e de fósforo. Ao fim do período oxidante a escória deve ser totalmente removida, pois qualquer quantidade remanescente possibilitaria a reversão do fósforo, nela contido, para o banho na fase redutora que normalmente se segue.

4.2.2 Refino Secundário do Aço

No forno-panela (FP), como o nome sugere, a própria panela é utilizada como reator para as operações do refino secundário, liberando o forno elétrico para a próxima corrida. Construtivamente, o forno-panela compõe-se de uma abóboda de aço revestida com material refratário por onde passam os eletrodos do sistema de aquecimento, de um sistema de borbulhamento de gás inerte, comumente um plugue poroso, ou por agitação eletromagnética. Este sistema possibilita manter aquecidos o aço e a escória em condições redutoras que é fundamental para a qualidade do aço.

As principais operações do refino secundário são:

- Agitação por borbulhamento de gás inerte;
- Adição de elementos de liga para ajuste da composição química;
- Reaquecimento;
- Aplicação de vácuo.

Segundo o “INTERNATIONAL IRON AND STEEL INSTITUTE (2009)” as panelas utilizadas em aciaria sofreram mudanças significativas ao longo do tempo. De um simples recipiente de transporte do aço líquido, do forno elétrico ao lingotamento, a panela foi transformada em um reator de ajuste da composição final do aço, liberando o forno elétrico para a próxima corrida. As primeiras panelas vazadas pelo fundo tinham um mecanismo de haste tampão. As panelas atuais passaram a receber aquecimento (forno-panela) e a servir de vaso de reação para operações de desoxidação, dessulfuração e desgaseificação, tendo que suportar um novo conjunto de solicitações (altas temperaturas, escórias corrosivas, grandes tempos de residência e agitação violenta do banho, etc.).

Desenvolveram-se ainda técnicas de controle que permitiram o ajuste de temperatura e composição química em faixas muito estreitas, além de proporcionar o encharque térmico da panela, reduzindo perdas de temperatura no lingotamento, obtendo-se a produção de aços mais limpos (OREHOSKI; RELLERMEYER, Apud ANDRADE, 2009).

O objetivo geral do refino na panela é a entrega de aço líquido homogêneo para o molde ou estação de lingotamento na temperatura, tempo e especificações químicas corretas.

Os objetivos específicos do forno-panela são:

- Desoxidação;
- Dessulfuração;
- Adição de elementos especiais;
- Correção da composição química;
- Acerto da temperatura para a etapa do lingotamento.

As siderúrgicas modernas utilizam a técnica da metalurgia da panela para a execução do refino secundário, com o objetivo de aumentar a produtividade, a qualidade e a redução dos custos de processo.

Além dos processos acima citados, na metalurgia secundária também foram instalados equipamentos que permitem a eliminação do hidrogênio expondo o aço a pressões reduzidas. Este procedimento é denominado desgaseificação a vácuo.

O ciclo de panela em uma aciaria é realizado por uma sequência de operações que podem ser detalhadas em duas etapas: a primeira delas corresponde ao tempo em que a panela encontra-se com aço no seu interior e a segunda delas, o tempo em que a panela encontra-se vazia.

O ciclo operacional de uma panela segundo CASSÉTE (2000) é definido como o período de tempo compreendido entre o vazamento da corrida em um revestimento previamente aquecido e o retorno desse mesmo revestimento para um novo vazamento, incluindo as fases de espera após vazamento, operação no forno panela, operação de lingotamento, limpeza, manutenção e posterior reaquecimento.

A Figura 4.2 ilustra o ciclo operacional de painelas em uma Aciaria Elétrica. Uma panela para entrada em ciclo requer um período de aquecimento. Se este ocorre de maneira brusca pode existir degradação dos refratários.

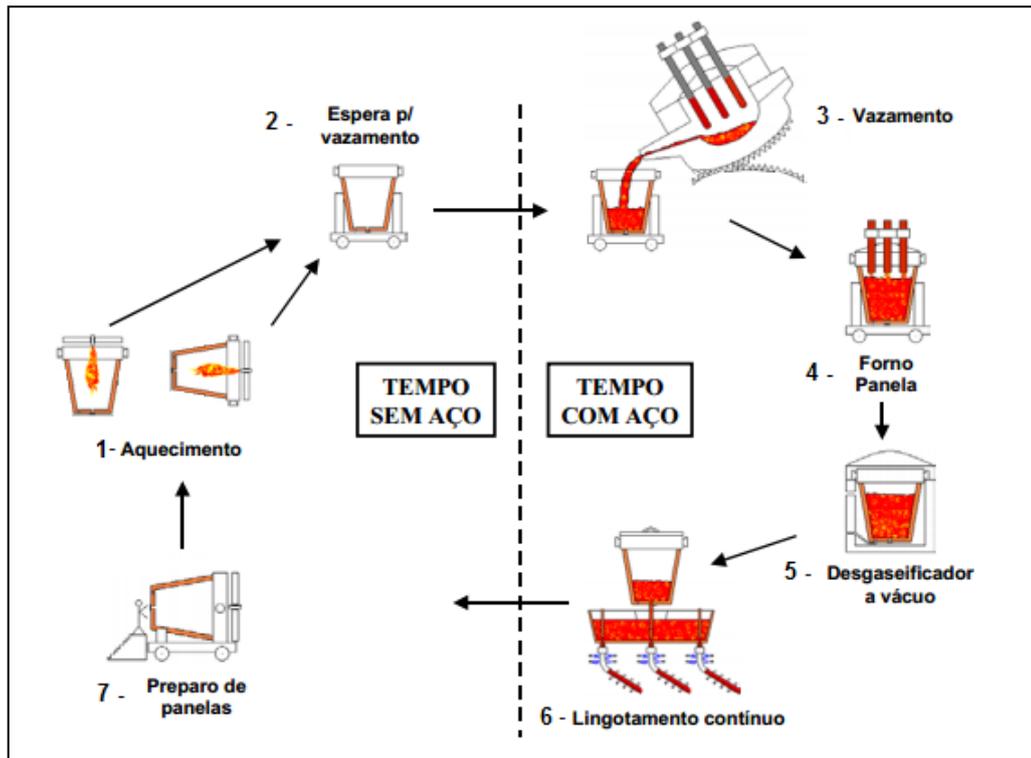


Figura 4.2 - Ilustração do Ciclo Operacional de Panela em uma Aciaria Elétrica. (Fonte: adaptado de International Iron and Steel Institute).

O aquecimento de uma panela é realizado na posição vertical e horizontal, etapa 1, da Figura 4.2. O aquecimento na posição vertical tem por finalidade realizar o travamento dos tijolos após dilatação, secagem das massas utilizadas para assentamento, pois as massas utilizadas ainda estão úmidas, não sendo capaz de fixar as sedes. O aquecimento na posição horizontal é realizado nas panelas que estão novas ou em ciclo de operação em uma aciaria. Este é um ciclo reduzido, pois, as panelas já se encontram com elevadas temperaturas na face quente (FERREIRA, 2010).

Esse aquecimento é realizado através da queima de óleo ou gás. Segundo CASSÉTE (2000) a quantidade de calor necessária para se aquecer o revestimento refratário é uma função do calor específico do material utilizado, da temperatura da face quente desejada, da massa do revestimento e das perdas térmicas.

O gradiente térmico imposto aos revestimentos refratários durante as etapas de aquecimento e resfriamento impõe fortes efeitos de tensões termomecânicas. Manter um revestimento o maior tempo possível sem resfriar é uma condição necessária para se otimizar o desempenho dos mesmos.

Antes do vazamento, a panela deve ser destinada para a selagem da válvula de fundo de panela. Esta etapa tem a função preencher o canal de passagem do aço com a areia de vedação, impedindo o contato do aço com a válvula gaveta. Esta operação é executada com a panela na posição vertical.

Para entrar em operação a panela é enviada para o trole de vazamento, etapa 3, Figura 4.2, onde permanece aguardando o aço líquido. Nessa etapa do processo durante o vazamento são também adicionadas as ligas e cales para desoxidação do banho e formação da escória. O tempo de permanência nessa etapa do processo é bastante relevante, devido às perdas térmicas da panela.

Após vazamento, segue-se para a estação de tratamento de refino secundário no forno-panela, etapa 4, Figura 4.2. Nesta etapa do processo tem-se como objetivo acertar a composição química final do aço, atingir a temperatura ideal para lingotamento, dessulfurar e remover as inclusões. A perda térmica existente entre o vazamento e operação de refino secundário, deve ser recuperada no forno-panela, aumentando o consumo de energia, eletrodos e refratários.

O maior custo decorrente do aquecimento no forno-panela fica para os materiais refratários. Os refratários da linha de escória são os mais desgastados, e isso se deve a dois fatores: o primeiro deles, ataque do arco elétrico e o segundo, reação com a escória devido às altas temperaturas. As taxas de aquecimento, segundo RIBEIRO (2005), variam entre 3 e 5 °C/min. Estes valores são obtidos em panelas em regime estacionário com potência máxima. Assim, é importante que exista um sincronismo entre Forno e Lingotamento, para que o aço seja enviado do refino primário em condições adequadas de temperatura e composição química, afim de que o forno-panela tenha tempo suficiente para realizar as operações necessárias.

Durante o lingotamento, etapa 6, Figura 4.2, existe uma redução da área de contato do aço líquido com a face quente do revestimento, devido ao esvaziamento do aço líquido da panela. Isso faz com que a maior parte da parede interna fique exposta a perdas de temperatura, resfriando a panela. A perda térmica é minimizada com a utilização de tampas, gerando uma retenção de calor no interior da panela.

Para manter o revestimento sempre aquecido é necessário reduzir o tempo entre final de lingotamento e próximo vazamento. Terminado o lingotamento a panela vazia começa a resfriar continuamente e assim permanece até que seja levada para limpeza, inspeção e

manutenção, e enviada para vazamento ou aquecimento. Nesse período ocorrem as maiores perdas térmicas da panela, pois a mesma permanece no trole (torre) esperando a sua retirada.

A história térmica da panela é muito bem tratada tanto por HLINKA et al. (1985) quanto por TOMAZIN et al. (1986) que, através de modelos matemáticos, mostraram que a história térmica afeta significativamente as perdas no vazamento do aço, durante o tempo de permanência do aço na panela e no lingotamento. As diferentes condições térmicas encontradas nas panelas para vazamento devem ser compensadas via pré-aquecimento ou ajuste na temperatura de vazamento, porém a melhor prática é aquela que mantém a maior estabilidade térmica da panela (conhecido no jargão industrial como encharque da panela).

MINION e LECKIE (1986) postularam que as perdas de temperatura do aço após vazamento podem ser minimizadas com uma boa prática de panela consistindo de:

- I) Uma alta temperatura do refratário de trabalho reduzindo a perda de calor;
- II) Isolamento térmico de refratário para reduzir a perda térmica de calor por condução em regime estacionário;
- III) Uso de tampa para reduzir a perda térmica por radiação para a atmosfera.

Após lingotamento a panela é removida do trole e levada para limpeza, manutenção e inspeção, etapa 7, Figura 4.2. Ela é então suspensa horizontalmente para ser basculada, removendo a escória do fundo da panela. A limpeza da sede de plug é realizada com a utilização de oxigênio através de uma vara consumível. Nessa etapa, a pressão da rede é de extrema importância para não gerar desgaste excessivo das sedes de válvula e plug. A retirada da escória residual no fundo da panela e a limpeza da borda são executadas com uma máquina móvel (Telehunter). Se esta operação não for executada com cautela, pode existir desgaste por abrasão e impacto acentuado nos refratários de linha de metal, escória e borda livre ou até mesmo a remoção dos tijolos, impedindo a panela de retornar ao ciclo do processo. Alternativamente, a panela é colocada em 90° para a queda dos resíduos.

A metalurgia de panela e o processo de desgaseificação a vácuo contribuíram fundamentalmente para o aumento do tempo de residência do aço na panela. Isso mudou significativamente a complexidade dos fatores de influência na seleção de materiais refratários que fizessem frente a novas solicitações de serviço para as panelas de aço. Assim, as funções desempenhadas pela panela no refino obrigou a utilização de materiais refratários

de melhor qualidade, traduzido pela melhor estabilidade físico-química e propriedades térmicas.

4.2.3 *Lingotamento do Aço*

O aço líquido deve ser solidificado de uma forma compatível com a forma final do produto, através de duas maneiras:

- Lingotamento Convencional;
- Lingotamento Contínuo.

Lingotamento Convencional

Recebe esta denominação a forma de produção do aço mais difundida até meados do século XX. Consiste do vazamento do aço da panela diretamente em lingoteiras e mantido aí até a sua completa solidificação. A explicação para sua intensa aplicação se deve à simplicidade da operação e a um mínimo controle da temperatura de lingotamento.

Lingotamento Contínuo

O lingotamento contínuo é a última etapa do processo de fabricação do aço em aciarias atuais. A característica básica desta operação é a solidificação contínua do aço líquido no molde em uma peça de formato mais próximo e adequado ao produto final. A continuidade do processo é obtida pelo sequenciamento de corridas enviadas à máquina do lingotamento contínuo. O aço líquido da panela é transferido para um distribuidor e deste para os moldes dos veios. A solidificação do aço no molde possibilita a extração contínua dos tarugos ou placas.

O crescimento e o impacto do lingotamento contínuo na siderurgia se devem principalmente as seguintes características: aumento de produção, melhora do rendimento entre aço líquido e o produto final e a melhora na qualidade do aço.

O lingotamento contínuo apresenta as seguintes vantagens sobre o lingotamento convencional:

- Facilidade de controle do processo;
- Melhor rendimento;
- Economia de energia;

- Economia de mão de obra;
- Melhoria do controle da qualidade e consistência do produto;
- Menores emissões nocivas para o ambiente e operadores;
- Redução dos níveis de estoque.

Para que estas vantagens sejam alcançadas o lingotamento contínuo requer um controle preciso de tempos e das temperaturas ao longo de todas as etapas do processo. Este controle tem sido possível através do desenvolvimento da metalurgia da panela, do aumento da precisão da composição química, da melhoria do processo primário e da instalação de equipamentos mais modernos.

4.3 REFRAATÓRIOS UTILIZADOS EM PANEAS DE ACIARIAS ELÉTRICAS

Os revestimentos refratários de paneas de aço se dividem em conformados e não conformados.

Os refratários não conformados são definidos de acordo com a NBR 8826:2014 “refratário que não possui forma física nem dimensões definidas”. Após a sinterização eles formam uma única peça estrutural, por isso também são denominados de revestimentos monolíticos.

Dentre os refratários conformados, atualmente existe uma série de formatos padronizados pelos fabricantes, tais como: radial, arco, cunha e circular. Os revestimentos conformados se dividem em dois tipos: tijolos de segurança (permanentes) ou tijolos de trabalho (tijolo que fica em contato direto com metal/escória/gases e etc.).

Segundo CARVALHO NETO (1989) revestimento permanente tem a função de promover isolamento térmico e proteger a carcaça metálica da panela. Normalmente são empregados tijolos queimados de alta alumina nas regiões do fundo e linha de metal e aluminosos associados com básicos na linha de escória.

Os refratários de trabalho são aplicados na zona de impacto (fundo da panela), na linha de metal (parede), linha de escória e região acima da linha de escória (borda livre), tendo como função principal proteger o refratário permanente (Figura 4.3).

De acordo com OLIVEIRA (2005) as solicitações ao refratário variam em função da região da panela. É necessário que para cada região seja utilizado o refratário que apresente as

propriedades mais compatíveis com as solicitações. A seleção adequada de refratários para uma panela terá um impacto sobre o desempenho global do revestimento.

A fim de selecionar corretamente um refratário, é necessário entender os diferentes tipos de materiais refratários. Os materiais refratários utilizados em panelas de aciarias elétricas podem ser dolomíticos, magnésia-carbono ou aluminosos, dependendo do local onde serão aplicados, bem como do tipo de aço a ser produzido.

Alguns tipos de refratários apresentam melhor desempenho em função do ambiente a que estão expostos, ou seja, o refratário dolomítico é ideal para operações com aços acalmados ao silício com operação contínua da panela (refratários permanecem quentes) e os refratários MgO-C/MAC são indicados para usinas que produzem aços acalmados ao alumínio independente do ciclo da panela ser ininterrupto.

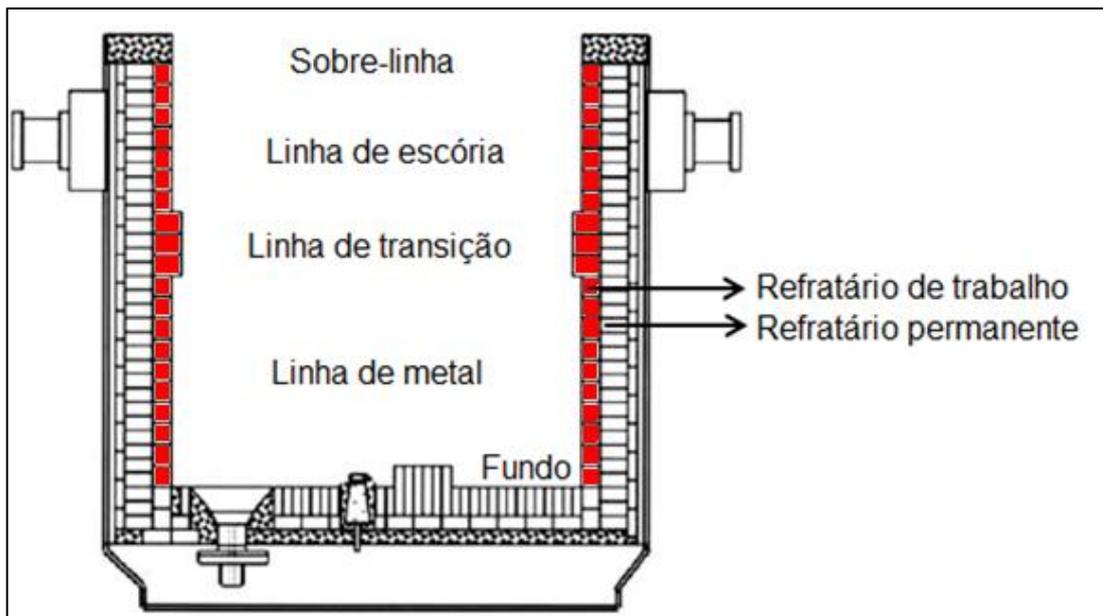


Figura 4.3 - Desenho esquemático de uma panela.

CARVALHO NETO (1989) definiu que as principais solicitações dos refratários de trabalho são:

- Erosão do metal líquido, principalmente durante o vazamento do aço do FEA para a panela, pois o impacto do jato de aço gera desgaste acentuado;
- As variações de temperatura existentes no ciclo de uma aciaria;
- Elevado tempo de contato entre o metal líquido e o revestimento refratário;

- Corrosão pela escória, que ocorre durante o vazamento da panela para o distribuidor, à medida que a escória vai descendo pela parede.

Segundo CASSÉTE (2000) para um bom desempenho dos revestimentos na região de trabalho e linha de escória, principalmente dos revestimentos dolomíticos, recomenda-se cuidados operacionais durante o seu uso, tais como:

- Pré-aquecimento dos novos revestimentos a 1000°C, em um tempo mínimo de 12hs;
- Otimizar o número de panelas no ciclo mantendo-as o mais quente possível;
- utilizar tampas e/ou pré-aquecedores nos períodos de panela sem aço;
- Promover a formação de fases protetoras como silicato dicálcico (“coating”) através do controle da qualidade da escória;

Na região da linha de escória são empregados os refratários de magnésia-C ou doloma-C, por apresentarem propriedades adequadas frente às solicitações químicas e termomecânicas.

A região de borda livre se encontra acima da linha de escória e, segundo CARVALHO NETO (1989), está sujeita a solicitações de oxidação, temperaturas elevadas, variações de temperatura e ataque químico. Práticas operacionais de forno panela podem gerar desgaste nessa região devido à ação do arco elétrico. Sendo assim, os refratários aluminosos não são recomendados, sendo prática usual a utilização do mesmo produto da linha de escória.

4.4 REFRAATÓRIOS DOLOMÍTICOS

Em aciarias semi-integradas, com aços acalmados ao silício, os refratários dolomíticos (doloma-C) têm sido amplamente utilizados, pois apresentam o melhor custo-benefício, sendo compatíveis com as escórias básicas utilizadas e resistentes ao choque térmico.

Tijolos dolomíticos constituídos por aproximadamente 60% de CaO e 40% MgO são frequentemente usados como revestimento em panelas siderúrgicas para produção de aço JANSSEN (2008). São materiais oriundos do mineral dolomita, o qual é um carbonato duplo de cálcio e magnésio ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) que se decompõem no aquecimento libertando o dióxido de carbono e originando MgO (~700°C) e CaO (~900°C). O mineral dolomita geralmente contém algumas impurezas que estão frequentemente associadas com minerais secundários.

Refratários dolomíticos são usualmente de alta pureza, contendo no máximo de 2,5% de impurezas RICHMOND (2004).

Apesar da grande ocorrência de dolomita, existem apenas um número limitado de depósitos de dolomita no mundo que têm satisfatória uniformidade, pureza e comportamento de calcinação para serem processados economicamente num grau de matéria prima de pureza elevada que é necessária para a produção de refratários doloma. O termo doloma refere-se à dolomita calcinada. O carbonato (dolomita) é convertido para óxido (doloma) e sinterizado em temperaturas superiores a 1850°C para alcançar satisfatória densidade e resistência à hidratação RICHMOND (2004).

A dolomita quando calcinada reage com a umidade e o CO₂ presentes na atmosfera. A consequente variação volumétrica promove a desintegração das peças pré-moldadas, fazendo com que cuidados sejam necessários durante a estocagem e instalação desses materiais.

A alta refratariedade é explicada pelo fato do óxido duplo apresentar temperatura de fusão acima de 2300°C, como pode ser visto no diagrama CaO-MgO da Figura 4.4. MgO e CaO possuem estrutura cristalina semelhante e apresentam comportamento limitado em solução sólida. Os raios iônicos do Mg²⁺ e Ca²⁺ não são próximos (0,86 Å para Mg²⁺ e 1,26 Å para Ca²⁺). Como pode ser deduzido a partir da Figura 4.4, uma significativa solução sólida de CaO com MgO ou MgO com CaO pode ser obtida por sinterização em 2000-2200°C JANSSON (2008).

Produtos dolomíticos constituem uma importante classe de refratários que são usados, por exemplo, em fornos rotativos de cimento, cadinhos de aço e desgaseificadores a argônio-oxigênio. Os tijolos de dolomita oferecem um bom equilíbrio entre baixo custo e boa refratariedade para certos usos. Eles também apresentam boas características metalúrgicas para certas aplicações em aciarias. São basicamente utilizados na indústria siderúrgica e cimenteira, e sua aplicação fora delas é relativamente reduzida. São especialmente usados em reparações de soleira de fornos elétricos a arco. Também bastante usados em revestimento de trabalho das paredes de painéis de usinas de aços e como um dos agentes de extração do MgO da água do mar.

O refratário dolomítico requer uma série de cuidados especiais devido à tendência para se deteriorarem em consequência da reação de hidratação. O grau de hidratação depende da umidade relativa, da temperatura, tempo, e das quantidades de CaO e impurezas no tijolo.

A reação volumetricamente expansiva de formação do Ca(OH)_2 leva à quebra dos grãos e o trincamento da matriz, isto limita o tempo de vida útil no estoque. Como antídoto, deve-se transformar a cal livre em um silicato ou ferrita dicálcica. O mesmo problema ocorre se após entrar em operação, o vaso/forno ficar longo tempo sem uso, como em operações em bateladas, em usinas que produzem diferentes tipos de aços especiais.

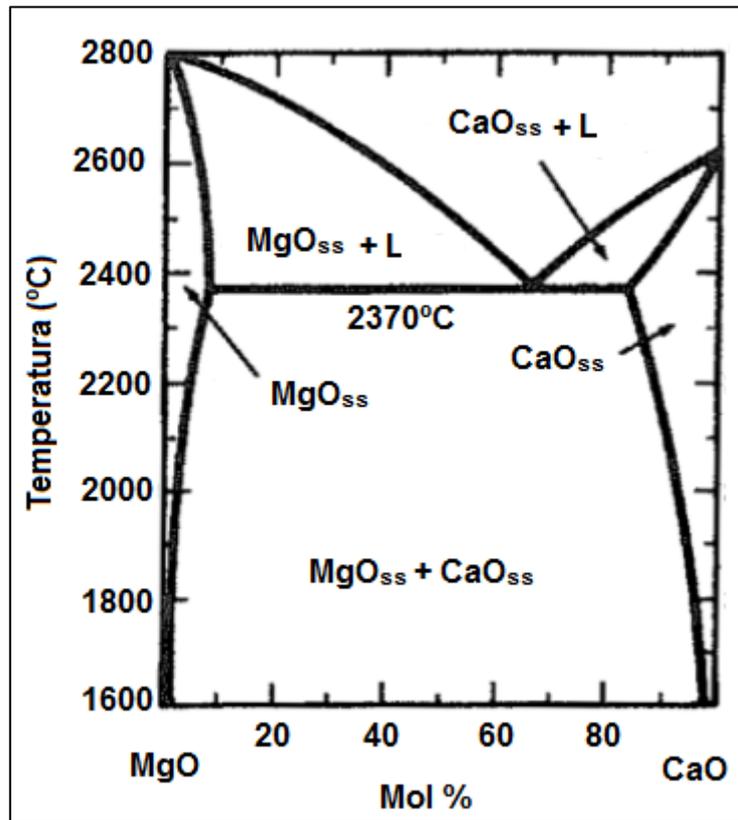


Figura 4.4 - Diagrama binário CaO-MgO. Fonte: JANSSON (2008).

Especificamente, em relação à produção de aços de elevada qualidade, os refratários dolomíticos apresentam excelente compatibilidade com as escórias básicas, aliados a sua elevada refratariedade SCHACHT (2004). A boa resistência às escórias, deve-se à presença de CaO livre, não encontrado em outros materiais refratários de menor basicidade. No contato com escórias não saturadas em CaO, uma camada densa de CaO recristalizado e silicato dicálcico se forma na face do tijolo, limitando a posterior penetração de escória. Entretanto, escórias deficientes em CaO e altas em óxidos R_2O_3 podem ser bastante agressivas. Isto é devido à formação de aluminatos e/ou ferritas com ponto de fusão significativamente abaixo de 1600°C (BRAGANÇA II, 2012).

A baixa resistência aos óxidos de ferro é melhorada graças ao carbono residual, essencial em operações metalúrgicas. O carbono tem a capacidade de inibir uma penetração profunda das escórias provavelmente por uma combinação de vários efeitos como, por exemplo, o bloqueio físico dos poros e diminuição da molhabilidade, além do carbono reagir com escórias ferrosas, reduzindo o óxido de ferro presente a FeO ou mesmo ferro metálico, que são virtualmente não corrosivos quer para a magnésia quer para a cal (SEGADÃES, 1997).

4.5 ESCÓRIAS

4.5.1 Definição

Encontrar ou criar uma definição que atenda toda a ampla variedade de funções e variantes das escórias é bastante difícil. A seguir, estão listadas algumas definições encontradas na literatura:

- Escória é um termo genérico usado para designar uma grande variedade de compostos simples ou complexos, que podem ser de diferentes fontes, formando uma fase separada do banho metálico, devido a sua imiscibilidade e baixa densidade (COUDURIER, 1985).
- Escórias são soluções iônicas consistindo de óxidos metálicos e fluoretos que flutuam sobre a superfície do aço líquido. Completa ou parcialmente líquidas (PRETORIUS, 1999).
- Escórias são soluções ou misturas de óxidos podendo formar soluções completamente líquidas ou uma mistura de solução líquida e sólida. Em particular, as escórias são utilizadas para remover impurezas, tais como, enxofre, fósforo e inclusões metálicas. Além disso, atuam como isolante térmico do banho metálico (FRUEHAN, 2004).
- Produto não metálico, que essencialmente consiste em silicatos de cálcio e ferro, combinados com óxidos de Fe, Al, Mn, Ca e Mg fundidos, que aparece como coproduto do aço resultante das atividades realizadas nas usinas integradas e semi-integradas de aço - (*American Society for Testing and Materials* - ASTM) (1999).

A composição química e a temperatura, que indicam a estrutura, que definem as propriedades, que determinam o desempenho das escórias permite controlar os parâmetros químicos, físicos e térmicos, que ocorrem durante a fabricação do aço. Esses parâmetros

podem ser inclusive interdependentes, quando se afeta um, altera o outro simultaneamente (BIELEFELDT, 2013).

Convém lembrar que existem alterações que podem melhorar um parâmetro e piorar o outro. Como o caso do aumento da difusão de óxidos nas escórias do forno-panela, o qual pode melhorar a captação de inclusões, mas piorar o ataque químico aos refratários da panela. Isto requer ao se desenhar uma escória, ter em mente o foco principal, juntamente com eventuais efeitos adversos que podem ocorrer em determinadas circunstâncias (BIELEFELDT, 2013).

4.5.2 Composição

As escórias são formadas por um grande número de óxidos. Para efeito de estudo, existem composições típicas onde são determinados os principais óxidos. Esses óxidos são normalmente adicionados ou são gerados nas reações de refino durante o processo de fabricação. A Tabela 4.1 apresenta os principais compostos existentes nas escórias industriais.

Tabela 4.1 - Principais óxidos encontrados nas escórias de aciaria.

Óxidos	Práticas mais usadas	Origem
CaO	Adicionado	<ul style="list-style-type: none"> - Cal (96% CaO). - Dolomita ($\approx 58\%$ CaO e 39% MgO). - Cálcio-Aluminatos ($\approx 45\%$ CaO e 53% Al₂O₃). - Refratários dolomíticos.
MgO	Adicionado	<ul style="list-style-type: none"> - Dolomita ($\approx 58\%$ CaO e 39% MgO). - Magnésia ($> 92\%$ MgO). - Refratários magnesianos e dolomíticos.
SiO ₂	Do processo ou da carga	<ul style="list-style-type: none"> - Oxidação do Si na carga ($\underline{\text{Si}} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2$). - Desoxidação do aço ($2\underline{\text{O}} + \underline{\text{Si}} = \text{SiO}_2$). - Areia e terra. - Refratários sílico-aluminosos.
Al ₂ O ₃	Do processo ou adicionado (FP)	<ul style="list-style-type: none"> - Oxidação da carga ($2\underline{\text{Al}} + 3/2\text{O}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3$). - Desoxidação do aço ($3\underline{\text{O}} + 2\underline{\text{Al}} = \text{Al}_2\text{O}_3$). - Escória sintética Cálcio-Aluminatos ($\approx 45\%$ CaO e 53% Al₂O₃).

		- Escória sintética Bauxita (> 80% Al_2O_3). - Refratários (Alta alumina).
CaF_2	Adicionado na panela	- Conteúdo de Fluorita entre 80 e 90%. O restante composto principalmente de SiO_2 e $CaCO_3$.
FeO	Processo no FEA	- Carga ($2Fe + O_2 = 2FeO$).
MnO	Processo no FEA	- Carga ($2Mn + O_2 = 2MnO$). - Desoxidação do aço ($O + Mn = MnO$).

Fonte: PRETORIUS (1999).

Outros componentes, como MnO , Cr_2O_3 e P_2O_5 podem aparecer em algumas etapas. Também podem estar presentes C, N, S, H.

O CaO e o MgO presentes em todas as etapas do processo são chamados de escorificantes ou refratários. O CaO atua nas operações de desfosforação, desoxidação e dessulfuração. O MgO atua para tornar a escória compatível com os refratários utilizados nos diversos equipamentos da aciaria.

Como esses dois óxidos possuem um elevado ponto de fusão ($CaO \sim 2600^\circ C$ e $MgO \sim 2800^\circ C$) é preciso estabelecer uma composição de escória líquida ou parcialmente líquida adequada com as temperaturas executadas no processo de fabricação de aço propriamente dito. Para que isso possa ocorrer, as escórias necessitam possuir em sua composição SiO_2 , Al_2O_3 , CaF_2 e FeO_n . Esses óxidos são chamados de fluxantes ou fundentes e seu objetivo é controlar as frações líquida e sólida das escórias. Através da formação de compostos com baixo ponto de fusão ou diluição.

4.5.3 Interações entre refratário e escória – Aplicação de Diagramas de fases

Diagramas de fase são as ferramentas mais poderosas que um metalúrgico pode ter para compreender as interações entre escória e refratário. A maioria das pessoas não os entende e costumam usar a desculpa de que estes diagramas retratam condições de equilíbrio, que nunca foram atingidos em condições reais de produção de aço, concluindo que os diagramas são dispensáveis. No entanto, no forno-panela, a cinética das reações é fortemente aumentada (devido à temperatura elevada e agitação prolongada) e as condições de equilíbrio, neste caso, aproximam-se muito das condições de operação (PRETORIUS, 1999).

As boas práticas da escória baseado no equilíbrio ideal entre os óxidos refratários (CaO e MgO) e os componentes fundentes (SiO₂, Al₂O₃, CaF₂, FeO) está se tornando uma questão essencial em muitas empresas, devido à crescente necessidade enfrentada pelos usuários finais para cortar custos e produzir aços de alta qualidade (MCCLANAHAN, 2003; ÁVILA, 2009; KWONG, 2002).

A aplicação de diagramas de fases para escórias pode, portanto, ser uma ferramenta extremamente útil para produzir composições de escórias mais favoráveis dentro de determinado sistema. Uma escória favorável deve ser capaz de melhorar a qualidade do aço e ser compatível com os refratários empregados. Estes não são objetivos opostos, pois a melhor qualidade de escória à siderurgia também será a melhor escória á compatibilidade refratária (PRETORIUS, 1999). Estas escórias favoráveis têm uma consistência "cremosa" e são normalmente apenas saturada em relação ao CaO e MgO, ou ambos (dependendo do refratário empregado).

O segredo para uma escória é encontrar o equilíbrio entre os óxidos refratários e os óxidos fluxantes (ou fundentes). O balanço entre esses irá gerar uma escória compatível com a qualidade dos revestimentos refratários empregados. A complexidade em encontrar o balanço entre os óxidos fundentes é que uns são mais fundentes do que outros, assim apresentam diferentes efeitos na solubilidade do CaO e MgO presentes na escória.

De acordo com a Tabela 4.2, os principais óxidos podem ser separados em dois grupos:

Tabela 4.2 - Óxidos refratários e óxidos fundentes e suas temperaturas de fusão.

Óxidos Refratários	Óxidos Fundentes	Temperatura de Fusão
CaO		2600 ° C
MgO		2800 ° C
	SiO ₂	1720 ° C
	Al ₂ O ₃	2030 ° C
	FeO	1370 ° C
	MnO	1850 ° C
	CaF ₂	1420 ° C

Fonte: PRETORIUS (1999).

Os componentes óxidos das escórias podem ser classificados como ácidos, básicos ou anfóteros (ou seja, podem agir como ácido ou base). Apesar das diferentes tecnologias disponíveis hoje em dia, a basicidade das escórias industriais não pode ser medida, motivo pelo qual têm sido desenvolvidas múltiplas formulações para poder expressar a basicidade. A aproximação comumente utilizada é o uso do denominado índice de basicidade, que corresponde à relação entre óxidos básicos (numerador) e óxidos ácidos (denominador).

Classificação dos diferentes óxidos conforme o caráter básico, anfótero ou ácido:

Básico: Na₂O, BaO, SrO, CaO, MnO, FeO, ZnO, MgO, BeO

Ácido: SiO₂, P₂O₅

Anfóteros: Cr₂O₃, Fe₂O₃, Al₂O₃, TiO₂

A expressão mais comumente usada no processo siderúrgico é a relação B₂ (basicidade binária), que é a relação em massa de CaO e SiO₂ (%CaO / %SiO₂), outras relações podem também ser usadas:

$$B_3 = \% \text{ CaO} / (\% \text{ SiO}_2 + \% \text{ Al}_2\text{O}_3)$$

$$B_4 = (\% \text{ CaO} + \% \text{ MgO}) / (\% \text{ SiO}_2 + \% \text{ Al}_2\text{O}_3)$$

$$B_5 = (\% \text{ CaO} + \% \text{ MgO}) / (\% \text{ SiO}_2)$$

Os principais problemas associados ao denominado índice de basicidade são:

- Implicam classificar os componentes como ácidos ou básicos, e, além disso, não contemplam as diferenças entre as basicidades relativas (ou acidez relativa) dos diferentes óxidos.
- Com estes índices, é impossível avaliar a basicidade de escórias que não incorporarem em sua composição componentes ácidos reconhecidos.

Os refratários dolomíticos são ideais para operações com aços acalmados ao silício com uso contínuo da panela (refratário permanece quente), no entanto, faz-se necessário saturar a escória em MgO e CaO, de modo que a presença destes elementos na escória não provenha do revestimento refratário, que é à base de CaO e MgO.

Os óxidos fluxantes em geral estão presentes na fase líquida da escória e também podem estar presentes na fase sólida, formando fases mineralógicas de elevado ponto de fusão, como é o caso da magnésia-wustita (MgO.FeO) e do silicato de dicálcico (Ca₂SiO₄).

Um dos indicadores para se controlar a presença dessas fases é a relação CaO/SiO_2 da escória, ou seja, a basicidade binária.

Uma maneira didática de entender a aplicação dos diagramas de equilíbrio na formação das escórias consiste em analisar a interação entre cada um dos óxidos ou um conjunto dos mesmos, em relação ao óxido majoritário do revestimento do refratário.

Os diagramas de fase podem ser usados para prever o comportamento face à corrosão e comparar qualitativamente a resistência à corrosão, do refratário em diferentes escórias ou diferentes refratário na mesma escória (PRETORIUS, 1999).

As áreas de maior interesse para os aciaristas referem-se àquelas em que a relação CaO/SiO_2 (C/S), expressa em percentual, é acima de 1,5. Por exemplo, o diagrama binário $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ da Figura 4.5 revela que escórias que apresentam basicidade na faixa de 0,54 a 1,22 possuem temperatura de líquidos na faixa de 1436°C e 1500°C e, portanto, são líquidas e extremamente agressivas aos revestimentos à base de CaO e MgO . Nessa faixa de operação essas escórias apresentam-se extremamente fluídas.

Ainda na Figura 4.5, pode-se observar que para uma escória com relação CaO/SiO_2 igual a um, na temperatura de operação dos fornos industriais, que é de $\sim 1650^\circ\text{C}$, encontra-se totalmente líquida. Ainda nessa mesma temperatura, à medida que o teor de CaO é aumentado, a partir de uma basicidade de aproximadamente 1,3, o limite de solubilidade da CaO é excedido, ocorrendo a precipitação de uma segunda fase $\text{Ca}_2\cdot\text{SiO}_4$ ou $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ mais uma fração líquida, sendo que $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ apresenta caráter básico.

Através de uma análise do diagrama $\text{CaO}-\text{SiO}_2$, pode-se entender porque objetiva-se trabalhar as escórias com basicidade C/S acima de 1,5. Estas possuem temperatura de fusão mais elevada, são constituídas de fase líquidas e sólidas nas temperaturas de trabalho na aciaria, apresentam maior viscosidade e são também mais compatíveis com os revestimentos que contém elevadas concentrações de CaO , como é o caso dos revestimentos dolomíticos.

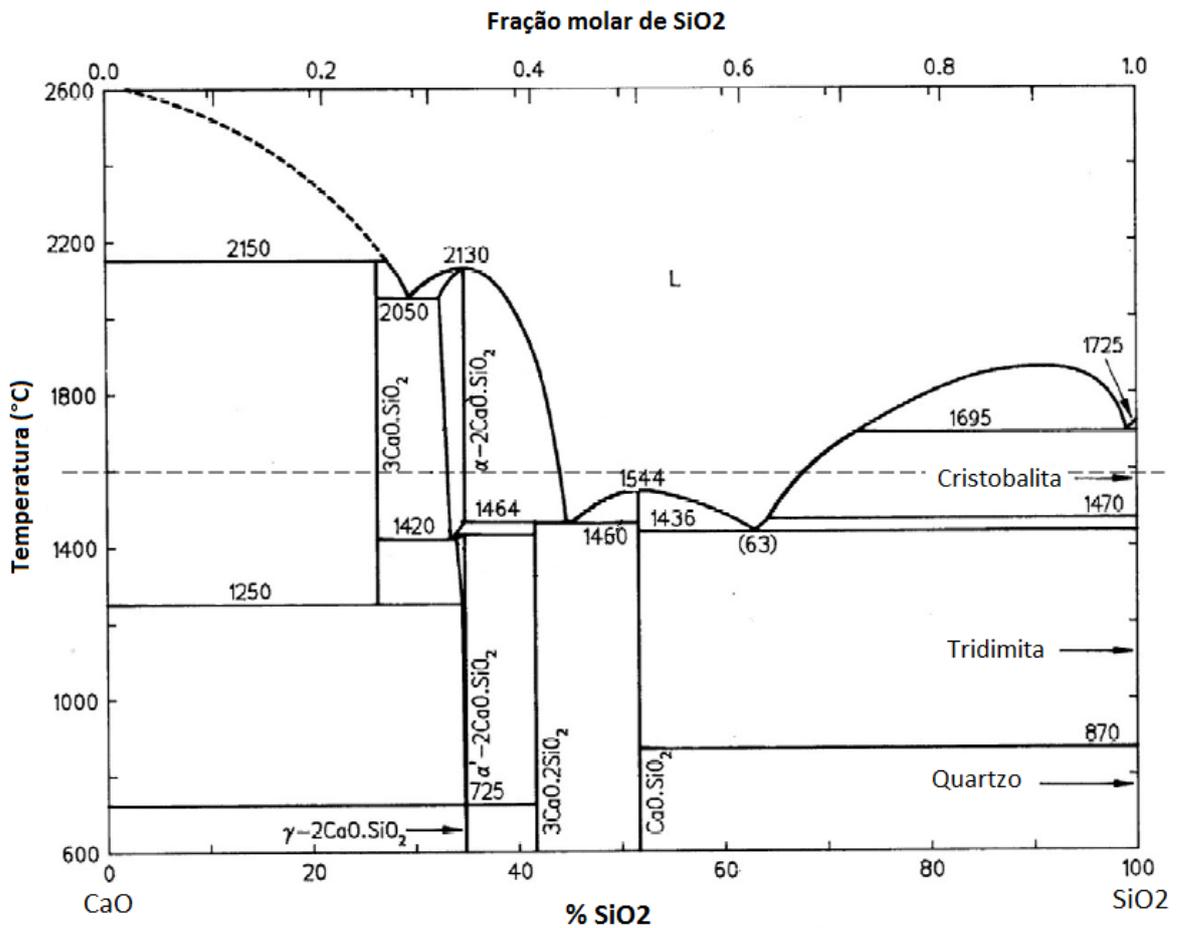


Figura 4.5 - Diagrama Binário CaO-SiO₂. Fonte: PRETORIUS (1999).

Para definir os níveis de saturação de CaO e MgO nas escórias e projetar um desgaste mínimo dos refratários, os diagramas ternários são mais utilizados.

O diagrama ternário do sistema CaO-SiO₂-MgO com as linhas líquidas projetadas e suas respectivas fases está representado pela Figura 4.6. Este sistema é usado para representar os refratários dolomíticos e suas relações de compatibilidade e comportamento químico com as escórias, pois estes conseguem representar os maiores componentes tanto das escórias como do refratário.

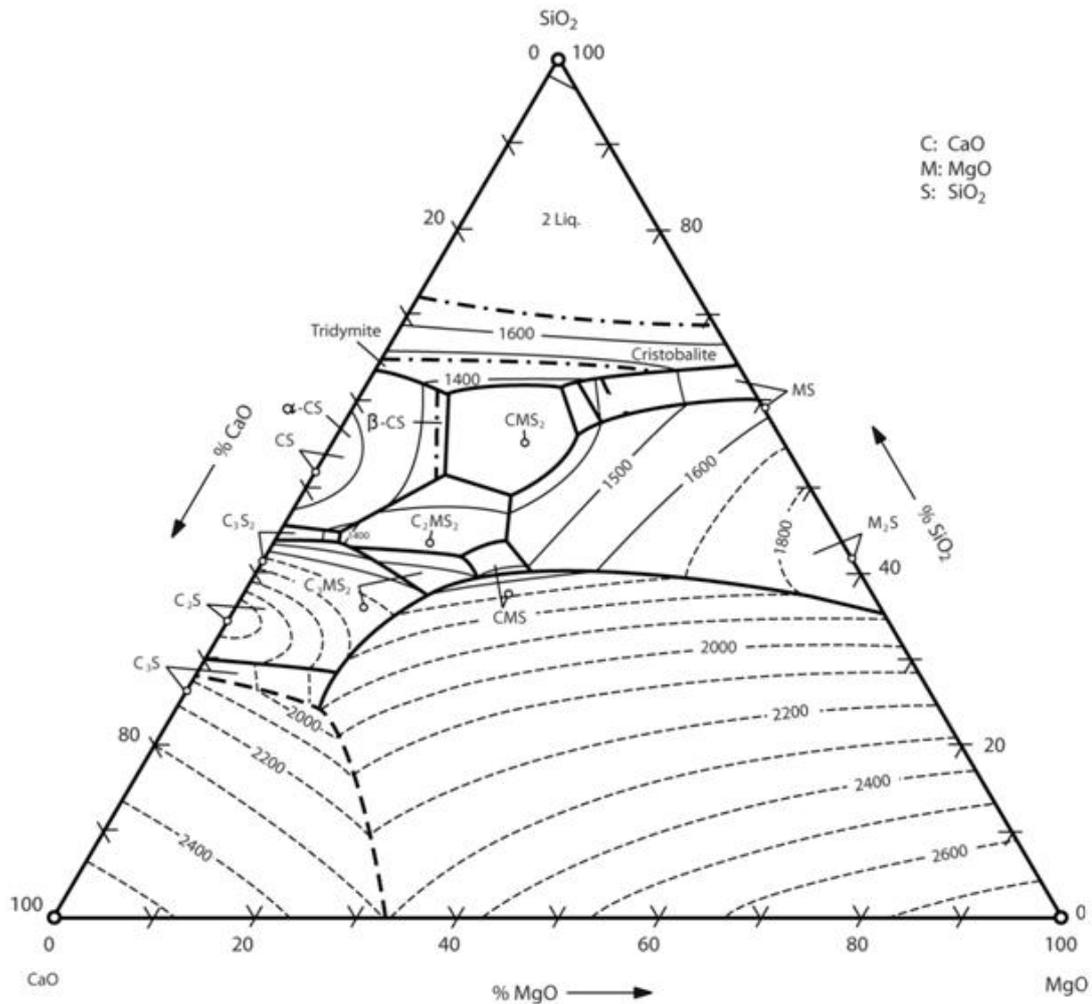


Figura 4.6 - Diagrama ternário do sistema CaO-MgO-SiO₂. Fonte: PRETORIUS (1999).

