

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,  
METALÚRGICA E DE MATERIAIS – PPGE3M

BRUNA BERTI DE SOUSA

**ESTUDO SOBRE MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO DE PLACA  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$  DE  
VÁLVULA GAVETA EM PANELA DE ACIARIA**

Porto Alegre

2017

BRUNA BERTI DE SOUSA

ESTUDO DOS MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO DE PLACA  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$  DE  
VÁLVULA GAVETA EM PAINEL DE AÇIARIA

Esta dissertação foi realizada no programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia. Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

2017

## CIP - Catalogação na Publicação

Sousa, Bruna Berti de

ESTUDO SOBRE MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO DE PLACA  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-C DE VÁLVULA GAVETA EM PANELA DE ACIARIA  
/ Bruna Berti de Sousa. -- 2017.

97 f.

Orientador: Saulo Roca Bragança.

Coorientador: Wagner Viana Bielefeldt.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do  
Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de  
Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2017.

1. Mecanismos de degradação. 2. Refratários. 3.  
Panela de aciaria. 4. Refino secundário. 5. Válvula  
gaveta. I. Bragança, Saulo Roca, orient. II.  
Bielefeldt, Wagner Viana, coorient. III. Título.

ESTUDO DOS MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO DE PLACA  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$  DE  
VÁLVULA GAVETA EM PANELA DE ACIARIA

Dissertação 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 Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

**Orientador: Dr. Saulo Roca Bragança**  
**Coorientador: Dr. Wagner Viana Bielefeldt**

Aprovada em: 15/12/2017

**Banca Examinadora:**

Prof. Dr. André Zimmer

Prof. Dr. Vinicius Karlinski de Barcellos

Dra. Sabrina Arcaro

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGE3M

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao Prof. Dr. Saulo Roca Bragança e ao Prof. Dr. Wagner Viana Bielefeldt pela atenciosa e dedicada orientação a este trabalho e ao Prof. Dr Carlos Pérez Bergmann pelo incentivo e suporte como coordenador do LACER.

Agradeço também a Equipe da Aciaria da Gerdau Riograndense, a João Gustavo Mallman, a Pedro Lutz, a Marcelo Serra Guarise, a Dr. Ricardo Thomé da Cruz, a Gustavo Frassini Pelisser, a Airton Freitas, a Julio Morales e aos demais colegas de LACER, LASID e de outros laboratórios da UFRGS pelo envolvimento, apoio, incentivo, amizade, coleguismo ou sugestões que contribuíram para que esta conquista fosse possível.

Aos meus pais Alvaro Silva de Sousa e Katia Mari Berti pelos valores e pelo apoio.

## RESUMO

O trabalho disserta sobre a investigação dos mecanismos de degradação da placa refratária utilizada no sistema de válvula gaveta, o qual controla o fluxo de aço líquido da panela da aciaria para o distribuidor. As placas estudadas eram do tipo  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$ . Na investigação foram caracterizadas e analisadas placas novas e usadas. Também foi feito teste de corrosão estático para avaliação da interação química das placas com a escória proveniente do processo de refino secundário. Além disso, foi feito experimento em laboratório para avaliar o desgaste das placas devido a presença de resquícios de escória entre as placas no processo de abertura da válvula. Tal experimento foi realizado nos moldes do teste de resistência de argamassa usado por Leroy (EQUIPE DE FURNAS, 1997). Para tanto foram usadas técnicas de caracterização como Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Dispersão em Energia (EDS), Fluorescência de raios x (FRX) e Difração de raios x (DRX). Por meio de análises foi possível propor explicações para os mecanismos de degradação, como a corrosão devido ao contato com a escória e a formação de desgaste em forma de lingueta devido ao uso de válvula semiaberta. Principalmente, a partir dos experimentos realizados foi possível identificar um mecanismo de degradação ainda não abordado na literatura: o desgaste do material das placas ocasionado pela abertura da válvula gaveta quando as placas estão ligadas por escória solidificada. Devido à falta de metodologia específica para abordar esse tema, adotou-se um método usado para avaliar a resistência de cimentos e argamassas na investigação sobre a influência da adesão da escória na degradação das placas. Tal método, chamado de tração direta (L.A.Farias, 2016), mostrou uma degradação intensa das placas. A reação química entre a placa aluminosa e a escória é a responsável pela adesão entre as duas placas e a escória. A adesão por escória mostrou que pode ser tão resistente quanto a ligação entre as partículas do refratário, que teve partículas retiradas no teste de tração direta. Assim, conclui-se que a interação química entre a placa e a escória, aliada a movimentação de abre e fecha do conjunto de placas quando a escória já solidificou, são mecanismos importantes na degradação das placas  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$  de válvula gaveta.

**Palavras-chave:** Mecanismos de degradação. Refratários. Placas. Panela da Aciaria. Refino secundário. Válvula gaveta.

## ABSTRACT

This master's dissertation investigates the deterioration of one of the parts that make up the sliding gate system of a steelmaking ladle. This part controls the liquid steel flow from the ladle to the tundish. These parts are called plates and may be made of different refractory ceramic materials. However, the plates used in this study are made of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$ . New parts and after service parts were analyzed. A static corrosion test was performed to analyze the chemical interaction between the refractory plates and the slag derived from steelmaking refining process. A laboratory experiment was carried out to evaluate wear due to remnants of slag between the sliding gate plates during the opening and closing of the gate. Such experiment was performed based on Mortar Resistance test used by Leroy. To analyze the materials, characterization techniques such as Scan Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), X-ray fluorescence (XRF), and X-ray diffraction were used. Based on the results of these analyses, a series of deterioration mechanisms were presented, such as the corrosion due to slag contact, and intensification of wear due to the use of semi-open valve. Mainly, from the performed experiments it was possible to identify a deterioration mechanism, that has not been discussed in literature yet. This wear mechanism happens when the sliding gate plates are bonded by solidified slag, which is caused by opened valves, and leads to the extraction of particles from the surface of the plates. Due the lack of methodology to evaluate this kind of deterioration mechanism, a methodology based on mortar testing was developed. This method, called direct tensile test (L.A.Farias, 2016), showed intense deterioration. The chemical reaction between aluminum oxide refractory plate and the slag is responsible for the adhesion between plates and slag. This adhesion may be as strong as adhesion between the particles of the refractory, since refractory particles were removed in the test. Thus, it was concluded that the chemical interaction between refractory plate and slag, allied to the opening and closing mechanism are important in the deterioration of the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$  plates of the slide gate of the ladle.

**Keywords:** Deterioration mechanisms. Refractories. Steelmaking ladle. Secondary refining. Sliding gate valve.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Rota do processo de fabricação do aço de uma aciaria elétrica. ....	18
Figura 2. Esquema do processo de lingotamento contínuo.....	19
Figura 3. Ciclo da panela da aciaria na produção do aço.....	20
Figura 4. Esquema de válvula gaveta. ....	22
Figura 5 Diagrama de fases binário $Al_2O_3$ -CaO. ....	29
Figura 6. Esquema mostrando dimensões aproximadas da placa em visão lateral do conjunto (a) e inferior de uma placa (b).....	36
Figura 7. Imagem da parte do furo da placa que conecta na válvula (a). Imagem da parte do furo da placa que fica em contato com a outra placa (b).....	37
Figura 8. Região do canal da placa post mortem de onde foram retiradas as amostras.....	37
Figura 9. Esquema mostrando as dimensões aproximadas do espaço interno do copo do teste (a) e o copo tampado (b).....	39
Figura 10. Teste de corrosão estática, amostras dentro do forno. ....	40
Figura 11. Placa para teste de adesividade. ....	42
Figura 12. Par de placas de 1,5x4,5x4,5 mm com escória moída na parte central. ...	42
Figura 13. Três pares de placas de 1,5x4,5x4,5 mm com escória moída na parte central.....	42
Figura 14. Montagem para o teste de tração direta.....	43
Figura 15. Teste de tração direta na máquina de tração. ....	43
Figura 16. Difratoograma do material da placa nova.....	48
Figura 17. Mapeamento de imagem de MEV de microconstituintes do material da placa $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ -C. (a) imagem sem destacar nenhum elemento, (b) intensificando o elemento Si, (c) intensificando o elemento Zr, (d) intensificando o elemento Al. ....	50
Figura 18. Mapeamento de imagem de MEV/EDS de microconstituintes do material da placa $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ -C. (a) imagem sem destacar nenhum elemento, (b) intensificando o elemento Si, (c) intensificando o elemento Zr, (d) intensificando o elemento Al. ....	51
Figura 19. Placa nova (a) e placas post mortem (b), (c) e (d). ....	53
Figura 20. Região da placa com perda de carbono.....	55
Figura 21. Placa nova (A) e materiais da placa post mortem (B até H).....	56