Para uma melhor compreensão e interpretação das escórias é comum se considerar o corte isotérmico do diagrama ternário CaO-SiO₂-MgO na temperatura de 1600°C (Figura 4.7).

Na Figura 4.7, a linha representada na cor vermelha delimita o campo de saturação do CaO, uma escória no campo de líquido quando enriquecida com CaO ao cruzar por essa linha irá apresentar em sua composição uma fração líquida e uma fração sólida (denominada C₂S), neste campo existe uma saturação simples em CaO e essas escórias possuem boa compatibilidade com refratários dolomíticos.

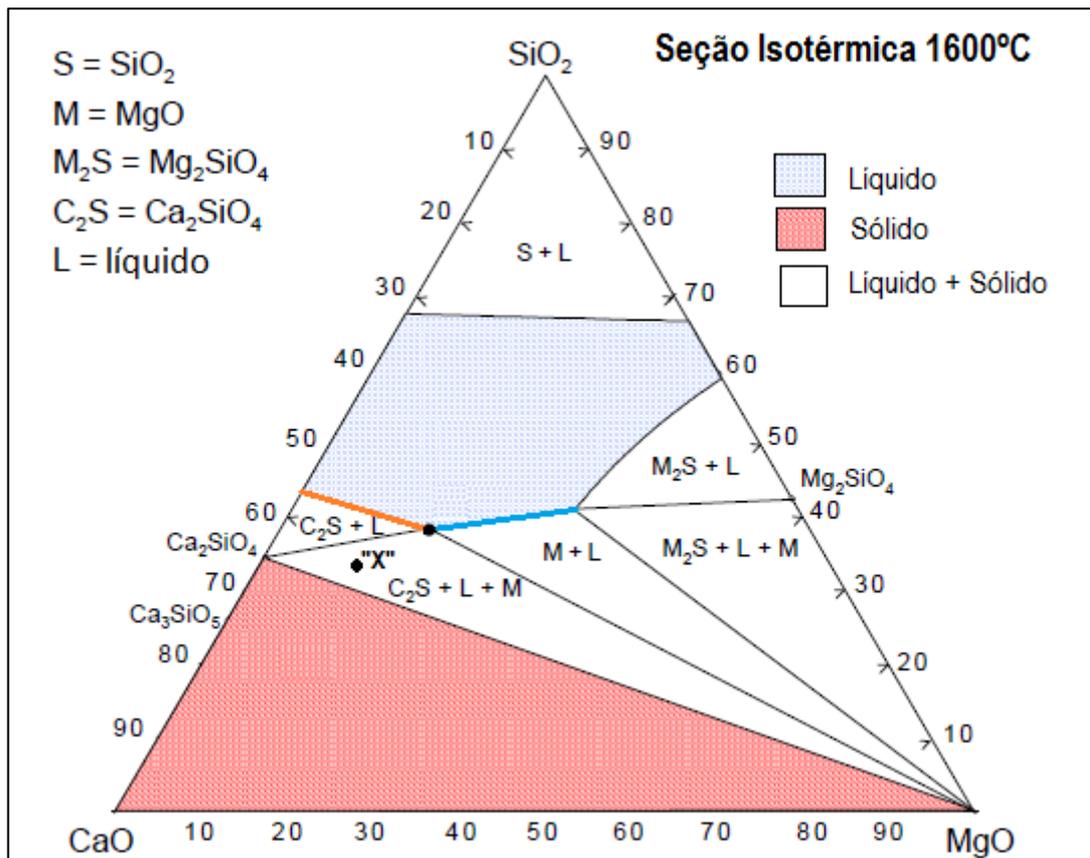


Figura 4.7 - Linhas de Saturação CaO, MgO e Dupla Saturação no sistema isotérmico CaO-MgO-SiO₂ T = 1600°C. Fonte: PRETORIUS (1999).

A linha representada na cor azul (Figura 4.7) delimita o campo de saturação de MgO, para que uma escória possa cruzar essa linha a partir do campo de líquido, faz-se necessário a adição de MgO. Sendo assim, no momento em que o limite de solubilidade for excedido irá ocorrer a precipitação de uma fase sólida (MgO - M) e uma fração líquida, sendo caracterizada também como saturação simples em MgO. Essas escórias são compatíveis com refratários de magnésia carbono.

A saturação dupla ocorre na intersecção da reta azul com a vermelha. O teor de MgO para que ocorra essa saturação é de aproximadamente 18%. Estas escórias apresentam boa compatibilidade com refratários dolomíticos e magnésia carbono.

Segundo PRETORIUS (1996) em escórias compatíveis com os revestimentos dolomíticos, uma condição fundamental para a um bom desempenho dos refratários é a saturação da mesma no elemento CaO e a presença de MgO próxima da saturação, reduzindo assim o a força motriz da reação de corrosão e minimizando o desgaste do refratário.

Na prática industrial as escórias são projetadas para estarem saturadas em CaO e MgO. O objetivo da dupla saturação é evitar que a escória reaja com o CaO e o MgO presentes no tijolo refratário. Uma escória insaturada em um dos elementos refratários continuará reagindo com este elemento até a sua completa saturação. Além da dupla saturação que evitará o desgaste acelerado do tijolo refratário, a escória deve apresentar uma viscosidade adequada para facilitar o desenvolvimento das reações na interface do metal com a escória. A escória não deve apresentar um excesso dos elementos refratários (CaO e MgO) em sua composição, pois estes elementos em excesso tornariam a escória muito dura na temperatura de operação, dificultando a rinsagem e conseqüentemente as reações necessárias para obtenção de um aço de qualidade.

A composição almejada da escória no processo siderúrgico está representada pelo ponto “X” no sistema CaO-MgO-SiO₂ (Figura 4.7). Observa-se que o ponto “X” está localizado dentro de uma região composta por três fases. As duas fases sólidas são oriundas da saturação dos elementos refratários MgO e CaO (indicando compatibilidade com os tijolos refratários) e a fração líquida favorece a obtenção de uma viscosidade mais baixa e adequada ao processo de refino. Assim sendo, uma escória adequada pode ser definida como um líquido apresentando viscosidade suficiente em alta temperatura para permitir a interação requerida entre escória e metal, mas não muito líquida, a fim de atacar o revestimento refratário.

A dessulfuração, a qual é realizada no refino secundário, ocorre pela reação na interface banho/escória, sendo favorecida pelo aumento da CaO na escória (quanto maior for a basicidade CaO/SiO₂ maior é o coeficiente de partição do enxofre, ou seja, maior a dessulfuração). O importante nesta etapa do processo é o teor de CaO na escória líquida (fundida), que deve ser alto para que a dessulfuração pela escória possa ocorrer. Quando se ultrapassa o teor de saturação acontece a formação de fase sólida. A viscosidade efetiva aumenta o que industrialmente se caracteriza como escória mais “dura”. Outro fator é a dissolução da Cal nas escórias de FP. As condições de agitação e temperaturas devem ser tais que se favoreça tal mecanismo. Do contrário, a fração sólida será enriquecida com cal não dissolvida. Assim, o uso de compostos fluidizantes em escórias, durante o refino secundário, é largamente utilizado nas aciarias, sendo comum o uso de fluorita (CaF₂) para desempenhar esta função nos aços acalmados ao silício.

O aumento da temperatura aliada à fluidez da escória pode atacar fortemente o refratário dolomítico e estas duas combinações são intrínsecas do processo de metalurgia de panela, mas devem ser amplamente controladas e minimizadas sem prejudicar o processo.

4.5.3.1 Efeito da adição de fluorita (CaF_2) nas escórias siderúrgicas

A fluorita é uma matéria-prima largamente utilizada na produção do aço, devido a sua grande capacidade de diminuir a viscosidade, aumentar a fração de fase líquida, e, conseqüentemente, aumentar a cinética de reação para as escórias no refino secundário, diminuindo o teor de enxofre no aço (JUNG, 2011). Segundo PRETORIUS (2002) componentes a base de flúor (CaF_2) são normalmente adicionados a escória pois diminuem o ponto de fusão da composição, de modo que uma escória de alta basicidade (com maior teor de óxidos refratários, ou seja, de MgO e CaO) pode ser utilizada.

Embora a adição de CaF_2 tem um efeito positivo com relação a área líquida, o aumento da fração líquida favorece o desgaste do revestimento refratário devido a maior penetração do líquido, conseqüentemente, acelerando as reações químicas entre escória e refratário, ANDERSSON (2009).

A Figura 4.8 mostra o deslocamento da linha líquidos com o aumento do teor de CaF_2 presente na escória, favorecendo a formação de escória de baixa viscosidade, o que acarreta em maior ataque ao refratário dolomítico. Quanto maior a quantidade de fluorita, maior é a área de líquido no corte isotérmico a 1600°C do diagrama $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ com teores fixos de 5, 8 e 12% CaF_2 , Figura 4.8.

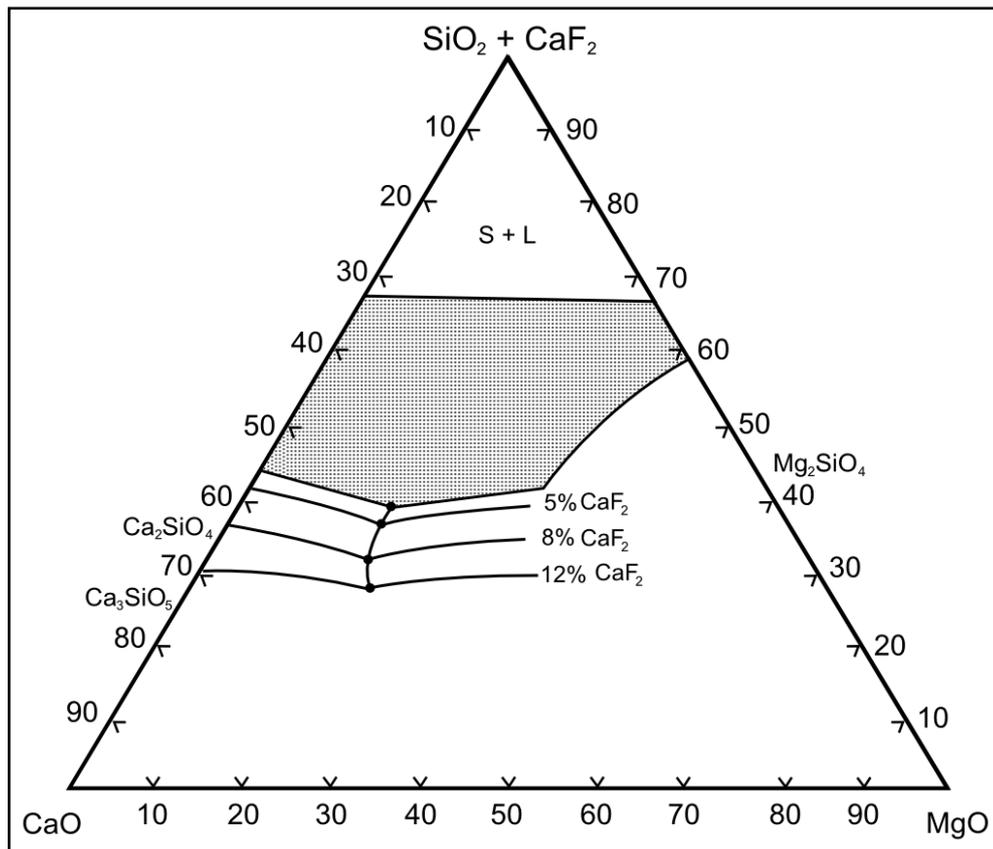


Figura 4.8 - Deslocamento da linha *liquidus* com o aumento da adição de CaF_2 no sistema CaO-MgO-SiO_2 $T=1600^\circ\text{C}$. Fonte: PRETORIUS (2002).

A Fluorita é muito eficaz na redução de cal em solução, como mostrado pelo diagrama de fase do sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ na Figura 4.9. Considerando a composição estequiométrica 2CaO.SiO_2 no sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$, observa-se a presença de linhas pontilhadas no sentido do aumento do teor de CaF_2 (linha azul). As linhas pontilhadas no diagrama indicam que não existe uma definição concreta com relação às temperaturas de transição líquida.

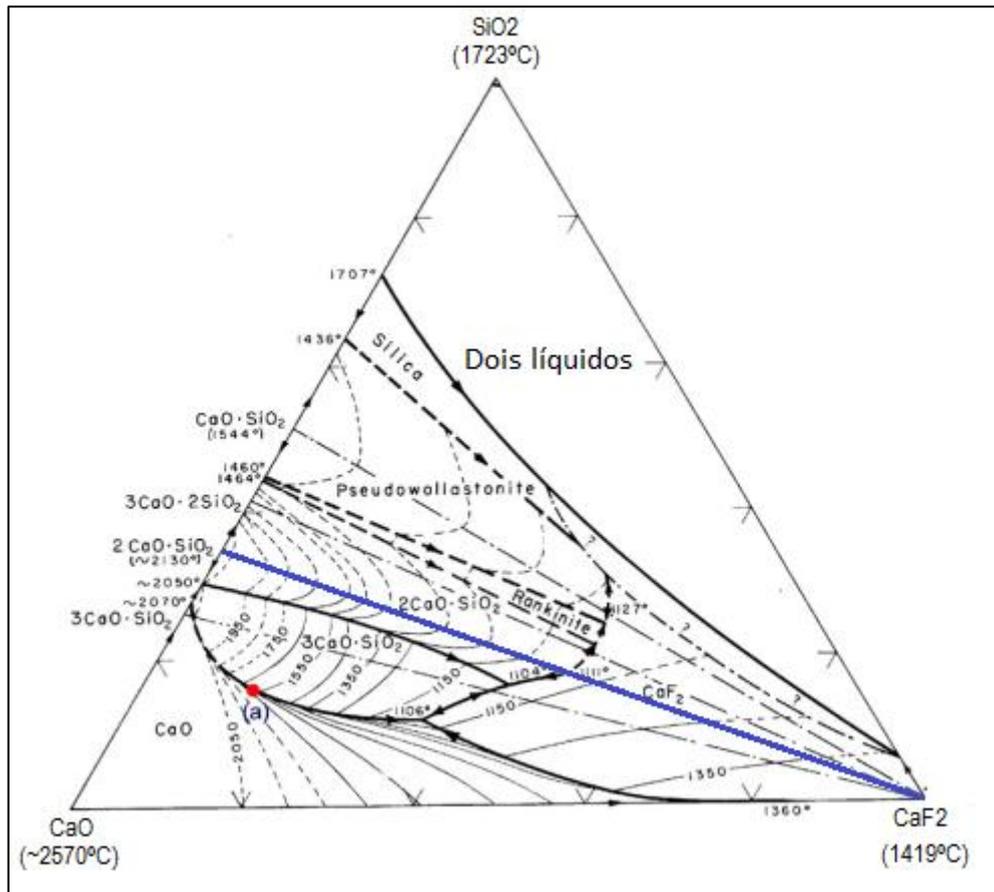


Figura 4.9 - Diagrama de fase do sistema $\text{CaO-CaF}_2\text{-SiO}_2$. Fonte: SLAG ATLAS (1995).

A característica mais marcante deste diagrama é o enorme aumento da solubilidade do CaO , quando CaF_2 é adicionada ao sistema CaO-SiO_2 , ou quando SiO_2 é adicionada ao sistema CaO-CaF_2 . O efeito combinado da SiO_2 e CaF_2 resulta em uma alta solubilidade do CaO , como mostrado pelo ponto (a) no diagrama isotérmico $\text{CaO-CaF}_2\text{-SiO}_2$. A composição da escória neste ponto é aproximadamente a seguinte:

CaO - 72%

SiO_2 - 16%

CaF_2 - 12%

A solubilidade de saturação do CaO em 1600°C no sistema $\text{CaO-CaF}_2\text{-SiO}_2$, está plotado como uma função do teor de SiO_2 na Figura 4.10.

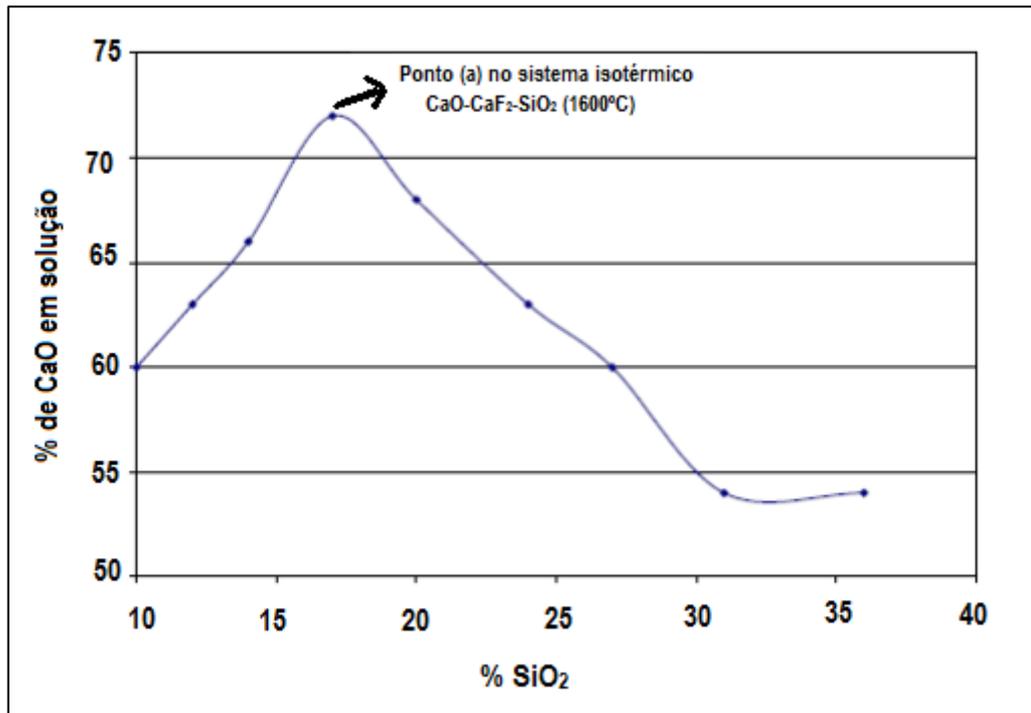


Figura 4.10 - Solubilidade do CaO no sistema isotérmico CaO-CaF₂-SiO₂ (1600°C) em função do teor de SiO₂. Fonte: PRETORIUS (1999).

De acordo com a Figura 4.9 a solubilidade máxima do CaO no sistema CaO-CaF₂-SiO₂ é com cerca de 12% de CaF₂. A adição de mais CaF₂ para o sistema, resulta numa diminuição da solubilidade de CaO ao longo do limite de saturação do CaO. Isto ocorre porque o teor de SiO₂ no sistema diminui para valores abaixo de 16%. Neste sentido, a quantidade máxima de fluorita na escória não deveria ultrapassar 12%. A adição de mais CaF₂ resultaria num aumento da fluidez que poderia levar a um aumento da erosão do refratário.

JUNG et al. (2011) estudaram o efeito da quantidade de MgO no diagrama de fase do sistema de escória CaF₂-SiO₂-CaO em 1600°C. De modo a sobrepor todos os diagramas de fases com diferentes teores de MgO no mesmo diagrama, foram usados eixos normalizados. Isto é, o diagrama é uma projeção do sistema quaternário para uma seção ternária CaO-SiO₂-CaF₂.

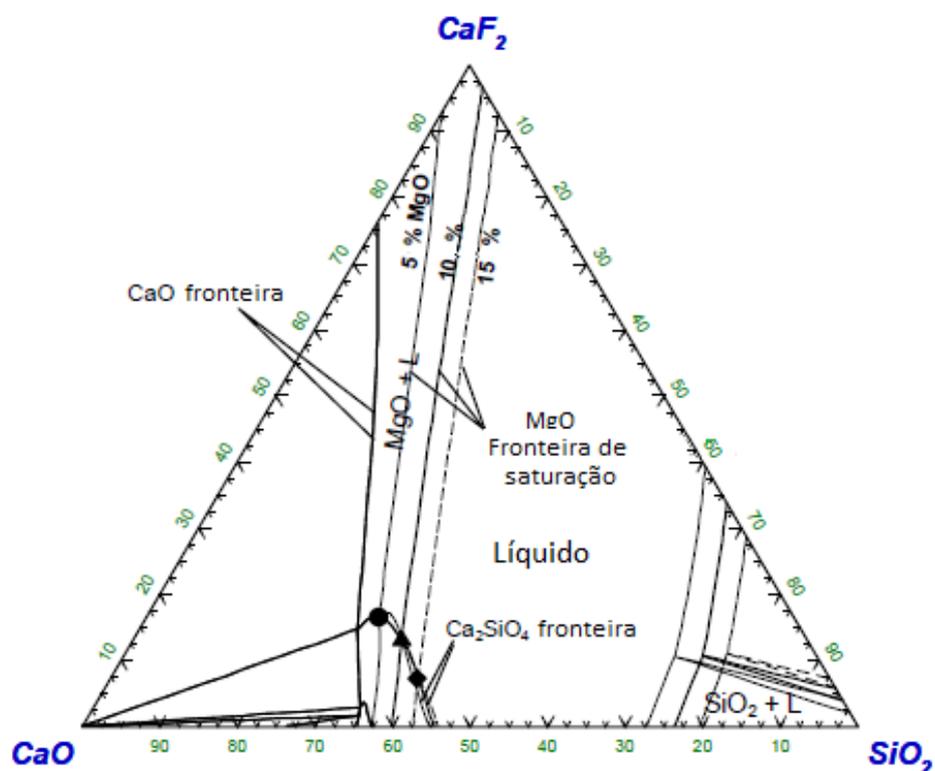


Figura 4.11 - Efeito da quantidade de MgO (% em massa) no diagrama $\text{CaF}_2\text{-SiO}_2\text{-CaO}$ para escória em 1600°C . Fonte: JUNG et al. (2011).

Como pode ser visto na Figura 4.11, com o aumento do conteúdo de MgO na escória, a linha de saturação do MgO está se movendo em direção a região de menor proporção CaO/SiO_2 (aumento da sílica). Além disso, com o aumento do teor de MgO na escória, a composição da escória co-saturada com MgO e Ca_2SiO_4 está se movendo em direção a regiões de menores teores de CaF_2 e menor proporção de CaO/SiO_2 . Os símbolos na Figura 4.11 correspondem aos pontos de co-saturação (círculo, triângulo e losango correspondem a condição de 5, 10 e 15% em peso de MgO, respectivamente). Estes pontos de co-saturação são, em geral, considerados como a melhor composição da escória, tanto para alta capacidade de refino, tais como remoção do S e P como para a durabilidade do refratário de MgO.

A fim de investigar as influências da fluorita (CaF_2) e da alumina (Al_2O_3) na saturação do MgO e Ca_2SiO_4 no sistema CaO-MgO-SiO_2 em 1600°C , cálculos de diagramas de fase foram realizados utilizando banco de dados termodinâmicos. Os resultados estão resumidos na Figura 4.12 (a) e (b). (JUNG, 2011)

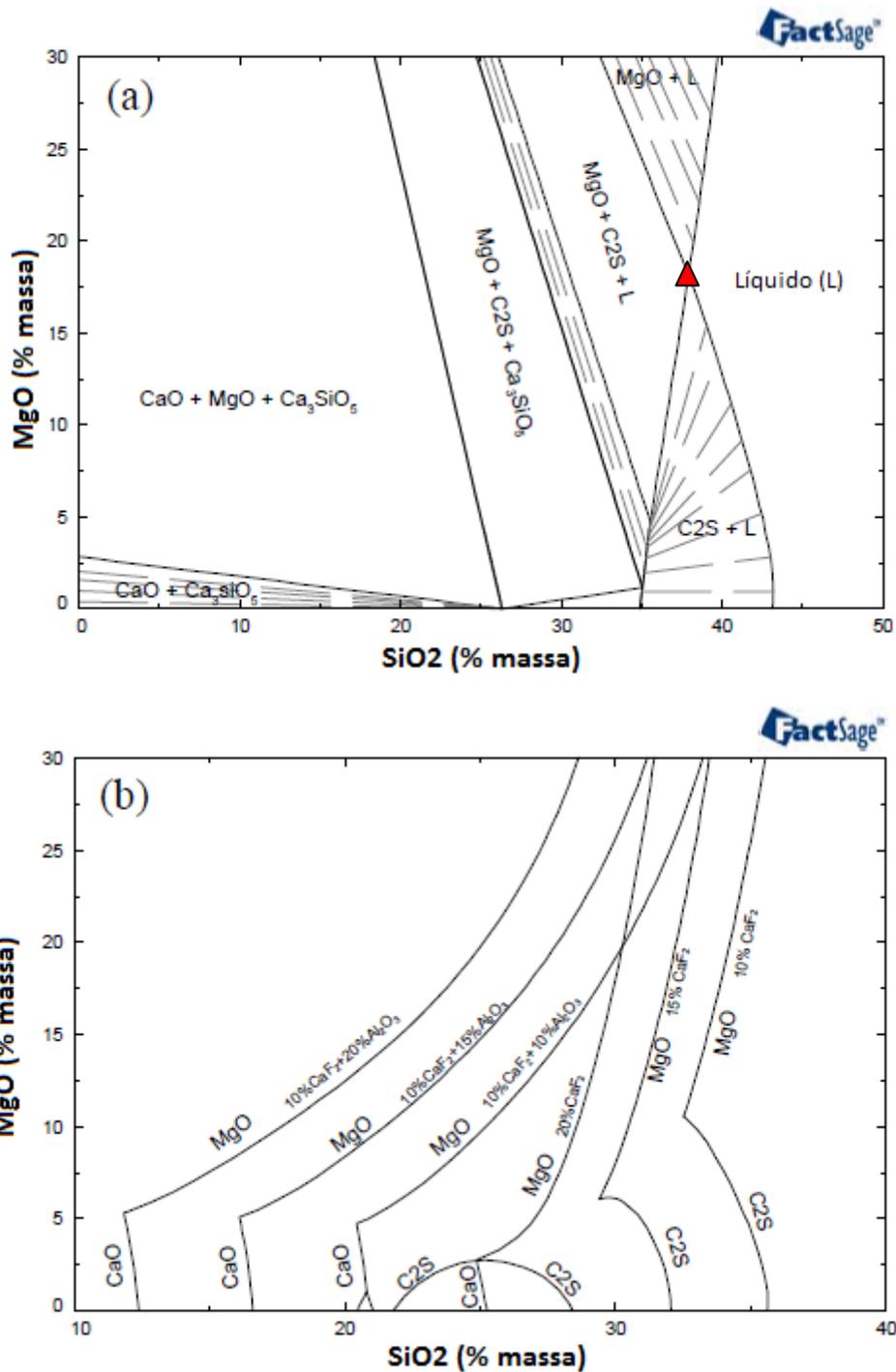


Figura 4.12 - Diagrama de fases para o sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-CaF₂ em 1600°C. Cálculos a partir do banco de dados termodinâmico (FactSage). (a) Diagrama de fase do sistema de referência CaO-MgO-SiO₂, e (b) Influência do teor de CaF₂ e Al₂O₃ na linha líquidos do sistema CaO-MgO-SiO₂. Fonte: JUNG (2011).

O diagrama de fases ternário do sistema CaO-MgO-SiO₂ a 1600°C é apresentado como diagrama de referência, Figura. 4.12 (a). A composição da escória na co-saturação (MgO e Ca₂SiO₄) pode ser facilmente lida a partir do diagrama. Por exemplo, o ponto de co-saturação do MgO e Ca₂SiO₄ pode ser encontrado próximo de 18% em massa de MgO e 38% em massa de SiO₂ (indicado pelo triângulo vermelho).

A influência de CaF₂ até 20% é calculada na Figura 4.12 (b). A adição de CaF₂ na escória movimenta a saturação do MgO em direção a regiões de baixo SiO₂. Isto ocorre devido à expansão da área de líquido no Sistema CaO-MgO-SiO₂-CaF₂ com o aumento da quantidade de CaF₂. Além disso, com o aumento do teor de CaF₂, o ponto de co-saturação do MgO e Ca₂SiO₄ se move em direção a regiões de baixo teor de MgO e SiO₂.

A mudança da linha *liquidus* no sistema CaO-MgO-SiO₂ - 10% em massa de CaF₂ com a adição de Al₂O₃ (10, 15 e 20% em massa) são calculadas na Figura 4.12 (b). O aumento do teor de Al₂O₃ na escória desloca a linha *liquidus* do MgO e CaO em direção a região de baixo SiO₂. Deve-se notar que a região Ca₂SiO₄ pode ser calculada em 10% em massa de adição de Al₂O₃, mas desaparece com posterior adição de Al₂O₃. Ou seja, nenhum ponto de co-saturação de MgO e Ca₂SiO₄ existe no sistema CaO-MgO-SiO₂ -10% em massa de CaF₂-Al₂O₃ quando o teor de Al₂O₃ é superior a 10% em massa. Em vez disso, MgO e CaO podem estar co-saturados.

4.5.3.2 Efeito da adição de alumina (Al₂O₃) nas escórias siderúrgicas

A influência da adição de Al₂O₃ no sistema CaO-MgO-SiO₂ pode ser observada na Figura 4.13. A linha vermelha indica o contorno da zona de líquido para 1700°C e o retângulo azul mostra em detalhe a região alvo da escória para saturação em CaO e MgO, para as temperaturas de 1600 e 1700°C. Neste caso, o silicato dicálcico (C₂S) representa a fase de saturação do CaO. Teoricamente, escórias desta natureza não devem dissolver o tijolo dolomítico, mas tanto uma variação de temperatura, quanto de concentração de Al₂O₃ deslocam o ponto de saturação.

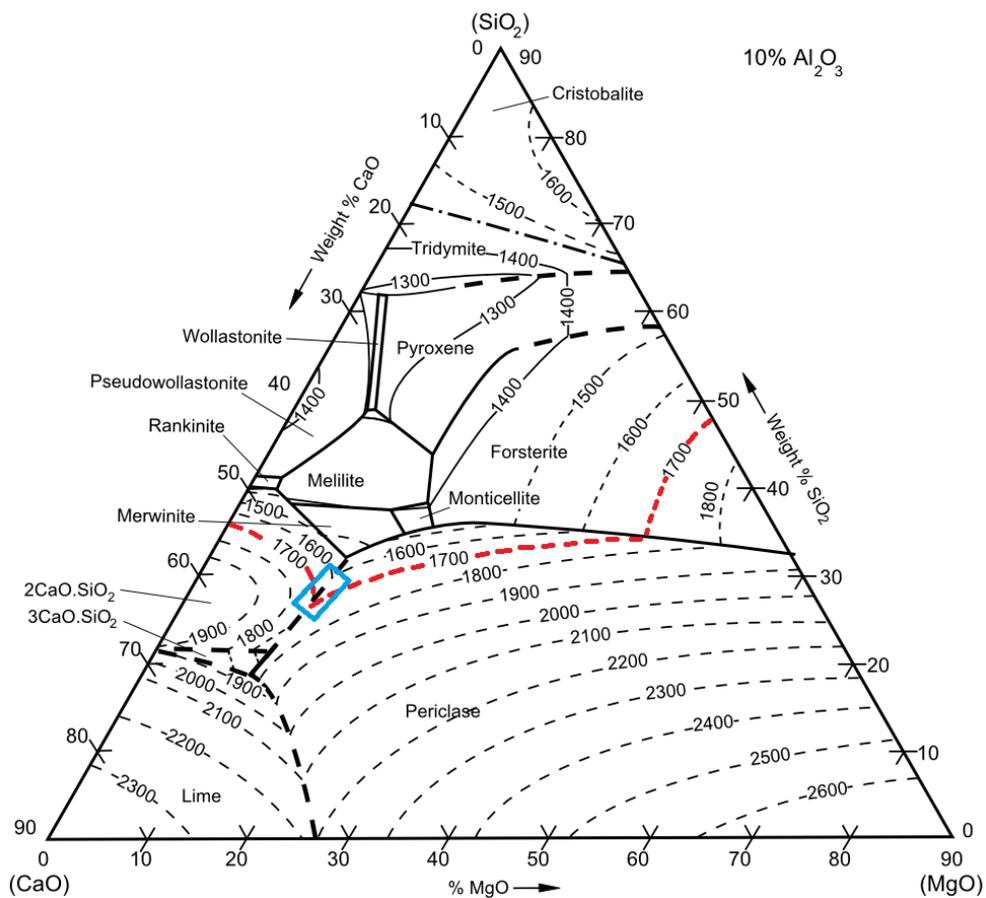


Figura 4.13 - Diagrama ternário do sistema CaO-MgO-SiO₂ + 10% Al₂O₃, mostrando contorno da zona de líquido para 1700°C. Em detalhe a região de dupla saturação em CaO e MgO. Fonte: PRETORIUS (1999).

Conforme Figura 4.14, a adição de alumina aumenta a quantidade de CaO dissolvida na escória e diminui a de MgO. A solubilidade máxima do CaO neste sistema é de aproximadamente 57% é atingida quando o teor de Al₂O₃ é cerca de 27%. O círculo vermelho na Figura 4.14 indica o ponto de dupla saturação. Neste ponto, o valor da basicidade binária (B₂) é de aproximadamente 1,9.

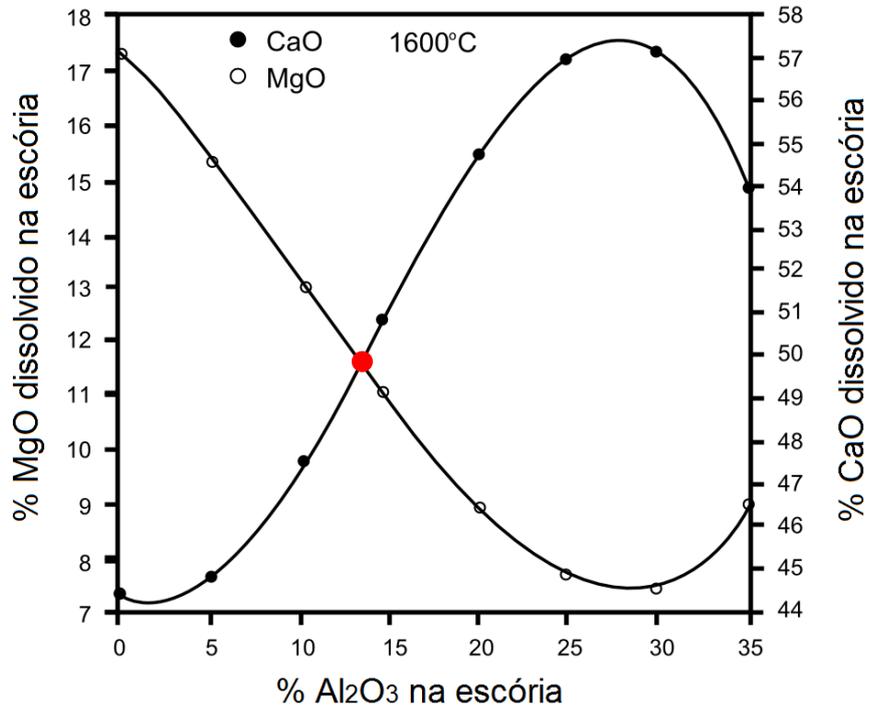


Figura 4.14 - Saturação de CaO e MgO em relação a Al₂O₃ a 1600°C.
 Fonte: PRETORIUS (1999).

O diagrama ternário do sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃ com as linhas *liquidus* projetadas e suas respectivas fases está representado pela Figura 4.15.

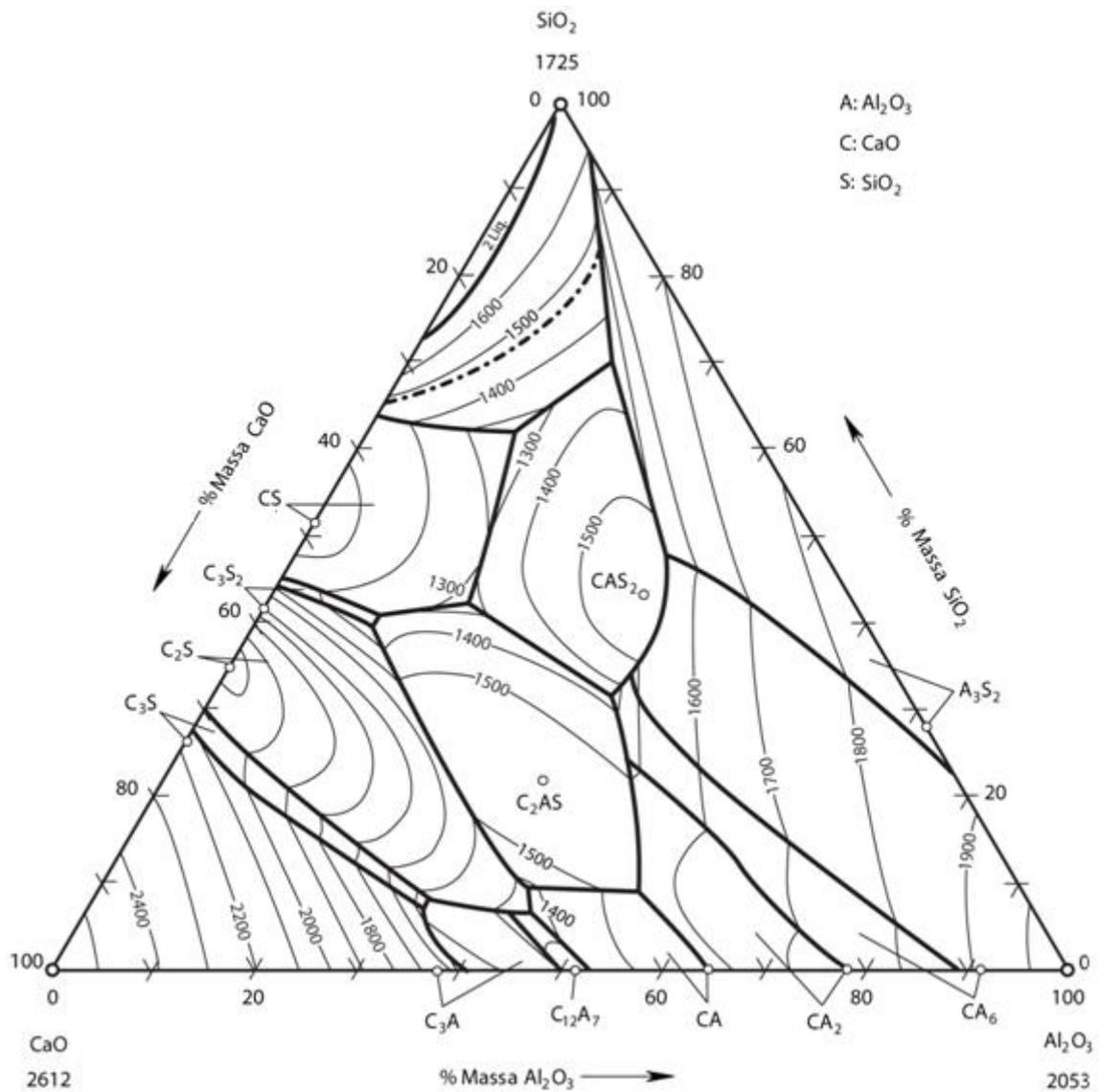


Figura 4.15 – Diagrama de fase do sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃. Fonte: PRETORIUS (1999).

A fim de facilitar a visualização o diagrama da seção isotérmica (1600°C) do sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃ está projetado na Figura 4.16.

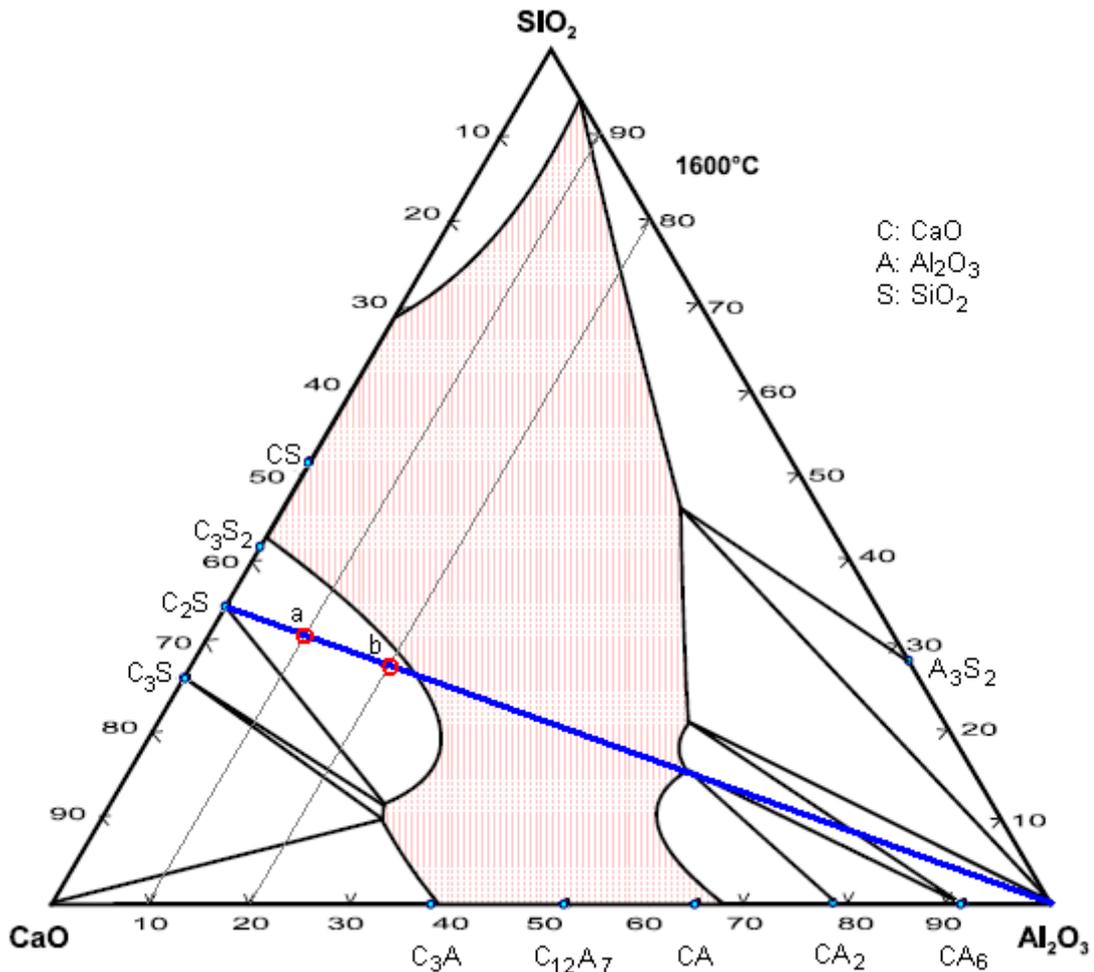


Figura 4.16 - Seção isotérmica (1600°C) do sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃.
Fonte: PRETORIUS (1999).

Considerando a composição estequiométrica 2CaO.SiO₂ (linha azul) no sistema isotérmico CaO-SiO₂-Al₂O₃ (Figura 4.16), observa-se que o aumento do teor de Al₂O₃ favorece a dissolução desta composição estequiométrica. De acordo com o sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃ o acréscimo de 10% de Al₂O₃ ao composto estequiométrico C₂S na temperatura de 1600°C favorece a formação de aproximadamente 42% de líquido. Quando o teor de Al₂O₃ é aumentado para 20% em relação ao C₂S a proporção de líquido desta composição na temperatura de 1600°C é de aproximadamente 85%. Com base nestes diagramas o aumento do teor de Al₂O₃ em relação ao composto estequiométrico C₂S favorece o aumento da fase Gelenita (baixo ponto de fusão) e conseqüentemente o aumento da fração líquida na temperatura de 1600°C.

4.5.3.3 Efeito do óxido de ferro (FeO_n) nas escórias siderúrgicas

O diagrama ternário do sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_n$ com a projeção das linhas líquidas e fases formadas nas diferentes regiões está representado pela Figura 4.17. As linhas pontilhadas no diagrama indicam que estas temperaturas são apenas projeções, havendo ainda necessidade de estudos e testes práticos para comprovar os valores citados.

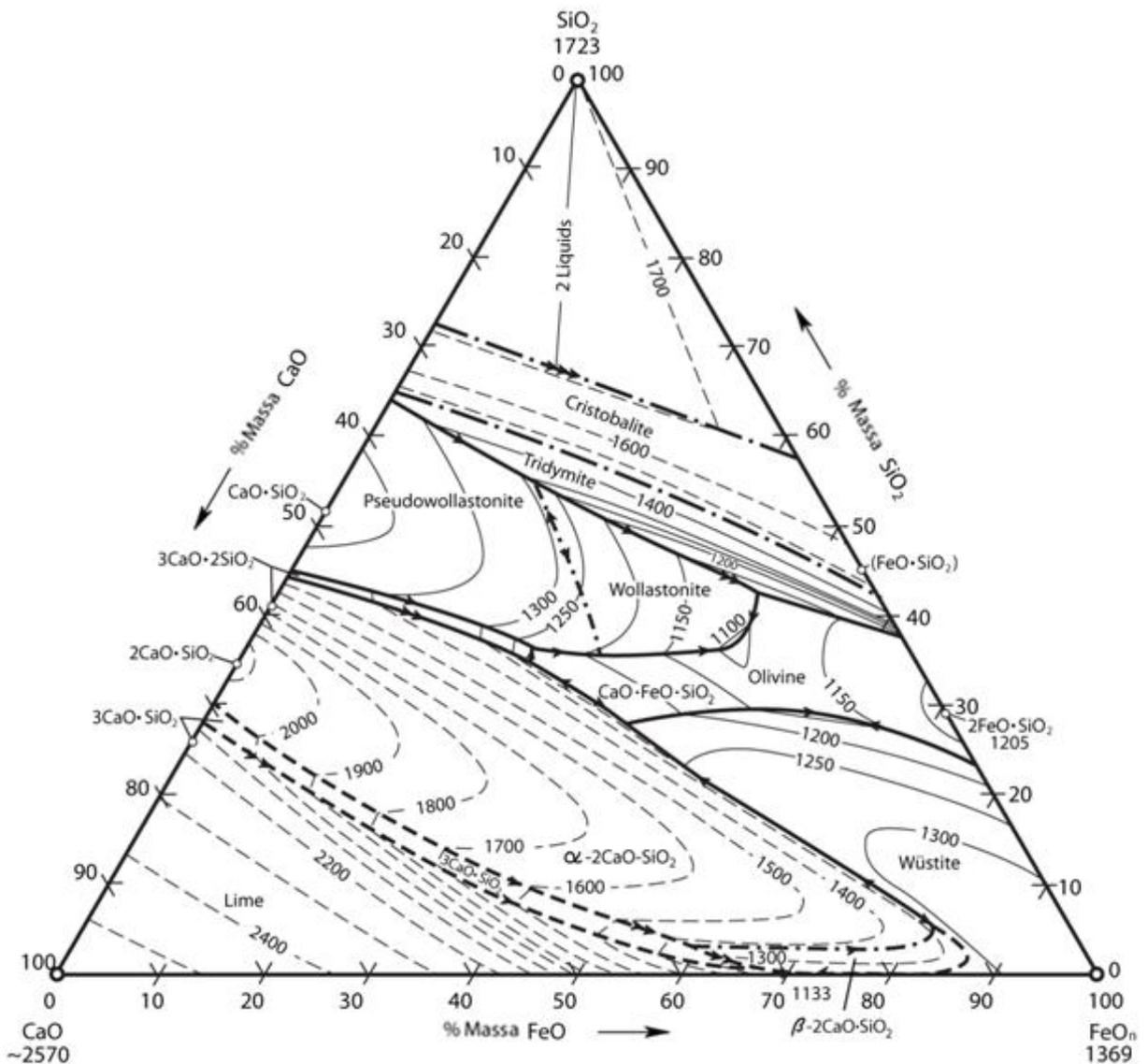


Figura 4.17 - Sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_n$. Fonte: PRETORIUS (1999).