Figura 22. Difratoograma das amostras A até H. ....	59
Figura 23. Diagrama de fases ternário $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $CaO$ segundo Muan e Osborn (1965). ....	62
Figura 24. Imagem de MEV de materiais aderidos ao canal da placa de aciaria indicando os pontos J, K e L onde foram feitas análise de composição qualitativa via EDS. ....	63
Figura 25. Imagem de MEV de materiais aderidos ao canal da placa de aciaria indicando os pontos M e N onde foram feitas análise de composição qualitativa via EDS. ....	63
Figura 26. Esquema mostrando a região analisada na imagem obtida por MEV (Figura 27). ....	66
Figura 27. MEV da interface entre o material aderido à superfície do furo e o material refratário. ....	66
Figura 28. Gráfico mostrando a variação dos elementos Mg, Al, Si e Ca no decorrer da interface entre a placa post mortem e o material aderido, sendo a região 1 na placa e a região 8 no material aderido. ....	67
Figura 29. Corpos de prova após ensaio de corrosão estática ....	68
Figura 30. Detalhe da base do corpo de prova unido a tampa por escória e da tampa após forçada a se separar do corpo de prova. ....	69
Figura 31. Corte transversal do corpo de prova do teste de corrosão estático preparado com escória do tipo 1 (a) e do tipo 2 (b). ....	70
Figura 32. Plano da fratura que ocorreu no corpo de prova durante o processo de extração da escória para análise pós ensaio. ....	71
Figura 33. Difratoograma das amostras S1A, S2A, S1B, S2B, SC, PA, P1B, P2B. e PC. ....	73
Figura 34. Diagrama de fases ternário $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $CaO$ indica a direção em que há incremento de Al na fase Silicato dicálcico até a formação de $Al_2O_3$ , mostrando que termodinamicamente a fase Guelenita é formada nesse processo. ....	75
Figura 35. Diagramas de fases ternário $MgO$ - $SiO_2$ - $CaO$ sem $Al_2O_3$ (a), com 15% (b) e com 25% $Al_2O_3$ (c). ....	76
Figura 36. Esquema da porção da interface entre o refratário e a escória do corpo de prova analisados. ....	78

Figura 37. Imagens de MEV da interface entre a escória tipo 1 e a placa de corpo de prova com números indicando as posições onde a análise de composição qualitativa foi obtida por EDS. ....	79
Figura 38. A variação de Al, Si, Ca e Zr através da interface entre a placa e o material aderido, mostrada na Figura 37, após o teste de corrosão estática. ....	80
Figura 39. Imagem de MEV da interface entre a escória do tipo 2 e a placa de corpo de prova. Os números indicam as regiões onde a composição qualitativa foi obtida por EDS.....	81
Figura 40. Gráfico relativo as posições indicadas na Figura 39 mostrando o percentual de variação de Al, Si, Ca e Zr ao longo da interface entre a placa e a escória do tipo 2 aderida após o teste de corrosão estático.....	81
Figura 41. Corte do refratário da placa $Al_2O_3-ZrO_2-C$ nova (antes do ensaio) visualizado com Lupa. ....	83
Figura 42. Corte do refratário $Al_2O_3-ZrO_2-C$ após o ensaio de tração direta visualizado com Lupa indicando a porção de material extraída das amostras.....	84
Figura 43. Corte do refratário $Al_2O_3-ZrO_2-C$ visualizado em MEV com aumento de 100 x antes do teste de tração direta .....	85
Figura 44. Corte do refratário $Al_2O_3-ZrO_2-C$ após teste de tração direta visualizado em MEV com aumento de 100 x. ....	86
Figura 45. Corte do refratário $Al_2O_3-ZrO_2-C$ após teste de tração direta visualizado em MEV com análise de composição via EDS. * % em massa.....	87

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição química aproximada de areias de vedação. ....	21
Tabela 2. Propriedades dos materiais refratários usados em placas de válvula gaveta.....	24
Tabela 3. Influência da associação com óxido de cálcio no ponto de fusão dos materiais refratários.....	24
Tabela 4 . A origem dos óxidos presentes em escórias de FEA (% em massa). ....	26
Tabela 5. Composição química de escórias de diferentes processos siderúrgicos percentual em massa (% em massa). ....	27
Tabela 6. Simbologia e fichas de difração usadas para as fases identificadas neste trabalho. ....	46
Tabela 7. Composição da placa nova .....	47
Tabela 8. Identificação de amostras.....	56
Tabela 9. Composição química via FRX .....	57
Tabela 10. Composição qualitativa por EDS dos pontos J, K, L, M e N do canal da placa (Figuras 24 e 25).....	64
Tabela 11. Composição química qualitativa por EDS de oito regiões na direção transversal a interface entre material aderido e placa, sendo a região 1 a mais próxima à superfície da placa e a região 8 a mais próxima ao material aderido a placa (Figura 27). ....	67
Tabela 12. Identificação de amostras de escória 1 e 2 antes e depois do teste de corrosão estático e amostras retiradas de placas post mortem. ....	70
Tabela 13. Análise de composição comparativa de alguns elementos presentes nas amostras (% em massa).....	72

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Lei de Poiseulle .....	30
Equação 2 – Relação de Stokes-Einstein .....	30
Equação 3 – Taxa de dissolução homogênea.....	31
Equação 4 – Equação de Nernst.....	32
Equação 5 – Definição da camada de espessura efetiva.....	32
Equação 6 – formação da portlandita -.....	60
Equação 7 – formação da calcita .....	60
Equação 8 – formação da guelenita.....	61

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>16</b>
2.1	OBJETIVO PRINCIPAL .....	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
<b>3</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>17</b>
3.1	PRODUÇÃO DE AÇO .....	17
3.2	VÁLVULA GAVETA DA PANELA DA ACIARIA.....	21
3.3	MATERIAIS REFROTÁRIOS .....	23
<b>3.3.1</b>	<b>Materiais Refrotários Usados em Placas de Válvula Gaveta .....</b>	<b>23</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Características da Alumina.....</b>	<b>24</b>
<b>3.3.3</b>	<b>Escória Formada na Produção de Aço e sua Interação com os Materiais Refrotários.....</b>	<b>26</b>
3.4	PENETRAÇÃO DA ESCÓRIA E DISSOLUÇÃO DO REFROTÁRIO ÓXIDO-CARBONO.....	29
3.5	ENSAIO DE CORROSÃO ESTÁTICA DE REFROTÁRIOS.....	33
3.6	ENSAIO DE TRAÇÃO DIRETA DE LEROY .....	34
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>35</b>
4.1	ANÁLISE DAS PLACAS NOVAS.....	35
4.2	ANÁLISE DE PLACA POST MORTEM .....	37
4.3	MÉTODO DO COPO ESTÁTICO .....	38
4.4	TESTE DE TRAÇÃO DIRETA .....	40
4.5	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	44
<b>4.5.1</b>	<b>Microestrutural.....</b>	<b>44</b>
<b>4.5.2</b>	<b>Química.....</b>	<b>44</b>
<b>4.5.3</b>	<b>Mineralógica.....</b>	<b>45</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>47</b>
5.1	CARACTERIZAÇÃO DA PLACA NOVA.....	47
<b>5.1.1</b>	<b>Análise De Composição Química (FRX) .....</b>	<b>47</b>
<b>5.1.2</b>	<b>Análise Mineralógica .....</b>	<b>48</b>
<b>5.1.3</b>	<b>Análise Microestrutural .....</b>	<b>49</b>
5.2	CARACTERIZAÇÃO DE PLACAS POST MORTEM .....	52