A seção isotérmica (1600°C) do sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$ está apresentado na Figura 4.18. A composição estequiométrica $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ identificada pela linha azul neste sistema é dissolvida em função do aumento do teor de FeO , ou seja, assim como os compostos CaF_2 e

Al_2O_3 o óxido de ferro atua com um agente fluxante do C_2S . No entanto, deve-se ter cuidado ao comparar estes óxidos. O FeO é inerente ao processo de fabricação de aço em FEA, e os compostos de CaF_2 e Al_2O_3 são adicionados na metalurgia de panela.

De acordo com o sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$ o acréscimo de 10% de FeO ao composto estequiométrico C_2S na temperatura de 1600°C favorece a formação de aproximadamente 20% de líquido. Quando o teor de FeO é aumentado para 20% em relação ao C_2S a proporção de líquido desta composição na temperatura de 1600°C é de aproximadamente 40%.

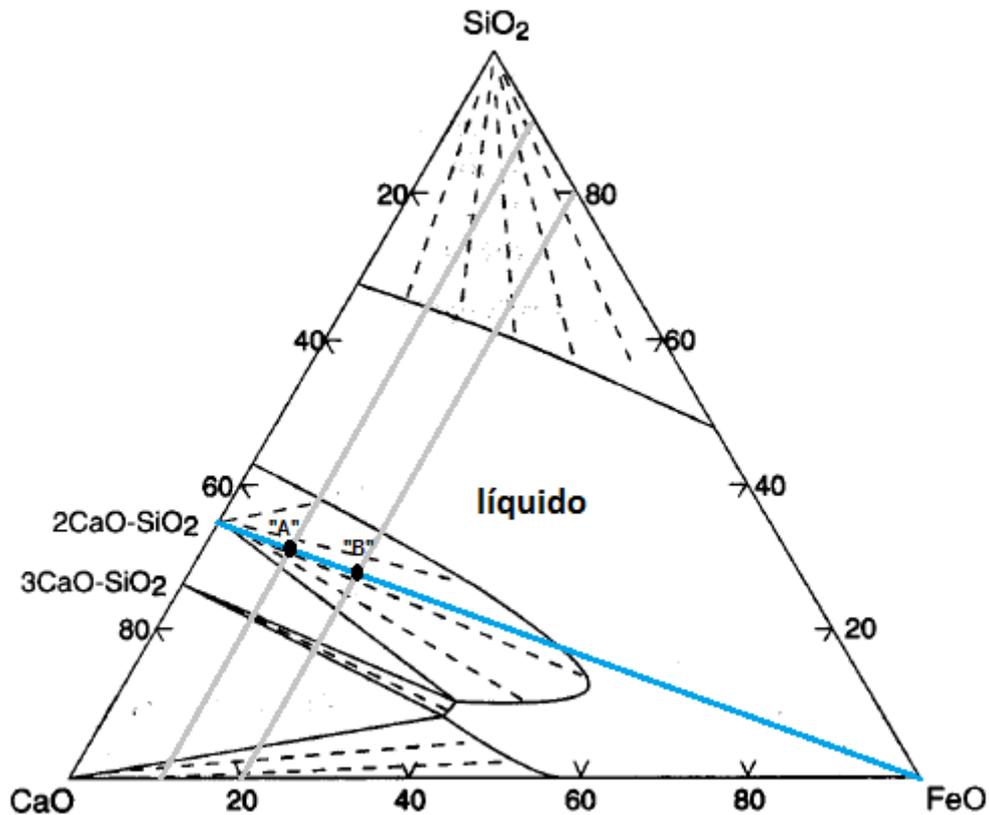


Figura 4.18 - Seção isotérmica (1600°C) do sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$.
Fonte: PRETORIUS (1999).

CHIANG (1988) também reforça que a presença dos óxidos FeO e Fe_2O_3 , predominantemente presentes na escória do forno-panela, acabam abrindo a barreira C_2S na interface escória refratário, ajudando na dissolução da cal, através da redução do ponto de fusão do CaO , como pode-se visualizar nos diagramas da Figura 4.19. Nestes dois diagramas, pode-se se visualizar a trajetória decrescente da linha *liquidus* em função do aumento da concentração de FeO_n .

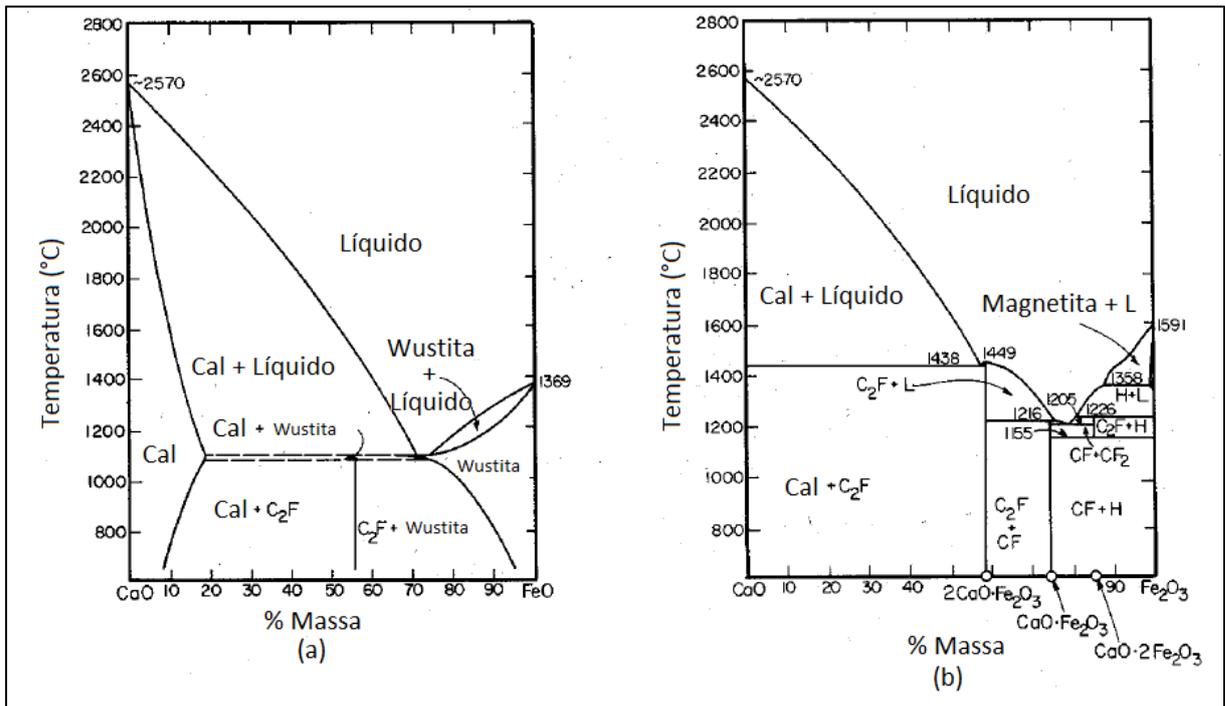


Figura 4.19 - Efeito nocivo à temperatura de fusão do CaO através do aumento da concentração de óxidos de ferro presente na interface escória/refratário. (a) aumento da concentração de FeO e (b) aumento da concentração de Fe₂O₃. Fonte: PRETORIUS (2002).

4.6 MECANISMOS DE DESGASTE DOS REFRAATÓRIOS

A corrosão química é normalmente a principal causa de destruição de refratários e, provavelmente, a componente mais difícil de ser controlada. Outros fatores, no entanto, também contribuem à degradação, gerando tensões no revestimento. Estas podem ser de origem térmica, tais como: gradiente térmico, dilatação, termoclase e fluência. Outras tensões são devidas a fatores mecânicos, como abrasão/erosão, compressão, flexão, tração; seja do contato direto de metais fundidos, ou até pelo transporte de placas, por exemplo, para o aquecimento ou o lingotamento do aço (BRAGANÇA II, 2012).

Em geral, não existe uma atuação isolada desses fatores e sim uma sinergia. Exemplo: Alta temperatura (solicitação térmica) associada à grande agitação do banho metálico (solicitação mecânica) acelera o desgaste pela ação das escórias (solicitação química) (DUARTE, 2000).

4.6.1 Solicitação Térmica

Das solicitações envolvendo um revestimento de panela de aço, destaca-se o grande gradiente de temperaturas associados ao choque térmico. A grande diferença de temperatura entre a face quente (face do tijolo em contato direto com escória/aço) e face fria (contato do tijolo de trabalho com o tijolo permanente) introduz tensões trativas no seio do tijolo provocando trincas que podem comprometer a vida da panela. Porém, como pode ser observado pela Figura 4.20, o aquecimento brusco não é tão prejudicial quanto o resfriamento brusco para um tijolo refratário (SEGADÃES, 1997).

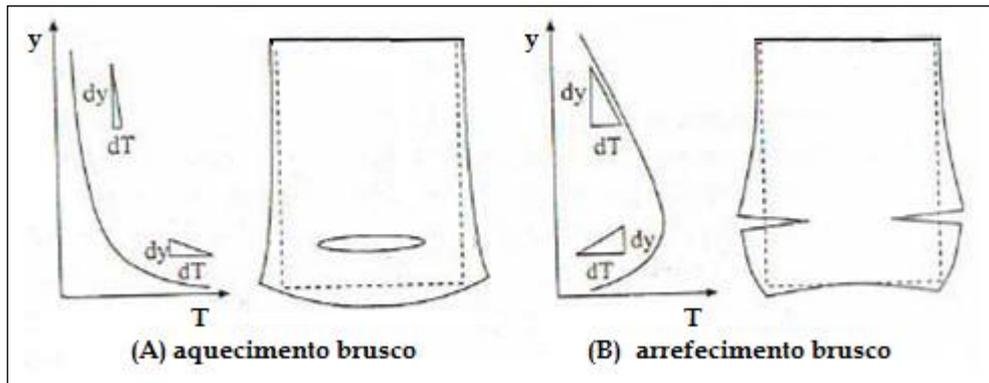


Figura 4.20 - Efeitos de um gradiente de temperatura não linear em materiais refratários.
Fonte: SEGADÃES (1997).

O fenômeno chamado de dano por choque térmico ou termoclase ocorre quando a tensão térmica gerada em um ciclo térmico for suficientemente elevada para gerar a propagação de um dano ao material refratário. Sendo assim, pode-se dizer que a tensão térmica é superior a tensão de fratura.

A esfoliação térmica (*spalling*) é a perda de fragmentos ou lascas da face do tijolo, devido a tensões resultantes de taxas desiguais de expansão ou contração entre as diferentes regiões do revestimento e é usualmente associada com mudanças bruscas de temperatura. Materiais refratários com elevada resistência à esfoliação térmica são aqueles que possuem baixa taxa de expansão térmica, alta resistência mecânica e baixo módulo de elasticidade.

Os refratários podem falhar por deformação sob carga em temperaturas bem abaixo da temperatura de fusão do mesmo. A $\frac{3}{4}$ da temperatura de fusão do refratário (conhecida como temperatura de Tammann), os materiais refratários podem sofrer deformação plástica (esta deformação é conhecida como fluência) cuja amplitude depende do tempo e da carga aplicada.

Segundo CASSÉTE (2000) para um bom desempenho do refratário dolomítico de trabalho algumas práticas básicas devem ser adotadas, ou pelo menos que se aproximem ao máximo delas, tais como:

a) o aquecimento do revestimento deve ser realizado por um período mínimo de 12h, sendo que, os patamares de encharque dos tijolos devem ser respeitados, ou seja, o aumento da temperatura de aquecimento deve ter taxa de aumento da temperatura constante de 100°C/h durante as 10 primeiras horas e na sequência manter os 1000°C durante as próximas 2h;

b) otimizar o número de painéis em ciclo para garantir o desempenho operacional e ao mesmo tempo, garantir que a panela se mantenha sempre aquecida (temperatura do revestimento deve estar próxima às temperaturas de trabalho);

c) controlar a viscosidade da escória do forno-panela e a formação da fase C_2S .

4.6.2 *Solicitação Mecânica*

A resistência mecânica é um dos parâmetros mais usados na avaliação dos refratários (DUARTE, 2000). Ela pode ser medida na temperatura ambiente ou qualquer outra temperatura desde que se utilize equipamento adequado para medição. A resistência mecânica na temperatura ambiente não pode ser usada diretamente para prever o desempenho do refratário, porém fornece uma ideia do grau das ligações químicas ocorridas durante o processo de fabricação.

A resistência mecânica em altas temperaturas dá a indicação da resistência que o material possui em relação às tensões causadas por expansão térmica e cargas mecânicas. As resistências ao impacto e a abrasão na temperatura de uso, dependem também da resistência mecânica a quente do refratário.

Durante a aplicação, os revestimentos refratários devem suportar cargas que sejam no mínimo iguais a massa dos revestimentos instalados sobre ele mesmo mais a massa do produto. A pressão exercida depende da altura do revestimento e da densidade do material. Daí a importância de conhecer a capacidade do refratário em suportar cargas em altas temperaturas. Os materiais refratários são frágeis, apresentando pouca deformação antes da sua ruptura dentro do regime elástico. Um trinca gerada por choque térmico ou mecânico pode-se propagar catastróficamente. A energia elástica armazenada é quem leva a trinca a se formar e propagar. Deformação plástica geralmente ocorre em altas temperaturas quando líquidos são formados e tensões são aliviadas. As variáveis importantes que afetam o

comportamento do material sobre carga são a composição mineralógica da fase ligante, a natureza, concentração e distribuição das fases e temperatura de queima do material. A formação das fases vítreas de baixa viscosidade leva a grande fluência. A distribuição granulométrica dos agregados, que tem relação direta com a compactação e porosidade do sistema, afeta o comportamento de fluência. Em geral, distribuição granulométrica composta de partículas grandes e baixa porosidade contribuem para uma menor fluência do material refratário (DUARTE, 2000).

Em sua aplicação os materiais refratários sofrem desgastes abrasivos, pois são usados em situações em que sólidos atiram com o refratário (exemplo: limpeza da panela, movimento do aço). Também podem sofrer solicitações pela ação de gases em altas velocidades (exemplo rinsagem) e solicitações por impacto (exemplo carga no forno). Para resistirem as essas solicitações os refratários precisam ser mecanicamente resistentes e bem ligados.

Segundo CARVALHO NETO (1989) a ruptura mecânica em refratários em panela de aço pode acontecer, por exemplo, na limpeza do aço e escória aderidos ao revestimento, podendo provocar a quebra dos tijolos. Também, a inadequada colocação ou inexistência de juntas de dilatação pode gerar tensões sobre partes do refratário, que causam quebra dos tijolos.

O desgaste mecânico pode envolver mecanismos mais complexos como microtrincamentos, fratura dúctil/frágil e desprendimento de grãos. A abrasão/erosão depende principalmente das características microestruturais (tipo, proporção, forma, tamanho, orientação e distribuição de fases – incluindo a porosidade).

4.6.3 *Solicitação Química (Corrosão)*

O mecanismo de corrosão se refere ao ataque químico que ocorre ao refratário em serviço. Em metalurgia, reações normalmente ocorrem entre o refratário, escória fundida e os agentes fluxantes que tenham sido absorvidos.

A corrosão é um dos mais importantes mecanismos de desgaste presentes nos processos industriais. O ataque químico pode ocorrer via fornecimento de agentes corrosivos nos estados sólidos, líquidos e gasosos.

A corrosão do material em contato com a escória é um mecanismo de desgaste em três estágios. O primeiro é a oxidação do carbono amorfo ou do grafite, formando uma

camada descarbonizada, portanto de maior molhagem. Isto favorece a penetração ou infiltração da escória na porosidade do refratário, iniciando o processo de dissolução ou difusão (segunda etapa), processo químico em que o material refratário é dissolvido na escória líquida. A penetração da escória no refratário causa efeitos químicos e termomecânicos. O terceiro estágio é a erosão, retirando os agregados e expondo novamente o material refratário ao ataque pelos gases e ao movimento da escória (LEE, JANSSON E SEGADÃES, Apud, BRAGANÇA II, 2012). A Figura 4.21 mostra esses passos de forma esquemática.

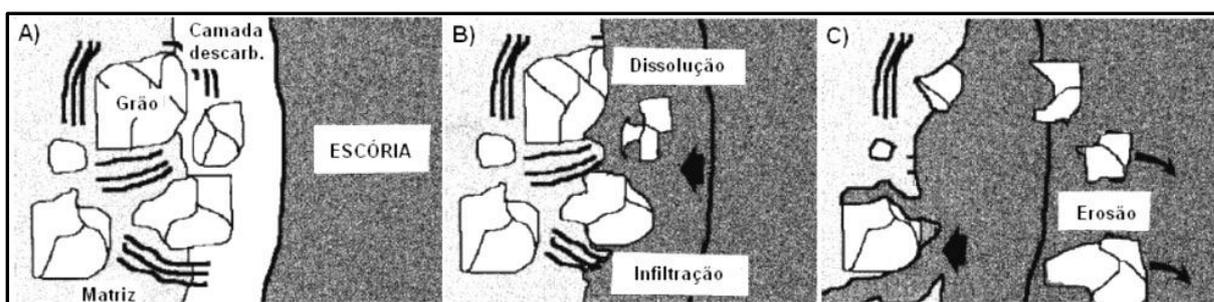


Figura 4.21 - Esquema geral do mecanismo de corrosão de refratários óxido-carbono. Fonte: LEE (2004).

Segundo BROSAN (2004) as reações químicas entre a escória e o material refratário teriam como força motriz reduzir a energia livre do sistema à custa da integridade do material refratário, objetivando o alcance de uma composição mais próxima do equilíbrio entre as fases presentes. Essa questão eminentemente termodinâmica, onde a temperatura desempenha um papel de fundamental importância na velocidade da definição das composições de equilíbrio entre as fases presentes, pode ter ainda a cinética das reações químicas favorecidas por solicitações mecânicas (como erosão, esforços de compressão, flexão e tração) que por si só exercem forte influência no desgaste dos tijolos refratários.

Segundo JANSSON (2008) o processo de corrosão pode ser definido como um tipo de interação entre a fase sólida e a fase líquida, que resulta em efeitos deletérios em ambas as fases. O processo de corrosão pode ocorrer pelo ataque da escória ao refratário. Este ataque pode ser previsto através de diagramas de fases. É claro que uma escória saturada em uma determinada fase sólida não ataca o refratário nessa determinada fase. Durante o refino do aço a corrosão dos refratários é um mecanismo complexo e influenciado por muitos fatores.

Os refratários da linha de escória apresentam as maiores solicitações em uma panela durante a produção do aço, em grande parte das vezes essa é a região que limita a vida do

revestimento. O principal mecanismo de desgaste é a corrosão pela ação das escórias (ataque químico), que é acentuado em função da agitação (ataque mecânico) e temperatura do banho (altas temperaturas baixam a viscosidade da escória e facilitam sua penetração no revestimento refratário).

Em geral, para escórias com baixa razão C/S e Ferro, os tijolos doloma-C apresentam melhor resistência à corrosão que os tijolos magnésia-C. Isto é atribuído ao componente CaO do tijolo doloma-C que reage com SiO₂ procedente da escória para formar produtos de elevado ponto de fusão (exemplo: C₂S) que diminuem o ataque por escória, e ao CaO que recobre os grãos de MgO na partícula de doloma prevenindo a reação do MgO-C e degradação microestrutural subsequente. Mesmo para escórias com alta razão C/S, se o teor de CaO no tijolo está abaixo de 10%, a resistência a corrosão do tijolo doloma-C é equivalente aos tijolos de magnésia-C (OISHI et al.; HIRAGUSHI - Apud Lee, 1999).

O principal mecanismo de corrosão dos refratários doloma-C procede a partir da reação entre a escória e CaO do tijolo doloma-C. Isto conduziria à formação de aluminatos de cálcio e silicatos de cálcio, seguido por infiltração do refratário e dispersão de grãos de Periclásio na escória (LEE, 1999). O desgaste dos refratários doloma-C é reduzido com o aumento da concentração de CaO no tijolo, frente a escórias com baixo teor de ferro e baixa razão CaO/SiO₂. Porém, o desgaste aumenta em escórias de alta basicidade e elevados teores de ferro. A razão para esse comportamento é a fácil formação de compostos entre ferro e CaO (CaO. 2FeO), com baixa temperatura de fusão. O CaO do tijolo dolomítico reage com ferro/silicato para formar uma solução sólida de Magnesiowustita, (Fe,Mg)O e uma camada de C₂S em 1300°C. O magnésio difundindo a partir da Magnesiowustita também reage com a sílica na escória para formar uma série de soluções sólidas de magnésio-ferro. A formação destas fases de baixo ponto de fusão significa que a dissolução é acelerada pelo rompimento da camada de C₂S do refratário dolomítico. Com o aumento de CaF₂ na escória a taxa de corrosão aumenta. (TORITANI et al.; WILLIAMS et al. - Apud, LEE, 1999)

O uso de agentes fluxantes na escória reduz dramaticamente o tempo de vida dos tijolos doloma-C, uma vez que resulta em uma escória mais fluída e penetrante. Aumentando a acidez da escória, aumenta o desgaste do refratário em todos os tipos de tijolos dolomíticos. Com escórias altamente básicas, a dissolução de MgO e CaO é pequena e todos os tijolos de doloma apresentaram excelente resistência à corrosão para escória altamente básicas abaixo de 1700°C. Tijolos de MgO-dolomíticos são muito resistentes às escórias básicas, quando

comparados com tijolos de MgO-cromita que são mais resistentes às escórias ácidas (ARATANI et al.; QUON et al. – Apud, LEE, 1999).

Para investigar as reações existentes entre refratário e escória fundida, JANSSON (2008) realizou a imersão de corpos de prova em cadinhos com escória sintética de composição química, temperaturas e rotações conhecidas. Dessa forma, o autor pôde observar que, para diferentes concentrações de MgO na escória, existem diferentes reduções de áreas nos corpos de prova e estas variam com o tempo. O decréscimo na taxa de dissolução com o aumento do MgO pode ser atribuído a um menor gradiente de concentração (força motriz do processo corrosivo) e a elevada viscosidade da escória. O efeito da temperatura revelou que com a sua elevação o desgaste do corpo de prova é acelerado. Com relação às rotações por minuto dos corpos de prova no cadinho, pôde-se verificar que o aumento das rotações propicia uma maior redução no diâmetro dos corpos-de-prova.

A corrosão do material refratário em contato com a escória pode envolver diferentes formas de desgaste. As principais formas de desgaste do material refratário em contato com a escória são discutidas com maiores detalhes a seguir.

4.6.3.1 Dissolução direta e indireta do produto de reação

A taxa de corrosão é uma função de muitas variáveis incluindo temperatura, composição de interface refratário/líquido, densidade do líquido, viscosidade, difusividade e grau de agitação. Durante a penetração, especialmente a altas temperaturas, o líquido e o sólido reagem. Isto faz algumas das variáveis, como ângulo de contato e tensão superficial, variarem com o tempo. A reação pode ser no sólido, líquido, gás ou combinação entre eles. O produto da reação pode ficar aderido ao refratário, formando uma camada intermediária entre refratário e escória (sólido ou líquido viscoso), pode migrar para a escória na forma líquida ou gasosa, ou pode ocorrer uma combinação desses mecanismos. Essas situações encontram-se ilustradas esquematicamente na Figura 4.22.

Se o produto da reação é solúvel ou dissocia-se diretamente no líquido, a corrosão evolui até a destruição do refratário. Porém, se o produto da reação não é completamente solúvel na escória líquida, pode iniciar a formação de uma barreira junto à superfície do refratário prevenindo o desgaste. Neste caso, os passos da corrosão são determinados pela reação química na formação da camada passivadora, na difusão através da camada ou difusão através da escória. Um exemplo de camada passivadora é a formação de uma camada densa

de silicato dicálcico (C_2S) nos refratários dolomíticos atacados pela sílica contida na escória. A corrosão seletiva pode também ocorrer, na qual somente certas fases do sólido são atacadas (LEE, 2004).

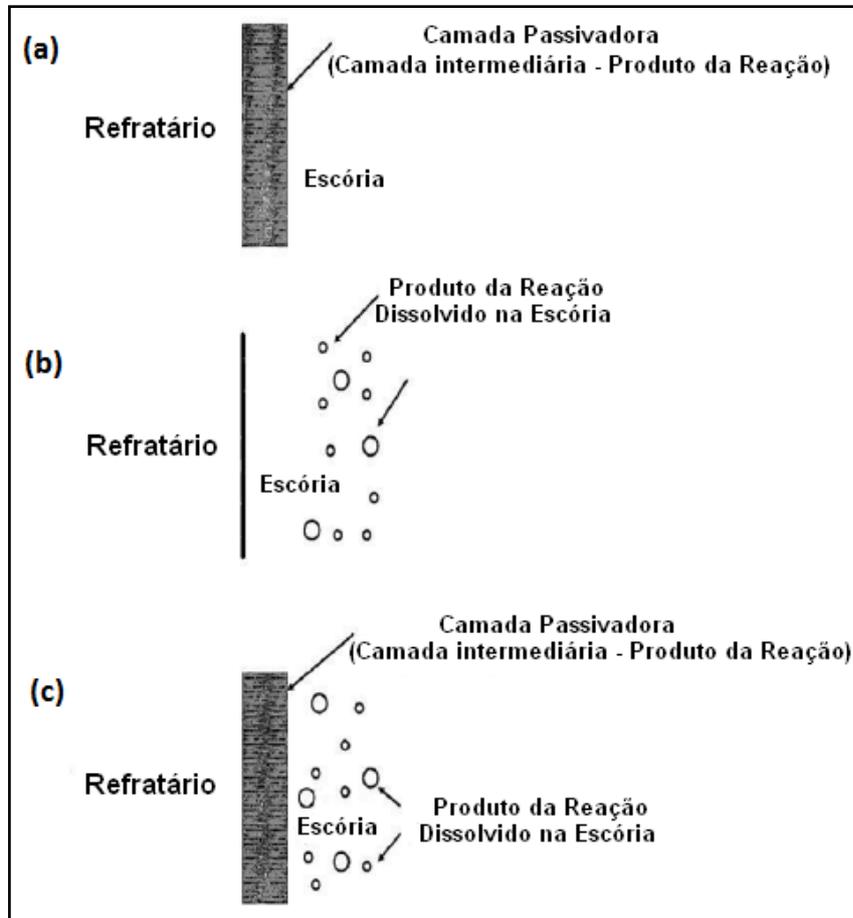


Figura 4.22 - Produto da reação na interface do refratário e escória – (a) produto da reação aderido à superfície (camada passivadora). (b) produto da reação solúvel na escória. (c) produto da reação aderido a superfície e difusão através da camada e escória.

Fonte: LEE (2004).

Exemplos de corrosões passivas incluem a formação de uma densa camada de MgO em refratários de $MgO-C$, de uma camada de espinélio $MgAl_2O_4$ na corrosão de refratários aluminosos por escória contendo MgO e de uma camada de C_2S em refratários dolomíticos atacados pela sílica contida na escória.

Corrosão seletiva também pode ocorrer quando apenas certas fases no sólido são atacadas. Um bom exemplo disto é a descarbonetação em refratários contendo carbono que ocorre por vários mecanismos, incluindo dissolução de C para o aço fundido. Uma vez que o

carbono tenha sido removido do refratário, este é capaz de ser molhado pela escória de modo que a penetração e fragmentação da camada descarbonetada pode ocorrer.

Segundo LEE (2004) a dissolução na interface refratário/escória é governada por (a) reação química na interface, ou (b) pelo transporte (difusão) dos produtos da reação através do líquido. O passo determinante da taxa de corrosão é usado para dar o nome do processo.

Na dissolução homogênea, congruente ou direta os átomos do sólido se dissolvem diretamente no líquido, em outras palavras, a difusividade dos produtos da reação é mais rápida do que a taxa de reação química na interface. O processo de dissolução é então diretamente controlado pela reação química cuja taxa inicial pode ser expressa por,

$$J = K(A_c/A_0) \cdot C_m \quad (\text{equação 4.1})$$

Onde:

J = taxa de dissolução ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$),

K = taxa constante

A_c = área real do refratário (cm^2), inclui as irregularidades da superfície

A_o = área aparente do refratário (cm^2)

C_m = concentração do reagente na escória líquida (g/cm^3).

Irregularidades superficiais, tais como ranhuras e porosidade que aumentam a proporção de A_c para A_o na Equação 4.1, tem um efeito significativo enquanto outras características microestruturais, tais como orientação cristalina, fases de contorno de grão e forma de grãos são negligenciadas. Para este simples tratamento a agitação do material fundido não possui efeito aparente na taxa de dissolução.

O processo de dissolução heterogênea ou indireta ocorre em situações em que a taxa de remoção dos produtos da reação por difusão é mais lenta do que a taxa de reação química, favorecendo a formação de uma camada limite. Esta é saturada na interface líquido/refratário com os produtos da reação. O processo de dissolução é então governado pela difusão dos reagentes até a interface, ou pela retirada dos produtos da interface, através da camada limite. Portanto, a formação dessa camada limite determina um processo de dissolução heterogênea ou indireta (sem a dissolução direta dos átomos no líquido).

Neste caso a dissolução é governada pela equação de Nerst:

$$J = \frac{D(C_s - C_m)}{\delta} \quad (\text{equação 4.2})$$

Onde:

D – coeficiente de difusão (cm²/s)

C_s – concentração de saturação do refratário no líquido (g/cm³)

C_m – concentração do reagente no líquido (g/cm³)

δ – espessura da camada limite efetiva (cm)

Onde:

$$\delta = (C_s - C_m) / (dc/dx) \quad (\text{equação 4.3})$$

Onde:

dc / dx – gradiente de concentração ao longo da interface

A agitação do líquido (como na homogeneização de aços líquidos, que propicia a agitação da escória) ou rotação de uma amostra de refratário (como em testes de corrosão em laboratório), aumenta a taxa de dissolução indireta (efetivamente pode converter para dissolução direta), reduzindo a espessura de qualquer camada limite líquida (ou quebrando qualquer camada sólida).

É claro que o valor de (C_s – C_m) tem grande influência na taxa de dissolução. Se o óxido refratário na massa de escória foi saturado, então J = 0. Naturalmente, para minimizar a taxa de dissolução (C_s – C_m) deve ser minimizado. Por exemplo, aumentando o teor de MgO no líquido a corrosão do grão de periclásio é reduzida, sendo esta fase primária em muitos refratários básicos. Se C_m = 0 então o valor de (C_s – C_m) atinge o valor máximo e a taxa de dissolução aumenta. Sendo assim, a solubilidade do óxido refratário na escória e a concentração de saturação na interface entre refratário e escória são muito importantes para a corrosão dos refratários.

Segundo OISHI et al. (Apud LEE, 1999) o componente CaO nos tijolos refratários doloma-C elevam a relação CaO/SiO₂ localmente, aumentando a viscosidade da escória dando origem a formação de Ca₂SiO₄ (C₂S), o qual atua como um revestimento (chamado no jargão industrial como ‘coating’) nessa região. Uma vez que o ponto de fusão do C₂S é de

aproximadamente 2154°C, ele permanece sólido durante a fundição do aço. Assim, uma camada altamente refratária é formada na face quente do tijolo, diminuindo o contato escória/tijolo e conseqüentemente o desgaste do tijolo refratário. LEE (1999, 2004) cita a formação desta camada, como forma de reduzir a taxa de dissolução do refratário.

4.6.3.2 Influência da porosidade e viscosidade da escória

Os poros abertos têm uma grande influência na penetração de líquidos no refratário. A penetração depende dos fenômenos de capilaridade e de molhabilidade. Quanto maior a quantidade e o tamanho dos poros abertos mais fácil se torna para o líquido penetrar no refratário.

De acordo com LEE (2004); SEGADÃES (1997) e KIENOW (1979) a taxa de penetração da escória pode ser quantificada pela Lei de Poiseulle (Equação 4.4) que, embora ignore a influência da microestrutura, inclui o efeito da viscosidade da escória que indiretamente inclui a temperatura. LEE (2004) também destaca a importância das energias de superfície e interfacial no ângulo de molhabilidade.

$$I^2 = (r \cdot \cos\theta / 2) \cdot (\gamma / \eta) \cdot t \quad (\text{equação 4.4})$$

Onde:

I – profundidade da penetração

r – raio dos poros abertos

η – viscosidade da escória

t – tempo

γ – tensão superficial da escória

θ – ângulo de contato ou molhamento

Segundo a Lei de Poiseulle a penetração da escória pode ser suprimida pelo aumento da viscosidade da escória, ângulo de contato ou diminuição da sua tensão superficial. É por isso que um gradiente de temperatura de uma superfície externa fria para uma face quente (contato) pode limitar penetração. Por isso que muitos testes isotérmicos de escória podem ser de aplicabilidade prática limitada.

A equação 4.5 (relação de Stokes-Einstein) indica que a penetração pode ser reduzida com um aumento da viscosidade da escória e do ângulo de contato, ou uma redução da tensão

superficial. A viscosidade é um importante parâmetro no transporte de massa por difusão na escória após penetração da mesma no refratário.

$$D = (kT/6\pi\eta r) \quad (\text{equação 4.5})$$

Onde:

r – raio de difusão

D – difusividade iônica

η – viscosidade da escória

T – temperatura

A difusividade iônica (D) na escória é inversamente proporcional à viscosidade, de modo que as alterações na composição que reduzem a viscosidade também melhoram o transporte na escória, porém, favorecem a aceleração dos processos de degradação dos refratários.

Com base na Lei de Poiseulle e na relação de Stokes-Einstein observa-se que a viscosidade da escória tem significativo efeito tanto na penetração da escória como na dissolução dos refratários. Quanto mais fluida a escória maior a penetração e dissolução do refratário sólido. Além disso, a dissolução do refratário no líquido conduz para um aumento da viscosidade e o transporte de massa ao longo do material fundido será mais lento, ou seja, a camada de massa fundida torna-se progressivamente saturada dando origem à difusão controlada (dissolução indireta). Por outro lado, se a viscosidade da camada de massa fundida é reduzida, conseqüentemente a difusão torna-se mais rápida, não há formação de camada saturada, ou seja, o processo de dissolução é diretamente controlado pela reação química (dissolução direta). Aumentar a temperatura para dar mais fluidez à escória pode conduzir para uma alteração da dissolução indireta para direta (LEE, 2004).

SHAHBAZIAN (2001) e PARK (2002) estudaram o efeito da CaF_2 na viscosidade das escórias. Os resultados de SHAHBAZIAN (2001) indicam que adições de CaF_2 no sistema $\text{CaO-FeO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ tiveram o efeito esperado de diminuir a viscosidade das escórias. Particularmente verificou-se que este efeito foi mais significativo em temperaturas mais baixas. As viscosidades avaliadas aumentaram com o aumento do teor de SiO_2 e diminuição da basicidade. Segundo PARK (2002) a diminuição da viscosidade no sistema

CaO-SiO₂-MgO-CaF₂ por adição de CaF₂ é insignificante para baixa basicidade (C/S = 1). Somente para basicidade mais elevada (C/S = 1,3) o efeito de CaF₂ na viscosidade é significativo. A efetividade do CaF₂ para reduzir a viscosidade é maior em escórias básicas que em ácidas, devido à habilidade do íon F⁻ para romper a rede de SiO₂ e o menor ponto de fusão do CaF₂ sem dissociar.

4.6.3.3 Erosão

Muitos fatores afetam o comportamento dos materiais refratários em contato com escórias fundidas. A textura cerâmica e a natureza da ligação das fases são características importantes dos materiais refratários. O desgaste dos materiais refratários em contato com a escória é dependente da erosão, que é determinada pela velocidade de movimentação da escória e dos gases. A taxa de corrosão é menor para convecções naturais do que para convecções forçadas.

Em geral, os mecanismos de erosão e corrosão estão associados e são normalmente estudados em processo de corrosão.

Os materiais que apresentam maior resistência à erosão são normalmente aqueles com grãos ou agregados grandes, arredondados e matriz quimicamente ligada. Normalmente, quanto maior a resistência mecânica de um tijolo, maior a sua resistência à erosão.

4.6.3.4 Tensão Superficial e Molhagem entre Refratário e Escória

Segundo SEGADÃES (1997) uma das variáveis mais importantes que controlam o processo de corrosão é a tensão superficial entre o refratário, o líquido em contato e o gás presente no ambiente. Essas tensões superficiais são mostradas na Figura 4.23, cuja relação é dada pela equação 4.6.

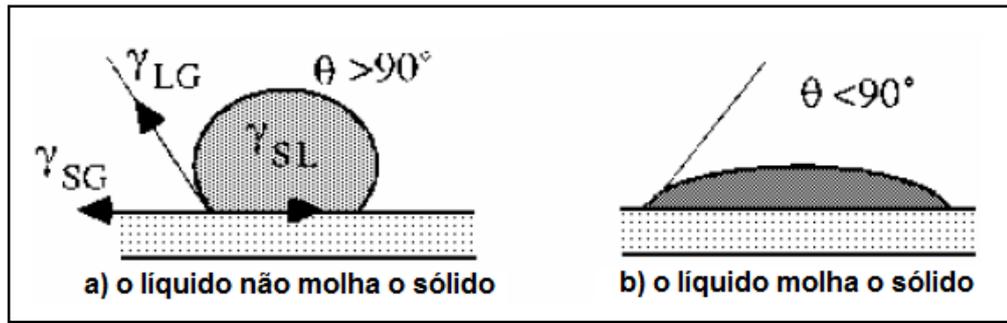


Figura 4.23 – Molhagem de um Substrato. (a) Não molha. (b) Molha. Fonte: SEGADÃES (1997).

$$\gamma_{SL} - \gamma_{SG} + \gamma_{LG} \cdot \cos\theta = 0 \quad (\text{equação 4.6})$$

Onde:

γ_{SL} tensão superficial sólido - líquido

γ_{SG} tensão superficial sólido - gás

γ_{LG} tensão superficial líquido - gás

θ – ângulo de contato

A reação de corrosão só ocorre se o refratário for molhado pelo material em fusão. Pode-se avaliar a molhagem pelas equações de Young, onde cada superfície corresponde a uma interface (SG), (LG) e (SL). Existem restrições, mas esse método dá uma boa aproximação dos fenômenos de molhagem.

De acordo com SEGADÃES (1997) alguns materiais covalentes, tais como o carbono, apresentam grande importância na proteção do refratário contra corrosão. Esse elemento traz um bloqueio físico dos poros dificultando a penetração da escória e as características de molhagem. Na ausência de um agente que impeça a molhagem, a escória penetra rapidamente nos poros antes de solidificar, acelerando a degradação do material refratário.

4.7 SILICATO DICÁLCICO (C_2S)

4.7.1 Formação/Cristalização do C_2S

Quando os tijolos dolomíticos estão em contato com escórias básicas, não completamente saturadas em CaO, a escória começa a dissolver o CaO do tijolo, formando

um líquido de alta basicidade e viscosidade, até a formação do C_2S ocorrer. A fase Ca_2SiO_4 (C_2S) apresenta temperatura de fusão de $2154^\circ C$ (ERIKSSON, 1994) e protege o refratário da penetração de escória e é um exemplo de proteção por passivação à corrosão (LEE, 2004).

A grande vantagem da camada superficial de C_2S é que ela é formada através de uma reação química termodinamicamente favorável, com forte aderência no tijolo. Isto significa que uma corrosão passiva ou indireta do refratário com uma baixa taxa de corrosão é esperada. Quando a camada de C_2S é formada por deposição física, tal como a solidificação da escória no tijolo durante o resfriamento da panela ele não é efetivo. Neste caso, a camada é facilmente removida durante a corrida, devido à ação erosiva do metal/escória.

4.7.2 Dissolução química do C_2S

Após a formação da camada de C_2S , a presença de óxidos como Al_2O_3 , FeO_x e CaF_2 podem dissolver a camada passiva, formando fases mais fundentes, como aluminatos e silicatos de cálcio. A separação da camada de C_2S da face do tijolo significa que a dissolução do refratário pode ser acelerada por corrosão direta (LEE, 1999). Assim, a presença destas fases torna a formação difícil e/ou contribuem para a desagregação da camada de C_2S , aumentando a taxa de desgaste do tijolo.

4.7.3 Comportamento térmico do C_2S

4.7.3.1 Dilatação térmica

A Figura 4.24 indica que acima de $1000^\circ C$ a expansão térmica do C_2S é superior a dos constituintes do tijolo dolomítico, de modo que a variação de temperatura pode prejudicar a permanência do coating (C_2S). Assim, devido ao seu maior coeficiente de dilatação linear, pequenas variações da temperatura de trabalho são mais nocivas à fase C_2S do que as fases CaO e MgO (presentes no tijolo).

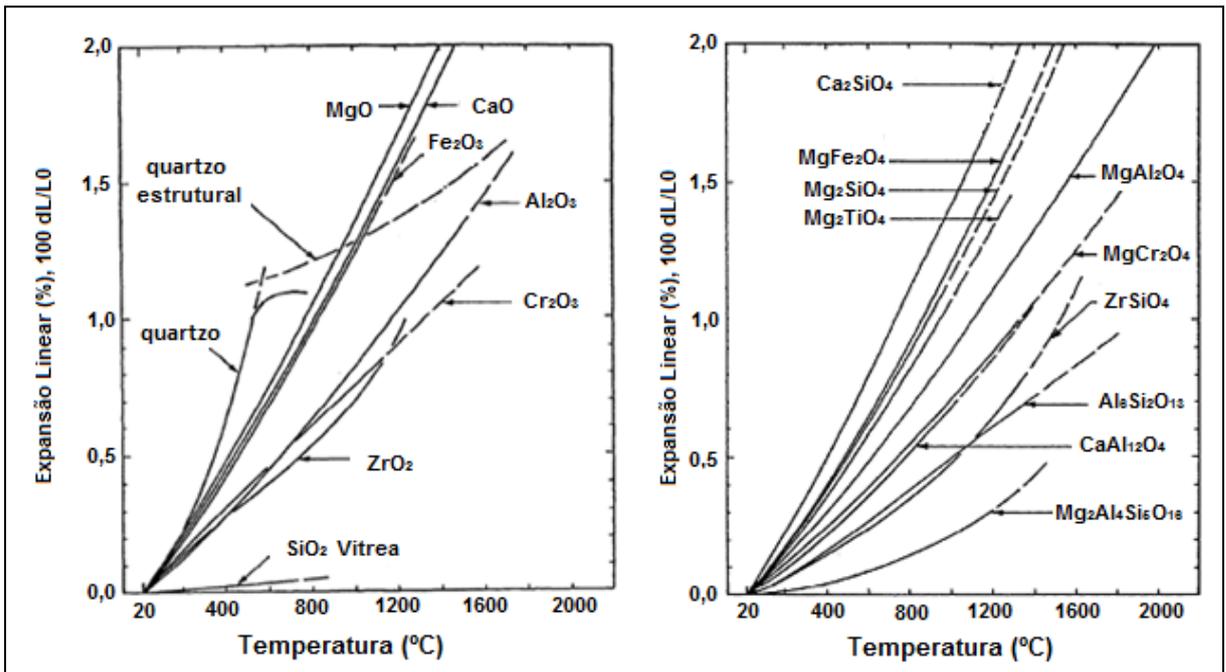


Figura 4.24 - Coeficiente de dilatação térmico para MgO e CaO e da estrutura C₂S.
 Fonte: CARNIGLIA et al (1992).

4.7.3.2 Transformações polimórficas

O silicato dicálcico (Ca₂SiO₄) e seu polimorfismo têm sido amplamente estudados devido à considerável importância deste composto nas indústrias de materiais refratários e de cimento (NETTLESHIP, 1993). A sequência mais aceita de transformação do C₂S tem cinco polimorfos que podem existir em pressão atmosférica: α, α'_H, α'_L, β, γ (SCHWIETE, 1968; MIDGLEY, 1974). A sequência de transformações de fase e as respectivas temperaturas estão ilustradas na Figura 4.25.

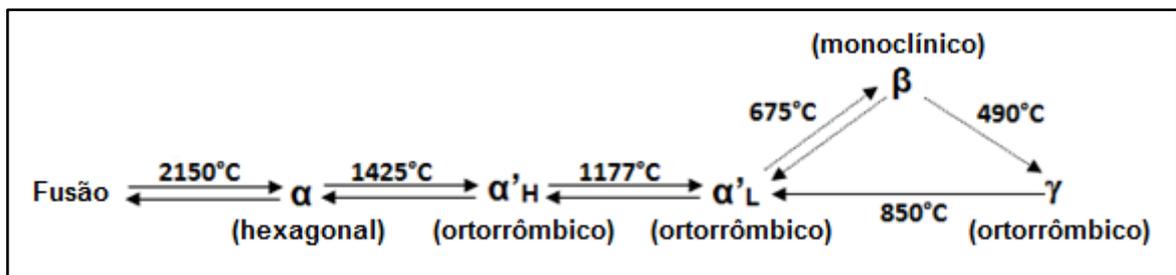


Figura 4.25 - Transformações Polimórficas do Ca₂SiO₄. Fonte: NETTLESHIP (1992).

O polimorfo de menor temperatura γ , estável a temperatura ambiente, transforma-se, no aquecimento a 850°C , no polimorfo α'_L e a 1177°C no polimorfo α'_H . Aquecimento superior a 1425°C produz o polimorfo α . O resfriamento a 675°C produz o polimorfo β (metaestável), o qual não se forma durante o aquecimento a partir do polimorfo γ . Por sua vez β (monoclínico), com resfriamento a temperaturas inferiores a 490°C , converte-se de forma reconstructiva e irreversível para o polimorfo γ que possui estrutura ortorrômbica (Figura 4.26 a e b).

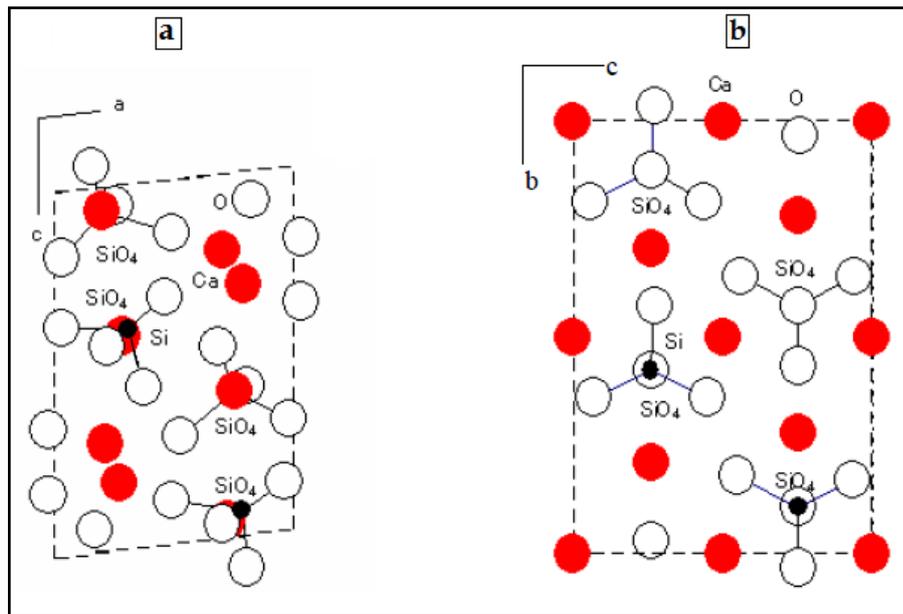


Figura 4.26 - (a) β -C₂S - estrutura monoclinica. (b) γ -C₂S - estrutura ortorrômbica.
Fonte: SAKURADA et al. (2007).

Compreender a sequência de transformações de fase durante os ciclos de aquecimento e resfriamento é de grande importância para a tecnologia cerâmica em geral. O fenômeno “dusting” (fase sólida do C₂S torna-se pó) ocorre devido à transformação da fase β -C₂S para γ -C₂S, durante o resfriamento lento entre 500 e 400°C , de acordo com a termodinâmica do processo, seguida por uma larga expansão volumétrica 12% (NETTLESHIP, 1992).

Este fenômeno pode ser observado quando a camada protetora de C₂S desprende-se da face quente do tijolo dolomítico em painéis de aço retiradas de operação para manutenção dos refratários. A separação da camada de C₂S da face do tijolo dolomítico significa que a dissolução do refratário pode ser acelerada por corrosão direta (LEE, 1999). Outro exemplo

da transformação da fase β - C_2S para γ - C_2S , seguida por uma larga expansão volumétrica, ocorre com certos tipos de escória (contendo CaO , SiO_2 e MgO , como óxidos principais) que se desintegram durante o resfriamento. Isto pode ocasionar sérios problemas de poeira nos arredores da aciaria e deposição forçada em aterro, uma vez que uma escória em pó não pode ser empregada como carga em aplicações de construção civil (DURINCK, 2008).

4.7.3.2.1 Métodos de estabilização

Após o resfriamento para temperatura ambiente o C_2S predominantemente encontra-se na fase γ . A retenção dos polimorfos de alta temperatura (β , α) pode ser alcançada através do resfriamento rápido CHAN (1992) e também através da adição de aditivos estabilizantes ou impurezas (PRITTS et al, 1976).

De acordo com os resultados de SAKAMOTO (1996), a taxa de resfriamento necessária para estabilização da fase β é de cerca de $5\text{ }^\circ\text{C/s}$. Resultados semelhante foram relatados por YANG et al. (2009). Os autores estabilizaram escórias sintéticas de basicidade $C/S = 2$ aplicando altas taxas de resfriamento.

A Figura 4.27 apresenta o potencial de estabilização do polimorfo C_2S - β através da adição de elementos estabilizantes, tais como boro (TAYLOR, 1990).

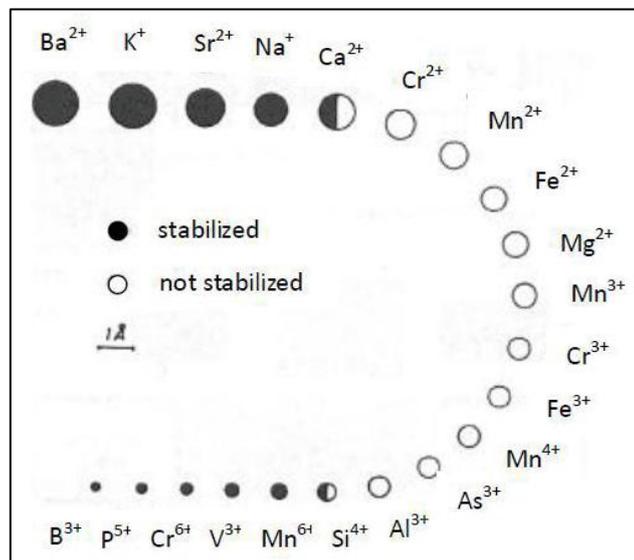


Figura 4.27 - Influência de íons estranhos na estabilização do C_2S - β . Fonte: Taylor (1990).

PONTIKES et al. (2010) estudaram as potenciais rotas para evitar a expansão destrutiva associada à transformação da fase β para γ em escórias siderúrgicas contendo C_2S .

De acordo com os resultados, adições de borato (B_2O_3) à escória imediatamente após a separação do aço provaram ser um instrumento eficaz para estabilizar a fase β e evitar a desintegração (Figura 4.28). Neste caso, acredita-se que o mecanismo cristalográfico relacionado à substituição parcial de unidades SiO_4^{4-} por BO_3^{-3} seja determinante (FLETCHER, 1993) e está relacionado a grande diferença de raio iônico entre Si^{4+} e B^{+3} (GHOSE, 1983). Na prática industrial, uma limitação importante ao uso de óxido de boro é a transferência de boro ao aço, sendo o boro um elemento que aumenta de forma considerável a temperabilidade do aço.

Gomes (2007) estudou os efeitos da incorporação de enxofre no C_2S através de reações de estado sólido. De acordo com seus resultados o aumento do teor de enxofre incorporado ao C_2S (o máximo de incorporação de SO_3 no C_2S , em substituição ao SiO_2 , foi de 5 mol%) favorece a estabilização das fases β - C_2S e C_3S , evitando assim, a transformação para o polimorfo γ - C_2S . Entretanto, isso aumenta a reatividade do composto com água e comprometeria a qualidade do aço.

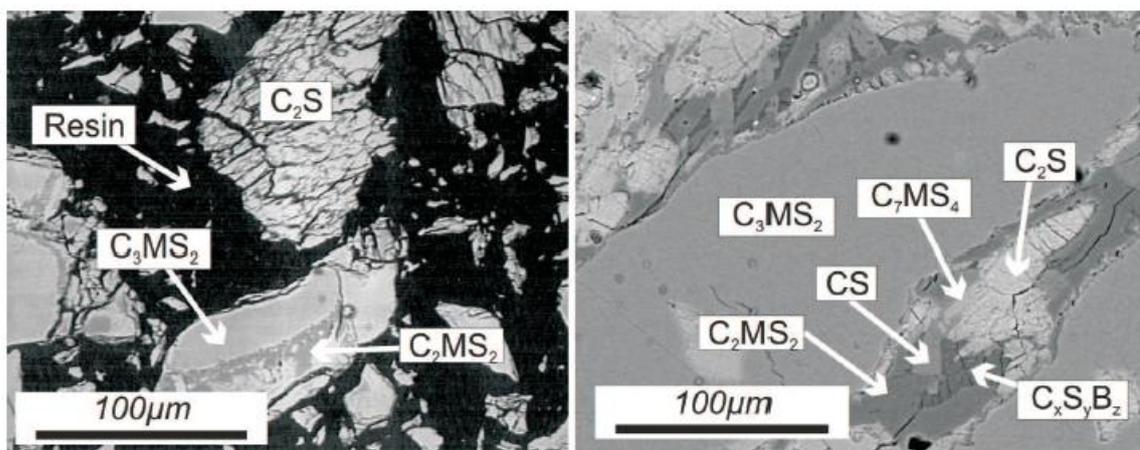


Figura 4.28 - Efeito da adição de borato (B_2O_3) em escórias siderúrgicas contendo C_2S . Esquerda: Escória não tratada com borato contendo grãos fraturados de γ - C_2S e desintegrada durante o resfriamento. Direita: escória tratada com borato contendo grãos de β - C_2S não desintegrou. Fonte: PONTIKES et al. (2010).

Segundo REGOURD et al. (1969) a estrutura densa do C_2S não permitiria a ocorrência de solução sólida intersticial, portanto, o mais provável é que a fase presente solução sólida do tipo substitucional. Os autores destacam ainda que quanto maior o grau de substituição, menor o tamanho médio de cristalitos verificado através do alargamento dos picos de difração.

5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS DE SILICATO DICÁLCICO (C₂S)

A amostra de silicato dicálcico (Ca₂SiO₄ ou 2CaO.SiO₂ ou abreviado C₂S), normalmente referida como “*coating*” no jargão industrial, utilizada ao longo deste trabalho, foi coletada em uma panela com revestimento doloma-C (Figura 5.1 a) na temperatura de 60°C, com o cuidado de evitar potenciais contaminações. O C₂S é um produto da reação entre o revestimento dolomítico e a escória. A referida panela operou em condições normais de processo na etapa de refino secundário, em uma ‘*mini-mill*’ que produz principalmente aços longos para a construção civil. Além de amostras da camada de C₂S foi coletada uma amostra de escória depois da desoxidação com carbureto de cálcio (CaC₂).

A amostra de C₂S coletada de acordo com a descrição acima foi denominada “C₂S STD” (Figura 5.1 b) e foi referência para os testes de caracterização e dissolução subsequentes.

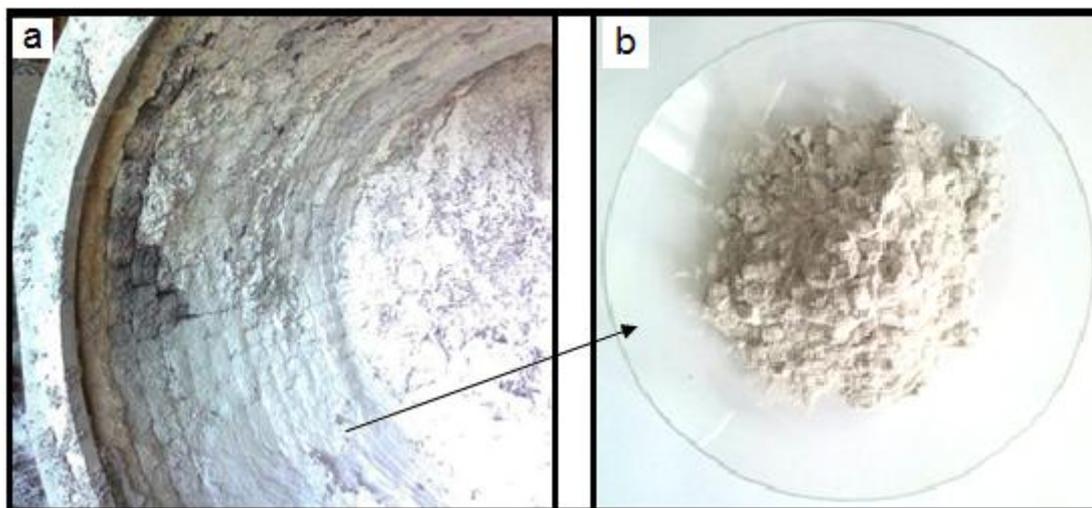


Figura 5.1 – (a) Camada (branca) de C₂S na panela do refino secundário com revestimento doloma-C. (b) amostra padrão de C₂S (C₂S STD).

5.2 METODOLOGIA DOS TESTES

O fluxograma da parte experimental desenvolvida neste trabalho é apresentado na Figura 5.2.

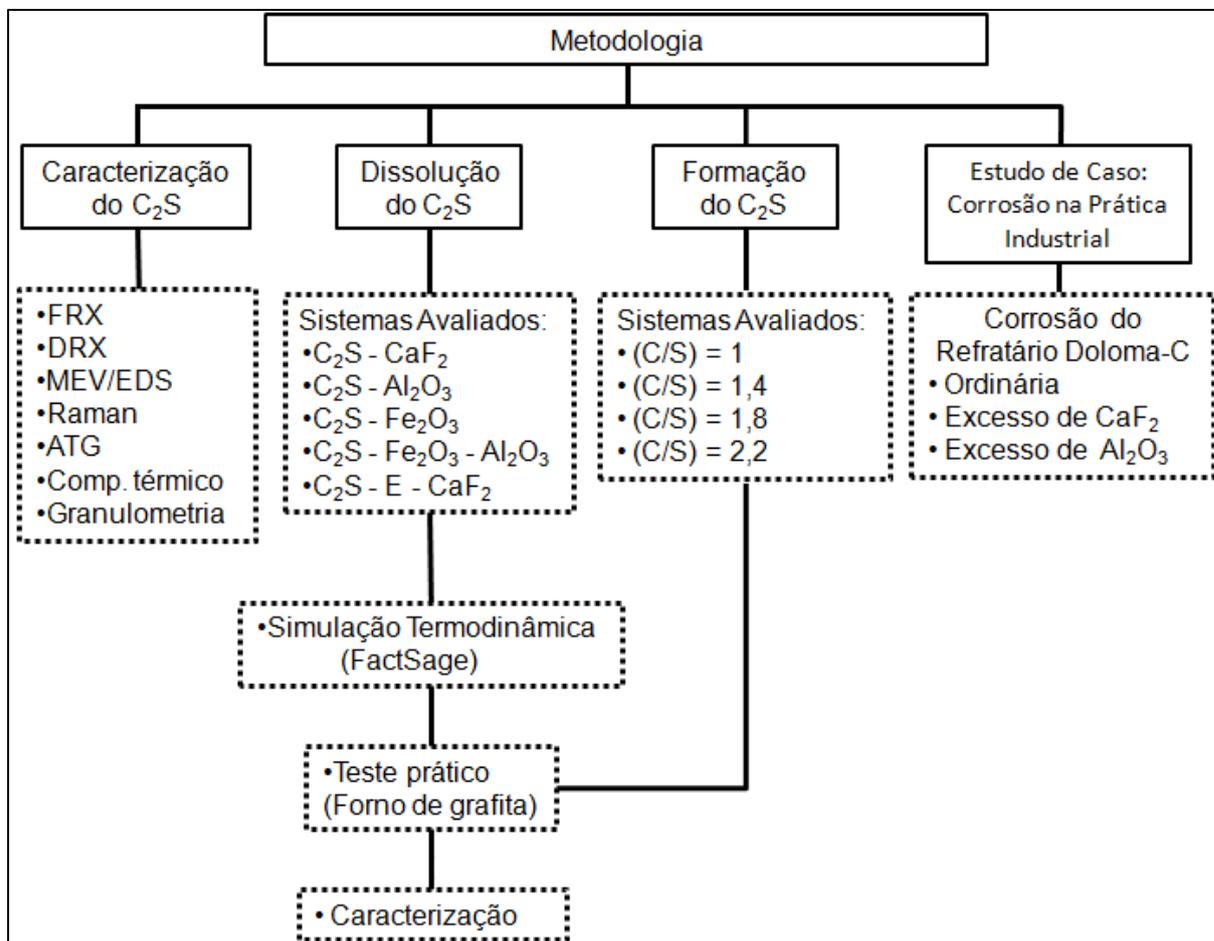


Figura 5.2 - Fluxograma do procedimento experimental adotado neste trabalho. E: escória.

O desenvolvimento deste trabalho foi dividido em quatro partes: i) caracterização do C_2S ; ii) dissolução do C_2S ; iii) formação do C_2S ; iv) estudo de caso. A metodologia aplicada em cada uma das 4 partes está descrita com riqueza de detalhes nos itens subsequentes.

5.2.1 Caracterização do C_2S

A amostra C_2S STD foi caracterizada por meio das técnicas de difração de raios X (Philips X'Pert), fluorescência de raios X (espectrômetro Shimadzu XRF-1800), espectroscopia Raman (Renishaw, ínvia Raman Microscope), microscopia eletrônica de

varredura – MEV/EDS (Hitachi TM3000/Swift ED 3000), análise térmica (TGA - Mettler Toledo) e analisador de tamanho de partícula a laser (CILAS model 1180). O item 5.3 apresenta uma breve introdução sobre as técnicas de análise citadas acima.

O comportamento das tensões térmicas geradas durante o resfriamento do C_2S STD foi avaliado através de um teste realizado em forno mufla. Inicialmente a amostra foi conformada por prensagem (30MPa) em uma prensa uniaxial de simples efeito. Após a conformação, a amostra foi aquecida a $1400^\circ C$ com patamar de 30 minutos e resfriamento dentro do forno até a temperatura alcançar $600^\circ C$. Neste momento a amostra foi retirada do forno para esfriar naturalmente. A amostra foi fotografada com uma câmera digital e controle do tempo.

5.2.1.1 Análise comparativa de duas amostras de C_2S

A amostra C_2S STD, procedente de uma usina localizada no Estado do Paraná, foi comparada com uma amostra do mesmo material coletado sob os mesmos cuidados numa usina no Estado do Rio Grande do Sul, sendo que ambas produzem aços longos. Essa comparação tem por objetivo identificar potenciais alterações nas características (física, química e térmica) dos materiais em função do tipo de controle empregado no processo que é único de cada usina. A análise comparativa foi realizada através das técnicas de FRX, DRX e MEV/EDS.

5.2.2 Dissolução do C_2S

A camada protetora de C_2S em revestimentos dolomíticos pode sofrer dissolução em diferentes circunstâncias na prática industrial. Considerando este fator, avaliou-se o mecanismo de reação/dissolução do C_2S em função dos principais compostos fundentes presentes no processo de aciaria, tais como: Al_2O_3 , Fe_2O_3 e CaF_2 . Diferentes formulações de C_2S STD com teores crescentes destes agentes fundentes foram estudadas, vide Tabela 5.2. Dessa forma, o potencial de dissolução desta camada foi analisado em função da reação do C_2S com diferentes concentrações de fluorita (fornecedor: Mineração Nossa Senhora do Carmo Ltda), alumina (fornecedor: Almatís GmbH) e óxido de ferro III P.A. (fornecedor: Vetec Química Fina Ltda). Além da análise individual dos principais compostos fundentes, a dissolução do C_2S foi avaliada em função da concentração de CaF_2 na escória do refino secundário.

A Tabela 5.1 apresenta a composição química do C₂S STD, da escória do refino secundário e dos agentes fluxantes utilizados neste estudo.

Tabela 5.1 – Composição química das matérias primas utilizadas neste trabalho.

Massa (%)	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	MnO	SO ₃	Fe ₂ O ₃	CaF ₂
C ₂ S STD	59,92	34,85	0,57	0,15	3,32	...	1,19
Escória	46,24	23,08	9,61	0,69	16,65	0,51	0,47	0,45	*
Fluorita	↓3	↓6	↓2	↓3	↑86
Alumina	↑97
Óxido de Ferro III	↑98	...

* CaF₂ não analisado.

Tabela 5.2 - Proporção (% massa) de C₂S STD e agentes fundentes avaliados neste trabalho. E: escória.

Teste	Sistema	Composição (% em massa)
A	C ₂ S	100
B	C ₂ S - CaF ₂	95 - 5
C	C ₂ S - CaF ₂	90 - 10
D	C ₂ S - CaF ₂	80 - 20
E	C ₂ S - Al ₂ O ₃	95 - 5
F	C ₂ S - Al ₂ O ₃	90 - 10
G	C ₂ S - Al ₂ O ₃	80 - 20
H	C ₂ S - Fe ₂ O ₃	90 - 10
I	C ₂ S - Fe ₂ O ₃	70 - 30
J	C ₂ S - Fe ₂ O ₃ - Al ₂ O ₃	90 - 5 - 5
K	C ₂ S - Fe ₂ O ₃ - Al ₂ O ₃	80 - 10 - 10
L	C ₂ S - E	50 - 50
M	C ₂ S - CaF ₂ - E	47,5 - 5 - 47,5
N	C ₂ S - CaF ₂ - E	45 - 10 - 45
O	C ₂ S - CaF ₂ - E	40 - 20 - 40

A avaliação do comportamento termodinâmico das composições apresentadas na Tabela 5.2 foi realizada através do uso do software de simulação termodinâmica FactSage 6.3 no Laboratório de Siderurgia (LaSid) da UFRGS. Especificamente, foi estudada a influência da formação de fases e temperatura de reação das fases que levam à fusão/dissolução do C_2S .

Os cálculos realizados pelo FactSage são baseados na minimização da energia livre do sistema e fornecem informações sobre as fases formadas, suas proporções e composições, as atividades individuais de cada componente químico e as propriedades termodinâmicas para várias composições, pressões e temperaturas, BALE et al (2002). É importante ressaltar que todos os cálculos realizados na simulação termodinâmica basearam-se na composição química da amostra C_2S STD retirada da panela de aço (Tabela 5.1).

Os seguintes bancos de dados foram utilizados e estão descritos na documentação do programa FactSage Database Documentation (2012): o banco de dados de soluções FToxid (FToxid53Soln.sda) contém soluções de óxidos avaliadas pelo grupo que desenvolve o programa. O banco de dados FToxid compound database (FToxid53Base.cdb) contém sólidos estequiométricos e óxidos líquidos. O conjunto de bancos de dados FToxid incorpora dados para óxidos puros e soluções de 20 elementos (e para soluções diluídas de S, SO_4 , PO_4 , H_2O/OH , CO_3 , F, Cl, I, C, N e CN em escórias fundidas (líquidas). A escolha de fases foi executada com o auxílio dos resultados de difração de raios X. Portanto, as simulações realizadas foram validadas através de ensaios práticos realizados em laboratório e em estudos bibliográficos. A simulação foi realizada com temperaturas variando de 0 a $1700^\circ C$, em intervalos de $50^\circ C$.

Os ensaios práticos com as amostras da Tabela 5.2 foram realizados em um forno (Figura 5.3) com atmosfera inerte (argônio), taxa de aquecimento de $300^\circ C/h$, temperatura máxima de $1600^\circ C$ (normalmente empregada no refino secundário do aço) e tempo de patamar de 30 minutos nesta temperatura. As amostras (massa de cada amostra: 25 gramas) foram colocadas dentro de cadinhos de grafita (Figura 5.4), que proporcionam alta condutividade térmica e são inertes na faixa de temperatura e atmosfera utilizadas no teste.

Após o teste, as amostras foram submetidas à análise de difração de raios X (Philips X'Pert). Assim, foi possível avaliar a evolução das fases formadas em função do teor de fundente e também comparar estes resultados com as simulações termodinâmicas.



Figura 5.3 – Imagem externa do forno utilizado nos ensaios práticos.



Figura 5.4 - Imagem dos cadinhos de grafita (alta pureza) dentro do tubo vertical constituído do mesmo material. Os cadinhos apresentam a mesma dimensão, conforme segue: diâmetro externo (45mm), diâmetro interno (32mm), altura interna (50mm) e altura externa.

O forno consiste em um tubo de grafita vertical, onde o cadinho é alojado, circundado por uma resistência elétrica tubular, também de grafita (Desenho esquemático, Figura 5.5). Esse conjunto é revestido por uma camada de isolante térmico (composto por fibras de alumina e de carbono), acondicionado em um cubo de aço inoxidável, o qual forma a carcaça do forno. Tanto o tubo quanto a câmara recebem injeção de argônio de alta pureza. O forno apresenta como características operacionais: temperatura máxima de operação 2100°C;

temperatura contínua de operação 1950°C; potência aparente 18 kVA; potência ativa 16 kW; tensão de operação (no primário) 3x380 V / 50-60 Hz.

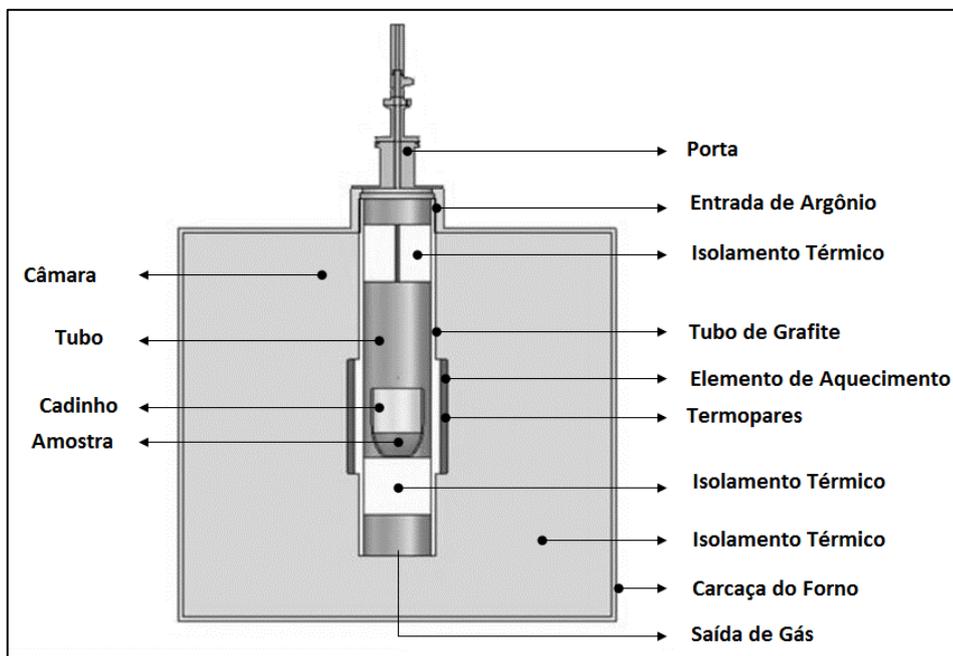


Figura 5.5 - Desenho esquemático da câmara interna do forno utilizado nos testes práticos.

5.2.3 Formação do C_2S : Influência da composição da escória na cristalização do C_2S

A formação do composto C_2S foi avaliado em função do índice de basicidade, que corresponde à relação entre óxidos básicos (numerador) e óxidos ácidos (denominador) item 4.5.3. Neste estudo, optou-se por utilizar o índice de basicidade binário (B_2), pois este índice é comumente usado no processo siderúrgico. A basicidade binária é expressa através da relação em massa de CaO e SiO_2 ($\%CaO / \%SiO_2$). Valores da basicidade binária próximos a 1 (um) significam que a escória está com caráter ácido (mais agressiva ao refratário doloma-C). Valores da basicidade binária próximos a 2 (dois) significam que a escória está com caráter básico (menos agressiva ao refratário doloma-C).

Quatro formulações de escoria sintética com basicidade binária (relação CaO/SiO_2) variando de 1 a 2,2 (Tabela 5.3) foram previamente aquecidas em um forno de grafita (descrição completa item 5.2.2) com atmosfera inerte (argônio). Os parâmetros deste ensaio (forno e dimensão dos cadinhos) foram os mesmos utilizados para o teste de dissolução (25 gramas de amostra, taxa de aquecimento de 300°C/h, temperatura máxima de 1600°C com

tempo de patamar de 30 minutos nesta temperatura). O objetivo deste aquecimento foi obter uma massa homogênea e análoga à prática industrial.

Tabela 5.3 - Proporção (% massa) dos óxidos presentes nas escórias sintéticas.

Massa (%)	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	SiO ₂	C/S
escória 1	10	15	37,5	37,5	1,00
escória 2	10	15	43,75	31,25	1,40
escória 3	10	15	48,21	26,79	1,80
escória 4	10	15	51,56	23,44	2,20

A Figura 5.6 apresenta o aspecto visual das escórias sintéticas antes e após o aquecimento a 1600°C.

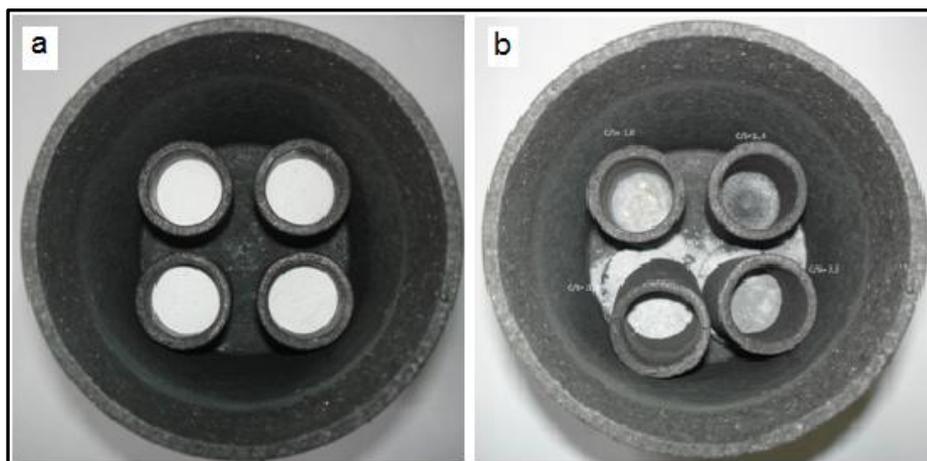


Figura 5.6 – Escórias sintéticas 1, 2, 3 e 4 (composição – Tabela 5.3). (a) antes do aquecimento e (b) após aquecimento a 1600°C.

Após a etapa de aquecimento as escórias sintéticas foram caracterizadas através da técnica de DRX e posteriormente aquecidas novamente em contato com o tijolo doloma-C (Figura 5.7). O produto desta reação foi avaliado por imagem (lupa e MEV) e mineralogicamente através de DRX.

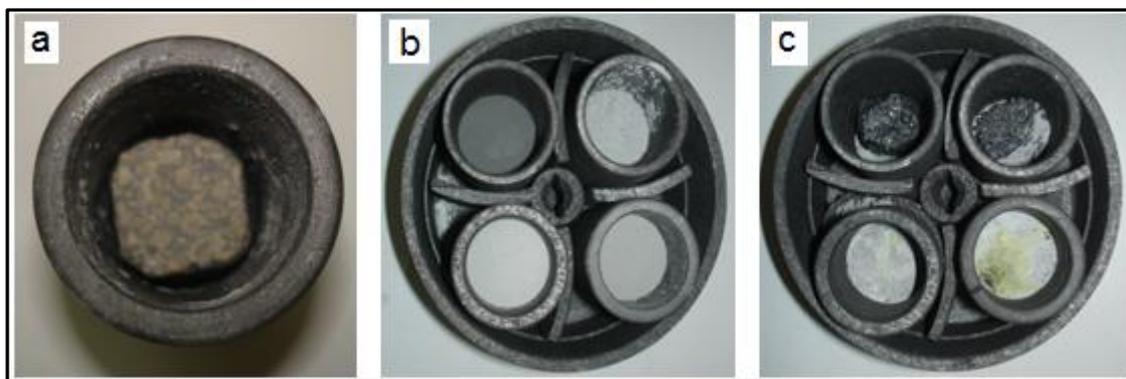


Figura 5.7 – (a) Amostra do tijolo doloma-C dentro do cadinho de grafite. (b) amostras do tijolo dolomítico recoberto pelas escórias sintéticas (c) produto da reação do tijolo dolomítico com as 4 escórias sintéticas (Tabela 5.2) após aquecimento em 1600°C. Embora haja ampliação na imagem (a), todos os cadinhos apresentam a mesma dimensão, conforme segue: diâmetro externo (45 mm), diâmetro interno (32 mm), altura interna (50 mm) e altura externa (60 mm).

5.2.4 Estudo de caso: Corrosão do refratário doloma-C em ambiente industrial

Adicionalmente aos estudos e testes propostos neste trabalho, três estudos de caso envolvendo dano aos refratários (doloma –C) de panela de aciaria elétrica foram realizados. Esses se referem a uma corrosão ordinária (usual), ao excesso de fluorita e ao excesso de alumina na composição das escórias.

O objetivo deste estudo é se relacionar os testes propostos neste trabalho com a realidade da prática industrial.

5.3 TÉCNICAS DE ANÁLISE

5.3.1 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X consiste no método de análise não-destrutiva que revela informações sobre a estrutura cristalina dos materiais, através do espalhamento elástico de raios X por estruturas que possuem ordenamento de longo alcance. Através desta análise é possível se saber a estrutura cristalina, posição dos átomos na rede, parâmetros de rede, deformação e tensões residuais na rede cristalina e as fases de uma microestrutura. A caracterização mineralógica das amostras foi realizada utilizando um difratômetro de raios X da marca Philips, modelo X'Pert, e as fases cristalinas foram identificadas com o auxílio do software X'Pert HighScore, através de comparação do difratograma da amostra com os

materiais de referência disponíveis no banco de dados do programa. O aparelho opera com uma fonte monocromática com radiação $K\alpha$ em tubo de cobre, nas condições de 40 kV e 40 mA. Especificamente o aparelho foi programado para realizar varredura de 5 a 80 graus (2θ) com passo de $0,05^\circ/1s$.

Tabela 5.4 - Parâmetros utilizados nas análises de difração de raios X.

PARÂMETRO	VALOR
Faixa angular	5 a 80°
Passo	$0,05^\circ$
Tempo por passo	1s
Fendas de divergência	$\frac{1}{2}^\circ$
Potência do tubo	1,6KW

Os resultados dos ensaios de difração foram analisados qualitativamente no programa de busca X'Pert High Score utilizando o bando de dados PDF2 (ICDD, 2003) para a identificação das fases cristalinas presentes.

Várias estratégias de identificação podem ser empregadas, sendo que a dificuldade de identificação aumenta progressivamente com a elevação do número de fases cristalinas presentes na amostra. Neste trabalho a estratégia de identificação adotada foi a busca por compostos presumivelmente presentes na amostra (Figura 5.8).

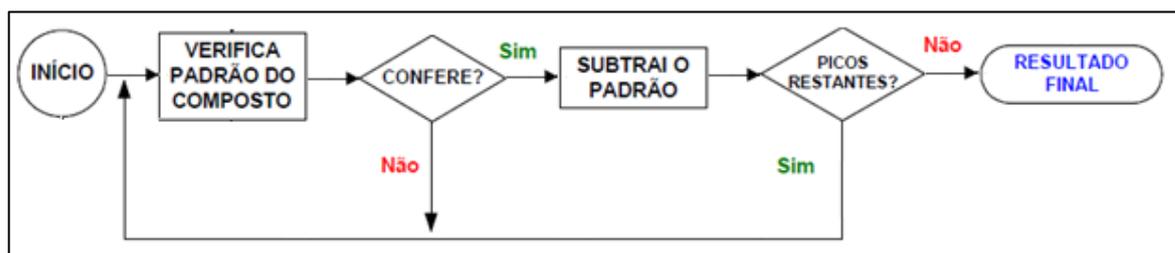


Figura 5.8 - Estratégia de identificação de fase por natureza do composto.

A Tabela 5.5 apresenta todas as fases cristalinas identificadas neste estudo. Para facilitar a interpretação dos resultados, todas as análises realizadas neste estudo obedecerão à simbologia da tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Fases cristalinas identificadas nas análises cristalográficas.

Símbolo	Fase cristalina	Fórmula química	PDF 2 (ICDD, 2003)
□	Silicato Dicálcico	$\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$	01-087-1257
△	Periclásio	MgO	01-087-0651
○	Fluorita	CaF ₂	01-077-2094
■	Gelenita	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	01-089-6887
▲	Hematita	Fe ₂ O ₃	01-088-2359
●	Cuspidina	Ca ₄ Si ₂ O ₇ F ₂	00-041-1474
▽	Mervinita	Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂	01-074-0382
◇	Andradita	Ca ₃ Fe ₂ (SiO ₄) ₃	01-084-1937
▼	Quartzo	SiO ₂	01-083-2465
◆	Monticelita	CaMgSiO ₄	01-084-1322
⊠	Grafite	C	01-075-2078
+	Cal	CaO	01-074-1226
⊠	Magnetita	Fe ₃ O ₄	01-074-1909
⊗	Silicato Tricálcico	Ca ₃ SiO ₅	00-001-1024
◇	Silicato de cálcio e Magnésio	Ca ₇ Mg(SiO ₄) ₄	00-027-1060

PDF 2 – Powder Diffraction File (Banco de dados)
 ICDD – International Centre for Diffraction Data

5.3.2 Análise Térmica (ATG)

Na análise termogravimétrica, a amostra é colocada em um recipiente (cesto) e a variação de peso é monitorada durante o aquecimento ou resfriamento em atmosfera controlada, ou sob condições isotérmicas (REED, 1995). O equipamento utilizado nos testes de calcinação em termobalança foi da marca Mettler Toledo, modelo TG/SDTA 851e, com aquecimento de 30 a 1150°C com 10°C/min em atmosfera de ar sintético com fluxo de 10mL/min

5.3.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é baseada no efeito Raman, que ocorre quando um feixe de luz monocromática incide sobre a superfície da amostra. Uma fração da luz incidente é espalhada com um comprimento de onda ligeiramente diferente daquela proveniente do feixe inicial e este espalhamento inelástico pode ocorrer através de uma mudança de energia vibracional, rotacional ou eletrônica da molécula (LIMA, 2007). As análises de

espectroscopia Raman foram realizadas em um microscópio Raman Renishaw (ínvia Raman Microscope), empregando radiação com comprimento de onda de 532nm e faixa de leitura de 100 a 1800 cm^{-1} .

A identificação dos picos do C_2S STD foi realizada com base em resultados prévios reportados na literatura. O espectro Raman para o C_2S STD mostra que as bandas mais intensas ocorrem em aproximadamente 815 e 845 cm^{-1} . De acordo com a literatura (REMY et al, 1997), a posição destes picos indica que a fase predominante é o $\gamma\text{-C}_2\text{S}$.

5.3.4 *Fluorescência de raios X (FRX)*

As análises de Fluorescência de raios X (FRX) foram realizadas no espectrômetro da marca Shimadzu, modelo XRF – 1800 com fonte de radiação de Rh, potência de 4 kW, operado em 40kV e 80mA. Esta técnica é efetuada em pastilhas obtidas a partir de uma mistura de 3g de amostra e 3g de ligante (ácido bórico), compactadas a 20 MPa de pressão, em prensa hidráulica uniaxial. É possível identificar e quantificar (desde que comparadas com as intensidades das linhas espectrais de padrões) quase todos os elementos com número atômicos > 4 (DINGER, 2005). Esta limitação existe pelo fato de que elementos com menor peso molecular exigem uma quantidade de energia maior que a máxima cedida pelo tubo de raios X para desestabilização do átomo.

5.3.5 *Análise Granulométrica*

Para a análise granulométrica foi empregado um Granulômetro a Laser marca Cilas, modelo 1180. Nesta análise, a amostra foi fluidizada por via úmida, sendo água o líquido portador, e com o auxílio de ultrassom para dispersar as partículas. Um feixe de laser de $\lambda=830,625$ nm mede o tamanho das partículas que passam através dele, em uma faixa entre 0,04 μm a 2500 μm , fornecendo os resultados na forma de um histograma com a distribuição dos tamanhos de partícula, média e o valor acumulado de tamanho de partículas.

5.3.6 *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) de bancada da marca Hitachi, modelo TM3000, que possibilita análises microscópicas com aumento de até 30.000 vezes, utilizando-se feixe de elétrons com capacidade de 15 keV. Na análise ao MEV as amostras foram

colocadas sobre um suporte contendo uma fita adesiva de carbono. Este MEV possui um equipamento acessório para espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS- *Energy Dispersive X-Ray Spectrometer*) da marca Oxford Instruments, modelo SwiftED3000, que possibilita análises elementares das amostras desde o boro ($Z = 5$) até o urânio ($Z = 92$).

O EDS (*energy dispersive x-ray detector*, EDX ou EDS) é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre um material, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios X. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar em instantes que elemento está sendo observado. Com um acessório de espectroscopia de energia dispersiva podem ser obtidas mais facilmente análises químicas qualitativas em microescala, e esta informação química pode ajudar na interpretação da microestrutura (REED, 1995).

5.3.7 *Simulações Termodinâmicas (FactSage™).*

A simulação termodinâmica é uma importante ferramenta para auxiliar na compreensão dos fenômenos envolvidos na corrosão de materiais refratários. As simulações têm como base uma série de cálculos realizados a partir de uma base de dados. Estes cálculos são baseados na minimização da energia livre do sistema, sendo possível deduzir a natureza das fases sólidas, líquidas e gasosas, assim como, sua composição química e reação na condição de equilíbrio (BERJONNEAU et al, 2009 e MCCAULEY et al, 2004). Além disso, é possível prever o ponto de saturação da escória e definir o componente óxido mais adequado, que deve ser adicionado durante o processo operacional.

Neste trabalho, as simulações termodinâmicas foram executadas com o auxílio do software comercial FactSage 6.3. FactSage é um programa desenvolvido em conjunto pelos grupos CRCT – (Center for Research in Computacional Thermochemistry - Montreal) e GTT Technologies (Aachen) e é o resultado da fusão entre os programas FACT-Win/F*A*C*T e ChemSage/ SOLGAMIX. Ele é composto por uma série de módulos de informações, bancos de dados, cálculos e simulações que possibilitam o acesso e a combinação de substâncias

puras e soluções. Esta é uma ferramenta poderosa, a qual permite a realização de uma ampla faixa de cálculos termoquímicos destinados às áreas de: metalurgia, materiais, engenharia química, química inorgânica, geoquímica, eletroquímica, etc. Adicionalmente, este programa fornece informações sobre as fases formadas, suas proporções e composições, as atividades individuais de cada componente químico e as propriedades termodinâmicas para várias composições, pressões e temperaturas (BALE et al, 2002). De acordo com os criadores do programa, atualmente o FactSage é utilizado em mais de 250 universidades e 250 empresas ao redor do mundo, como uma ferramenta para a pesquisa e ajuda educacional. Existe também a perspectiva de que ele se torne cada vez mais usado tanto nas áreas acadêmica e industrial.

Uma descrição geral do software, banco de dados bem como as suas atuais modificações foram realizadas por BALE et al. (2002 e 2009).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 CARACTERIZAÇÃO DO SILICATO DICÁLCICO

Os principais óxidos presentes na amostra C₂S STD (Tabela 6.1) são: CaO (61,59%) e SiO₂ (32,48%). Os principais óxidos substituintes ou impurezas presentes nessa amostra são: MgO (3,41%), SO₃ (1,19%), Al₂O₃ (0,58%) e Fe₂O₃ (0,71%). Segundo GOMES (2007), em processos envolvendo o enxofre, o cristal de C₂S tende a concentrar parte desse composto em sua estrutura. Isto explica a presença significativa do enxofre (mostrado como SO₃ na Tabela 6.1) na amostra STD. Por se tratar de uma análise por fluorescência de raios X, os compostos identificados estão na forma de óxidos.

Além da composição do C₂S STD, a Tabela 6.1 apresenta a composição da escória coletada após o processo de desoxidação do aço com carbureto de cálcio (CaC₂). De acordo com estas análises, é evidente a diferença de composição do C₂S STD em relação à escória. O C₂S é formado a partir da sua cristalização, como consequência do ataque da escória na superfície do tijolo doloma-C, como citado anteriormente na revisão bibliográfica, LEE (1999). Além disso, a camada de C₂S é formada a partir da liberação de outros óxidos da escória ou interface refratária, principalmente MgO.

Tabela 6.1 - Composição química da amostra C₂S STD e da escória após desoxidação (valores médios).

Massa (%)	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	MnO	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	TiO ₂
C ₂ S STD	59,92	34,85	0,57	0,15	3,32	1,19	...
Escória	46,24	23,08	9,61	0,69	16,65	0,51	0,01	0,01	0,47	0,45

Obs: CaF₂ não analisado.

A análise por difração de raios X do C₂S STD (Figura 6.1 A) revela, como fase dominante o silicato dicálcico (γ -Ca₂SiO₄). Identifica-se também a presença do Periclásio (MgO) e traços de Mervinita (Ca₃Mg(SiO₄)₂). Não foi observada a presença de picos de compostos à base de hidratos e nem a presença de CaO livre. Compostos facilmente hidratáveis poderiam comprometer a integridade da camada de C₂S devido à expansão volumétrica causada pela hidratação espontânea. É bastante conhecida a transformação da cal livre (CaO) em cal apagada (Ca(OH)₂) com significativo aumento de volume molar.

Na Figura 6.1B, a Mervinita ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$) foi a única fase que cristalizou após o resfriamento da escória. A cristalização desta fase está prevista na solidificação de óxidos fundidos no diagrama CaO-SiO₂-MgO (Figura 4.6) e explicado em detalhe no trabalho de JUNG et al. (2005).

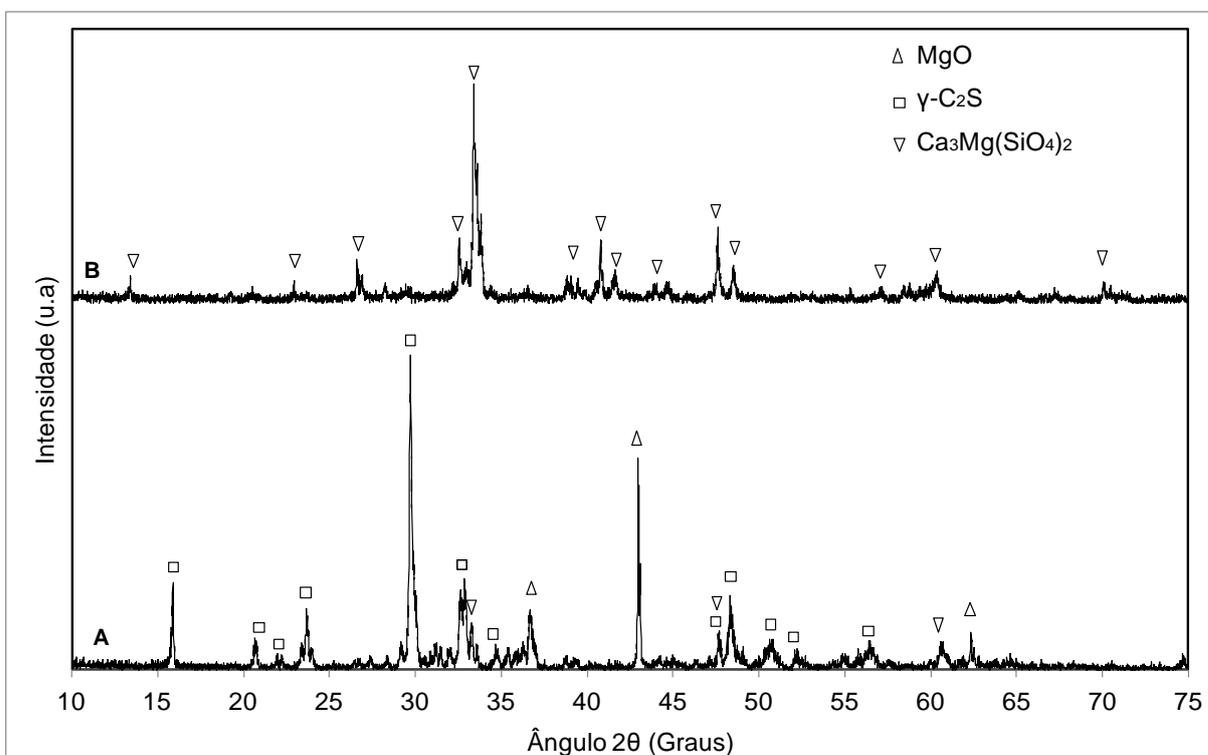


Figura 6.1 - A: Difratoograma da amostra C₂S STD. B: Difratoograma da amostra de escória após desoxidação.