<b>5.2.1</b>	<b>Análise Visual</b> .....	<b>52</b>
5.2.1.1	Degradação aparente.....	52
5.2.1.2	Materiais aderidos .....	55
<b>5.2.2</b>	<b>Análise de Composição</b> .....	<b>57</b>
5.2.2.1	Composição química (FRX) .....	57
5.2.2.2	Composição mineralógica (DRX) .....	58
<b>5.2.3</b>	<b>Análise da Microestrutura (MEV/EDS)</b> .....	<b>62</b>
5.2.3.1	Microestrutura da superfície .....	62
5.2.3.2	Microestrutura da interface de reação .....	65
5.3	ENSAIO DE CORROSÃO ESTÁTICA.....	68
<b>5.3.1</b>	<b>Análise Visual</b> .....	<b>68</b>
<b>5.3.2</b>	<b>Análise de Composição</b> .....	<b>72</b>
<b>5.3.3</b>	<b>Análise de Microestrutura</b> .....	<b>78</b>
5.4	TESTE DE TRAÇÃO DIRETA .....	82
<b>5.4.1</b>	<b>Análise Visual</b> .....	<b>82</b>
<b>5.4.2</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)</b> .....	<b>85</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>88</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>91</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>92</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A indústria siderúrgica tem o desafio de diminuir custos de produção, mantendo a qualidade do aço, otimizando energia e matéria-prima. Para tal objetivo a adequada seleção dos refratários utilizados e a otimização dos procedimentos relacionados a utilização e manutenção das peças refratárias podem ser importantes aliados. Todos os equipamentos que comportam ou que controlam o fluxo do aço líquido precisam ser revestidos por cerâmicas refratárias, uma vez que estes são os materiais que melhor resistem a ambientes corrosivos e erosivos, bem como as altas temperaturas decorrentes do contato com o aço líquido e escórias líquidas.

Apesar de serem a categoria de material mais adequada para a aplicação, a degradação das peças refratárias é bastante intensa, variando em função da sua matéria prima, da sua função, posição nos equipamentos e das características do processo em que são usadas. Ou seja, os processos siderúrgicos apresentam diversas variáveis entre si, sendo importante avaliar os mecanismos de degradação resultantes dessa combinação de variáveis específicas para então buscar soluções para aumentar a vida útil dos refratários.

O entendimento dos mecanismos de degradação dos refratários possibilita a seleção da matéria prima e do design mais adequado para as peças, bem como a adoção das práticas operacionais e de manutenção para minimizar os custos com refratários em cada situação, sem afetar a qualidade do produto e a segurança das operações. Dessa forma, os estudos dos mecanismos de degradação de peças refratárias contribuem para o aumento a vida útil dos refratários e, portanto, para a diminuição dos custos na produção de aço.

Além disso, uma vez que os produtos feitos de aço e as tecnologias para o seu processamento evoluem, novos processos e procedimentos são adotados nas aciarias. Esses novos processos muitas vezes desfavorecem os refratários anteriormente usados, o que gera a necessidade de desenvolvimento de novas tecnologias na área de refratários (GOTO et al., 2012).

Dessa forma, enquanto houver interesse em redução de custos e desenvolvimento de novas tecnologias de produção e refino de aço, haverá demanda de melhorias na área de refratários e, portanto, de conhecimento sobre a eficiência e a durabilidade dos refratários frente aos processos siderúrgicos. Esse é

um fator tão importante para o desenvolvimento da indústria siderúrgica, que o “Roteiro de Tecnologia da Indústria Siderúrgica” atualizado em 2001 e desenvolvido pelo comitê de planejamento estratégico de pesquisa e desenvolvimento do Instituto Americano de Ferro e Aço (American Iron and Steel, AISI) possui um tópico de desenvolvimento de processo voltado para o assunto. O roteiro sugere ainda que as pesquisas na área não devem priorizar refratários usados nos fornos a arco elétrico, mas sim os refratários usados em outros equipamentos da fabricação de aço, como por exemplo, a panela da aciaria, e os equipamentos usados no lingotamento contínuo. O roteiro também ressalta a necessidade de pesquisas sobre metodologias de caracterização de propriedades dos refratários a alta temperatura, indicando, assim, os temas relacionados a refratários siderúrgicos que devem estar em foco.

A dependência da fabricação de aço em relação aos refratários tem duas ramificações: uma está no tempo de montagem dos equipamentos refratários para produção de aço e na durabilidade dos refratários e a outra está nos efeitos e limitações que os materiais refratários impõem aos avanços na área de fabricação de aço. Dentre as melhorias relacionadas aos materiais refratários, destaca-se: a seleção de materiais com relação custo/benefício adequada para aplicação, reutilização de peças refratárias sem gerar riscos de segurança (o que ainda diminui custos com o descarte dessas peças), o desenvolvimento de refratários mais inertes às reações químicas de refino do aço, a retirada de inclusões provenientes do material refratário do aço líquido ou ainda a redução de espaço para armazenamento de peças refratárias. Uma mudança proveniente do desenvolvimento tecnológico na área é a preferência por refratários monolíticos preparados no local, já que eles têm menos limitações de forma e proporcionam diminuição de juntas (AISI - Comitê de planejamento estratégico de pesquisa e desenvolvimento do aço, 2001).

Dentre os equipamentos que precisam de revestimento refratários está a válvula gaveta da panela da aciaria usada no processo de refino do aço carbono em aciaria semi-integrada. O sistema de válvula gaveta controla o fluxo de aço líquido da panela da aciaria para o distribuidor. Este trabalho disserta sobre a investigação de mecanismos de degradação de duas peças que compõe o sistema de válvula gaveta: o conjunto de placas. As placas são responsáveis pela abertura, fechamento



e controle de fluxo do aço líquido que é transferido da panela para o distribuidor da aciaria. Dentre as peças refratárias usadas na produção de aço, a placa da válvula gaveta da panela da aciaria é uma das que tem o desgaste mais acelerado e cujo custo é mais elevado, além de ser uma peça chave para a segurança industrial. A vida útil da placa varia conforme o modelo da placa e do processo em que é empregada, mas algumas placas resistem não mais do que quatro corridas da panela da aciaria. Apesar de haverem placas fabricadas de diversos materiais refratários, neste trabalho as placas estudadas foram do tipo  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$ .