A análise de FRX do C₂S (Ca_2SiO_4) mostrou uma relação CaO/SiO₂ em massa de 1,72 (Tabela 6.1), relativamente próxima de 1,86 que é o valor estequiométrico deste composto. As fases CaSiO₃ e 3CaO.2SiO₂ apresentam razão CaO/SiO₂ de 0,93 e 1,4 respectivamente. Estas fases são esperadas após o resfriamento no diagrama CaO-SiO₂-MgO (Figura 4.6), principalmente para regiões mais ricas em sílica.

As diferenças mostradas nas análises de FRX e DRX entre a amostra C₂S STD e a escória sugere que a amostra STD é um produto de reação, uma fase sólida e aderente na superfície do tijolo que é um reagente no processo. Após a formação da camada de C₂S, espera-se que ocorra somente a corrosão passiva.

O espectro Raman para o C₂S STD (Figura 6.2) mostra que as bandas mais intensas ocorrem em aproximadamente 815 e 845cm⁻¹. De acordo com a literatura (REMY et al,

1997), a posição destes picos indica que a fase predominante é o γ -C₂S, corroborando com a análise de DRX. A técnica de espectroscopia Raman foi empregada neste trabalho como uma técnica complementar de análise. Na maioria dos casos, a difração de raios X (DRX) é a técnica empregada para tentar esclarecer o polimorfismo e as transformações de fases do Ca₂SiO₄.

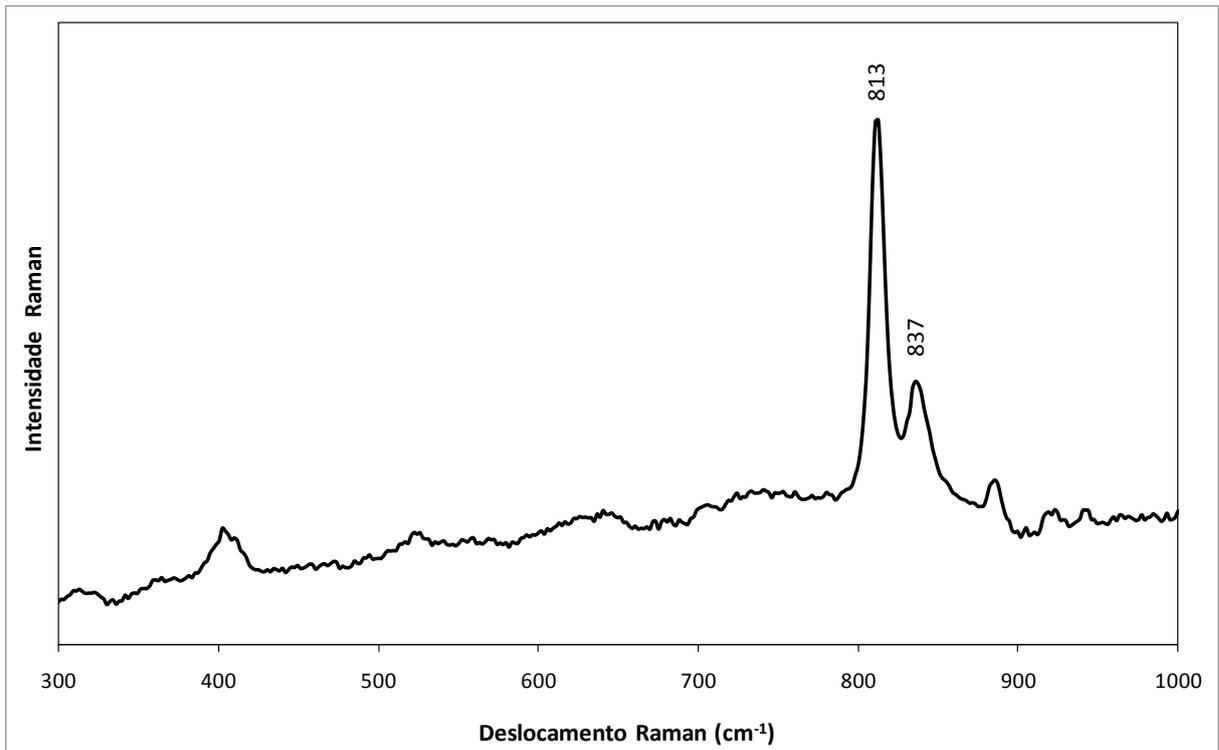


Figura 6.2 - Espectro Raman do C₂S STD.

A distribuição do tamanho de partículas da amostra C₂S STD é apresentada na Figura 6.3. O diâmetro de partícula médio da amostra é de 11,12 μ m, sendo que 90% da amostra apresenta tamanho de partícula inferior a 27,16 μ m. Portanto, após o resfriamento da panela, a camada sólida de C₂S torna-se um pó muito fino. Este fenômeno é conhecido como ‘*dusting*’ e ocorre devido à transformação da fase β -C₂S para γ -C₂S (item 4.7.3.2).

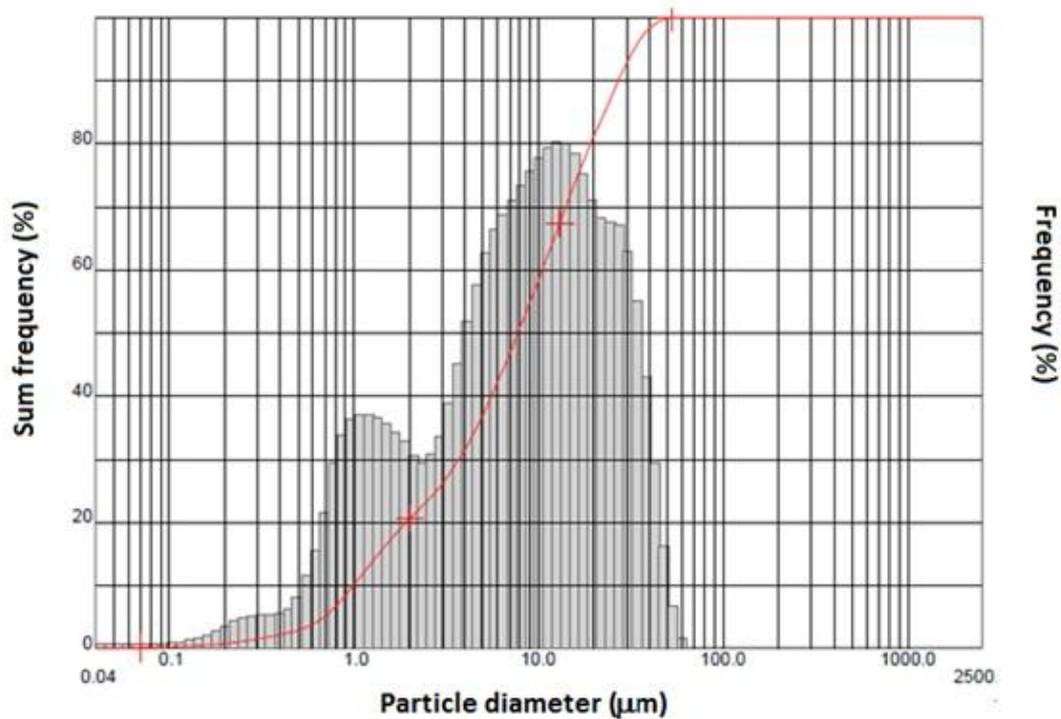


Figura 6.3 - distribuição do tamanho de partículas da amostra C₂S STD.

A fim de auxiliar na compreensão da variação dimensional associada ao resfriamento do C₂S, uma amostra do C₂S STD foi colocada num forno mufla e aquecida a 1400°C (com patamar de 30 minutos). A amostra foi retirada do forno a 600°C e resfriada em temperatura ambiente. A Figura 6.4 apresenta a sequência de imagens após a retirada da amostra do forno. As imagens da Figura 6.4 mostram que após 10 minutos (Figura 6.4b) aparecem trincas grandes que envolvem a estrutura da amostra, de modo que depois de transcorridos 20 minutos (Figura 6.4c) a amostra está totalmente danificada.

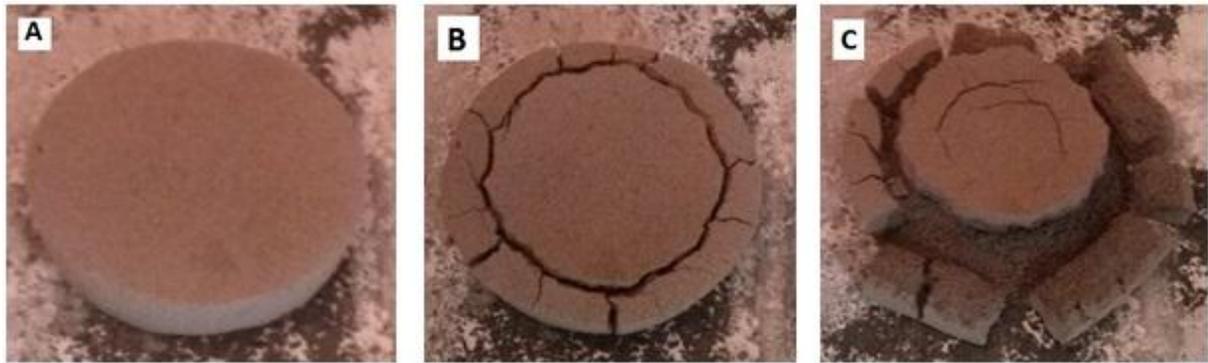


Figura 6.4 - Aspecto visual das amostras do C₂S STD submetidas à variação de temperatura. Amostras aquecidas a 1400°C com 30 minutos de patamar e retiradas do forno a 600°C. (a) após 5min. (b) após 10min e (c) após 20min.

Partículas do C₂S STD com várias trincas podem ser observadas nas áreas em destaque na Figura 6.5. Estas trincas podem ser resultado da tensão gerada pela transformação polimórfica de β-C₂S para γ-C₂S. Durante o resfriamento da panela, a tensão térmica gerada com posterior formação de trincas favorece o desprendimento da camada de C₂S. Isso pode ter sérias implicações para o processo de produção de aço: deve-se evitar o resfriamento da panela de aço abaixo de 500°C, optando, sempre que possível, por um reparo à quente de refratários. A temperatura pode ser mantida bem abaixo da temperatura operacional, mas suficientemente elevada para evitar danos resultantes do resfriamento.

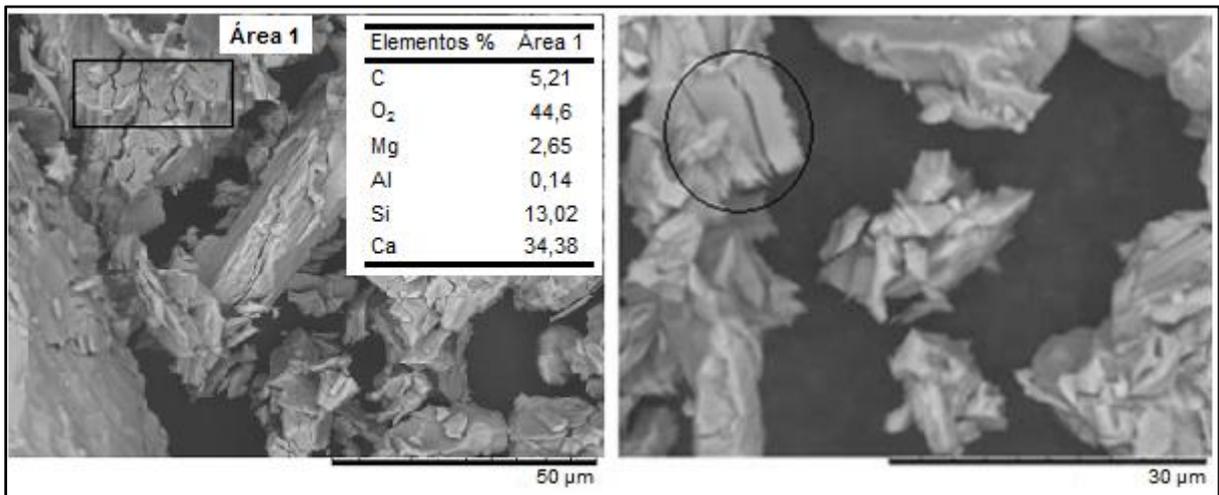


Figura 6.5 - (a) Análise microestrutural e química das partículas de C₂S com aumento de 1500x e (b) análise microestrutural com aumento de 3000x. Em destaque trincas de variação da expansão térmica.

No teste realizado em forno mufla (Figura 6.4) ocorreu a formação de trincas. Estas provavelmente são de origem térmica e provavelmente estão associadas à reação de inversão polimórfica, como citado na revisão bibliográfica do presente trabalho (item 4.7.3.2). O aparecimento destas trincas e a presença de fraturas no grão (Figura 6.5) indicam que o desprendimento da camada de C₂S em operação é fortemente influenciado pelas tensões geradas abaixo de 500°C.

6.1.1 Análise comparativa de duas amostras de C₂S

A análise da amostra C₂S STD (item 5.1), procedente de uma usina localizada no Estado do Paraná, foi comparada com uma amostra do mesmo material coletado sob os mesmos cuidados numa usina no Estado do Rio Grande do Sul, sendo que ambas produzem aços longos.

Os resultados da FRX, DRX e MEV/EDS da amostra procedente do Rio Grande do Sul (C₂S-RS) estão descritos na Tabela 6.2 e Figuras 6.6 e 6.7.

De acordo com a análise de FRX os principais óxidos presentes na amostra do C₂S-RS são o CaO (57,89%) e SiO₂ (34,48%). Além destes, identificou-se quantidades significativas de MgO (3,13%) e Al₂O₃ (1,08%).

Tabela 6.2 - Composição química da amostra C₂S RS.

(massa%)	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	MnO	Cr ₂ O ₃	SO ₃	TiO ₂
C ₂ S	57,89	34,48	1,08	0,65	3,13	1,04	0,13	0,74	0,54

Obs: CaF₂ não analisado.

A Figura 6.6 apresenta a análise mineralógica do C₂S-RS por difração de raios X. Esta análise mostra que a fase majoritária é o γ -Ca₂SiO₄. Além desta, a análise identificou a presença das fases Periclásio (MgO) e Mervinita (Ca₃Mg(SiO₄)₂).

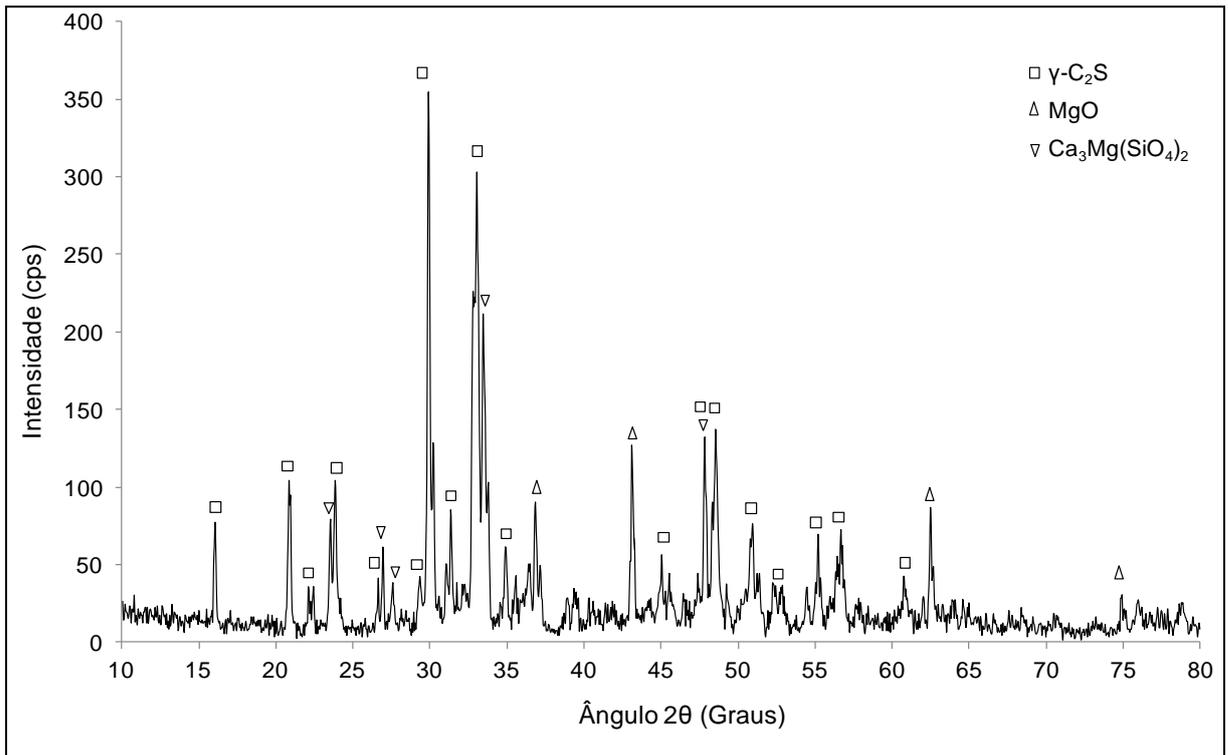


Figura 6.6 - Difratoograma da amostra C₂S-RS.

A análise microestrutural revelou a presença de trincas nas partículas do C₂S-RS (Figura 6.7). Este comportamento é análogo ao apresentado pela amostra do C₂S STD. Conforme discutido anteriormente, na análise microestrutural do C₂S STD, estas trincas provavelmente são resultado da tensão gerada pela transformação polimórfica do β-C₂S para γ-C₂S.

Utilizando-se a técnica de análise por microsonda por energia dispersa (EDS), realizou-se a análise da composição química qualitativa das partículas do C₂S-RS (Tabela inserida na Figura 6.7). Os principais elementos presentes na estrutura do C₂S-RS, conforme a análise por EDS, são O₂ (42,8%), Ca (42,18%), Si (12,1%), e Mg (2,34%). Estes valores corroboram com as análises de FRX e DRX para este material.

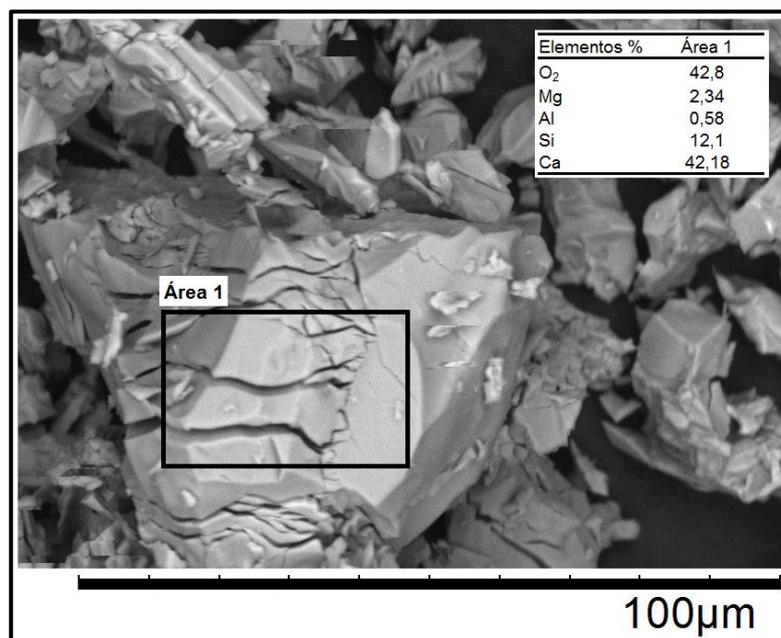


Figura 6.7 – Análise microestrutural e química das partículas de C₂S-RS.

Considerando-se as análises acima, a comparação entre o C₂S STD e o C₂S-RS indica que os materiais apresentam características físicas, químicas e mineralógicas muito semelhantes, mesmo que, dentro de cada usina, o processo tenha suas variáveis controladas de forma exclusiva.

6.2 DISSOLUÇÃO DO C₂S

6.2.1 Influência do Teor de Fluorita

As simulações termodinâmicas realizadas durante a investigação da dissolução da camada protetora de C₂S em função do teor de fluorita, conforme Tabela 4.2, estão representadas nas Figuras 6.8 a 6.11.

A evolução das transformações de fases da amostra A, sem adição de fluorita, (Figura. 6.8), revela que na temperatura de 1600°C há 15% em massa de fase líquida (escória) e 85% de fase sólida (C₂S). Segundo a literatura, Eriksson et al. (1994), as temperaturas *solidus* (formação do primeiro líquido) e *liquidus* (temperatura de fusão) do α-C₂S puro são de aproximadamente 1464 e 2154°C respectivamente, no entanto, de acordo com a Figura 6.8,

acima de 1200°C, inicia-se a formação de fase líquida. Esta diferença pode ser explicada em função da presença de outros óxidos na amostra.

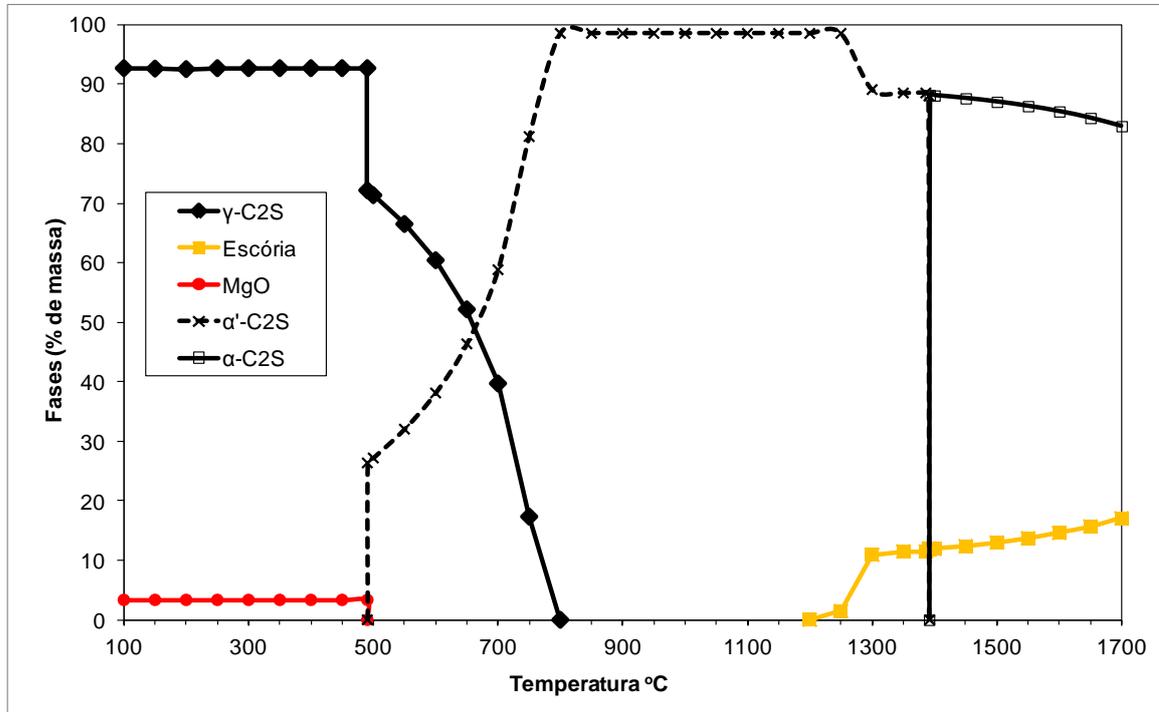


Figura 6.8 - Evolução das fases do C₂S STD quando aquecido em atmosfera redutora. Dados gerados no FactSage.

As transformações polimórficas do C₂S na simulação termodinâmica (Figura 6.8) mostram o polimorfo de menor temperatura γ-C₂S (sistema ortorrômbico), estável a temperatura ambiente, transformando-se, entre 500°C e 800°C, no polimorfo α'-C₂S e acima de 1425°C no polimorfo α-C₂S. Segundo Nettleship (1992), o resfriamento a 675°C produz o polimorfo β-C₂S (monoclínico-metaestável), o qual não se forma durante o aquecimento a partir do polimorfo γ-C₂S. Por sua vez o polimorfo β-C₂S, com resfriamento a temperaturas inferiores a 500°C, converte-se de forma reconstrutiva e irreversível para γ-C₂S (Transformações polimórficas do C₂S, Figura 4.25).

A diferença no comportamento polimórfico dos dados da literatura e dos dados do programa FactSage é explicada pelo fato do programa considerar, nos cálculos, o equilíbrio termodinâmico, portanto, fases metaestáveis como o polimorfo β-C₂S não são consideradas.

A adição de 5% em massa de fluorita (Teste B) aumenta para 55% em massa a quantidade de fase líquida (escória) na temperatura de 1600°C (Figura 6.9). A formação de

fase líquida nesta composição inicia-se a 1100°C. O grande aumento no percentual de líquido é explicado pela formação da fase Cuspidina ($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{F}_2\text{O}_7$), que apresenta baixo ponto de fusão de aproximadamente 1407°C (WATANABE, 2002), favorecendo a formação da fase líquida em temperaturas superiores.

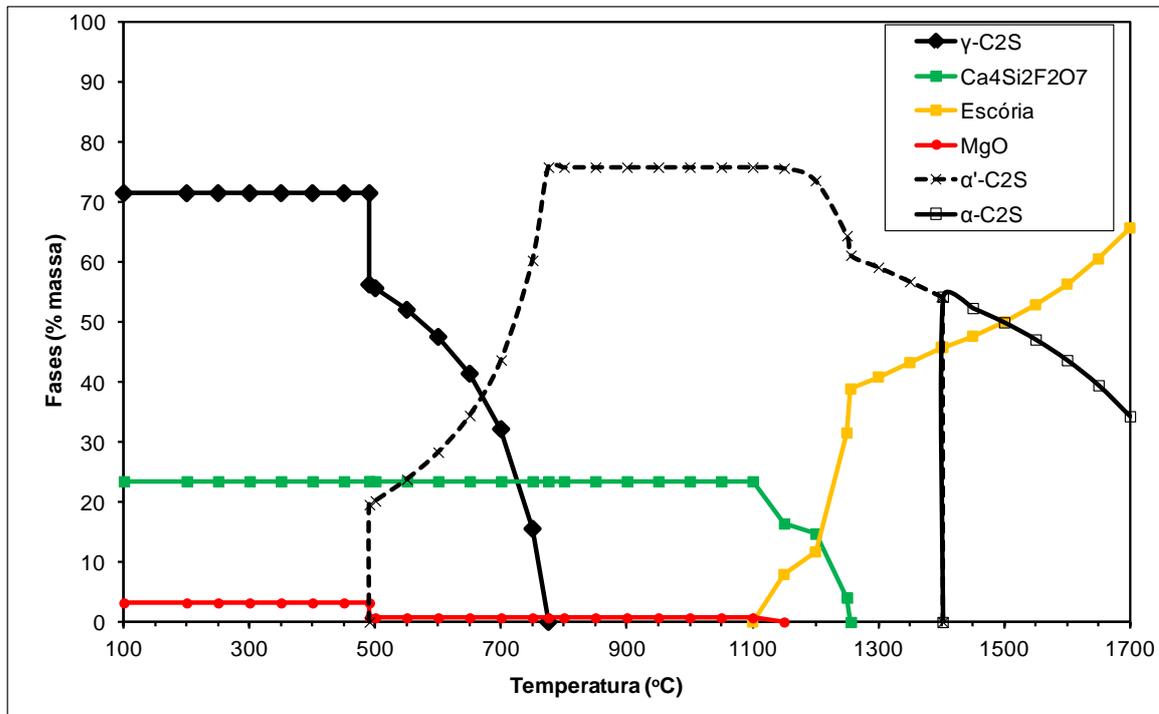


Figura 6.9 - Processo de evolução das fases formadas na mistura ($\text{C}_2\text{S} + 5\% \text{CaF}_2$) como função da temperatura. Dados gerados no FactSage.

O aumento do teor de fluorita para 10% em massa (Figura 6.10) aumenta para 90% em massa a quantidade de fase líquida (escória) na temperatura de 1600°C. O aumento no teor de fluorita no sistema $\text{C}_2\text{S}-\text{CaF}_2$ favorece o crescimento da quantidade de fase Cuspidina e, conseqüentemente, a formação de fase líquida em temperaturas inferiores. Nesta composição, a formação de fase líquida tem início abaixo de 1000°C. Destaca-se a presença da fase $\text{CaF}_2(\text{s})$, sugerindo o início de saturação da fluorita no sistema $\text{C}_2\text{S}-\text{CaF}_2$.

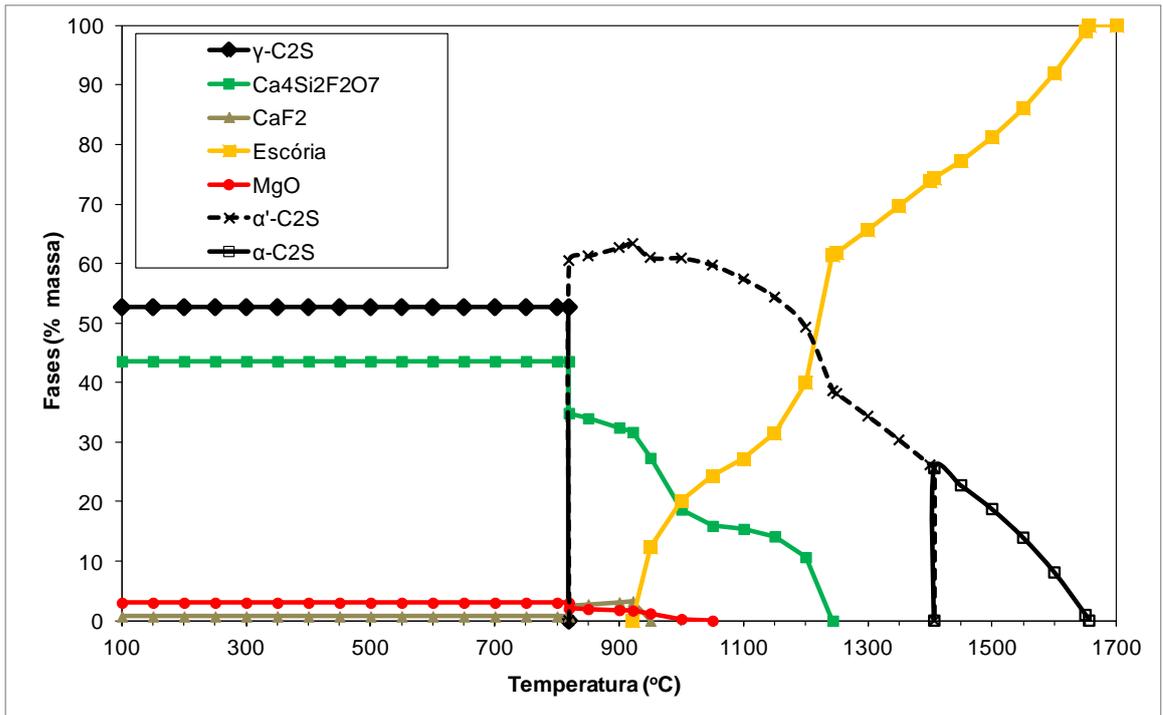


Figura 6.10 - Processo de evolução das fases formadas na mistura ($C_2S + 10\% CaF_2$) como função da temperatura. Dados gerados no FactSage.

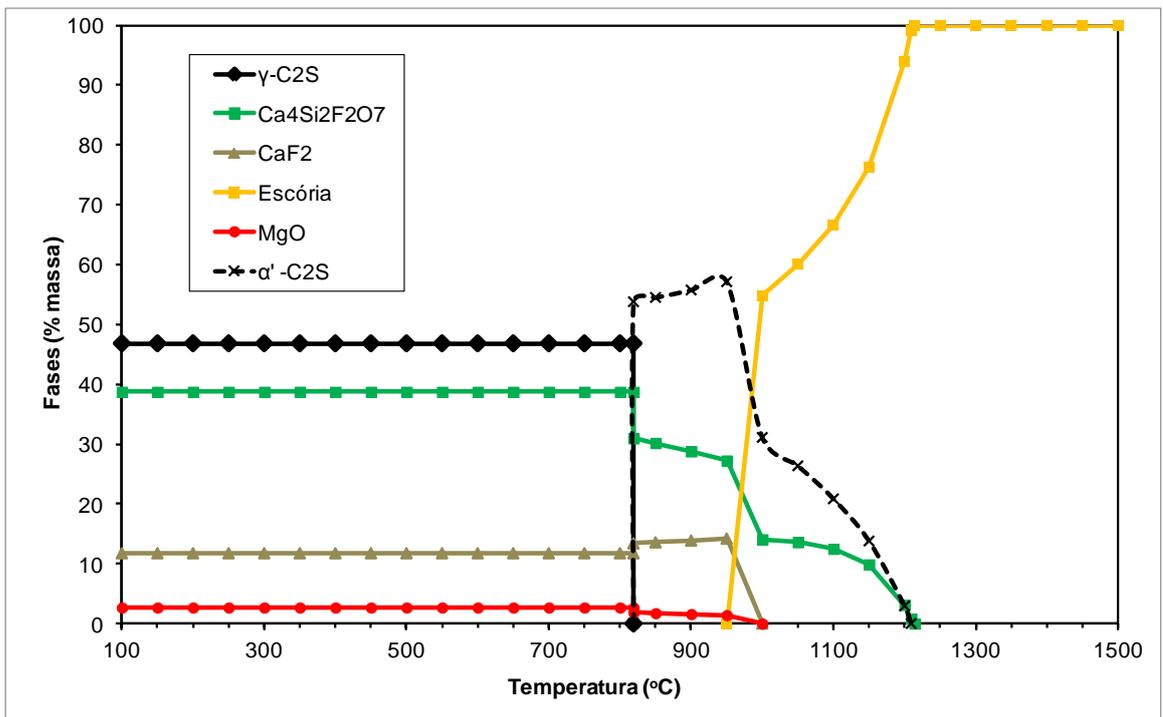


Figura 6.11 - Processo de evolução das fases formadas na mistura ($C_2S + 20\% CaF_2$) como função da temperatura. Dados gerados no FactSage.

Aumentando-se o teor de fluorita para 20% em massa no sistema C_2S-CaF_2 (Figura 6.11), 100% em massa de fase líquida (escória) é obtida acima de 1200°C. Nesta concentração o teor de fluorita está supersaturado e além da presença da fase Cuspidina é possível identificar cerca de 10% em massa de fluorita que não reagiu. Portanto, de acordo com as Figuras 6.10 e 6.11 a saturação de fluorita no sistema C_2S-CaF_2 ocorre próximo a 10% em massa de fluorita e acima desta concentração não há aumento na proporção da fase Cuspidina e sim da fluorita não reagida.

A Tabela 6.3 apresenta resumidamente o grande potencial da fluorita como agente fluxante no sistema C_2S-CaF_2 . Os resultados indicam que pequenas concentrações de CaF_2 são capazes de aumentar consideravelmente a proporção de líquido no sistema: 10% de CaF_2 no sistema C_2S-CaF_2 é suficiente para dissolver 90% do sistema na temperatura de 1600°C.

Tabela 6.3 - Temperaturas *liquidus*, *solidus* e porcentagem de líquido a 1600°C para o sistema C_2S-CaF_2 em função do aumento do teor de CaF_2 . Porcentagem em massa.

Teste	Composição	Temperatura <i>liquidus</i> (°C)	Temperatura <i>solidus</i> (°C)	% Líquido (1600°C)
A	100% - C_2S	>>>1700	1200	15
B	95% C_2S - 5% CaF_2	>>1700	1100	55
C	90% C_2S - 10% CaF_2	1650	950	90
D	80% C_2S - 20% CaF_2	1200	950	100

Paralelamente ao estudo de simulação termodinâmica foram realizados testes experimentais em laboratório (item 5.2.2) para avaliar a evolução das fases formadas em função do teor de fundente e validar os resultados obtidos no programa FactSage.

A análise da formação de fases dos testes práticos A, B, C e D (Figura 6.12) indica uma coincidência com as fases obtidas através da simulação termodinâmica. De acordo com a análise de DRX, foram identificadas as seguintes fases no teste experimental: $\gamma-C_2S$ (cristaliza-se no sistema ortorrômbico, com estrutura análoga à do mineral Olivina), Mervinita ($Ca_3Mg(SiO_4)_2$), Cuspidina ($Ca_4Si_2F_2O_7$), Periclasio (MgO) e Fluorita (CaF_2). As fases $\gamma-C_2S$ e Periclasio estão presentes em todas as composições. O aumento da intensidade do pico de Cuspidina (29 graus) indica um aumento na proporção desta fase, em função do aumento de Fluorita. Além disso, observa-se o aumento da proporção da fase fluorita (28 graus) com o aumento da própria fluorita no sistema, indicando a presença de fluorita não reagida.

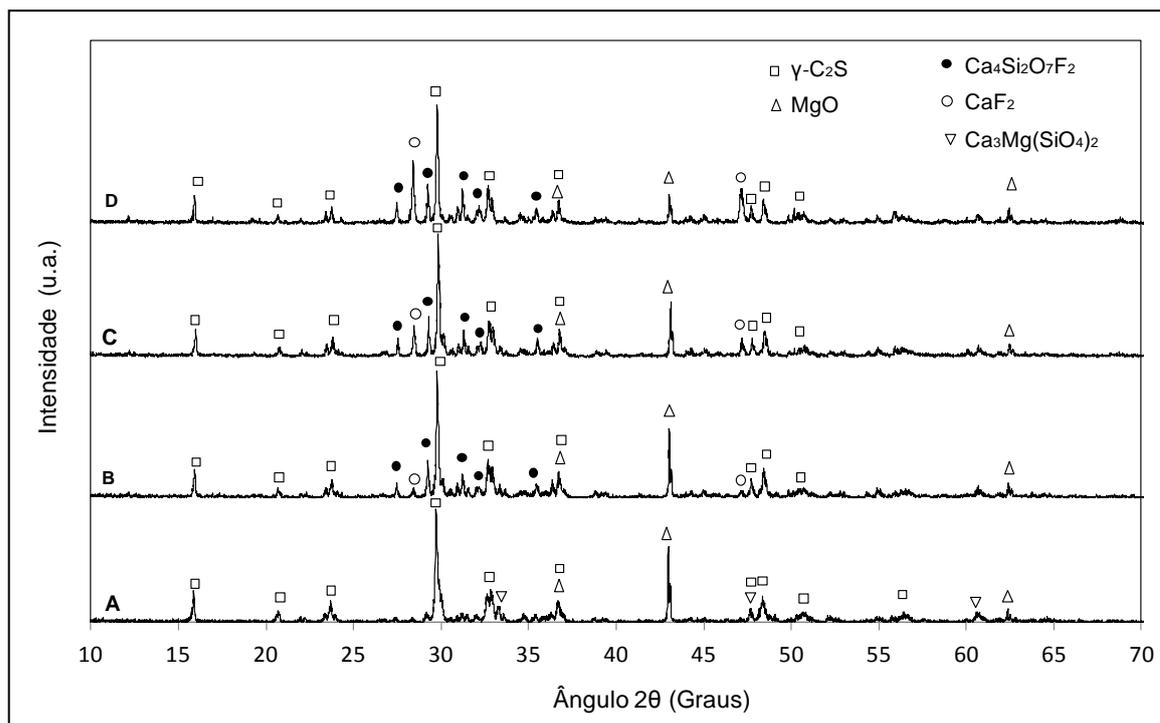


Figura 6.12 - Processo de evolução das fases formadas no sistema (C_2S - CaF_2) em função do aumento do teor de fluorita. Amostras submetidas a aquecimento até a temperatura de $1600^\circ C$ em atmosfera inerte com posterior resfriamento até a temperatura ambiente.

6.2.2 Influência do Teor de Alumina

As Figuras 6.13 a 6.15 mostram as simulações termodinâmicas realizadas durante a investigação da dissolução da camada protetora de C_2S em função do teor de alumina (Tabela 4.2, testes E, F e G respectivamente).

A Figura 6.13 apresenta a simulação termodinâmica para o teste E (adição de 5% em massa de alumina ao C_2S STD). Os resultados desta simulação indicam que a formação de fase líquida tem início na temperatura de $1050^\circ C$. A proporção de líquido (escória) aumenta continuamente com a temperatura e a $1600^\circ C$ há 40% de líquido para esta composição. A adição de alumina ao C_2S STD favorece o surgimento da fase Gelenita ($Ca_2Al_2SiO_7$). Segundo ZIGO *et al.* (1987), esta fase apresenta um ponto de fusão de $1590^\circ C$. Isto explica a quantidade significativa de líquido a $1600^\circ C$, pois o aumento da fase líquida neste sistema ocorre em detrimento da Gelenita que é incorporada na escoria líquida.

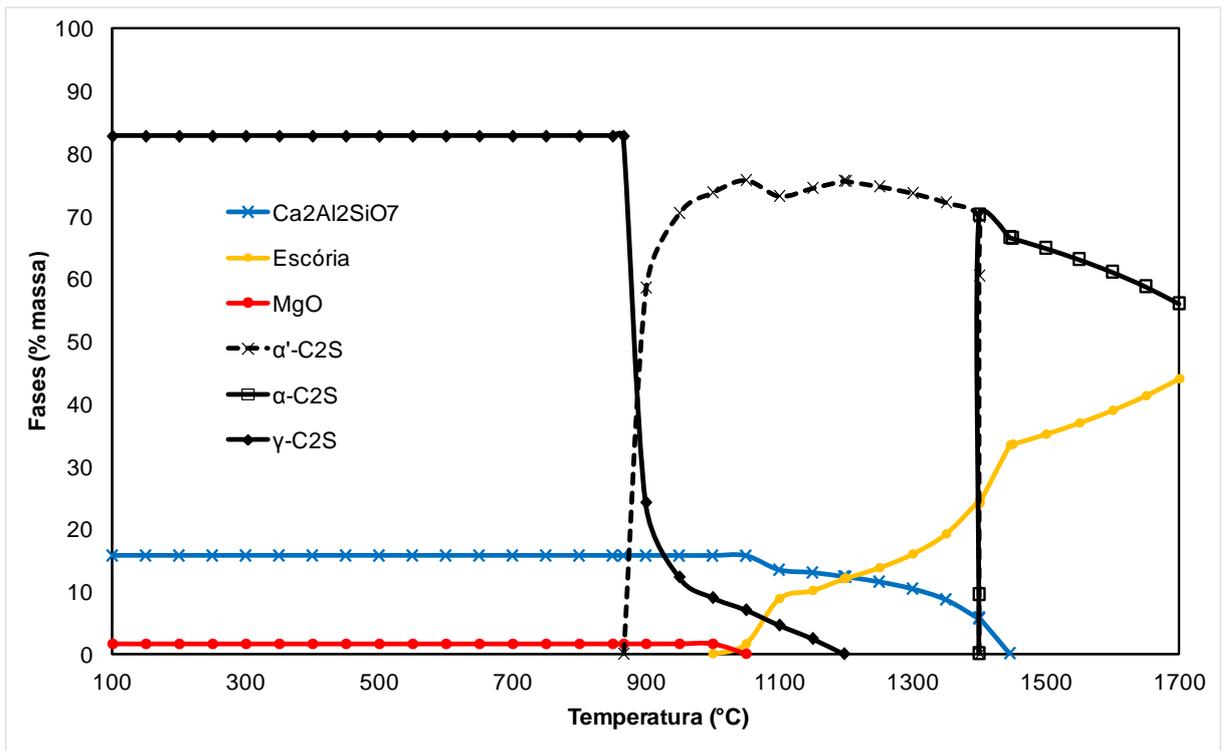


Figura 6.13 - Processo de evolução das fases formadas na mistura ($C_2S + 5\% Al_2O_3$) como função da temperatura. Dados gerados no FactSage.

De acordo com a simulação apresentada na Figura 6.14 (Teste F), o aumento do teor de alumina para 10% em massa beneficia o aumento da quantidade de fase líquida (escória) no sistema $C_2S-Al_2O_3$. Para este sistema, na temperatura de $1600^\circ C$ há 62% em massa de fase líquida. O aumento do teor de alumina no sistema $C_2S-Al_2O_3$ proporciona o aumento da fase Gelenita e, conseqüentemente, um teor maior de líquido em temperaturas próximas às empregadas no refino secundário do aço.