Assim, afim de articular conhecimentos que são importantes na seleção de materiais refratários e no desenvolvimento de procedimentos relativos a estes, nessa dissertação foi descrito o contexto de uso da peça, foram revisados os estudos realizados sobre as placas de válvula gaveta de panela de aciaria e os mecanismos de degradação conhecidos destas peças. Para entendimento do que acontece em serviço com as placas foi realizada a caracterização e análise de placas refratárias  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$  novas e após uso (*post mortem*). Além disso, foram realizados dois experimentos para simular mecanismos de degradação. O primeiro foi o teste de corrosão estático para avaliação da corrosão do refratário devido ao contato com a escória. O segundo foi um teste de tração de peças refratárias unidas por escória, simulando o deslizamento das placas durante a abertura da válvula quando as placas estão unidas pela escória aderida entre elas, sendo esta uma abordagem inédita. Pode-se assim elucidar uma série de mecanismos de degradação das placas refratária.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO PRINCIPAL

Avaliar os mecanismos de degradação de placas de válvula gaveta, por meio de caracterização de materiais novos e após usadas e da realização de experimentos de modo a entender o processo de degradação de placas aluminosas, ponderando-se a influência da corrosão, da erosão/abrasão e da adesão da escória na placa.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

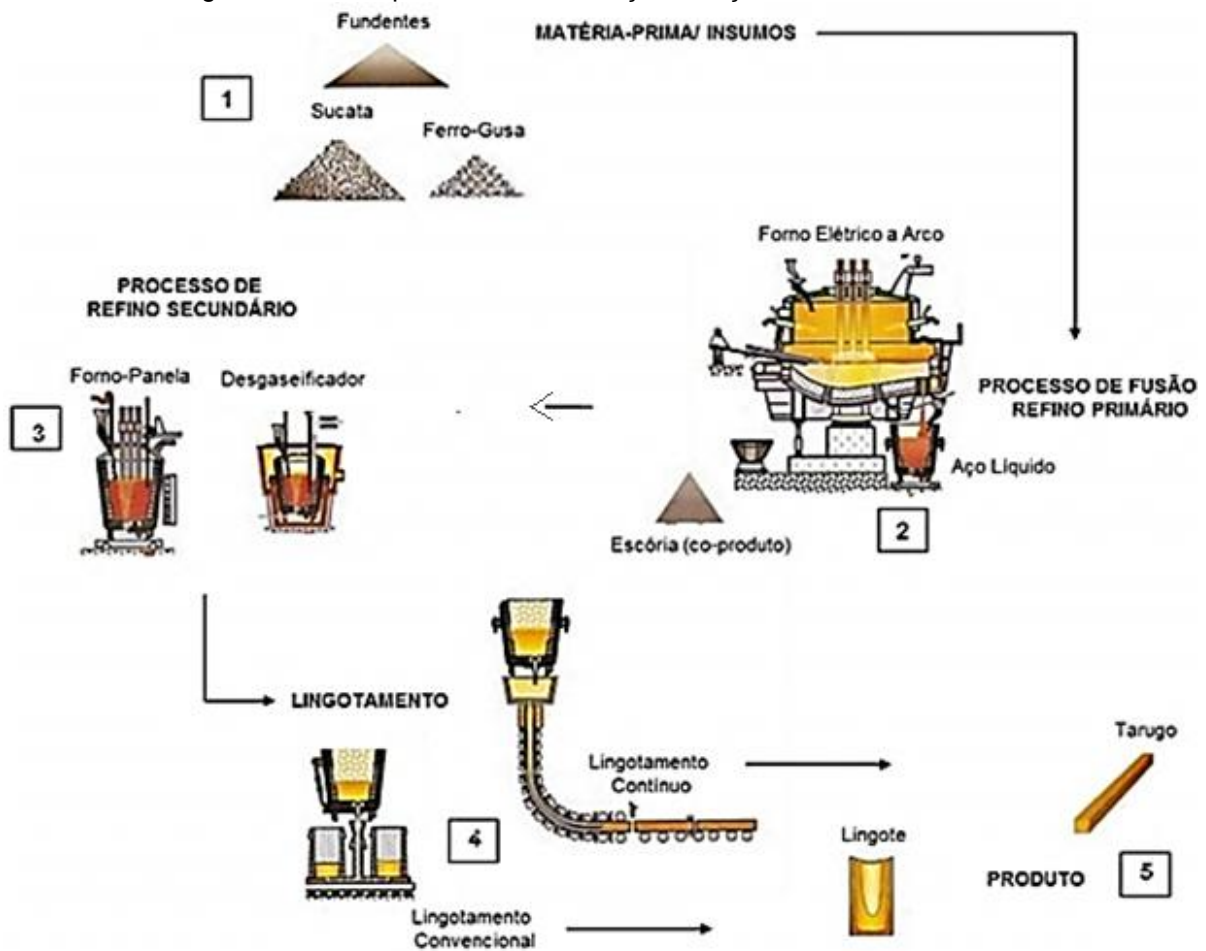
- Apresentar a problemática da degradação de placas de válvula gaveta de aciaria;
- Caracterizar o material de placas aluminosas de válvula gaveta novas e após usadas;
- Analisar a corrosão química da placa devido ao contato com escória
- Relacionar o processo de corrosão das placas com a termodinâmica do processo;
- Analisar o dano por remoção de material refratário pela escória solidificada na região da lingueta, implícito à abertura e fechamento da válvula;

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 PRODUÇÃO DE AÇO

Os aços são produzidos em quantidades maiores que qualquer outro tipo de liga metálica no mundo, é uma liga metálica de ferro com 0,008 a 2,11% de carbono, o que pode ser inferido de diagrama Ferro-Carbono, podendo ainda conter outros elementos de liga (CALLISTER, 2008). Há duas rotas de produção, a das Usinas integradas e a das Usinas semi-integradas. Nas usinas integradas operam as três fases de transformação do processo siderúrgico – redução, refino e conformação, produzindo aço a partir do ferro-gusa líquido proveniente do alto-forno, que é então transformado em aço em conversores a oxigênio (LD/BOF). Nas usinas semi-integradas, que operam somente duas fases do processo siderúrgico – refino e conformação, utilizando como matéria-prima sucata metálica, ferro-gusa e/ou ferro esponja em fornos elétricos a arco (FEAs), onde é realizada a fusão e o refino primário. A rota de uma usina semi-integrada com forno a arco elétrico é mostrada na Figura 1.

Figura 1. Rota do processo de fabricação do aço de uma aciaria elétrica.



Fonte: Rizzo (2006).

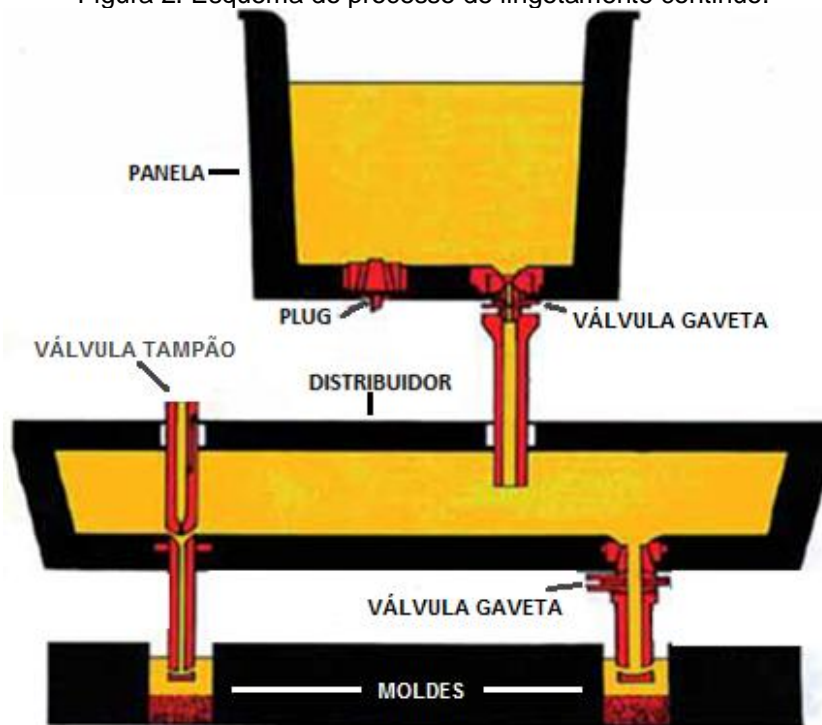
O refino primário inicia-se no forno elétrico a arco (FEA) com a fusão da matéria-prima, a adição de cal e oxigênio gasoso. Por meio da energia liberada pelo arco elétrico estabelecido entre os eletrodos e a carga metálica e pela energia química gerada nas reações a carga metálica é fundida e o banho de metal líquido mantido em temperaturas elevadas (SILVA, 2005).