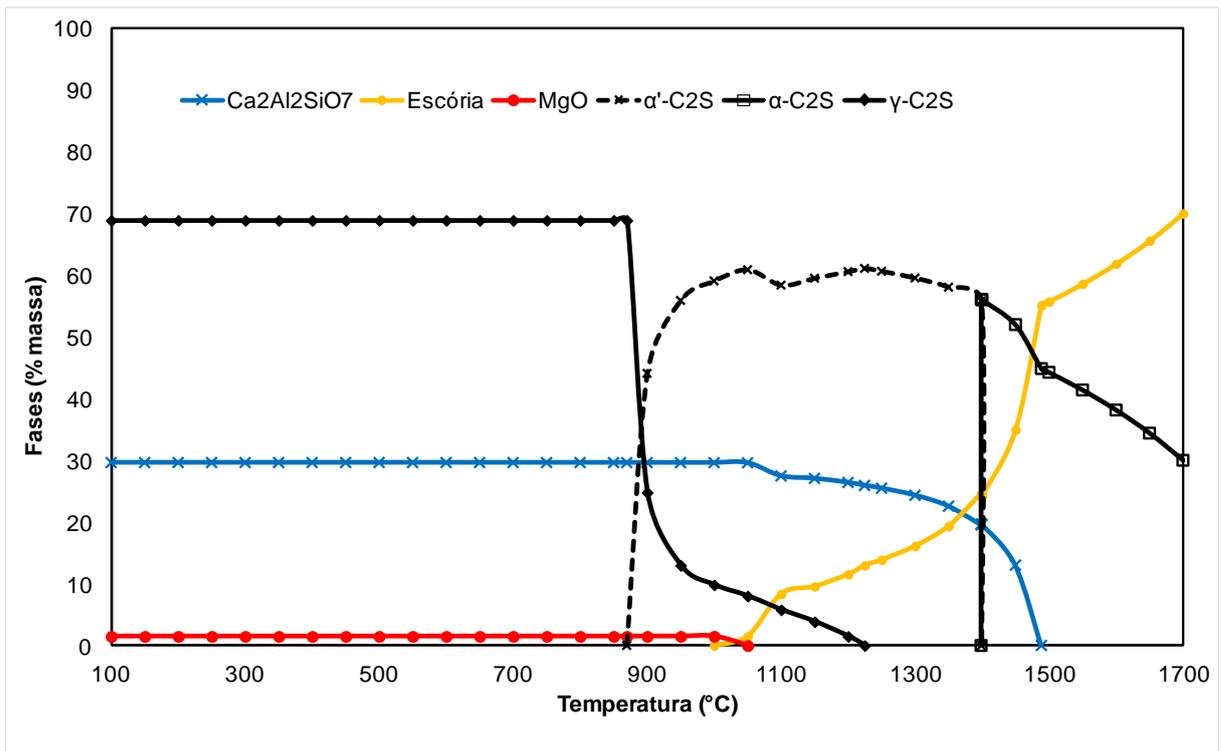


Figura 6.14 - Processo de evolução das fases formadas na mistura ($C_2S + 10\% Al_2O_3$) como função da temperatura. Dados gerados no FactSage.

A Figura 6.15 apresenta a simulação termodinâmica do teste G (adição de 20% em massa de alumina ao C_2S STD). Os resultados desta simulação indicam que a massa total de alumina adicionada ao sistema $C_2S-Al_2O_3$ reagiu com a sílica e o cálcio do C_2S para formar Gelenita. A grande concentração de Gelenita neste sistema (57,5%) propicia o aumento da concentração de líquido em temperaturas inferiores. Nesta simulação, 100% de líquido (escória) é obtido acima de 1555°C.

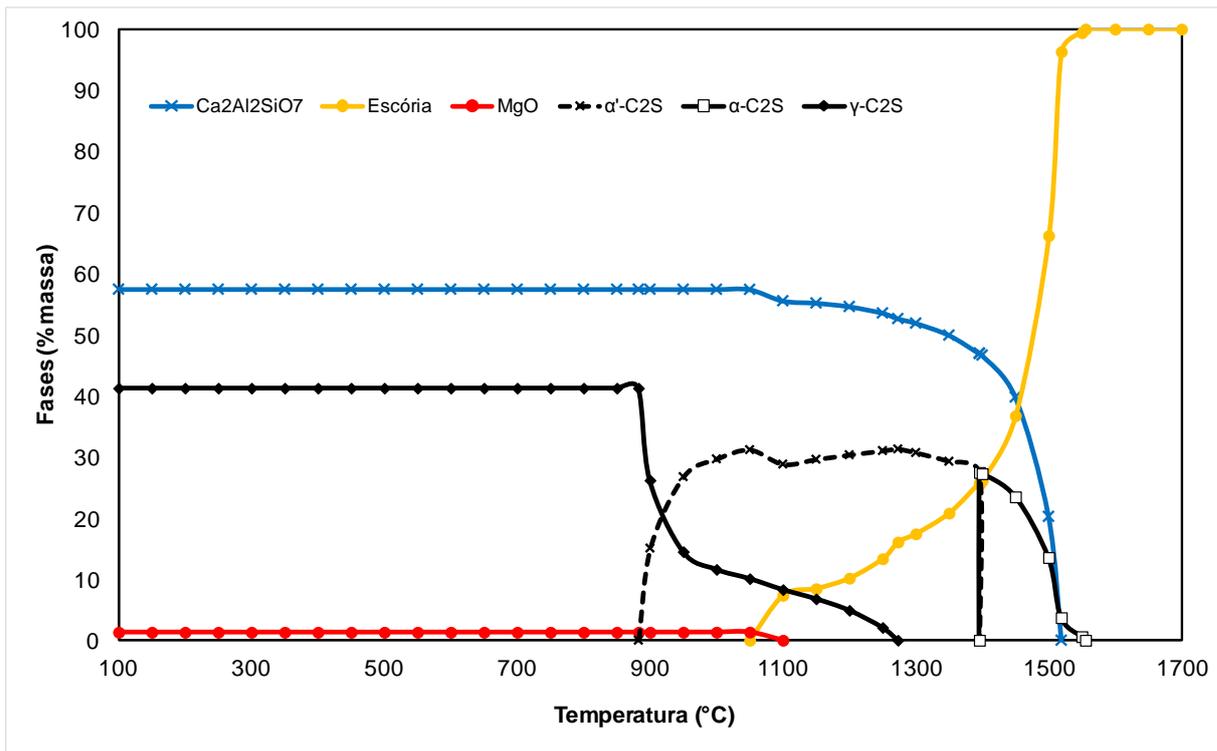


Figura 6.15 - Processo de evolução das fases formadas na mistura (C₂S + 20% Al₂O₃) como função da temperatura. Dados gerados no FactSage.

Os dados da simulação termodinâmica para o sistema C₂S-Al₂O₃ (Figuras 6.13 a 6.15) estão resumidamente apresentados na Tabela 6.4. Estes dados quantificam o potencial de dissolução do C₂S em função da concentração de alumina. Por exemplo, de acordo com a Tabela 6.4, 10% de Al₂O₃ no sistema C₂S-Al₂O₃ (Teste F) são suficientes para dissolver 62% do sistema na temperatura de 1600°C.

Tabela 6.4 - Temperaturas *liquidus*, *solidus* e porcentagem de líquido a 1600°C para o sistema C₂S-Al₂O₃ em função do aumento do teor de Al₂O₃. Porcentagem em massa.

Teste	Composição (% em massa)	Temperatura <i>liquidus</i> (°C)	Temperatura <i>solidus</i> (°C)	% Líquido (1600°C)
E	95% C ₂ S - 5% Al ₂ O ₃	>>1700	1050	39
F	90% C ₂ S - 10% Al ₂ O ₃	>1700	1050	62
G	80% C ₂ S - 20% Al ₂ O ₃	1555	1050	100

Assim como no estudo da fluorita, testes práticos foram realizados para se comparar com os resultados obtidos no programa FactSage.

A Figura 6.16 apresenta a análise cristalográfica por DRX dos testes práticos A, E, F e G (Tabela 5.2). Estas análises avaliam as fases formadas no sistema ($C_2S - Al_2O_3$) em função do aumento do teor de alumina.

Os resultados da Figura 6.16 indicam o aumento da proporção da fase Gelenita e a diminuição da fase $\gamma-C_2S$ em função do aumento do teor de alumina. Isto ocorre, pois o cálcio e a sílica presentes na fase $\gamma-C_2S$ reagem com a alumina formando a fase Gelenita. A análise do teste G (20% Al_2O_3), por exemplo, indica uma completa reação da alumina adicionada ao C_2S STD, formando a fase Gelenita ($Al_2Ca_2SiO_7$) que é majoritária para esta composição. Além desta fase, a análise identificou a presença de MgO e $\gamma-C_2S$. Os resultados nos testes práticos E, F e G indicam uma grande similaridade com os dados obtidos através da simulação termodinâmica.

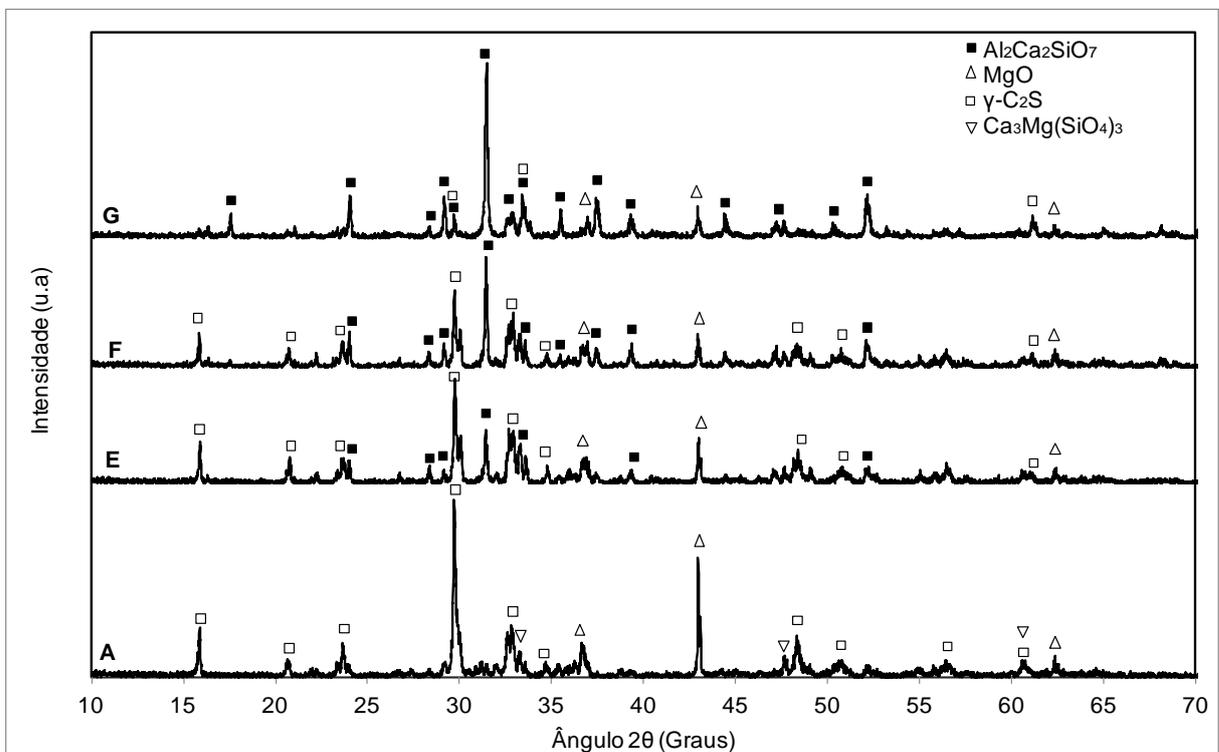


Figura 6.16 - Processo de evolução das fases formadas no sistema ($C_2S - Al_2O_3$) em função do aumento do teor de alumina. Amostras submetidas a aquecimento até a temperatura de $1600^\circ C$ em atmosfera inerte com posterior resfriamento até a temperatura ambiente.

6.2.3 Influência do Teor de Óxido de Ferro

As simulações termodinâmicas realizadas durante a investigação da dissolução da camada protetora de C_2S em função do teor de Fe_2O_3 (Tabela 4.2 - Testes H e I) estão representadas nas Figuras 6.17 e 6.18.

A adição de 10% em massa de Fe_2O_3 ao C_2S STD (Figura 6.17) favorece a formação da fase Andradita ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$). De acordo com a simulação (Figura 6.17), esta fase apresenta um baixo ponto de fusão ($\sim 1200^\circ\text{C}$). Isto beneficia a formação de fase líquida (escória) na temperatura de 1600°C e conseqüentemente a dissolução da camada de C_2S na prática industrial. Além disso, a presença da fase Hematita (Fe_2O_3) não reagida, indica que nesta concentração (10% em massa de Fe_2O_3) há saturação deste composto no sistema C_2S - Fe_2O_3 . Adicionalmente, para esta composição, observa-se que a fase líquida inicia-se a 1050°C e na temperatura de 1600°C há 58% de líquido.

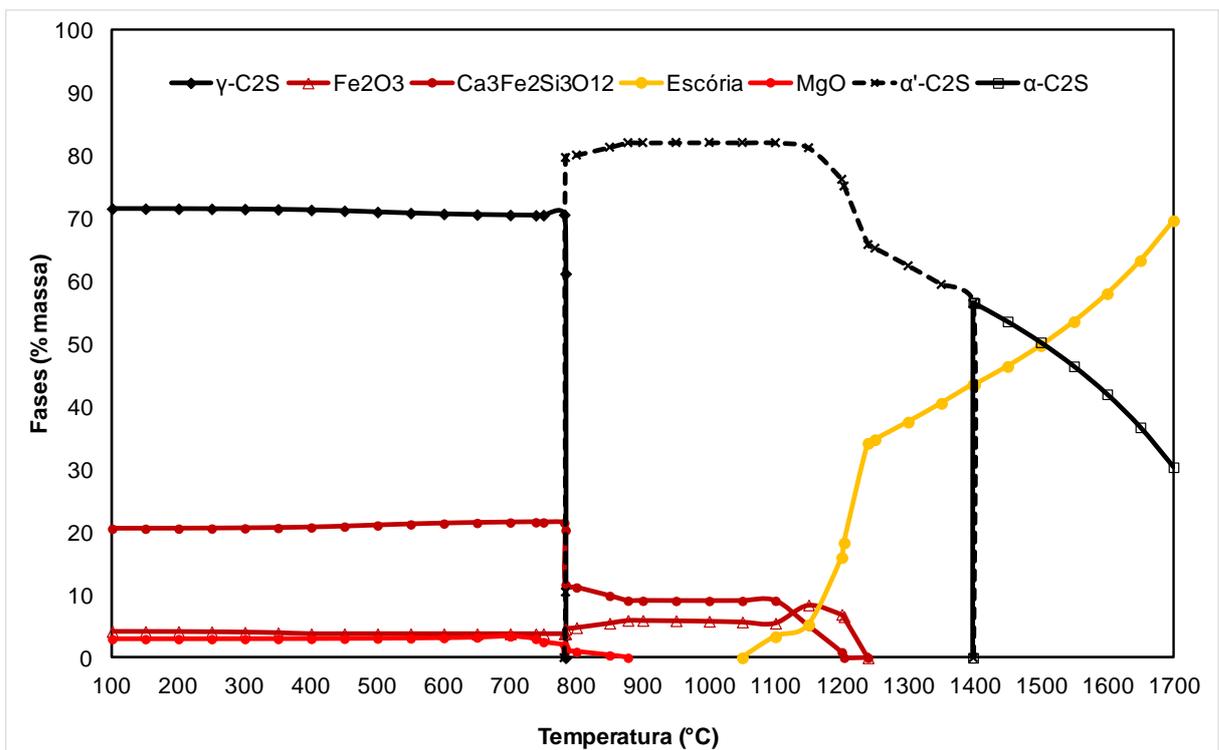


Figura 6.17 - Processo de evolução das fases formadas na mistura (C_2S + 10% Fe_2O_3) como função da temperatura. Dados gerados no FactSage.

O aumento do teor de Fe_2O_3 no sistema C_2S - Fe_2O_3 para 30% em massa (Figura 6.18) não aumenta o teor da fase Andradita que se mantém com aproximadamente 20% em massa. Em condições de equilíbrio, o óxido de ferro, em excesso, não reage com a sílica e o cálcio do C_2S . Nesta concentração o teor de Fe_2O_3 está supersaturado no sistema, ocorrendo um aumento do teor de Fe_2O_3 não reagido. A fase líquida nesta composição tem início a 1050°C e em 1400°C há 100% de líquido (escória). O grande aumento no percentual de líquido em

temperatura inferior a 1600°C é explicado pela incorporação do Fe_2O_3 e do α' - C_2S à escória (não há transformação do polimorfo α' - C_2S para α - C_2S neste sistema).

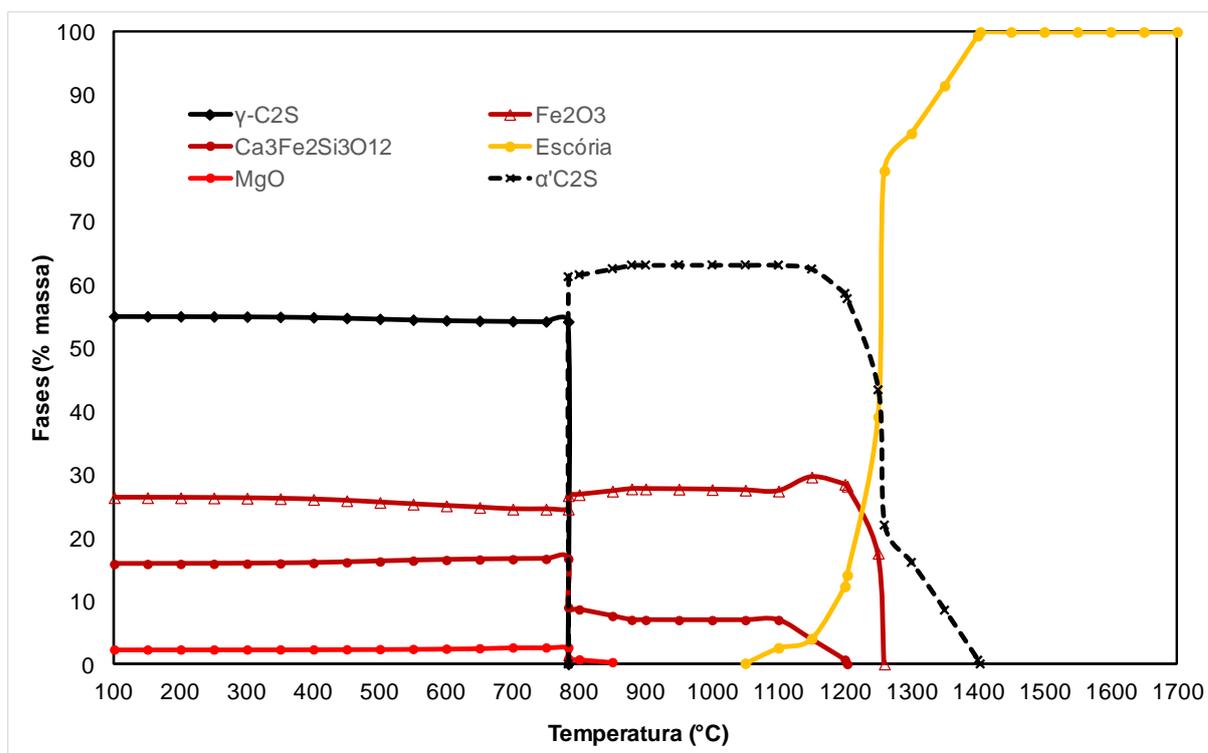


Figura 6.18 - Processo de evolução das fases formadas na mistura (C_2S + 30% Fe_2O_3) como função da temperatura. Dados gerados no FactSage.

Os números da simulação termodinâmica da dissolução do C_2S em função do teor de Fe_2O_3 (Figuras 6.17 e 6.18) estão resumidamente apresentados na Tabela 6.5. Estes números quantificam o potencial de dissolução do C_2S no sistema C_2S - Fe_2O_3

Tabela 6.5 - Temperaturas *liquidus*, *solidus* e porcentagem de líquido a 1600°C para o sistema C_2S - Fe_2O_3 em função do aumento do teor de Fe_2O_3 . Porcentagem em massa.

Amostra	Composição	Temperatura <i>liquidus</i> (°C)	Temperatura <i>solidus</i> (°C)	% Líquido (1600°C)
H	90% C_2S - 10% Fe_2O_3	>>1700	1100	58
I	70% C_2S - 30% Fe_2O_3	1400	1100	100

A análise cristalográfica comparativa dos testes práticos H e I (Figura 6.19) mostra que o comportamento das duas composições é muito semelhante. Embora a composição do teste I tenha um teor de Fe_2O_3 significativamente superior, a análise cristalográfica não identifica esta diferença. A explicação pode estar no diagrama ternário do sistema CaO - SiO_2 -

FeO_n (Figura 4.17) cuja área correspondente à fase $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ é muito grande, mesmo para teores elevados de FeO_n , possibilitando um comportamento semelhante entre as análises cristalográficas dos testes H e I.

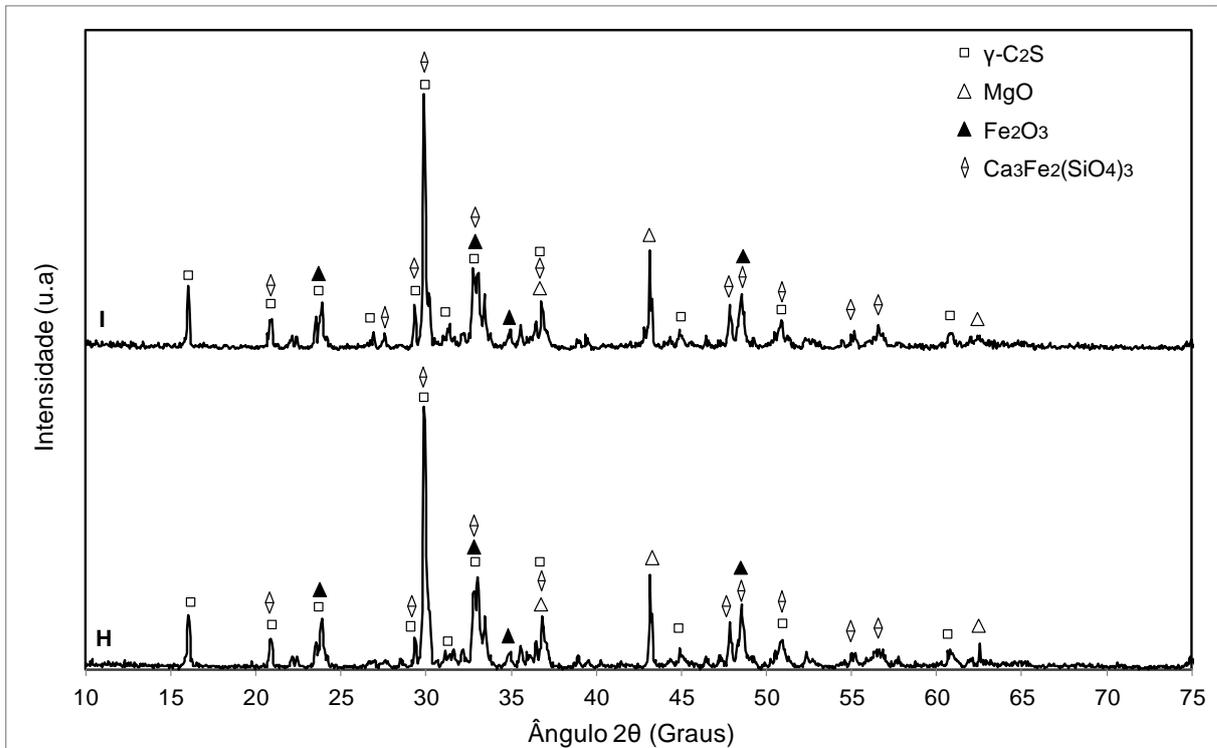


Figura 6.19 - Processo de evolução das fases formadas no sistema ($\text{C}_2\text{S} - \text{Fe}_2\text{O}_3$) em função do teor de óxido de ferro III. Amostras submetidas a aquecimento até a temperatura de 1600°C em atmosfera inerte com posterior resfriamento até a temperatura ambiente.

6.2.4 Influência da mistura Alumina e Óxido de Ferro

O desempenho do C_2S STD em função de adições simultâneas de Al_2O_3 e Fe_2O_3 , conforme Tabela 5.2 (Testes J e K), estão representadas nas Figuras 6.20 e 6.21.

De acordo com a Figura 6.20, observa-se a formação das fases Gelenita e Andradita em função da adição simultânea de 5% em massa de Fe_2O_3 e Al_2O_3 ao C_2S STD (Teste J)

O aumento para 10% em massa dos teores de Fe_2O_3 e Al_2O_3 (Figura 6.21) favorece o aumento quantitativo da fase Gelenita e o surgimento da fase Hematita, enquanto a Andradita se mantém estável. Este comportamento é análogo às simulações individuais destes agentes fluxantes (Item 6.2.2 e 6.2.3, respectivamente). O aumento de 5 para 10% em massa dos teores de Fe_2O_3 e Al_2O_3 aumenta significativamente o teor de líquido (escória) em temperaturas mais baixas. A Figura 6.21 mostra que na temperatura de 1600°C há 100% de fase líquida para esta composição ($\text{C}_2\text{S} + 10\% \text{Fe}_2\text{O}_3 + 10\% \text{Al}_2\text{O}_3$).

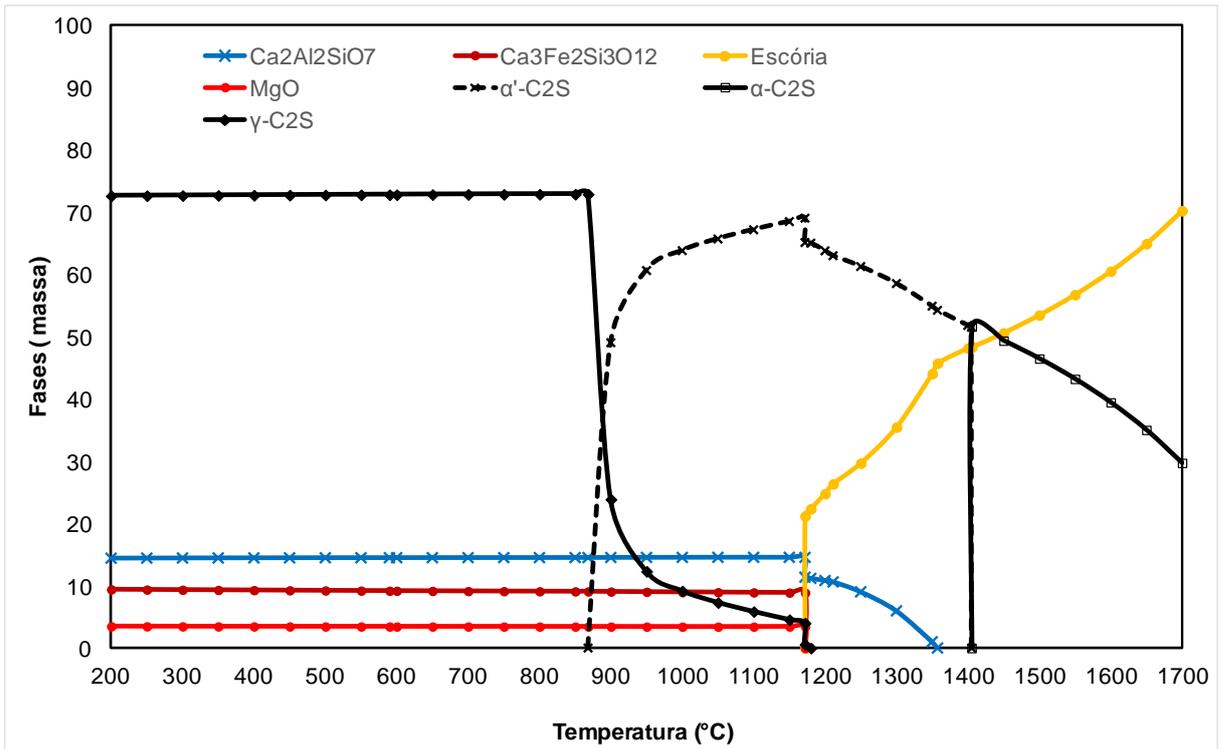


Figura 6.20 - Processo de evolução das fases formadas na mistura ($C_2S + 5\% Fe_2O_3 + 5\% Al_2O_3$) como função da temperatura. Dados gerados no FactSage.

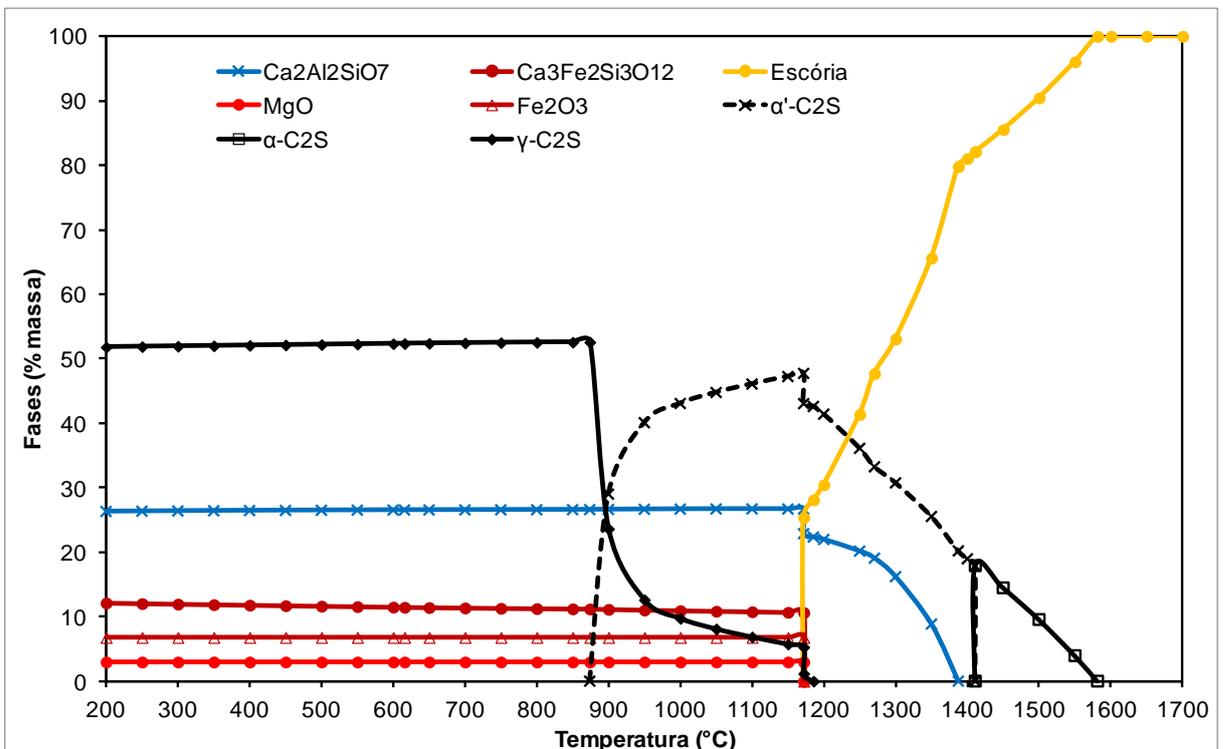


Figura 6.21 - Processo de evolução das fases formadas na mistura ($C_2S + 10\% Fe_2O_3 + 10\% Al_2O_3$) como função da temperatura. Dados gerados no FactSage.

Os dados da simulação termodinâmica que quantificam o potencial de dissolução do C_2S no sistema $C_2S-Fe_2O_3-Al_2O_3$ (Figuras 6.20 e 6.21) estão resumidamente apresentados na Tabela 6.6.

Tabela 6.6 - Temperaturas *liquidus*, *solidus* e porcentagem de líquido a $1600^\circ C$ para o sistema $C_2S-Fe_2O_3-Al_2O_3$ em função do aumento do teor de Fe_2O_3 e Al_2O_3 . Porcentagem em massa.

Amostra	Composição	Temperatura <i>liquidus</i> ($^\circ C$)	Temperatura <i>solidus</i> ($^\circ C$)	% Líquido ($1600^\circ C$)
J	90% C_2S - 5% Fe_2O_3 - 5% Al_2O_3	$\gg 1700$	1200	60,5
K	80% C_2S - 10% Fe_2O_3 - 10% Al_2O_3	1581	1200	100

A Figura 6.22 mostra o difratograma comparativo dos testes práticos J e K (Tabela 5.2) em função de adições simultâneas de Al_2O_3 e Fe_2O_3 ao C_2S STD.

O teste J (adição simultânea de 5% em massa de Fe_2O_3 e Al_2O_3 ao C_2S STD) apresenta a fase $\gamma-C_2S$ como a fase majoritária. Além desta, é possível observar a presença das fases Gelenita, Periclásio e Andratita. Corroborando com a simulação termodinâmica, o aumento para 10% em massa dos teores de Fe_2O_3 e Al_2O_3 garante o aumento quantitativo da fase Gelenita que é majoritária nesta composição, enquanto a Andradita se mantém estável. Embora não identificado, os picos correspondentes à fase Hematita podem estar mascarados pelas fases Andratita e $\gamma-C_2S$ que possuem picos na mesma posição 2θ .

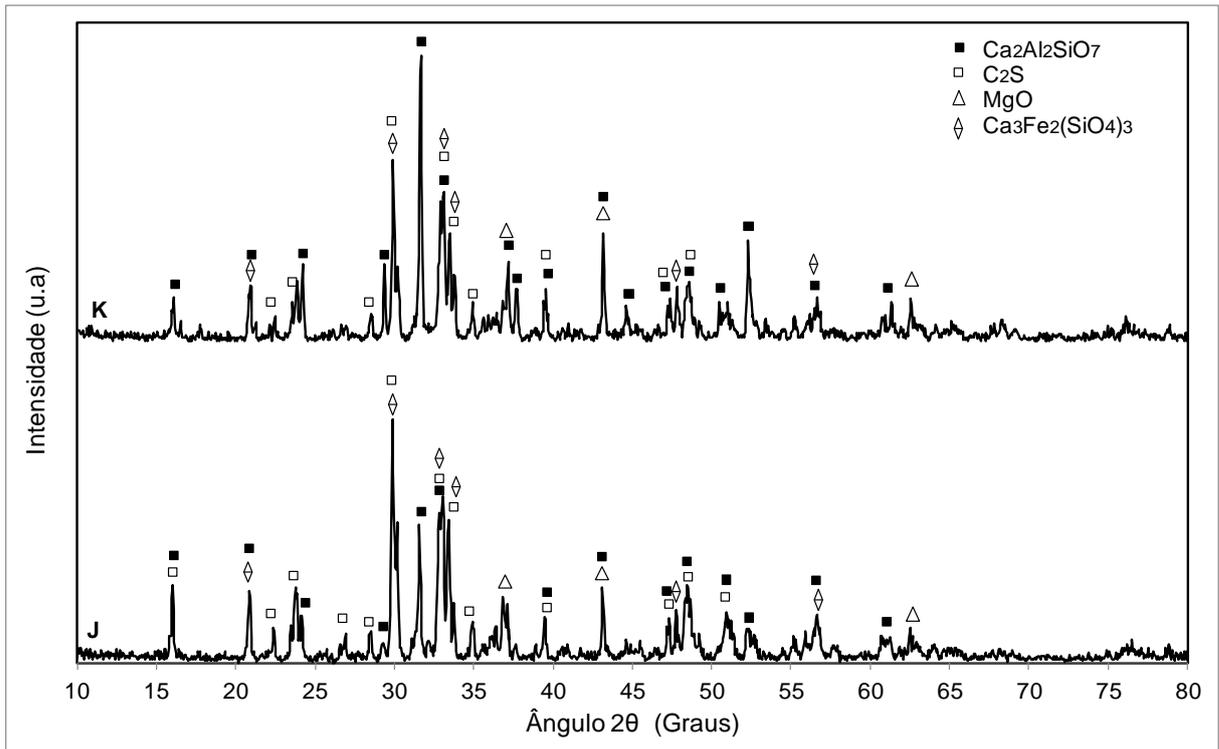


Figura 6.22 - Processo de evolução das fases formadas no sistema ($C_2S - Fe_2O_3 - Al_2O_3$). Testes J e K (adição simultânea de 5 e 10% em massa de Fe_2O_3 e Al_2O_3 ao C_2S STD respectivamente). Amostras submetidas a aquecimento até a temperatura de $1600^\circ C$ em atmosfera inerte e posterior resfriamento até a temperatura ambiente.

6.2.5 Influência do aumento do teor de Fluorita na escória

Além da análise individual dos principais compostos fundentes, a dissolução do C_2S foi avaliada em função da concentração de CaF_2 na escória do refino secundário (a composição desta escória está na Tabela 6.1).

As Figuras 6.23 a 6.26 mostram as simulações termodinâmicas realizadas considerando uma escória com teores crescentes de CaF_2 . (Tabela 5.2, testes L, M e N e O respectivamente).

O teste L (50% C_2S - 50% escória), sem adição de fluorita, (Figura. 6.23), mostra que na temperatura de $1600^\circ C$ há 46% em massa de fase líquida (escória).

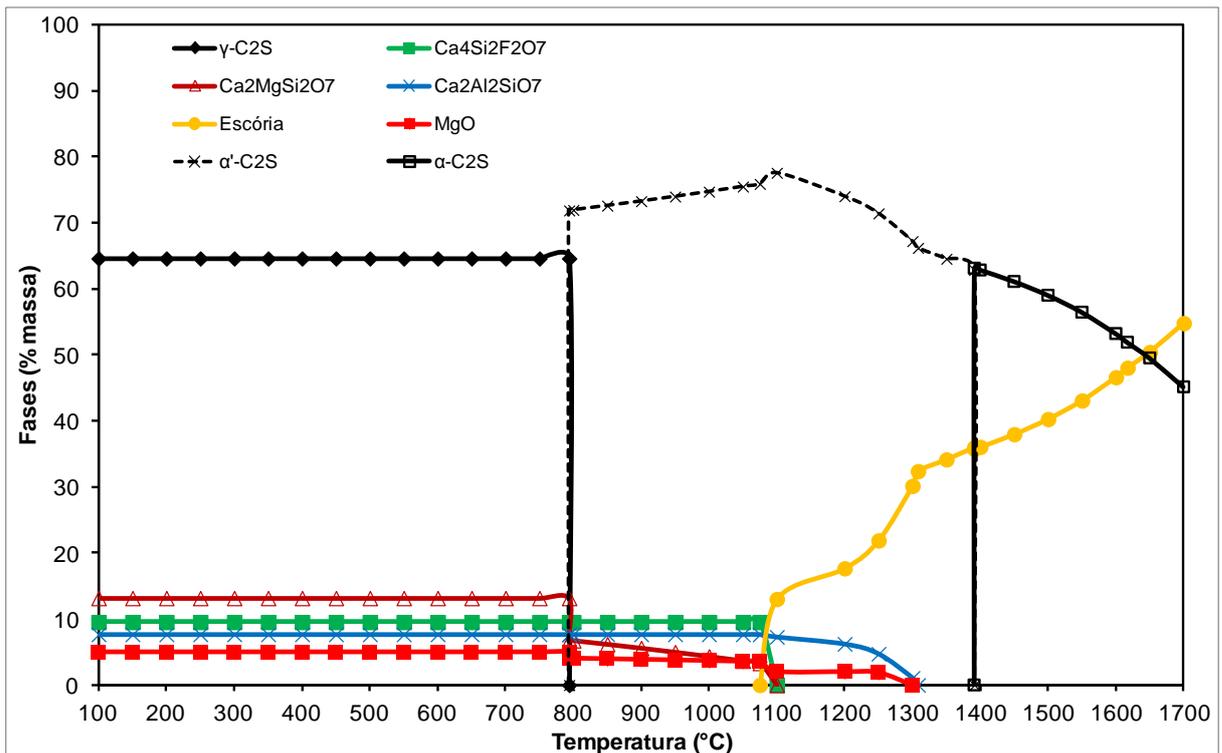


Figura 6.23 - Processo de evolução das fases formadas na mistura (50% C₂S + 50% E) como função da temperatura. Dados gerados no FactSage. E: escória.

A adição de 5% em massa de fluorita (47,5% C₂S + 47,5% E + 5% CaF₂) aumenta para 85% em massa a quantidade de fase líquida na temperatura de 1600°C (Figura 6.24). O grande aumento no percentual de líquido tem explicação no crescimento da fase Cuspidina (Ca₄Si₂F₂O₇) que apresenta baixo ponto de fusão (~1407°C), favorecendo o aumento de líquido a 1600°C.

O aumento no teor de fluorita para 10% em massa (Figura 6.25) aumenta significativamente a quantidade de fase líquida em temperaturas inferiores. Para este sistema, há formação de 100% de fase líquida acima de 1450°C.

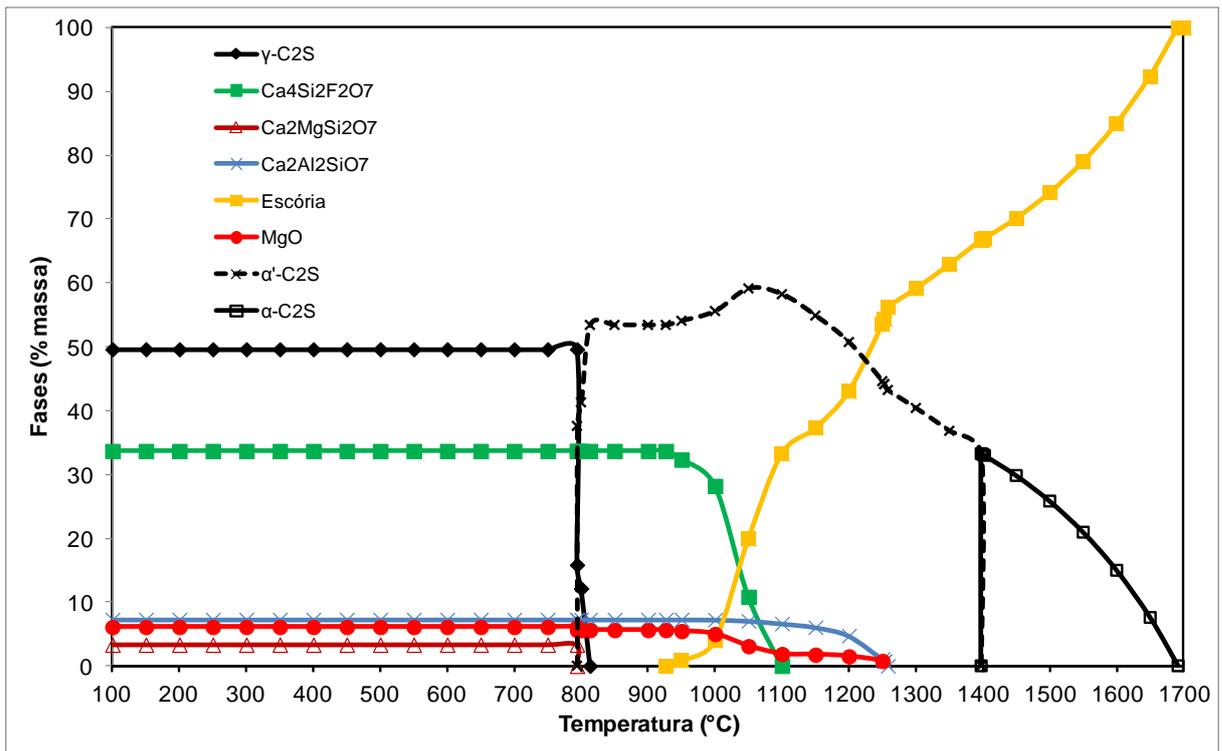


Figura 6.24 - Processo de evolução das fases formadas na mistura (47,5% C₂S + 47,5% E + 5% CaF₂) como função da temperatura. Dados gerados no FactSage. E: escória.

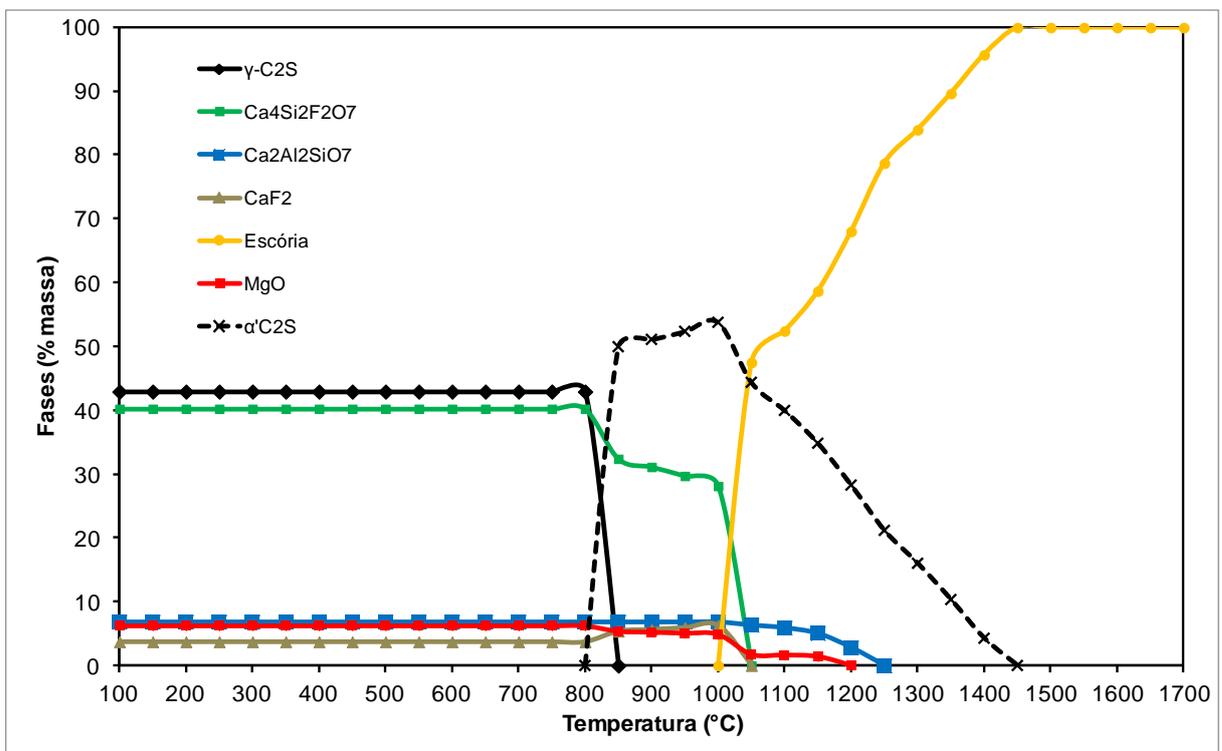


Figura 6.25 - Processo de evolução das fases formadas na mistura (45% C₂S + 45% E + 10% CaF₂) como função da temperatura. Dados gerados no FactSage. E: escória.

Aumentando-se o teor de fluorita para 20% em massa no sistema C_2S -E- CaF_2 (Figura 6.26), 100% de fase líquida (escória) é obtida acima de 1223°C. Nesta concentração, não há aumento na proporção da fase Cuspidina e sim da fluorita não reagida, indicando que a fluorita esta supersaturada no sistema. Embora não ocorra o crescimento da fase Cuspidina, a fluorita em excesso propicia o aumento de líquido em temperaturas inferiores. De acordo com o diagrama ternário do sistema CaO - MgO - SiO_2 (Figura 4.8), o aumento da concentração de CaF_2 favorece o crescimento da área de líquido em 1600°C.

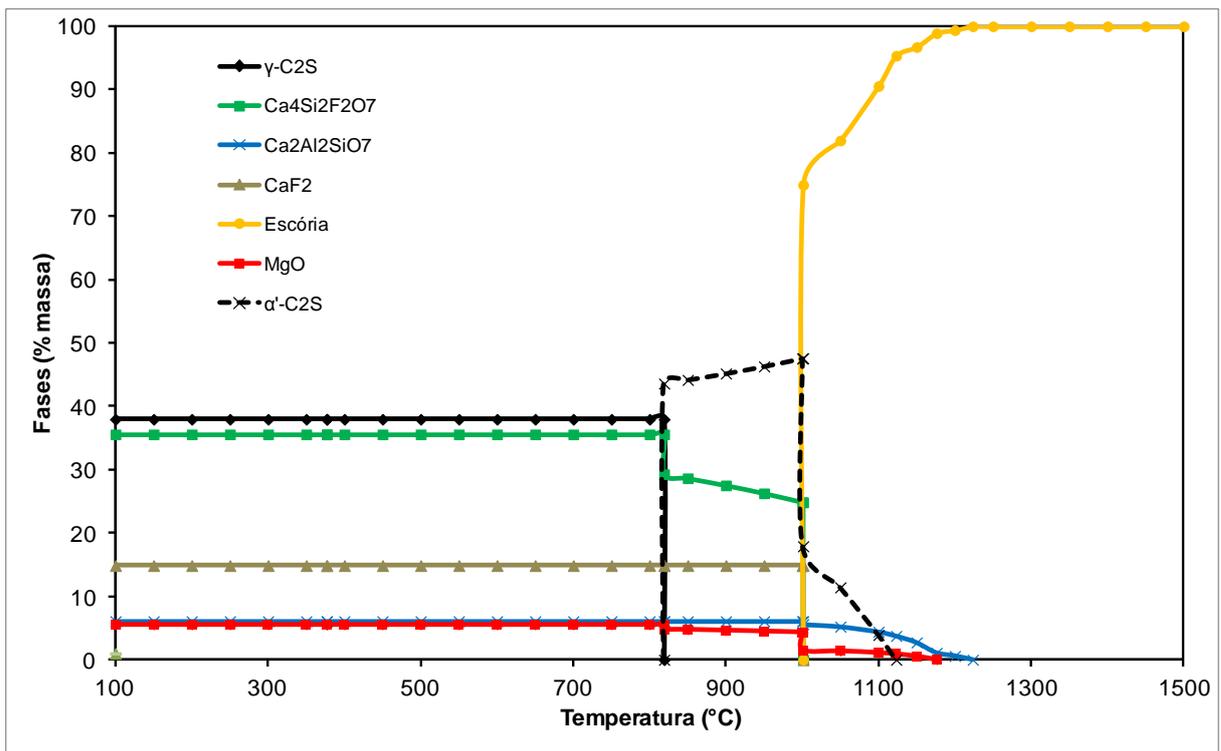


Figura 6.26 - Processo de evolução das fases formadas na mistura (40% C_2S + 40% E + 20% CaF_2) como função da temperatura. Dados gerados no FactSage. E: escória.

Os dados da simulação termodinâmica referentes à fase líquida (escória) para o sistema C_2S -E- CaF_2 (Figuras 6.23 a 6.26) estão resumidamente apresentados na Tabela 6.7. Estes dados determinam o poder de dissolução da fluorita presente na escória do refino secundário frente à camada protetora de C_2S . A adição de apenas 5% de CaF_2 ao sistema 50% C_2S - 50% E (teste M) quase dobra a porcentagem de líquido a 1600°C. Este dado é muito importante, pois significa que a fluorita se torna ainda mais agressiva ao C_2S se considerarmos sua interação com os óxidos presentes na escória (SiO_2 , CaO , MgO , FeO).

Tabela 6.7 - Temperaturas *liquidus*, *solidus* e porcentagem de líquido a 1600°C para o sistema C₂S-E-CaF₂ em função do aumento do teor de CaF₂. Percentagem em massa.

Teste	Composição	Temperatura <i>liquidus</i> (°C)	Temperatura <i>solidus</i> (°C)	% Líquido (1600°C)
L	50% C ₂ S - 50%E	>>1700	1100	46
M	47,5% C ₂ S - 5% CaF ₂ - 47,5% E	1691	1000	85
N	45% C ₂ S - 10% CaF ₂ - 45% E	1450	1000	100
O	40% C ₂ S - 20% CaF ₂ - 40%E	1223	1000	100

A Figura 6.27 apresenta os difratogramas dos testes práticos L, M, N e O (Tabela 5.2). Estas análises avaliam evolução das fases formadas no sistema (C₂S - E -CaF₂) em função do aumento do teor de fluorita.

Com base na análise dos difratogramas do sistema (C₂S - E -CaF₂), observa-se que o aumento do teor de fluorita implica no crescimento da fase Cuspidina (Ca₄Si₂O₇F₂) em detrimento das fases Mervinita (Ca₃Mg(SiO₄)₂) e γ -C₂S. Provavelmente, o cálcio e a sílica presentes nas fases γ -C₂S e Ca₃Mg(SiO₄)₂ reagiram com a fluorita formando a fase Cuspidina. O difratograma do teste 'N' (10% CaF₂), por exemplo, indica uma grande concentração da fase Cuspidina (Ca₄Si₂O₇F₂), além da presença de fluorita (não reagida) e γ -C₂S. De uma forma geral, os resultados da análise cristalográfica das fases formadas nos testes L, M, N e O estão ajustados com os dados obtidos através da simulação termodinâmica.

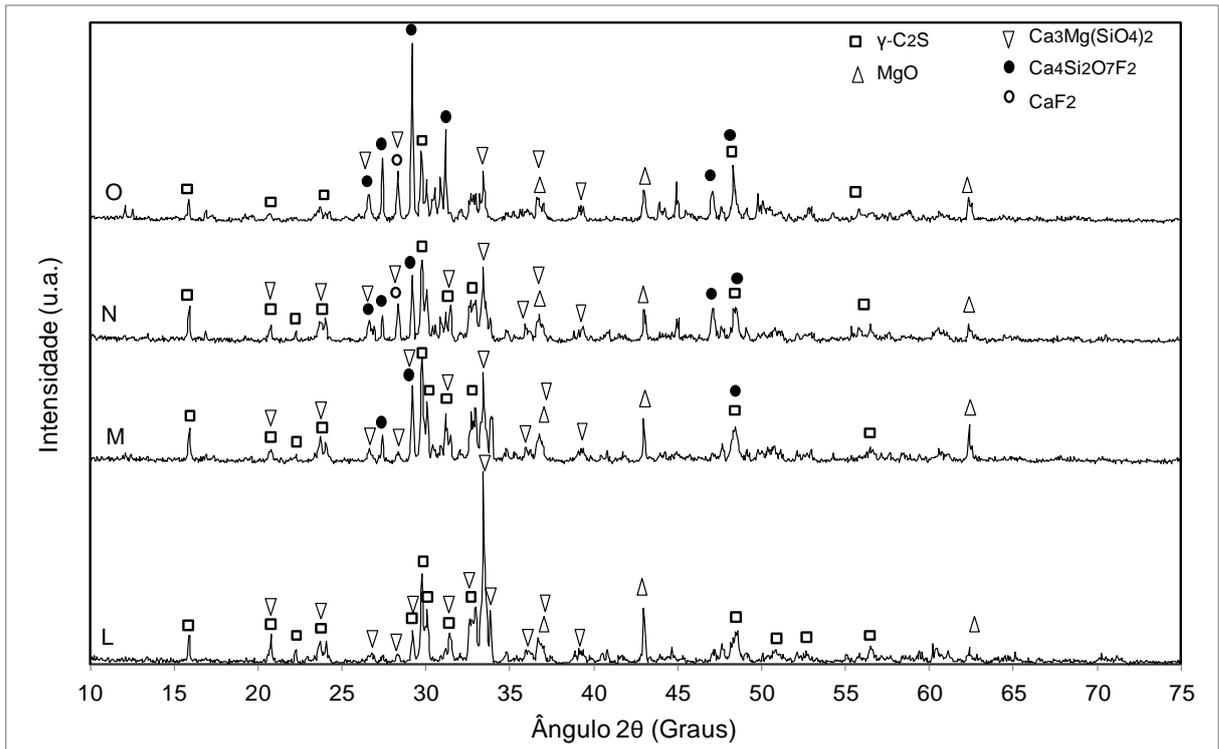


Figura 6.27 - Difractogramas do sistema (C_2S - Escória - CaF_2) em função do teor crescente de CaF_2 . (L) 50% C_2S + 50% escória, (M) 47,5% C_2S + 47,5% escória + 5% CaF_2 , (N) 45% C_2S + 45% escória + 100% CaF_2 , (O) 40% C_2S + 40% escória + 20% CaF_2 . Amostras submetidas a aquecimento até a temperatura de 1600°C em atmosfera inerte com posterior resfriamento até a temperatura ambiente.

6.2.6 Análise comparativa dos testes de dissolução do C_2S avaliados neste trabalho

Os dados das simulações termodinâmicas referentes à fase líquida (escória) para os diferentes sistemas testados neste trabalho estão resumidamente apresentados na Tabela 6.8. Estes dados definem o grau de dissolução da camada protetora de C_2S em função do tipo de sistema e concentração do agente fluxante testado.

Tabela 6.8 - Temperaturas *liquidus*, *solidus* e porcentagem de líquido a 1600°C para os sistemas avaliados neste trabalho. Percentagem em massa.

Teste	Composição	Temperatura <i>liquidus</i> (°C)	Temperatura <i>solidus</i> (°C)	% Líquido (1600°C)
A	100% - C ₂ S	>>>1700	1200	15
B	95% C ₂ S - 5% CaF ₂	>>1700	1150	55
C	90% C ₂ S - 10% CaF ₂	1650	950	90
D	80% C ₂ S - 20% CaF ₂	1200	950	100
E	95% C ₂ S - 5% Al ₂ O ₃	>>1700	1050	39
F	90% C ₂ S - 10% Al ₂ O ₃	>1700	1050	62
G	80% C ₂ S - 20% Al ₂ O ₃	1555	1050	100
H	90% C ₂ S - 10% Fe ₂ O ₃	>>1700	1100	58
I	70% C ₂ S - 30% Fe ₂ O ₃	1400	1100	100
J	90% C ₂ S - 5% Fe ₂ O ₃ - 5% Al ₂ O ₃	>>1700	1200	60,5
K	80% C ₂ S - 10% Fe ₂ O ₃ - 10% Al ₂ O ₃	1581	1200	100
L	50% C ₂ S - 50% E	>>1700	1100	46
M	47,5% C ₂ S - 5% CaF ₂ - 47,5% E	1691	1000	85
N	45% C ₂ S - 10% CaF ₂ - 45% E	1450	1000	100
O	40% C ₂ S - 20% CaF ₂ - 40% E	1223	1000	100

Os dados apresentados na Tabela 6.8 estão representados graficamente na Figura 6.28. Assim, é possível se obter uma análise global e comparativa da evolução de formação de fase líquida em função do aumento da temperatura e concentração dos diferentes agentes fluxantes avaliados neste trabalho.

Apesar da grande importância industrial, o uso da fluorita exige muitos cuidados. A análise da Tabela 6.8 (plotados graficamente na Figura 6.28) mostra claramente que a fluorita é o composto mais enérgico com relação ao grau de dissolução do C₂S. Por exemplo, considerando os testes C, F e H (respectivamente 10% dos agentes fluxantes CaF₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ incorporados ao C₂S) se observa que a 1600°C há respectivamente 90, 62 e 58% de fase líquida. Além disso, a fluorita se torna ainda mais agressiva ao C₂S se considerarmos sua interação com a escória (Testes M, N e O).

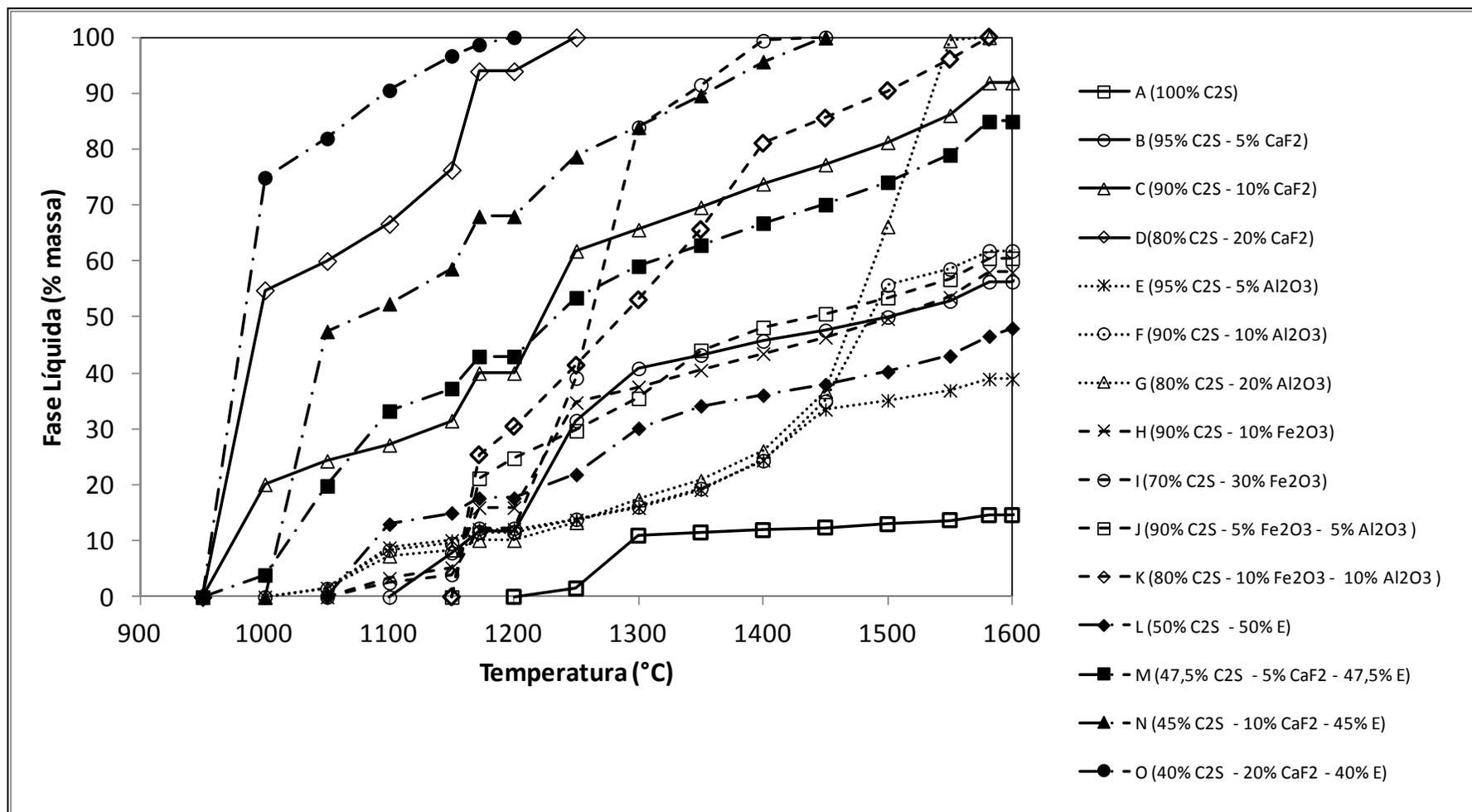


Figura 6.28 - Evolução da formação de fase líquida em função do aumento da temperatura para os sistemas testados neste trabalho. Dados gerados no FactSage.

6.3 INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DA ESCÓRIA NA CRISTALIZAÇÃO DO (C₂S)

A formação do composto C₂S foi avaliada em função da basicidade binária de escórias sintéticas (descrição completa item 5.2.2) e também em função da reação destas com o tijolo refratário doloma-C.

A Figura 6.29 apresenta uma sobreposição dos difratogramas das quatro escórias sintéticas produzidas neste estudo. A análise destes difratogramas identificou as fases cristalinas presentes (após aquecimento a 1600°C) em cada amostra e suas variações graduais em função do aumento da basicidade binária (C/S).

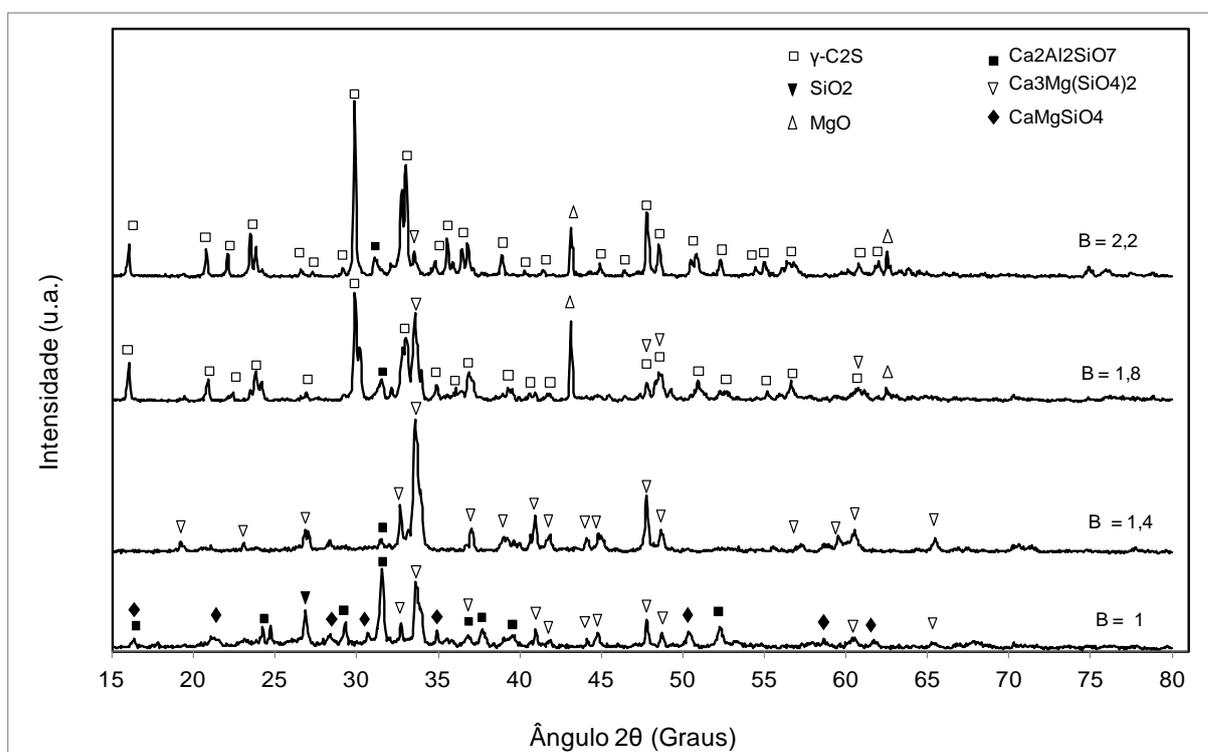


Figura 6.29 - Evolução das fases formadas em escórias sintéticas com basicidade binária (relação em massa CaO/SiO₂) variando de 1,0 a 2,2 (Descrição completa - Tabela 5.3).

As análises cristalográficas das quatro escórias sintéticas (após aquecimento a 1600°C) avaliadas neste estudo indicam que o aumento da basicidade beneficia a formação do composto γ-C₂S. Inicialmente, a escória com B₂ = 1 apresenta as fases Gelenita e Mervinita como fases principais. Com o aumento da basicidade (B₂ = 1,4), observa-se um grande

decréscimo na intensidade dos picos correspondentes a fase Gelenita e o aumento na intensidade dos picos correspondente a fase Mervinita, a qual é majoritária para esta basicidade. A escória com $B_2 = 1,8$ apresenta a fase $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ (majoritária), Periclásio e a diminuição da intensidade dos picos da fase Mervinita. O aumento da basicidade para $B_2 = 2,2$ favorece o aumento da intensidade dos picos do composto $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ (majoritário) e a manutenção da fase Periclásio. As modificações principais estão relacionadas com surgimento da fase $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ (surgimento do pico $30^\circ 2\theta$) e o decréscimo dos compostos Gelenita e Mervinita para $B_2 \geq 1,8$.

A Figura 6.30 mostra o aspecto visual do produto da reação entre o tijolo dolomítico e as quatro escórias sintéticas, após aquecimento em 1600°C . As escórias de composição mais básicas ($B = 1,8$ e $2,2$) não são extremamente agressivas ao tijolo, pois a presença do composto C_2S na composição destas escórias (Figura 6.29) é consequência da saturação do CaO no sistema.

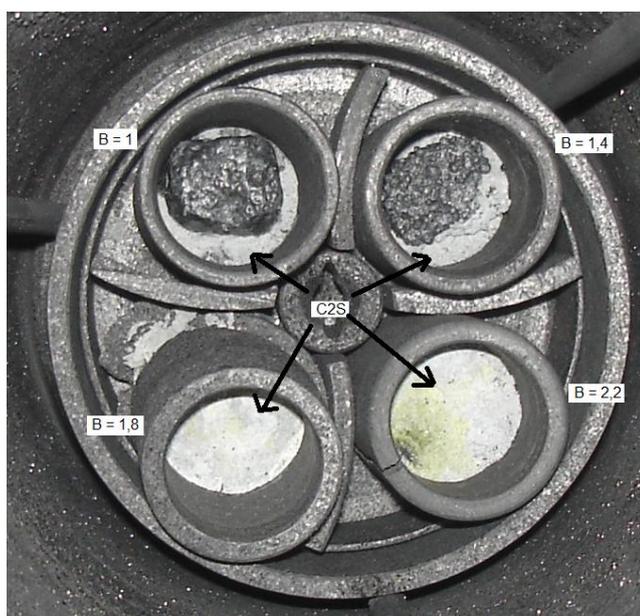


Figura 6.30 – Aspecto visual da reação das escórias sintéticas com o tijolo refratário doloma-C.

É possível observar que as escórias mais ácidas ($B = 1$ e $1,4$) reagem com a superfície do tijolo formando um produto de reação com aspecto claro (identificadas pelas setas na Figura 6.30). Este produto de reação foi analisado através da técnica de DRX (Figura 6.31) e o resultado desta análise confirma a presença do composto C_2S no produto da reação para as 4 composições de escória avaliadas. Antes da reação com o tijolo doloma-C o

composto C_2S havia sido identificado somente nas composições das escórias mais básicas ($B = 1,8$ e $2,2$).

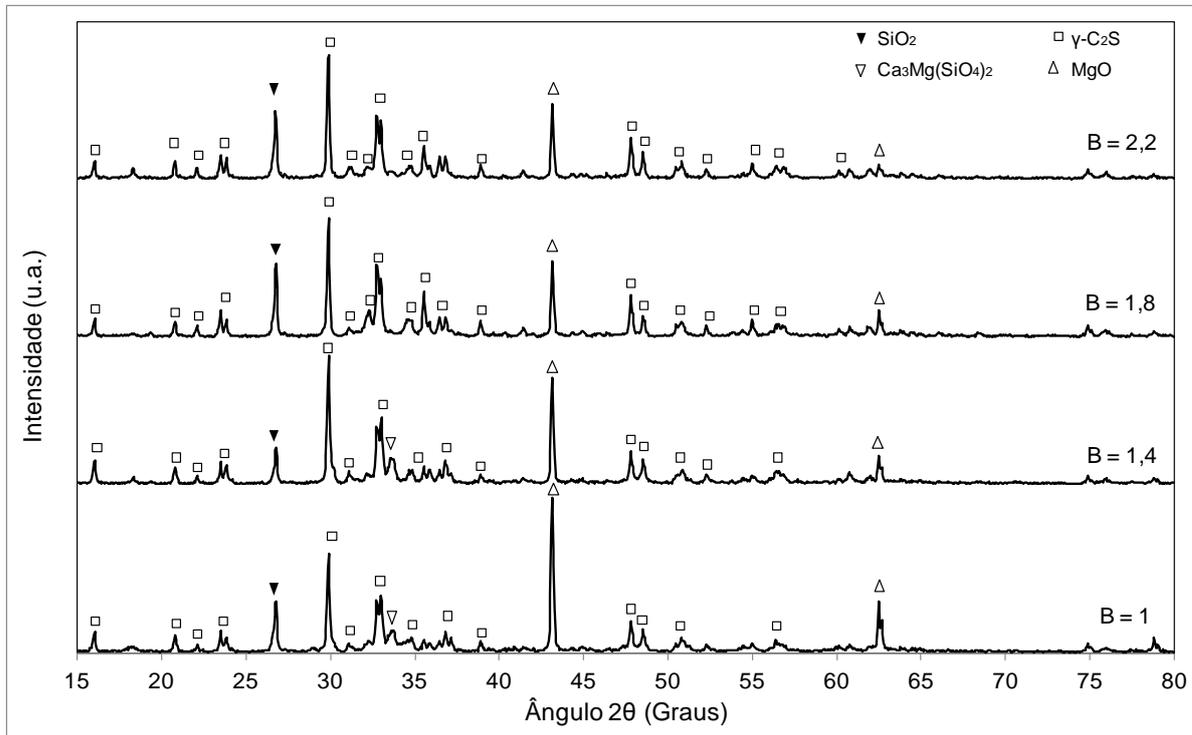


Figura 6.31 – Difratogramas do produto da reação (identificado pelas setas na Figura 6.30) entre escórias sintéticas e o tijolo refratário doloma-C.

A Figura 6.32 mostra a imagem da superfície do tijolo doloma-C, após a reação com a escória de $C/S = 1,8$. Pode-se observar ao longo da microestrutura a presença de escória, C_2S e da partícula de doloma. A escória reage com o tijolo dolomítico até a formação do composto C_2S ter início (Figura 5.7). No entanto, não é possível afirmar que o C_2S presente na microestrutura tenha formado uma camada protetora na superfície do tijolo, pois quando o forno foi aberto o C_2S presente já estava na forma de um pó fino (consequência da transformação polimórfica β para γ do C_2S). De acordo com a literatura, a presença do C_2S na composição da escória indica que há saturação do composto CaO e a presença deste composto indica que a escória possui boa compatibilidade com os refratários dolomíticos.

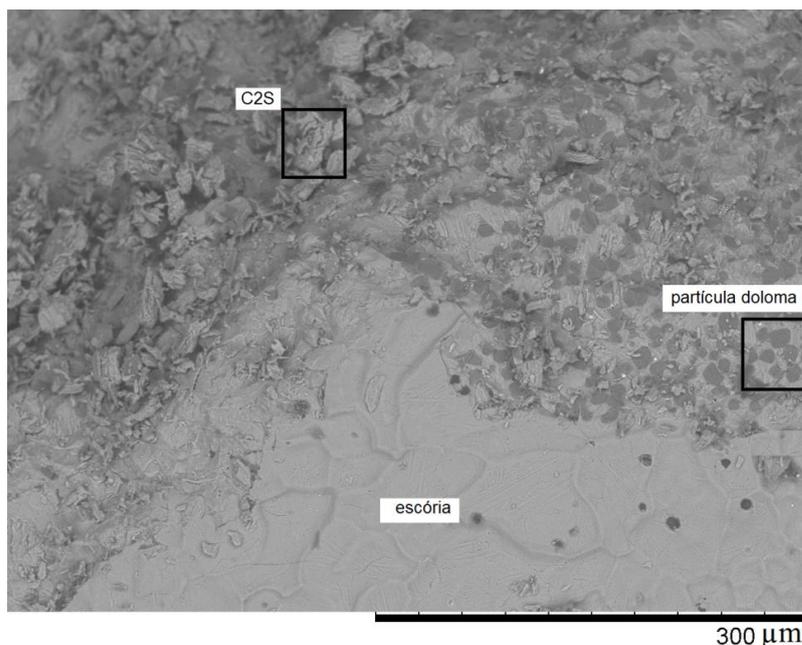


Figura 6.32 – Microestrutura da camada superficial do tijolo doloma-C após reação com a escória C/S =1,8

6.4 ESTUDO DE CASO: Corrosão do refratário doloma-C em ambiente industrial

Os estudos de caso intitulados Corrosão ordinária (item 6.4.1) e Corrosão por excesso de fluorita na escória (item 6.4.2) fizeram parte de um projeto desenvolvido em parceria com Gerdau Usina Araucária. Este projeto visou o estudo dos fatores que levam a formação e manutenção da camada protetora de silicato dicálcico (C_2S) na prática industrial.

O estudo de caso envolvendo a corrosão por excesso de alumina na escória (item 6.4.3) fez parte de um projeto desenvolvido com a Gerdau Riograndense. Neste projeto, investigou-se a origem do desgaste excessivo dos tijolos refratários dolomíticos, durante a etapa do refino secundário.

6.4.1 Corrosão ordinária

1. Descrição do caso

Uma amostra de tijolo dolomítico foi retirada da linha de escória de uma panela que saiu de operação após 216 corridas. Esta panela de revestimento dolomítico operou em condições normais de processo, na etapa de refino secundário, em uma ‘mini-mill’ que produz

principalmente aços longos para a construção civil. A finalidade deste estudo é investigar os fatores que possam ter contribuído para o desgaste do revestimento refratário.

II. Metodologia

O estudo foi realizado com amostras retiradas da superfície exposta do tijolo e da região interna do mesmo (Figura 6.33). Com base nos compostos formados na superfície reagida do tijolo, é possível se determinar as prováveis reações/fenômenos que promoveram o desgaste. A fim de auxiliar na interpretação dos resultados, amostras de tijolos novos também foram analisadas e os resultados confrontados com o tijolo post mortem. As técnicas de caracterização aplicadas neste estudo foram DRX, FRX e MEV/EDS.

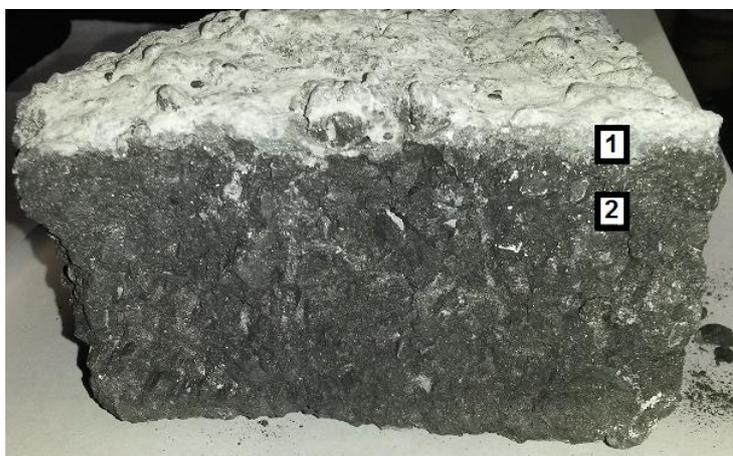


Figura 6.33 - Imagem da seção transversal do tijolo post mortem doloma-C. (1) Região esbranquiçada na superfície exposta do tijolo ~4 mm (2) Região interna logo abaixo da camada superficial (~15mm de profundidade a partir da superfície).

III Resultados

As amostras para FRX foram retiradas da superfície e da camada logo abaixo da superfície reagida do tijolo post mortem (Figura 6.33 - regiões 1 e 2). A Tabela 6.9 mostra a composição química do tijolo doloma-C novo e post mortem.

Tabela 6.9 – Composição química do tijolo doloma-C. (i) post mortem região 1; (ii) post mortem região 2; (iii) tijolo novo.

Amostra	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	TiO ₂	K ₂ O	SO ₃
(i) Tijolo PM Região 1	2,26	36,4	3,15	1,75	56,7	0,49	<0,10	<0,10	<0,22
(ii) Tijolo PM Região 2	1,57	54,3	1,94	1,19	38,7	0,11	<0,10	<0,10	<0,33
(iii) Tijolo Novo	1,41	55,6	2,11	0,85	39,4	0,12	<0,10	<0,10	<0,31

As análises cristalográficas do tijolo post mortem (Figura 6.33 - regiões 1 e 2) foram realizadas de forma comparativa com o respectivo tijolo novo. A Figura 6.34 apresenta a análise cristalográfica do tijolo doloma-C novo e post mortem.

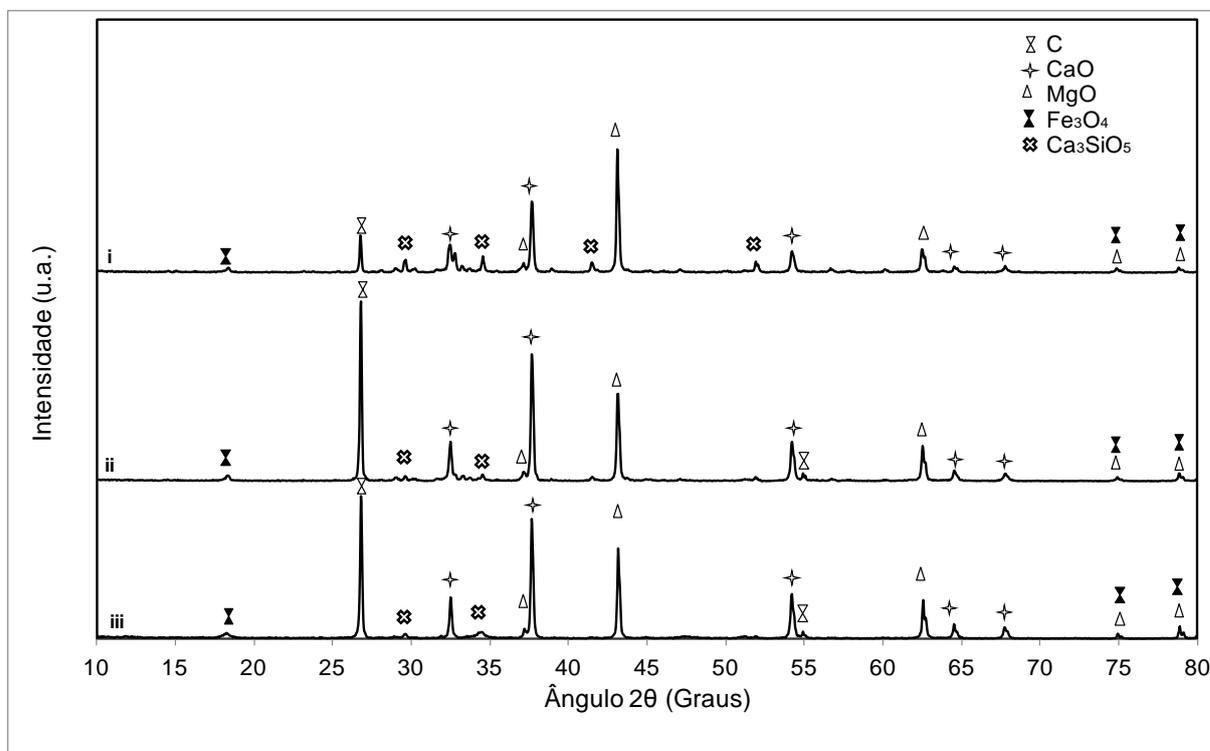


Figura 6.34 - Análise cristalográfica do tijolo doloma-C. (i) região superficial do tijolo post mortem. (ii) região interna logo abaixo da camada superficial do tijolo post mortem. (iii) tijolo novo.

A DRX do tijolo novo identifica a fase majoritária de Cal (CaO), Periclásio (MgO) e Grafite (C), além de pequenos picos residuais de impurezas (Ca₃SiO₅, Fe₃O₄). As fases presentes na estrutura do tijolo post mortem são as mesmas que foram identificadas no tijolo novo. No entanto, a análise cristalográfica comparativa destes tijolos (Figura 6.34) mostra uma diminuição da intensidade dos picos de Grafite e Cal, na superfície do tijolo post mortem. Isto indica que o tijolo post mortem sofreu uma descarbonetação superficial com consequente reação do cálcio do tijolo pela ação da escória.

A Figura 6.35 apresenta a análise microestrutural (MEV/EDS) da região interna logo abaixo da camada superficial do tijolo post mortem.

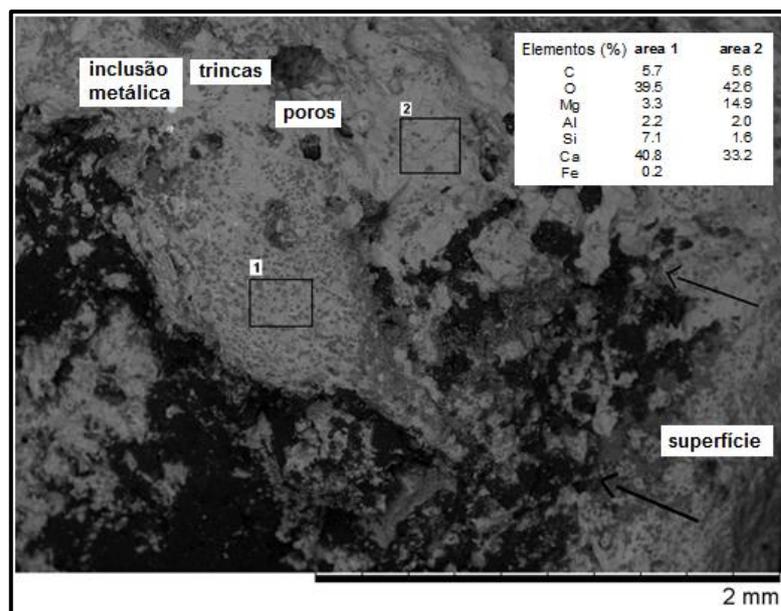


Figura 6.35 - MEV/EDS do refratário doloma-C post mortem, mostrando infiltração por escória a partir a da face quente do tijolo.

A análise de EDS da área 1 mostra que a mesma é característica de uma região em que prevalece a composição de partículas doloma, mas com baixo teor de carbono (valor inserido na Figura 6.35). Na área 2, existe também pequena quantidade de carbono, porém a composição se assemelha a da escória. Ao longo da microestrutura não foi encontrada a camada protetora de C_2S . Assim, oxidação do carbono, infiltração de escória e dissolução do refratário pode ocorrer. Este processo típico de corrosão foi proposto em outros estudos, Lee e Zhang (1999 e 2004).

A inversão cristalográfica do C_2S e decorrente variação dimensional pode separar a camada de C_2S do tijolo e / ou o uso de fluorita pode acelerar a dissolução do C_2S . A penetração da escória com posterior dissolução e reação dos grãos de doloma na escória poderá ocorrer diretamente, aumentando o desgaste do tijolo. O maior potencial à corrosão ocorre sempre que a panela sai de operação e é arrefecida durante um longo período de tempo. Quando aquecida novamente, a corrosão refratária pode ser muito severa.

Em toda a microestrutura não foi encontrada uma área que represente a composição da camada protetora (*coating*) tipicamente de silicato dicálcico (C_2S), como referido em BRAGANÇA II (2012). Isto pode ser explicado pela perda da ligação entre o C_2S e a superfície do refratário, em função da inversão cristalográfica do C_2S , cuja variação dimensional reduz o C_2S a pó (NETTLESHIP, 1992). Este se desprende da panela, o que pode ser observado cotidianamente na prática industrial.

IV Conclusões

A microestrutura analisada da seção transversal do tijolo mostra uma região superficial esbranquiçada (~ 4mm) com alta concentração de MgO e baixo teor de carbono. A carência de carbono na superfície exposta do tijolo facilita a penetração de escória e reação desta com o CaO, conseqüentemente, aumentando a concentração local de MgO. No entanto, este comportamento é apenas superficial e não compromete a estrutura do tijolo.

Não há evidência de corrosão química severa no tijolo. A análise de DRX não encontrou fases típicas de corrosão química intensa como Cuspidina ou Gelenita, normalmente associadas ao uso intensivo de fluorita e alumina, respectivamente. Isto sugere que o desgaste excessivo do tijolo não deve ter como principal causa a corrosão química.

Considerando o número de corridas da panela até sair de operação e as análises propostas, pode-se concluir que o tijolo analisado apresentou um ótimo desempenho em serviço. O alto desempenho possivelmente está associado à formação da camada passiva de C₂S que protege o tijolo dolomítico da ação agressiva da escória.

6.4.2 Corrosão por excesso de fluorita na escória

I. Descrição do caso

Quatro amostras (Tabela 6.10) de C₂S/escória provenientes de uma panela retirada de operação precocemente, por dano aos refratários dolomíticos, foram analisadas. Acredita-se, que este dano tenha ocorrido devido ao aumento do ataque por escória, como uma consequência da quantidade de fluorita (um aumento de 3x em comparação com escória padrão) usada para melhorar a taxa de dessulfuração do aço. As amostras foram retiradas da linha de escória e de diferentes regiões da borda livre da panela.

Tabela 6.10- Descrição das amostras extraídas da panela de aço (revestimento dolomítico) retirada prematuramente de operação.

Amostra	Descrição
1	Borda livre: região entre basculamento e munhão
2	Borda livre: região próxima ao munhão
3	Região zona de escória
4	Região próxima ao basculamento

II. Metodologia

As amostras descritas na Tabela 6.10 foram caracterizadas pelas técnicas de DRX e análise de imagem. A fim de se avaliar o efeito da fluorita sobre a camada de C_2S , testes em laboratório foram realizados com C_2S STD e teores crescentes de fluorita (5, 10 e 20% em massa). Os corpos de prova foram queimados em forno mufla a $1400^\circ C$, com patamar de 30 minutos. O objetivo deste teste foi analisar o comportamento de fusão das amostras em função do aumento do teor de fluorita.

Tijolos refratários doloma-C post mortem foram também analisados para verificar a influência da fluorita no desgaste do tijolo e complementar este estudo de caso. As técnicas de DRX e MEV/EDS foram usadas para analisar o processo de corrosão.

III Resultados

A análise de DRX das amostras extraídas da panela (Figura 6.36) revela a presença de Periclásio (MgO), Cal (CaO), Silicato dicálcico (C_2S) e Cuspidina ($Ca_4Si_2O_7F_2$). A formação da Cuspidina é uma consequência do uso de fluorita na escória. Observa-se que nenhuma amostra apresentou a fase fluorita na análise de DRX. Esta fase funde a aproximadamente $1420^\circ C$, e aumenta a quantidade de líquido e cálcio na escória. A ausência de fluorita na análise de DRX significa que houve tempo suficiente para sua completa solubilização.

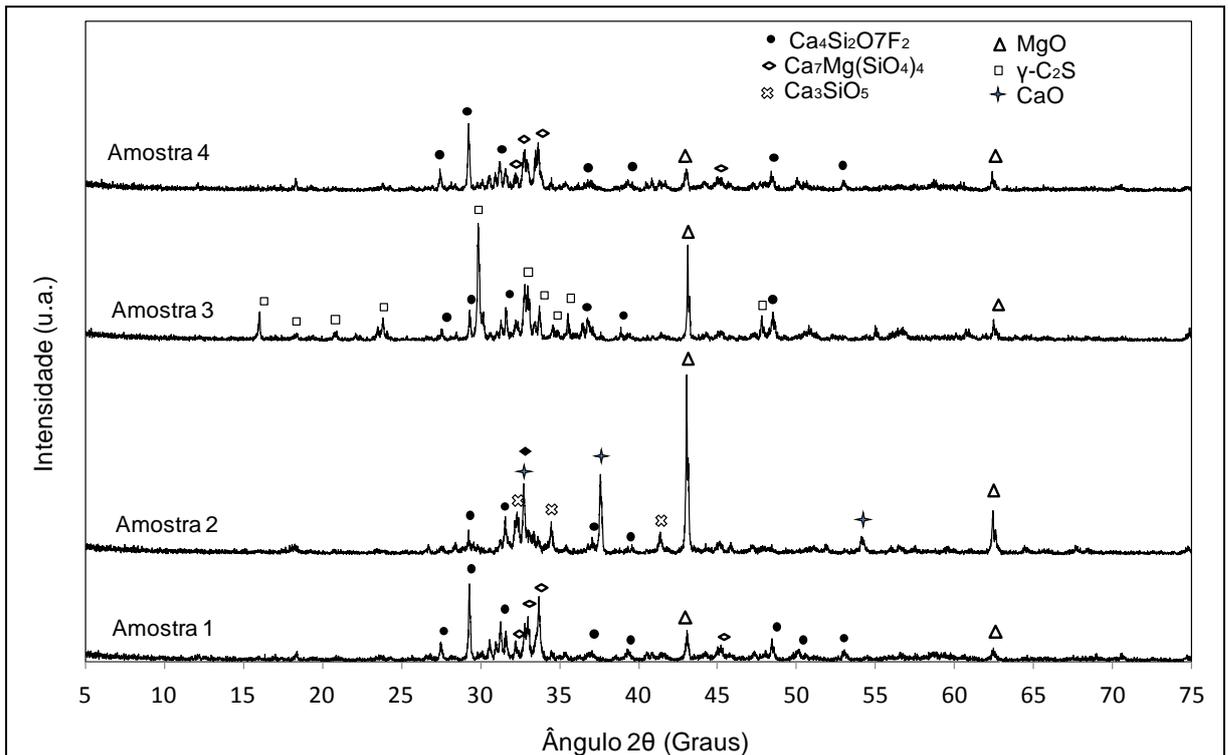


Figura 6.36 - Análise comparativa de DRX. Amostras retiradas de uma panela que sofreu dano nos refratários (Tabela 6.10).

Na amostra 1 (região entre basculamento e munhão) não foi identificada a fase Silicato dicálcico (C_2S), no entanto, foi constatada a presença das fases Cuspidina ($Ca_4Si_2O_7F_2$), Silicato de cálcio e magnésio ($Ca_7Mg(SiO_4)_4$) e Periclásio (MgO), sendo que a Cuspidina predomina em relação ao Periclásio (Figura 6.36, amostra 1). Esta amostra apresenta um aspecto bastante vitrificado (Figura 6.37a), devido ao baixo ponto de fusão da Cuspidina.

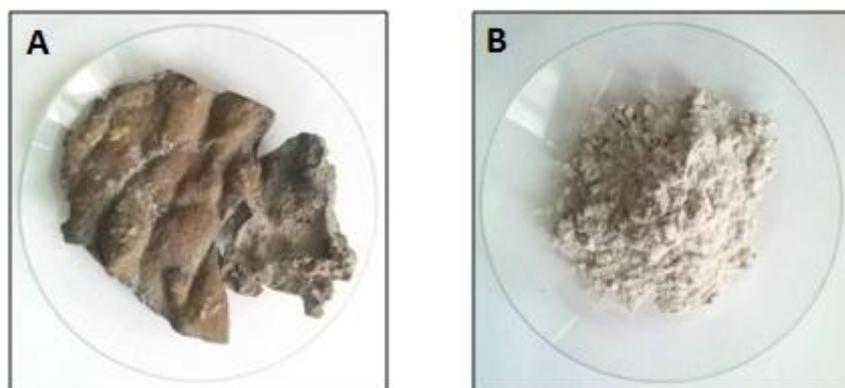


Figura 6.37 - Aspecto visual das amostras coletadas. (a) aspecto vitrificado (predomínio da fase Cuspidina) e (b) C_2S conforme seu aspecto característico (predomínio da fase $\gamma-C_2S$).