O refino secundário é uma etapa de ajuste da composição química e temperatura do aço anterior ao lingotamento. Nesta etapa, são realizadas operações de injeção de gases inertes para homogeneização do banho, ajustes térmicos, operações a vácuo para retirada de gases em solução no banho metálico e adição de ligas para correção de composição química. As operações envolvidas durante o processo do refino secundário são realizadas em diferentes equipamentos: utiliza-se o forno-panela na produção e aços longos e, no caso de aços especiais, um degaseificador a vácuo, VD (do inglês, Vacuum Degassing), e ainda dependendo da

qualidade do aço, utiliza-se também a Descarburização com oxigênio à vácuo, VOD (do inglês, Vacuum Oxygen Decarburization) (SILVEIRA, 2006).

O aço de composição ajustada é então vazado da panela para um distribuidor que, por sua vez, vaza o aço em moldes, como na Figura 2. Esse segundo processo é chamado de lingotamento contínuo. O aço na panela é transferido para o distribuidor e do distribuidor o aço é lingotado no molde. O termo contínuo indica que o molde recebe aço continuamente, isso é possível, pois o distribuidor se mantém sempre com aço líquido em seu interior. Entre a chegada de uma panela cheia ao distribuidor e a saída de uma panela vazia o processo de lingotamento não para, o que o torna contínuo devido ao uso do distribuidor. Por fim, os tarugos, placas ou pré-formas, de acordo com a forma do molde, solidificam e são cortados em comprimentos adequados ao processo de laminação (CHAUDHURI, 2007).

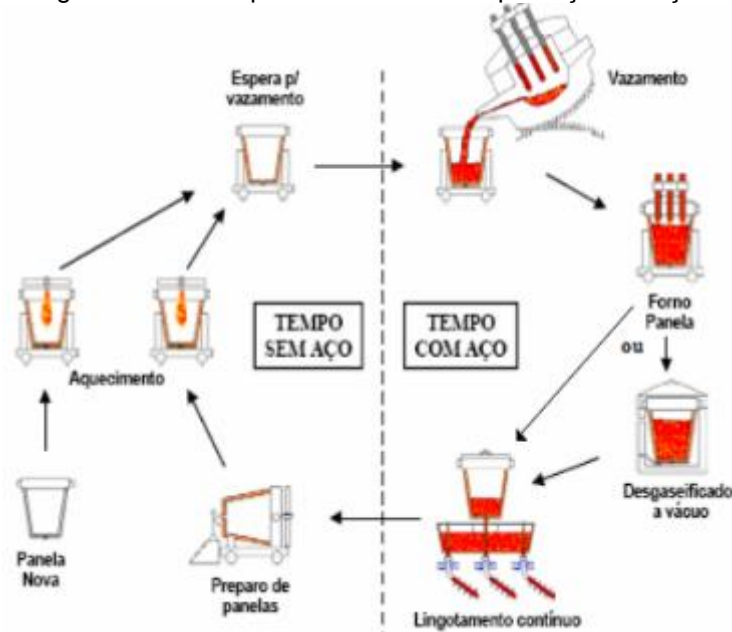
Figura 2. Esquema do processo de lingotamento contínuo.



Fonte: CHAUDHURI (2007).

Para a compreensão do desgaste das peças refratárias das panelas de aciaria, é importante conhecer o ciclo completo de uso das panelas, que inclui a sua preparação, uso como reservatório de transporte de aço líquido e como reator (forno-panela e degaseificador), o qual é ilustrado na Figura 3.

Figura 3. Ciclo da panela da aciaria na produção do aço.



Fonte: FERREIRA (2000).

Após o esvaziamento da panela no lingotamento, a escória restante é retirada de dentro da panela e a válvula que abre a panela no lingotamento (válvula gaveta) e o sistema de conexão de gases (sistema de rinsagem) são inspecionados e limpos. As peças refratárias desses sistemas são trocadas se não estiverem em condições de operação devido ao desgaste, ou seja, é feita a limpeza e a manutenção da panela. As panelas reformadas ou novas são aquecidas para sinterizar massas ou peças refratárias que necessitem desse tratamento e para diminuir o choque térmico que ocorre quando o revestimento interno da panela a baixa temperatura entra em contato com o aço líquido a alta temperatura.

Antes do vazamento do aço líquido do forno para a panela é adicionada a areia de vedação refratária sobre a entrada da válvula gaveta. Ela serve para evitar que o aço líquido vazado do forno para a panela atinja as peças refratárias da válvula diretamente, o que as protege da forte erosão que seria ocasionada, além de evitar possíveis vazamentos no transporte do aço líquido entre a etapa de

vazamento do forno para a panela até a etapa de lingotamento. A Tabela 1 traz a composição química aproximada obtida por Cruz (2016).

Tabela 1. Composição química aproximada de areias de vedação.

Componente	SiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	C	Outros
% em massa	38-34	38-43	15-17,5	10-12	3,5-4,5	0,09-0,13	0,11-0,55	1,2-1,5

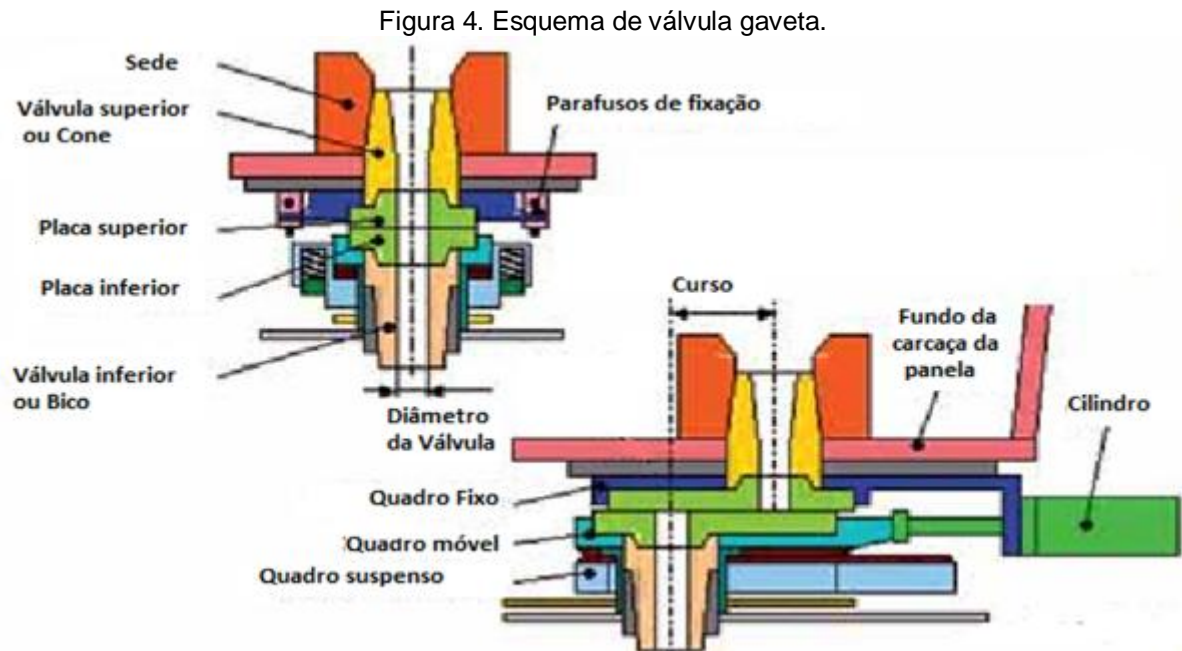
Fonte: CRUZ (2016).

A panela cheia de aço é levada ao forno-panela, onde é retirado amostras de aço e escória, é adicionado ligas e onde o aço líquido é aquecido até a temperatura necessária ao lingotamento por um arco elétrico gerado por eletrodos de grafite que são introduzidos no banho de aço líquido. A panela é então levada para a estação de lingotamento onde fica sobre o distribuidor e a válvula gaveta é aberta. A areia de vedação desce, liberando a passagem para o aço líquido. Em alguns casos a areia sinteriza no canal e não desce, trancando a passagem do aço líquido no canal da válvula. Quando isso ocorre é preciso inserir uma vara ou uma lança de oxigênio no canal da válvula para liberar a passagem do aço (CRUZ, 2016). Após o lingotamento do aço, a válvula gaveta é fechada, ficando apenas os resquícios de escória no interior da panela.

### 3.2 VÁLVULA GAVETA DA PANELA DA ACIARIA

A função principal da válvula gaveta é controlar o fluxo de aço líquido da panela para o distribuidor como mostrado na Figura 2. A válvula gaveta é constituída de uma parte metálica e peças de material refratário. A estrutura metálica é composta principalmente por um quadro fixo, um quadro suspenso, um quadro móvel e parafusos de fixação. Essa estrutura metálica não entra em contato com o aço líquido e, portanto, é usada durante toda a vida útil da panela. As peças que entram em contato com o aço líquido são materiais cerâmicos refratários de alta temperatura de fusão, boa resistência à corrosão e erosão. Essas peças são a sede, a válvula superior ou cone, a placa superior ou fixa, a placa inferior ou móvel e a válvula inferior ou bico. Além disso, o sistema inclui um cilindro para a movimentação da abertura da válvula, esse cilindro movimenta o quadro móvel, a válvula inferior e

a placa inferior, de forma que quando o canal dessas peças é alinhado ao canal da válvula superior e da placa superior, a válvula gaveta abre. A Figura 4 mostra de forma esquemática as partes da válvula gaveta descritas (CHAUDHURI, 2007).



Fonte: CHAUDHRY (2007).

As peças refratárias de válvula gaveta desgastam devido às severas condições e são trocadas com uma frequência relativamente alta. Tipicamente sua vida útil se expressa em número de corridas da panela, esse número pode variar com o tipo de aço produzido, a função da peça, as suas dimensões, sua matéria prima e as práticas empregadas nas operações (CHAUDHURI, 2007).

O conjunto de placas, por exemplo, é trocado com frequência cerca de três vezes maior do que a frequência de troca das válvulas superiores. Chaudhury (2007) cita placas com vida útil média de 2,25 a 6,35 corridas. Dentre as peças da válvula gaveta, o conjunto de placas combinam alta frequência de troca e alto custo. Portanto, há especial interesse em identificar e amenizar os mecanismos de degradação, bem como selecionar o material mais adequado para diminuir a degradação delas.

Para a seleção do material são avaliados as demandas de processo e o tipo de aço que é produzido na linha de produção, pois o material base da placa deve ser compatível com a química do aço produzido para que a degradação seja minimizada.



O comprimento do curso também é importante, uma vez que é a distância entre o furo da placa superior e da placa inferior da válvula quando esta está fechada. Placas pequenas devem ter como material base o MgO, enquanto placas grandes a alumina. O tipo de lingotamento também é importante, podendo ser contínuo ou convencional (CHAUDHURI, 2007).

A placa sofre grande erosão no lingotamento contínuo por ser utilizada válvula semi-aberta (estrangulamento) na produção de lingotes e tarugos. Já na produção de blocos e placas esse efeito, por não ser necessário usar a válvula gaveta semiaberta, é menor. O tipo de ligante da placa também influencia nas suas propriedades. O tipo de ligação do material refratário pode ser metálico, sendo o sistema mais avançado por possibilitar tratamento térmico. Também pode ser ligação metálica fracamente queimada, em que a queima é especialmente desenvolvida. A ligação pode ser com carbono com queima apropriada, que é a situação mais comum. Por fim, a ligação pode ser cerâmica, sendo o sistema de ligação mais estável com o estado sólido de sinterização a alta temperatura. Outro fator que influencia na escolha da placa é a quantidade de cálcio no aço, pois o óxido de cálcio quando em contato com materiais refratários gera fases de menor ponto de fusão (CHAUDHURI, 2007).

### 3.3 MATERIAIS REFRACTÁRIOS

#### 3.3.1 Materiais Refratários Usados em Placas de Válvula Gaveta

As matérias primas refratárias utilizadas na fabricação de placas refratárias de válvula gaveta podem ser MgO, MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, podendo ainda haver adição de carbono a matéria prima escolhida. A seleção da matéria prima da placa que será usadas dependerá das características do processo em que a válvula gaveta está sendo empregada. O carbono tem como função minimizar a penetração de escória na microestrutura do refratário durante o lingotamento (vazamento) da panela para o distribuidor. O carbono diminui a molhabilidade do refratário pela escória, além de aumentar a condutividade térmica das peças, o que diminui o efeito do choque térmico (LEE, 2004).

O refratário de MgO, por exemplo, é tipicamente mais resistente quimicamente à escórias básicas, enquanto ZrO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são quimicamente resistentes às escórias ácidas. No entanto, o MgO apresenta menor resistência ao choque térmico devido a sua ligeira maior expansão térmica, o que pode ser visto na Tabela 2. O ZrO<sub>2</sub> destaca-se pela alta resistência à abrasão e baixa dilatação, mas é um material de custo mais elevado. A alumina, apesar de ter uma dilatação inferior reage com escórias básicas que contenham CaO, formando fases de baixo ponto de fusão, como é mostrado na Tabela 3. O MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C, apresenta maior resistência ao desgaste por spalling em relação ao MgO devido à redução da expansão térmica na matriz refratária sem diminuir significativamente a resistência à corrosão por escória básica (NASCIMENTO, 2007).

Tabela 2 Propriedades dos materiais refratários usados em placas de válvula gaveta.

Fórmula química	MgO-C	MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C	ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C
Porosidade aparente (%)	4,8	6,9	5,3	3,12
Expansão térmica linear a 1500 C° (%)	1,94	1,30	1,05	1,20

Fonte: Akamine (1998) apud Nascimento, 2007.

Tabela 3 Influência da associação com óxido de cálcio no ponto de fusão dos materiais refratários.

Fórmula química	MgO-C	MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C	ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C
Ponto de Fusão (C°)	2850	2135	2677	2050
Ponto de Fusão após associação com CaO (C°)	2300	1700	2100	1360

Fonte: Akamine (1998) apud Nascimento, 2007.

### 3.3.2 Características da Alumina

A alumina é um óxido cerâmico muito usado, suas aplicações são diversas, e incluem velas de ignição, arruelas de torneira, selos de bomba, substratos eletrônicos, mídia de gravação, ladrilhos resistentes à abrasão, ferramentas de corte, biocerâmicas, artigos de laboratório, peças resistentes ao desgaste da indústria têxtil e de papel. (HUSSEY, 1998) Grande quantidade é usada também na fabricação de refratários monolíticos e tijolos refratários. É também usado misturado como outros materiais, como flocos de grafite, por exemplo, gerando um material para aplicações ainda mais severas como válvulas de válvula gaveta e furos de vazamento.

As suas propriedades únicas tornam a alumina adequada para esta gama tão diversa de aplicações. Ela tem alta resistência à compressão, ao choque térmico, à abrasão, ao ataque químico de diversas substâncias mesmo a temperaturas elevadas. Além disso, tem alta dureza, alto grau de refratariedade, alta constante dielétrica, alta resistência elétrica mesmo a temperaturas elevadas e transparência para micro-ondas de frequência de rádio (AUERKARI, 1996).