Na amostra 2 (região próxima ao munhão) além das fases Cuspidina e Periclásio foi identificada a presença de Cal e C_2S (Figura 6.36, amostra 2). Contudo, nesta amostra a fase majoritária é o Periclásio e a Cuspidina a minoritária. A presença de Cal significa que a amostra pode ser hidratada (com expansão volumétrica) durante o resfriamento da panela para manutenção.

A amostra 3 (região da zona de escória) apresenta as fases C_2S , Periclásio e Cuspidina em sua composição (Figura 6.36, amostra 3). Neste caso a fase majoritária é o C_2S e Cuspidina a minoritária. Não há formação de fase vítrea e a amostra tem aparência de um pó totalmente fragmentado, (Figura 6.37b). A identificação de pequenos traços da fase Cuspidina, indica que apenas uma reação incipiente da escória com a camada de C_2S tenha ocorrido.

Na amostra 4 (Região próxima ao basculamento) a presença das fases Cuspidina, Periclásio e C_2S podem ser observadas. A fase majoritária é a Cuspidina e a minoritária o Periclásio (Figura 6.36, amostra 4). Esta amostra apresentava um aspecto bastante vitrificado, análoga à amostra 1 (Figura 6.38a).

A fluorita é utilizada para melhorar a solubilidade do CaO na escória e, conseqüentemente, para aumentar a dessulfuração do aço, mesmo que esta prática também aumenta o desgaste refratário. A fluorita atua como um agente fundente (F^- substitui O^- e quebra de ligação Si-O), na temperatura de operação, e, dependendo de sua concentração pode dissolver a camada de C_2S , o que significa que a escória poderá infiltrar-se no refratário. Na prática, isto foi confirmado pela presença de Cuspidina, uma fase de baixa temperatura de fusão ($\sim 1407^\circ C$) presente na interface C_2S /tijolo refratário, como mostrado nas Figuras 6.36 e 6.37a.

As quatro amostras extraídas da panela apresentaram composições de fases diferentes, provando que a escória de panela não alcançou uma boa condição de homogeneização. Como resultado, parte da camada de C_2S fundiu e outra parte continuou protegendo o refratário da panela. Após o resfriamento, as amostras mostraram um comportamento diferente: aparência vitrificada ou de pó (Figura 6.37 a e b).

Ensaio em laboratório, realizados em $1400^\circ C$ (Figura 6.38) mostram que a fluorita promove a fusão ('vitrificação') do C_2S . A composição A (100% C_2S -STD) apresentou fragmentação completa após resfriamento. O aspecto fragmentado desta amostra é uma consequência da expansão volumétrica que tem origem na inversão polimórfica do C_2S

durante o resfriamento (item 4.7.3.2). As amostras B, C e D apresentaram variação dimensional (retração) em função da sinterização promovida pela fluorita, sendo a retração e o aspecto vitrificado crescente em relação ao incremento de fluorita. Por exemplo, a amostra D apresenta bordas arredondadas e bastante diferentes da forma original.



Figura 6.38 - Aspecto visual dos corpos de prova sinterizados a 1400°C. (a) 100% C₂S; (b) C₂S + 5% CaF₂; (c) C₂S + 10% CaF₂ e (d) C₂S + 20% CaF₂.

IV Conclusões

Em condições de operação, com uso intensivo de fluorita, a formação de uma fase com baixa temperatura de fusão, Cuspidina, é promovida. Consequentemente, a dissolução da camada de C₂S ocorre. Como resultado, a corrosão do refratário por ataque químico (penetração e infiltração de escória) é mais rápida.

A análise de amostras em várias regiões da panela mostrou que elas tinham uma composição diferente. Isto indica que há formação de um estado de não equilíbrio, em que a escória tem diferentes composições. Na prática industrial, o uso de fluorita requer tempo para a mistura e homogeneização com a escória. Caso contrário, pode-se criar uma condição local que provoca a aceleração do processo corrosivo no revestimento refratário.

6.4.3 Corrosão por excesso de alumina na escória

I - Descrição do caso

O revestimento de trabalho de uma panela de aciaria elétrica que operava com refratários doloma-C sofreu desgaste excessivo. Para investigação, duas regiões da panela foram amostradas: tijolo post mortem sem corrosão aparente e um tijolo post mortem com desgaste intenso. A amostra do tijolo corroído já estava bastante deteriorada, impossibilitando, desta forma, análise por imagem. O tijolo post mortem sem corrosão aparente ainda mantinha sua integridade com bom residual de espessura (Figura 6.39).

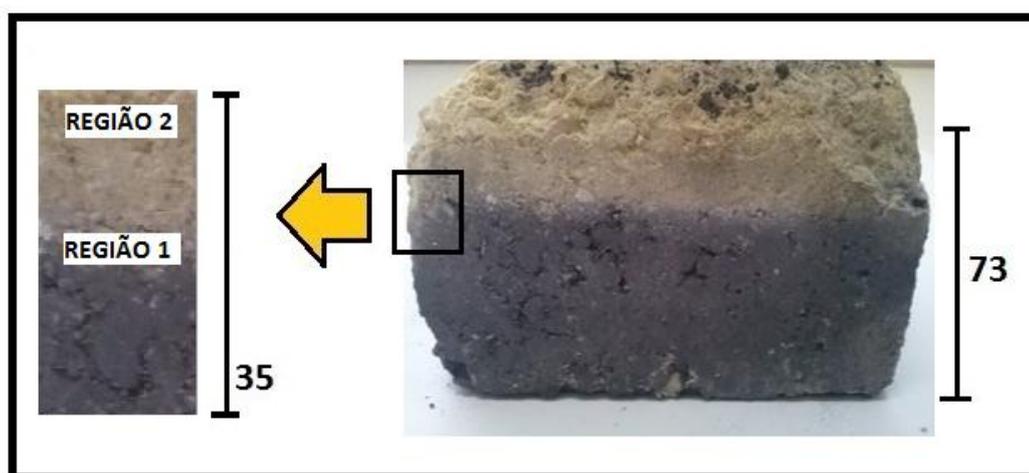


Figura 6.39 - Tijolo dolomítico da linha de metal. Em destaque região 1, parte interna do tijolo, e região 2, face exposta.

II - Metodologia

As técnicas de caracterização aplicadas foram difração de raios X (Philips, modelo X'Pert), MEV/EDS (Hitachi, modelo TM3000/ SwiftED3000) e análise visual dos tijolos. Com base nos resultados das análises citadas acima, possíveis fatores que tenham impactado no desgaste excessivo do revestimento refratário dolomítico foram propostos.

III – Resultados

i) Tijolo sem corrosão aparente

A análise microestrutural da região 1 (Figura 6.39) via MEV/EDS está apresentada na Figura 6.40. A área 1 (agregado) apresenta uma pequena quantidade de Alumínio (1,5%) e residuais de outros elementos (Si, Fe), além dos compostos típicos do refratário dolomítico (Ca; Mg; C; O). Conforme tabela inserida na Figura 6.41 a área 2 (agregado + matriz) apresenta uma composição típica da microestrutura geral de um refratário doloma-C.

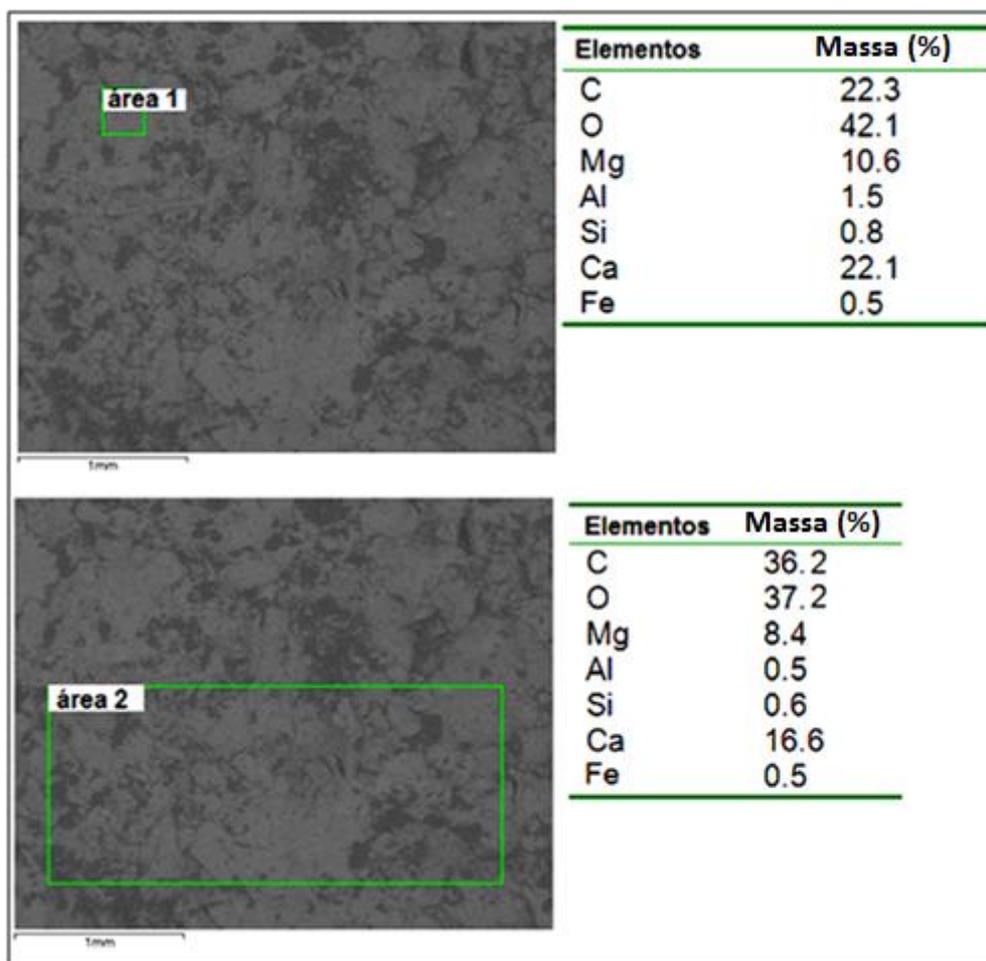


Figura 6.40 - MEV e análise por microsonda da região 1.

Como esperado, a Região 2 (Figura 6.41) não apresentou carbono em sua microestrutura. Ela apresentou uma composição normal de tijolo dolomítico, conforme mostra

tabela anexa a Figura 6.41. Embora esta tabela mostre a presença de elementos formadores de fases de baixo ponto de fusão (Si, Fe) a quantidade (% em massa) é muito baixa.

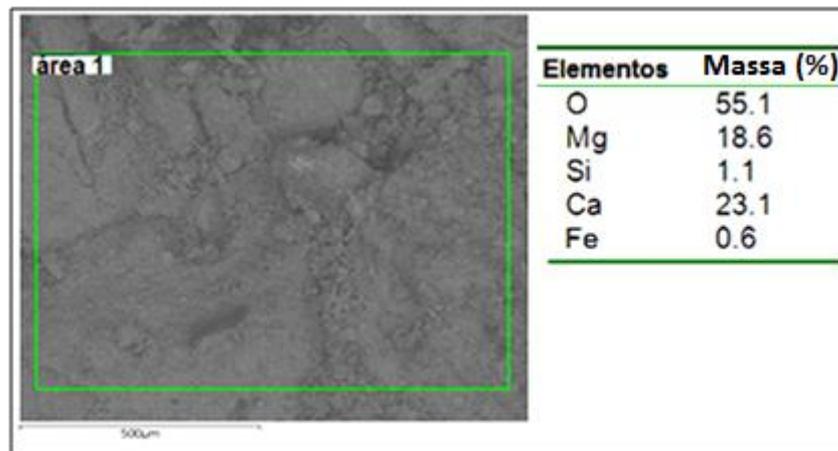


Figura 6.41 - Análise por microsonda da região 2.

Desconsiderando a decarbonetação superficial, se pode inferir pelos resultados obtidos que a amostra sem corrosão aparente não apresentou alteração significativa em sua microestrutura, o que pode ser comprovado pela análise cristalográfica. A análise de DRX (Figura 6.42) indica a presença das seguintes fases: Periclásio (MgO), Cal (CaO) e Silicato de cálcio (Ca_3SiO_5). De acordo com o difratograma as fases predominantes nesta análise são Periclásio e Cal, indicando, portanto, que a presença da fase minoritária (Silicato de Cálcio) não compromete a microestrutura e integridade do tijolo.

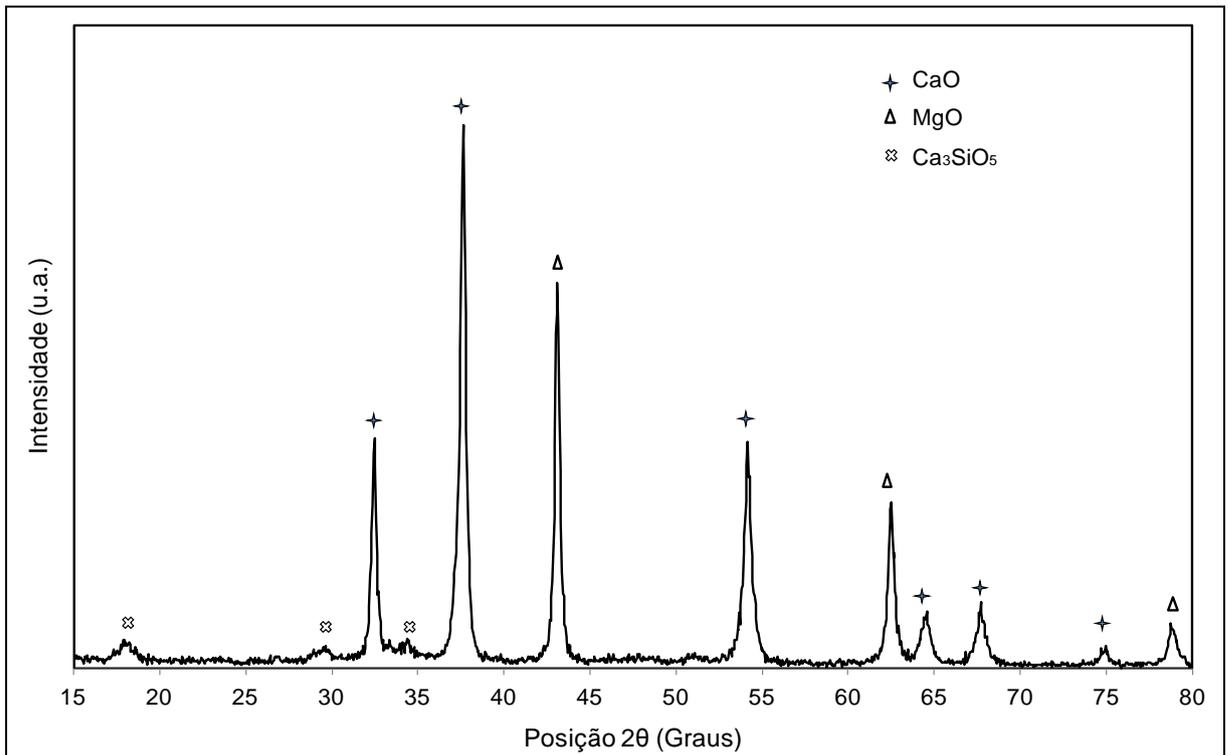


Figura 6.42 – Difratoograma da região 2 (face exposta, conforme Figura 6.39).

ii) Tijolo refratário com alto grau de corrosão

A amostra do tijolo com alto grau de corrosão estava deteriorada por hidratação, não sendo possível a realização da análise microestrutural por imagem (MEV). Neste caso, a região do tijolo quimicamente afetada pela escória foi analisada por difração de raios X (Figura 6.43).

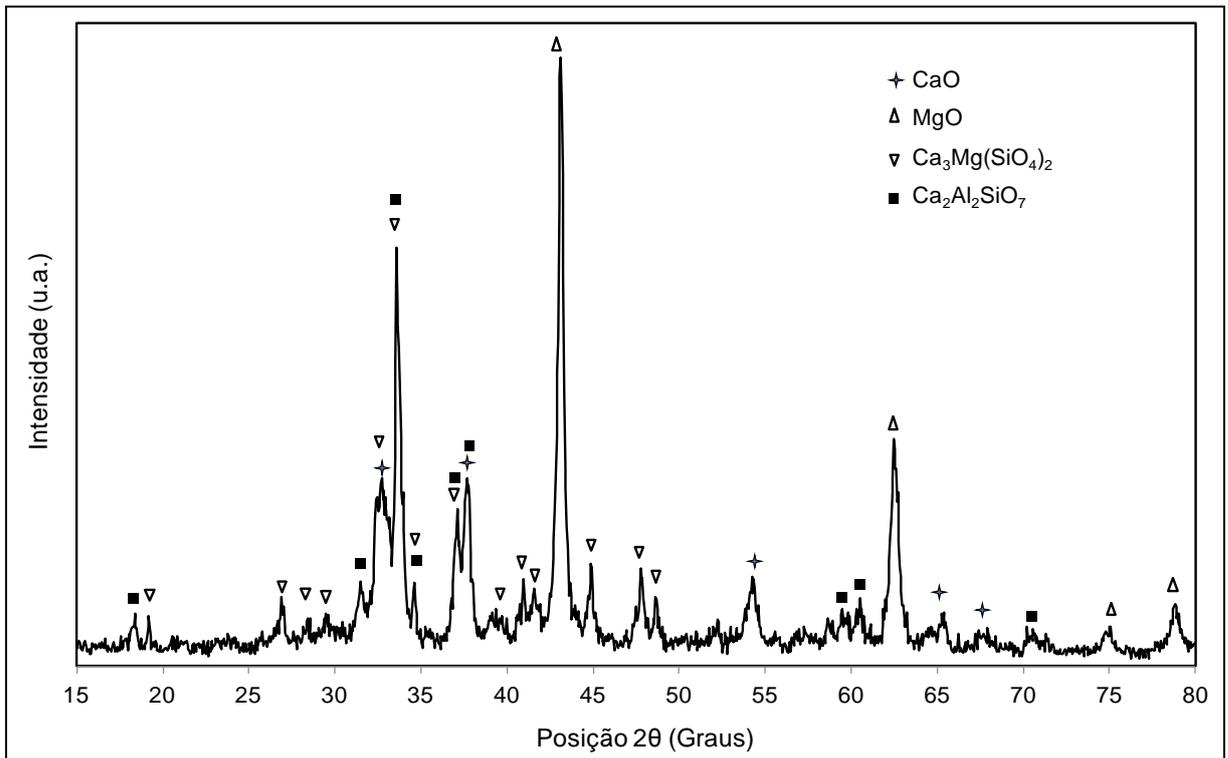


Figura 6.43 – Difratoograma do tijolo refratário com desgaste excessivo.

A análise cristalográfica da região do tijolo que apresentou excessivo desgaste químico indica que há formação de fases de baixo ponto de fusão como Silicato de Cálcio e Magnésio e também Silicato de Cálcio e Alumínio. Fazendo uma comparação com a análise cristalográfica apresentada na Figura 6.42, há um forte aumento das fases de baixo ponto de fusão. Além disso, se pode observar uma diminuição da intensidade dos picos de MgO e CaO, indicando uma diminuição considerável desses compostos. Portando, com base nestas análises os elementos que podem ter contribuído de forma significativa para a formação das fases fundentes são o Si e o Al. Não foi observada a presença de fases advindas da adição de fluorita, componente que tem alto potencial de corrosão.

IV Conclusões

A microestrutura analisada da superfície do tijolo post mortem sem corrosão aparente mostra uma estrutura com composição típica de tijolo refratário dolomíticos, mantendo-se a ligação entre partículas e baixa porosidade. A DRX deste tijolo revela uma descarbonetação

superficial e apenas um estágio inicial de corrosão química no tijolo em função do surgimento de fases minoritárias de baixo ponto de fusão.

A análise de DRX do tijolo com desgaste químico excessivo identificou fases típicas que podem ter motivado a corrosão. Estas fases são o silicato de cálcio e magnésio e também o silicato de cálcio e alumínio. Os elementos que podem ter contribuído de forma significativa para a formação destas fases de baixa temperatura de fusão são o Si e o Al. A origem destas fases pode estar associada a não saturação de CaO e MgO na escória com posterior remoção de Ca e Mg do tijolo e também em função do uso excessivo de Al, uma vez que este elemento foi encontrado nas análises de DRX. Neste caso, a presença de Al_2O_3 muda o equilíbrio termodinâmico das fases, aumentando a região de líquido no diagrama CaO-MgO-SiO₂ (Figura 4.13).

7 CONCLUSÕES

A partir dos dados obtidos com o estudo termodinâmico e dos resultados obtidos experimentalmente é possível inferir as seguintes conclusões:

7.1 Quanto à caracterização técnica da camada protetora de silicato dicálcico

- A caracterização técnica do C_2S STD e da escória do refino secundário através das técnicas de FRX e DRX ratificam que a amostra STD (rica em CaO e SiO_2) é um produto de reação entre a escória e o tijolo dolomítico. A análise do C_2S STD por FRX apresentou uma relação CaO/SiO_2 de 1,72, relativamente próxima de 1,86 que é o valor estequiométrico deste composto e a análise por DRX revelou como fase dominante o silicato dicálcico ($\gamma-Ca_2SiO_4$). Para a escória, a análise de DRX mostrou que a Mervinita ($Ca_3Mg(SiO_4)_2$) foi a única fase que cristalizou após o resfriamento da escória.
- Os principais óxidos presentes na amostra do C_2S STD são: CaO (61,59%) e SiO_2 (32,48%). Os principais óxidos substituintes ou impurezas presentes nessa amostra são: MgO (3,41%), SO_3 (1,19%), Al_2O_3 (0,58%) e Fe_2O_3 (0,71%).
- Além da fase dominante de silicato dicálcico ($\gamma-Ca_2SiO_4$) a análise por difração de raios X do C_2S STD identificou a presença do Periclásio (MgO) e traços de Mervinita ($Ca_3Mg(SiO_4)_2$). A presença de cal livre ou Portlandita não foi identificada nas amostras do C_2S STD. Isto comprova que não ocorre a hidratação do referido material, o que poderia causar a expansão volumétrica e rompimento da camada de C_2S .
- A comparação do C_2S de duas usinas diferentes mostra que os materiais apresentam características físicas, químicas e mineralógicas muito semelhantes, mesmo que, dentro de cada usina, o processo tenha suas variáveis controladas de forma exclusiva. Dessa forma, o estudo realizado com o C_2S STD (Usina Guaíra) pode contribuir com o desenvolvimento técnico/científico dos refratários doloma-C independente das variáveis associadas a cada usina e /ou processo.
- Após o resfriamento da panela, a camada sólida de C_2S torna-se um pó muito fino (diâmetro de partícula médio do C_2S STD = 11,12 μm). Análises após resfriamento de amostras (de 1400°C até a temperatura ambiente) comprovam a formação de trincas intergranulares e a presença de fraturas intragranulares como uma consequência da expansão volumétrica associada à inversão polimórfica da fase $\beta-C_2S$ para $\gamma-C_2S$ durante o resfriamento. O estresse térmico gerado durante o resfriamento foi considerado como o

principal fator para o desprendimento e fragmentação ('dusting') da camada de C_2S observado na prática industrial (e através de testes realizados neste trabalho).

7.2 Quanto à reação/dissolução do C_2S em função dos principais compostos fundentes (Al_2O_3 , FeO_n e CaF_2) presentes na escória de aciaria.

- De acordo com a simulação termodinâmica, o aumento da fase líquida em função do teor dos agentes fluxantes (CaF_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3) é justificável pelo desenvolvimento de fases de baixo ponto de fusão que são formadas na escória, baixando a temperatura *liquidus* da escória.
- Nos testes com incrementos crescentes de fluorita, o aumento na proporção de líquido é explicado pela formação da fase Cuspidina. Para os testes envolvendo teores crescentes de alumina e óxido de ferro III, a formação das fases Gelenita ($Al_2Ca_2SiO_7$) e Andradita ($Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$), respectivamente, estão relacionadas com o aumento de líquido a 1600°C.
- A comparação dos agentes fluxantes CaF_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 mostra claramente que a fluorita é o composto mais enérgico com relação ao grau de dissolução do C_2S . Pequenas concentrações de CaF_2 são capazes de aumentar consideravelmente a proporção de líquido quando em contato com o C_2S . Teores de 5% e 10% em massa de CaF_2 no sistema C_2S - CaF_2 (Testes B e C) são capazes de formar 55% e 90% de fase líquida, respectivamente, na temperatura de 1600°C. Incrementos de 10% em massa de Al_2O_3 e Fe_2O_3 ao C_2S (Testes F, H) formam 62 e 58% de líquido a 1600°C, respectivamente.
- A adição simultânea de Fe_2O_3 e Al_2O_3 ao C_2S STD (testes J e K) não aumentou a quantidade dissolvida de C_2S . Para estes testes, observou-se que o comportamento foi análogo às simulações individuais destes agentes fluxantes.
- A fluorita se torna ainda mais agressiva ao C_2S se considerada sua interação com a escória (Testes M, N e O). A presença de fluorita diminui significativamente a temperatura inicial de fusão durante o aquecimento (linha *solidus*).

7.3 Quanto à formação do composto C_2S em função da basicidade binária (CaO/SiO_2) de escórias sintéticas e também em função da reação destas com o tijolo refratário doloma-C.

- As principais modificações relacionadas à formação do composto C_2S em função da basicidade binária das escórias sintéticas, testadas neste trabalho a 1600°C, estão

relacionadas com surgimento da fase γ -C₂S e o decréscimo dos compostos Gelenita e Mervenita para C/S \geq 1,8.

- As escórias mais ácidas (C/S = 1 e 1,4) reagiram somente com a superfície do tijolo formando C₂S, o que significa que a escória está saturada de CaO e sua reação química com o tijolo doloma-C não terá prosseguimento.

7.4 Quanto ao estudo termodinâmico (software FactSage)

- O estudo termodinâmico (software FactSage), auxiliou na compreensão dos fenômenos envolvidos na dissolução/formação da camada protetora de C₂S, mostrando a maneira em que cada fluxante atua e a respectiva formação de fase líquida (e potencial corrosão). O uso desta ferramenta permite se prever as melhores condições para se aumentar a vida útil do revestimento refratário e as condições que se deve evitar, as quais podem levar à corrosão severa do revestimento. Portanto, a simulação termodinâmica é fundamental para se otimizar a composição da escória.
- A metodologia proposta, por meio de testes experimentais em laboratório, mostrou-se eficiente para se validar os dados das simulações termodinâmicas. A pesquisa bibliográfica confirmou a coerência existente entre os dados experimentais e simulados.

7.5 Quanto às implicações com a prática industrial

- Os três estudos de caso mostraram como a corrosão do tijolo doloma-C é influenciada pela presença de óxidos fluxantes. Observou-se na prática como a fluorita e alumina podem acelerar o processo de corrosão do tijolo, já que causam a remoção da camada de C₂S, propiciando uma condição de corrosão direta.
- Os dados das simulações termodinâmicas e os resultados dos testes experimentais fornecem importantes subsídios para a otimização das escórias de processo. Eles mostram também cuidados que se deve ter ao se utilizar uma maior concentração de fluxante, a fim de se corrigir uma condição operacional de forma mais rápida. O desgaste do revestimento refratário e a segurança operacional devem ser igualmente ponderados.

- A fluorita é o composto mais enérgico com relação ao grau de dissolução do C_2S . Na prática industrial deve-se evitar concentração superior a 5% em massa de CaF_2 na escória. Embora menos agressivos que a fluorita, o uso dos compostos Al_2O_3 e Fe_2O_3 também exige atenção. Para estes compostos, concentrações superiores a 10% em massa na escória podem facilitar a dissolução da camada de C_2S da face do tijolo e isto significa que a dissolução do refratário dolomítico pode ser acelerada por corrosão direta.
- Em decorrência da inversão polimórfica da fase $\beta-C_2S$ para $\gamma-C_2S$ durante paradas para manutenção, a qual causa a perda da camada protetora C_2S , deve-se evitar que a temperatura da panela chegue a temperaturas menores que $500^\circ C$. Assim, sempre que possível, deve-se preferir os chamados ‘reparos à quente’.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

8.1 FUNDENTES ALTERNATIVOS

A fluorita é uma matéria-prima largamente utilizada na produção do aço, devido a sua grande capacidade de diminuir a viscosidade e, conseqüentemente, aumentar a cinética de reação para as escórias no refino secundário. Entretanto, a menor viscosidade da escória resultante acelera o desgaste dos tijolos refratários. Fundentes alternativos (agentes fluxantes) e menos agressivos a camada de C_2S poderiam maximizar o desempenho dos refratários doloma-C.

8.2 TÉCNICAS DE ESTABILIZAÇÃO DO C_2S

Após o resfriamento abaixo de $500^\circ C$ a camada de C_2S predominantemente encontra-se na fase γ . A retenção dos polimorfos de alta temperatura (β , α) evitaria a transformação polimórfica β - C_2S para γ - C_2S e conseqüentemente a expansão volumétrica associada a esta transformação. A incorporação de aditivos estabilizantes ou impurezas à estrutura do C_2S poderia evitar a queda da camada de C_2S durante o resfriamento da panela.

8.3 EXPERIMENTOS COM RESFRIAMENTO RÁPIDO

O resfriamento rápido de amostras a partir de $1600^\circ C$ possibilita o congelamento das fases presentes nesta temperatura. O congelamento das fases de alta temperatura permite o estudo, ainda mais aprofundado e aproximado, das interações entre refratário e escória observados na prática industrial.

8.4 APLICAÇÃO DA METODOLOGIA DESTE TRABALHO NO ESTUDO DE DIFERENTES REFRAATÁRIOS SIDERÚRGICOS

Utilizar a metodologia adotada neste trabalho para avaliação de refratários de FEA e distribuidor de lingotamento contínuo.

9 Produção científica

A realização da presente tese proporcionou a participação em eventos científicos e a publicação dos seguintes trabalhos Científicos.

Eventos Científicos:

- ✓ 45º Seminário de Aciaria - Internacional (2014) – Trabalho Apresentado: Influência da Composição da Escória de Panela na Dissolução do Coating (C₂S).

- ✓ 45º Seminário de Aciaria - Internacional (2014) – Trabalho Apresentado: Caracterização Técnica da Camada Protetora de Silicato Dicálcico em Panela de Aço de Revestimento Dolomítico.

Produção Científica:

- ✓ Ricardo T. da Cruz, Saulo R. Bragança. Evaluation of the Protective C₂S Layer in the Corrosion Process of Doloma-C Refractories. *Ceramics International* 41 (2015) 4775–4781.

10 REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard terminology relating to concrete and concrete materials: West Conshohocken, PA, American Society for Testing and Materials, 4 p, 1999.

ANDERSSON, E.; SICHEN D. The effect of CaF_2 in the slag in ladle refining, *Steel Research International*, 80, pp. 544-551, 2009.

ANDRADE, F. Comparativo entre tijolos MgO-C e dolomítico para aplicação no revestimento refratário da panela para a fabricação de aços de construção mecânica. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

ARATANI, K.; UCHIMURA R.; KUMAGAI M.; UEDA K. *Taikabutsu Refractories*, 35, pp. 388-392, 1983.

ÁVILA, T.A.; FREIRE, R.S.; SILVA, G.F.; BORGES, R.N. Design of slags compatible with refractory systems. In *Proceedings of Unified International Technical Conference on Refractories – UNITECR 2009*. Salvador, Brazil, 2009.

BALE, C. W.; BÉLISLE, E.; CHARTRAND, P.; DEGTEROV, S.A.; ERIKSSON, G.; HACK, K.; JUNG, I.-H.; KANG, Y.-B.; MELANÇON J.; PELTON, A.D.; ROBELIN, C.; PETERSEN, S. *Calphad*, 33, pp. 295-311, 2009.

BALE, C.W.; CHARTRAND, P.; DEGTEROV, S.A.; ERIKSSON, G.; HACK K.; MAHFOUD, R.B.; MELANÇON, J.; PELTRON, A.D.; PETERSEN, S. *FactSage Thermochemical Software and Databases*, *Calphad* 26, 2, 189-228, 2002.

BERJONNEAU, J.; PRINGENT, P.; POIRIER, J. The development of a thermodynamic model for $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ refractory castable corrosion by secondary metallurgy steel ladle slags, *Ceramics International* 35, 2, 623-635, 2009.

BIELEFELDT, W.V. Fundamentos de escórias. Curso no Grupo Gerdau, 2013.

BRAGANÇA, S.R.(I). Corrosão de refratários utilizados na siderurgia. Parte I: Propriedades microestruturais. Cerâmica 58 Pg. 280-285, 2012.

BRAGANÇA, S.R.(II). Corrosão de refratários utilizados na siderurgia. Parte II: Propriedades físicas dos refratários e fatores operacionais. Cerâmica 58, Pg. 459-464, 2012.

BRAGANÇA, S.R.(III). Corrosão de refratários utilizados na siderurgia. Parte III: Caracterização de refratários comerciais. Cerâmica 59, Pg. 39-46, 2013.

BRADASCHIA C. Siderurgia para não siderurgistas. 1.ed., volume 1, ABM, 1986.

BROSNAN, D.A. "Corrosion of refractories", In: Refractories handbook, edited by Schacht, C. A., Marcel Dekker INC., New York, 2004.

CARNIGLIA, S.C.; BARNA, G.L. Handbook of Industrial Refractories Technology: Principles, Types, Properties, and Applications. New York: Noyes Publications, 1992.

CARVALHO NETO J.C.; HOFFMANN A.; FIGUEIREDO JUNIOR, A.O. Considerações sobre seleção de refratários para forno-panela. Seminário ABM Aciaria Refratários e Fornos Elétricos, Rio de Janeiro, p. 429-448, dez. 1989.

CASSÉTE, W.Q. Refratários para Uso em Forno Panela. Seminário ABM Refratários para Siderurgia, Belo Horizonte, p. 135-152, mar. 2000.

CHIANG, M.H.; YANG, G.I.; LEE T.F.; DASGUPTA, R. American Ceramic Society Bulletin. n. 67, p. 1222-1227, 1988.

CHAN, C. J.; KRIVEN, M.W.; YOUNG, J.F. Physical Stabilization of the β to γ Transformation in Dicalcium Silicate. J. Am. Ceram. Soc. 75, 6, p. 1621-1627, 1992.

COUDURIER, L.; WILKOMIRSKY, I.; HOPKINS, D.W. Fundamentals of Metallurgical Processes (Second Edition). Print book. English, 1985.

DINGER, D. R. Characterization Techniques for Ceramists. Morris Publishing, 2005.

DUARTE, A. K. Mecanismos gerais de desgaste em refratários. Seminário ABM Refratários para siderurgia, Belo Horizonte, p. 77-96, mar. 2000.

DURINCK, D.; et al. Borate stabilization of air-cooled slags. Global Slag. Março de 2008.

ERIKSSON, G.; WU, P.; BLANDER, M.; PELTON, A.D. Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the MnO-SiO₂ and CaO-SiO₂ systems, Canadian Metallurgical. v.33, p. 13-21, 1994.

FACTSAGE DATABASE DOCUMENTATION. Part integrant of FactSage software version 6.3 and revised in 2012.

FERREIRA, J.P. Estudo dos desgastes de refratários dolomíticos aplicados em painéis de aço na produção de aços ao carbono, Diss. Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

FLETCHER J. G.; GLASSER F.P. Phase relations in the system CaO-B₂O₃-SiO₂. J. Mater. Sci. 28, 10, 2677-2686 (1993).

FRUEHAN, R.J. Unique functions of slags in steelmaking. VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004

GHOSE, A.; CHOPRA, S.; YOUNG, J.F. Microstructural characterization of doped dicalcium silicate polymorphs. J. Mater. Sci. 18, 10, p. 2905-2914, 1983.

GOMES, S.D. Incorporation of sulfur in dicalcium silicate portland cement clinker: influence on the stability of polymorphs and the hydraulic reactivity. Diss. Mestrado, Universidade de São Paulo, 2007.

GONÇALVES, G.E. Diagramas de equilíbrio aplicados às escórias e refratários na aciaria elétrica. Seminário ABM Refratários para siderurgia, Belo Horizonte, p. 37-54, mar. 2000.

HLINKA, J.W.; CRAMB, A.W.; BRIGHT, D.H. A model for Predicting the Thermal History of a Ladle of Steel. Steelmaking Conference, vol. 68, Detroit, Michigan, USA, p.14-17, abr.1985.

<http://www.factsage.com>. Acessado em 07/10/2014

INTERNATIONAL IRON AND STEEL INSTITUTE, <http://www.worldsteel.org/>. Acessado em 15/06/09.

JANSSON, S.; BRABIE, V.; JONSSON, P. Corrosion mechanism of commercial doloma refractories in contact with CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO slag. Ironmak. Steelmak v. 35 n.2, p. 99 – 107, 2008.

JUNG, I.; ENDE, M.A.V.; KIM, D.G. Thermodynamic database development for CaF₂ containing oxide systems and applications to the steelmaking process. 12th Biennial Worldwide Conference on Refractories, Kyoto, Japan, p. 582-585, November, 2011.

KIENOW, S. Refractory materials In: Ceramics Monographs – A handbook of ceramics, Verlag Schmid GmbH Freiburg i. Brg., 1979.

KISHIDAKA H.; UCHIMURA R.; WATANABE, S. Taikabutsu. n. 32, p. 159-162. 1980.

KWONG, K.S.; BENNET, J.P. Recycling practices of spent MgO-C refractories. Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering. 1 (2), p. 69-78, 2002.

LANDY, R.A. Magnesite refractories, In: C.A. Schacht, (Ed), Refractories Handbook, Marcel Dekker Inc; New York, p. 109-149, 2004.

LE COQ, X.; DUPRÉ, B.; GLEITZER, C.; ADAM, R.; SCHEIDT, F.; TASSOT, P. Slag corrosion of dolomite-carbon refractories. Steel Research, vol. 61, no. 12, 1990.

LEE, W.E.; ZHANG, S. VII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, The rw4South African Institute of Mining and Metallurgy, p. 309-319, 2004.

LEE, W.E.; ZHANG, S. Melt corrosion of oxide-carbon refractories. Int. Mater. Rev. v.44, n.3. Sheffield, UK: Communications Ltd and ASM International, p. 309- 320, 1999.

LIMA, M.D. Síntese de nanotubos de carbono por deposição química de vapor catalisada: correlação entre parâmetros de processo e características estruturais. 2007, 121 p. PPGE3M, UFRGS. Disponível em www.sabi.ufrgs.br. Acesso em 14/09/2015.

LI, Z.; ZHANG, S.; LEE, W.E. Improving the hydration resistance of lime-based refractory materials, Int. Mater. Rev. v.53, n.1, 1–20, 2008.

MCCAULEY, R.A. Corrosion of ceramic and composite materials, Marcel Dekker Inc., New York, EUA, 405, 2004.

MCCLANAHAN, R.; KIBLER, L.; WOLFE, L.; DYAR, A.C.; COMPTON, J.M. Comparative analysis of dolomitic lime and Chinese magnesite practices in electric arc furnace steelmaking slags. Technical Paper, 2003. available at: http://www.carmeusena.com/files/files/techpapersreports/nsbhp_20paper_aise_202003.

MIDGLEY, H. The polymorphism of calcium orthosilicate, Sixth International Congress on the Chemistry of Cement. Supplement Paper I, Moscow, pp. 1-16, 1974.

MINION, R.L.; LECKIE, C.F. Steel Temperature Control in the Ladle in a High Productivity BOF Shop. Proceeding of 69th Steelmaking Conference, AIME, Washington, 1986.

NAKAHARA, T. Innovation in a Borderless World Economy. Research & Technology Management. p. 7-9, 1997.

NETTLESHIP, I.; SHULL, J.L.; KRIVEN, W.M. Chemical preparation and phase stability of Ca_2SiO_4 and Sr_2SiO_4 powders. J. Eur. Ceram. Soc. v.1, p. 291–298, 1993.

NETTLESHIP, I.; SLAVICK, K.G.; KIM, Y.J.; KRIVEN, W.M. Phase transformation in dicalcium silicate: I, fabrication and phase stability of fine-grained β phase, J. Am. Ceram. Soc. V.75 n.9, 2400–2406, 1992.

OISHI et al. (2004), Apud LEE W.E.; ZHANG, S. Direct and indirect slag corrosion of oxide and oxide-C refractories. VII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004.

OREHOSKI, M.A.; GRAY, R.D. Ladle Refining Process, Iron and Steel Engineering. v.63, n.1, pp. 50-70. Editora Arte e Ciência, jan. 1986

OLIVEIRA, S. P.; BRANT, P. O. R. C. Refratários para os processos de refino secundário. Seminário ABM Refino secundário dos aços, Belo Horizonte, p. 451-490, out. 2005.

PARK, J.H.; MIN, D. J.; SONG, H.S. The Effect of CaF_2 on the Viscosities and Structures of $\text{CaO-SiO}_2(-\text{MgO})-\text{CaF}_2$ Slags. Metallurgical and Materials Transactions B, 33B, 723-729, 2002.

PONTIKES, Y.; JONES, P.T.; GEYSEN, D.; BLANPAIN, B. Options to prevent dicalcium silicate-driven disintegration of stainless steel slags. Archives of metallurgy and materials, v.55, 2010.

PRETORIUS, E.B.; CARLISLE, R.C. Foamy slag fundamentals and their practical application to electric furnace steelmaking. Iron and steelmaker, ISS, 26 (10), p. 79-88, 1999.

PRETORIUS, E.B. Fundamentals of EAF and ladle slags and ladle refining principles - Baker Refractories.

PRETORIUS, E.B.; NUNNINGTON, R.C. Stainless steel slag fundamentals from furnace to tundish, *Ironmak. Steelmak* 29 (2), p. 133–139, 2002.

PRITTS, I.M.; DAUGHERTY, K.E. The effect of stabilizing agents on the hydration rate of C_2S , *Cem. Conc. Res.* 6, p. 783 – 796, 1976.

QUON, D.H.H.; WANG, S.S.B.; AOTA, J. Corrosion resistance of doloma bricks in contact with slags. *Journal of the Canadian, cat.inist.fr*, 1988.

RABAH, M.; EWAIS, E.M. Multi-impregnating pitch-bonded Egyptian dolomite refractory brick for application in ladle furnaces. *Ceramics International*, 35, p. 813–819, 2009.

RAMOS, L.M. Avaliação técnica e microestrutural entre tijolos dolomíticos de alto desempenho para a indústria siderúrgica. Diss. Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.

REGOURD, M.; BIGARÉ, M.; FOREST, J.; GUINIER, A. Synthesis and crystallographic investigation of some belites. In: *Symp. on the Chemistry of Cement*, 5. Proceedings, part I, supplement paper I-10, Tokyo. *Cem. Assoc. of Jpn.*, p. 1- 45, 1969.

RELLERMEYER, H. Degassing and Ladle Treatment for Production of Special Steel Grades. *Metallurgical Plant and Technology – MPTInternacional*. v. 1. Arte e Ciência, 1986.

REMY, C.; REYNARD, B.; MADON, M. Raman spectroscopic investigations of dicalcium silicate: polymorphs and high-temperature phase transformations. *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 (2), p. 413–23, 1997.

RIBEIRO, D.B.; QUINTÃO, H.A.; CRUZ, C.A. Refino de aço em forno panela Seminário ABM Refino secundário dos aços, Belo Horizonte, p. 119-123, out. 2005.

RICHMOND C. Doloma refractories, In: Schacht C.A. Refractories Handbook, Marcel Dekker Inc; New York, 2004.

SAKAMOTO, N. Effect of cooling process to crystallization of stainless steel slag (development of control process of stainless steel slag dusting-1). Current Advance in Materials and Processes **9**, 4, 803, 1996.

SAKURADA R., et al. Crystal structure analysis of dicalcium silicates by ab-initio calculation. 32nd conference in concrete & structures. Singapore, August 2007.

SATYOKO, Y.; LEE, W.E. Dissolution of dolomite and doloma in silicate slag. British Ceramic Transactions, 98, 6, p. 261-265, 1999.

SCHACHT, C.A. Refractories Handbook, Marcel Decker, 2004.

SCHWIETE, H.E.; KRONERT, W.; DECKERT, K. Existence range and stabilization of high temperature modification of dicalcium silicate, Zem. Kalkgips, 9, p. 359–366, 1968.

SEGADÃES, A.M. Refratários. 1rd ed. Portugal: Aveiro. 1997.

SHAHBAZIAN, F. Experimental studies of the viscosities in the CaO-FeO-SiO₂-CaF₂ slags. Scandinavian Journal of Metallurgy, 30, p. 302–308, 2001.

SIEBRING, R.; FRANKEN, M.C. Glazing of steel ladles, Proceedings of the Thirty Ninth International Colloquium on Refractories, Aachen, Germany, p. 32-36, 1996,

SLAG ATLAS. 2nd ed. Germany: Verein Deutscher Eisenhüttenleute, 1995.

TAYLOR, H.F.W. Cement Chemistry. London, Academic Press, 1990.

TOMAZIN, C.E.; UPTON E.A. The Effect of Ladle Refractories and Practices on Steel

Temperature Control. I&SM, p. 28-34, 1986.

TORITANI, H.; KAWAKAMI, T.; TAKAHASHI, H.; TSUCHIYA, I. Taikabutsu (Refractories) 36, 29-33, 1984.

WATANABE, T.; FUKUYAMA H.; NAGATA K. Stability of cuspidine ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$) and phase relations in the $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ system. ISIJ International, Vol. 42, No. 5, p. 489-497, 2002.

WILLIAMS, P.; SUNDERLAND, M.; BRIGGS, G. Interactions between Dolomitic Lime and Iron Silicate Melts. Ironmaking Steelmaking, 9 (4) 150-162, 1982.

WORLD STEEL ASSOCIATION. Disponível em www.worldsteel.org/Steel-markets/Buildings-and-infrastructure.html. Acesso em 24/09/2015.

YANG, Q.; ENGSTR, F.; ORKMAN, B.; ADOLFSSON, D. Modification study of a steel slag to prevent the slag disintegration after metal recovery and to enhance slag utilization. In 8th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, Santiago, Chile, 2009.

ZIGO, O.; ADAMKOVICOVÁ, K.; KOSA, L.; NERÁD, I.; PROKS, I. Determination of the heat of fusion of $2\text{CaO-A1}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (gehlenite). Chem. Papers 41 (2), 171-181, 1987.