A matéria-prima da alumina é bastante acessível por um preço relativamente estável. A produção anual da alumina é mais do que 45 milhões de toneladas dos quais 90% é usado na manufatura de alumínio (MURZIN, 2013). A maior parte da alumina produzida comercialmente é obtida pela calcinação do hidróxido de alumínio (frequentemente chamada de alumina tri hidratada ou ATH). O hidróxido de alumínio é produzido via processo Bayer. Esse processo envolve a digestão da bauxita em soda cáustica e a subsequente precipitação do hidróxido de alumínio pela adição de cristaltos de hidróxido de alumínio (WEFERS, 1987).

A alumina, no entanto, existe em várias fases cujas propriedades variam. Durante o aquecimento do hidróxido de alumínio ela toma forma de  $\alpha$ ,  $\chi$ ,  $\eta$ ,  $\delta$ ,  $\kappa$ ,  $\theta$ ,  $\gamma$  e  $\rho$ , caracterizados por diferentes faixas de estabilidade térmica, sendo a  $\alpha$ -alumina a fase termodinamicamente mais estável. A alumina forma uma série de hidróxidos, alguns deles são compostos cristalinos bem caracterizados, outros são compostos amorfos. Os mais comuns, tri hidróxidos, são a gibsite ( $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub>), bayerita ( $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub>) e nordstrandita ( $\beta$ -Al(OH)<sub>3</sub>), enquanto que os óxidos mais comuns são as formas oxido hidróxido bohmite ( $\gamma$ -AlO(OH)) e diaspore ( $\alpha$ -AlO(OH)). Comercialmente o composto mais importante é a gibsite ( $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub>), apesar da bayerita ( $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub>) e da bohmite ( $\gamma$ -AlO(OH)) também serem comercializadas em escala industrial. O hidróxido de alumínio tem uma ampla gama de uso como retardante de chama em plásticos e borrachas, enchimentos de papel, pasta de dente, antiácidos, entre outros. As variantes comerciais da alumina também são várias, sendo diferenciadas pelo seu processo de fabricação e pureza (WEFERS, 1987).

### 3.3.3 Escória Formada na Produção de Aço e sua Interação com os Materiais Refratários

As escórias são soluções iônicas constituídas de óxidos que, líquidos ou parcialmente líquidos, flutuam sobre o aço líquido, as quais se formam a partir das impurezas retiradas do aço e dos aditivos usados no processo de refino, dentre outros. A Tabela 4 exemplifica a origem de diversos óxidos encontrados na escória de forno a arco elétrico (BIELEFELDT, 2012).

Tabela 4. A origem dos óxidos presentes em escórias de FEA (% em massa).

Óxidos	Práticas mais usadas	Origem
CaO	Adicionado	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cal (93% CaO)</li> <li>• Dolomita (<math>\approx 58\%</math> CaO e 39% MgO)</li> <li>• Cálcio-Aluminatos (<math>\approx 45\%</math> CaO e 53% <math>Al_2O_3</math>)</li> <li>• Refratários dolomíticos</li> </ul>
MgO	Adicionado	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dolomita (<math>\approx 58\%</math> CaO e 39% MgO)</li> <li>• Magnésia (<math>&gt; 92\%</math> MgO)</li> <li>• Refratários Magnesianos e dolomíticos</li> </ul>
SiO <sub>2</sub>	Do processo ou da carga	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Oxidação do Si na carga (<math>Si + O_2 = SiO_2</math>)</li> <li>• Desoxidação do aço (<math>2O + Si = SiO_2</math>)</li> <li>• Areia e terra</li> <li>• Refratários sílico-aluminosos</li> </ul>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Do processo ou adicionado (FP)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Oxidação da carga <math>2Al + 2/3O_2</math></li> <li>• Desoxidação do aço <math>3O + 2Al = Al_2O_3</math></li> <li>• Escória sintética Cálcio- Aluminatos (<math>\approx 45\%</math> CaO e 53% <math>Al_2O_3</math>)</li> <li>• Escória sintética bauxita (<math>&gt; 80\%</math> <math>Al_2O_3</math>)</li> <li>• Refratários (Alta alumina)</li> </ul>
FeO	Processo no FEA	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Carga (<math>2Fe + O_2 = 2FeO</math>)</li> </ul>
MnO	Processo no FEA	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Carga (<math>2Mn + O_2 = 2MnO</math>)</li> <li>• Desoxidação do aço (<math>Mn + O = MnO</math>)</li> </ul>

Fonte: BIELEFELDT (2012).

Escórias provenientes de processos diferentes tem composição diferente, como a escória do Forno a Arco Elétrico (FEA) e a escória do Forno Panela (FP), o que pode ser visto na Tabela 5. Da mesma forma, escórias provenientes da produção de determinados aços tem composição diferente da escória gerada na produção de outros, uma vez que para a obtenção de diferentes tipos de aço são necessários diferentes tipos de ferro-liga e outros aditivos como a cal, gerando

também uma composição específica de íons rejeitados pelo aço para a escória (BIELEFELDT, 2012).

Tabela 5. Composição química de escórias de diferentes processos siderúrgicos percentual em massa (% em massa).

	Forno elétrico a arco (%)	Forno Panela (%)
CaO	25	55
SiO <sub>2</sub>	12	20
MgO	7	7,5
FeO	30	0,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	15
MnO	7	1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,5	0,1
S	0,2	0,4

Fonte: Nippon slag association (2017).

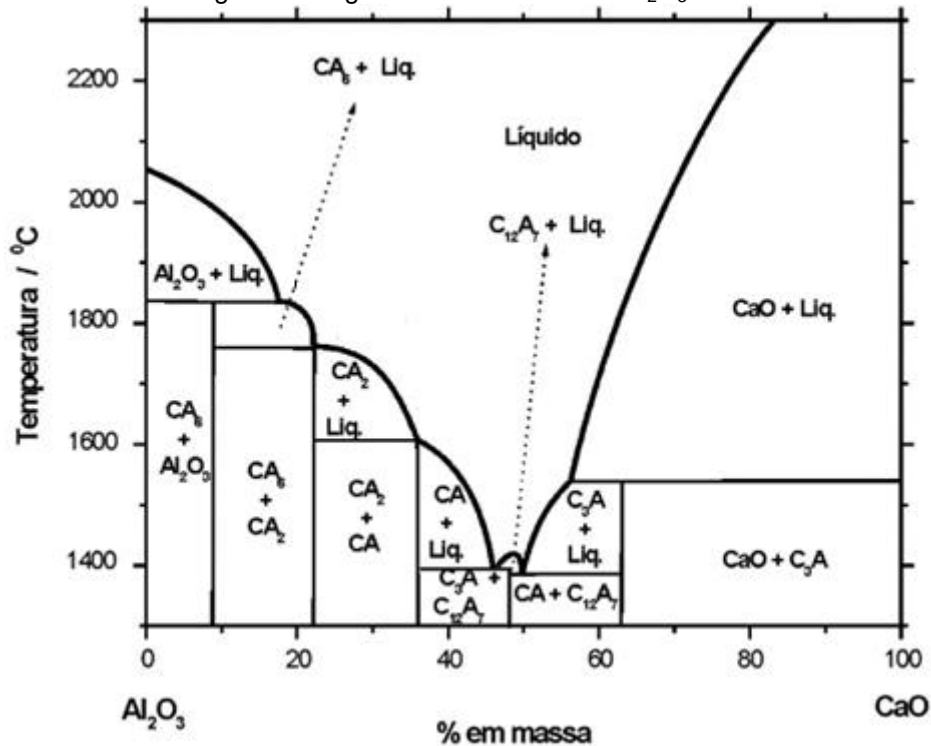
A composição da escória do FEA é diferente da do FP, pois além dos aditivos de cada processo serem diferentes e o próprio aço estar em um estado diferente de refino. No FEA, as condições são oxidantes, contribuindo para a remoção do fósforo do aço e fixação do mesmo na escória. Já no FP, as condições são redutoras, favorecendo a remoção do enxofre do aço e a fixação do mesmo na escória. O alto teor de FeO no FEA, se deve ao emprego do mesmo como óxido fluxante, ou seja, para baixar a temperatura de fusão e a viscosidade da escória. Ele é formado a partir da oxidação do aço líquido, que acaba ocorrendo durante a descarburização do banho. Já no FP, os fluxantes mais empregados são a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e a CaF<sub>2</sub>, também com o objetivo de baixar a temperatura de fusão e a viscosidade da escória. Isso explica o aumento de CaO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na escória do FP em relação a escória do FEA (TURKDOGAN, 1996).

A composição da escória está intimamente ligada a composição e a qualidade do aço, uma vez que ela absorve óxidos presentes nele, o desfosfora e dessulfura, minimiza perdas metálicas e térmicas, além de proteger o aço da absorção de hidrogênio e nitrogênio, promovendo sua qualidade. A escória também protege os refratários que revestem a panela das radiações provenientes do arco elétrico no processo de refino secundário. O conhecimento sobre as características da escória permite ainda a escolha de refratários mais resistentes ao ataque químico da escória, minimizando o desgaste das peças de revestimento (PRETORIOUS, 1998)

Uma destas características é a fluidez, de acordo com a fração sólida da escória muda a sua fluidez, podendo ela ser então classificada como “cremosa”, “macia”, “dura” ou “sólida”. Escórias mais fluídas podem infiltrar mais facilmente em poros ou trincas presentes nos materiais refratários, aumentando a área de contato entre o material refratário e a escória (ZHANG, 2004). Apesar da temperatura influenciar na fluidez da escória, a composição da mesma também influencia na sua viscosidade uma vez que cada óxido tem uma temperatura de fusão diferente (PRETORIOUS, 1998).

Além disso, os óxidos presentes na escória podem reagir com os materiais refratários, levando a solubilização do refratário na escória líquida. Há óxidos que tem maior ação corrosiva em certos materiais refratários, enquanto outros óxidos têm ação corrosiva mais expressiva em outros. Para os processos que geram escórias contendo óxidos com característica básica, ou seja, que se dissociam doando os ânions  $O^{2-}$  para a solução, como o CaO, e o MgO, são tipicamente escolhidos refratários também básicos, uma vez que a solução estará saturada de  $O^{2-}$ , inibindo a dissociação do óxido do refratário básico e evitando a sua dissolução na escória. O oposto acontece nos processos siderúrgicos que geram escórias contendo óxidos de característica ácida, como o  $SiO_2$ , nesse caso é preferível usar refratários também ácidos, uma vez que a escória líquida estará carente de  $O^{2-}$  inibindo a formação do íon  $SiO_4^{4-}$  a partir do refratário  $SiO_2$ , por exemplo, evitando a dissolução de íons do refratário para a solução (GHOSH, 2008).

Também pode-se abordar a corrosão de refratários pela ação da escória avaliando os produtos de corrosão formados no contato desta com os refratários. Como pode ser visto no diagrama da Figura 5, o CaO presente na escória e o  $Al_2O_3$  do material refratário quando em contato geram produtos termodinamicamente mais estáveis do que as duas espécies separadas, como o  $CaO.Al_2O_3$  (CA), indicando que termodinamicamente a formação do produto de corrosão seria favorável.

Figura 5. Diagrama de fases binário  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO.

Fonte: Adaptado de GRUNDLAGEN (1981).

No entanto, se pode ver no diagrama que o  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  (CA), assim como outros produtos de corrosão, tem ponto de fusão inferior ou igual a temperatura de processamento do aço. Uma vez formadas essas fases, esses produtos de corrosão líquidos serão levados junto ao fluxo de aço, levando ao desgaste do refratário  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Assim, a escória não é apenas o que resta da produção do aço, pois desempenha funções importantes no processo tanto para a qualidade do aço como para o controle do desgaste dos refratários (NASCIMENTO, 2007 apud HITZEN, 2001)

### 3.4 PENETRAÇÃO DA ESCÓRIA E DISSOLUÇÃO DO REFRAATÁRIO ÓXIDO-CARBONO

A escória líquida penetra na porosidade aberta dos materiais refratários, podendo se quantificar a taxa de penetração pela Lei de Poiseuille que, apesar de ignorar a influência da microestrutura do refratário, considera a viscosidade da escória, e, portanto, considera a influência da temperatura indiretamente, bem como a superfície e a energia superficial no molhamento (ZHANG, 2004).

$$l^2 = \left( \frac{r \cos \theta}{2} \right) \left( \frac{\gamma}{\eta} \right) t$$

Equação 1 - Lei de Poiseulle

Onde  $r$  [m] é o raio do poro aberto,  $l$  [m] é a penetração da escória,  $\gamma$  [N/m] é a tensão superficial da escória,  $\eta$  [N.s/m<sup>2</sup>] é a viscosidade da escória,  $t$  é o tempo e  $\theta$  o ângulo de molhamento ou ângulo de contato. A equação assume que os poros sejam abertos e indica que a penetração da escória pode ser suprimida pelo aumento da viscosidade, ou seja, pelo aumento do ângulo de contato. Portanto, o gradiente de temperatura da superfície exterior fria para a superfície quente, em contato com a escória pode limitar a penetração, uma vez que a escória resfria dentro do poro, ficando mais viscosa. A viscosidade é uma variável importante para medir a taxa de difusão mássica na escória após a penetração no refratário. A Equação 2 mostra que  $r$ , que é o raio das espécies em difusão e  $\eta$  [N.s/m<sup>2</sup>] que é a viscosidade, são inversamente proporcionais a difusão iônica através da escória,  $D$  [m<sup>2</sup>/s], enquanto que a temperatura  $T$ [s] multiplicada pela constante Boltzmann,  $k$  [m<sup>2</sup>.kg/(s<sup>2</sup>.K)] são proporcionais. Esta é conhecida como a Equação de Stokes-Einstein:

$$D = kT/6\pi\eta r$$

Equação 2 - Relação de Stokes-Einstein

A diminuição da viscosidade facilita a dissolução do sólido e a difusão iônica, gerando mudanças na composição da escória, acelerando a degradação do refratário. Assim, a altas temperaturas, quando a viscosidade é menor, a reatividade entre sólido e líquido é maior, uma vez que as partículas de sólido difundem mais facilmente na escória líquida. Os produtos de reação podem ser líquidos, sólidos ou gasosos. Quando o produto de reação é solúvel, dissocia-se na solução de escória, ou é removido mecanicamente pelo fluxo de líquido, a porção de escória insaturada em produto de reação entra em contato com a superfície do refratário novamente, formando mais produto de reação (ZHANG, 2004).

Se o produto de reação é solúvel ou dissocia-se diretamente na escória líquida, então a corrosão ativa acontece. Nos casos em que o produto de corrosão não é totalmente solúvel na escória, há a formação de uma barreira de produto de corrosão na superfície do refratário, evitando ou dificultando que a corrosão progrida. Nesses casos pode ocorrer a corrosão indireta, em que as espécies



iônicas difundem pela camada sólida de produto de corrosão, até a superfície do refratário, para então reagir com este. A camada de espinélio  $MgAl_2O_4$  formada sobre refratários aluminosos quando em contato com escórias formadas por  $MgO$  é um exemplo de camada protetora (ZHANG, 2004).

Também pode ocorrer corrosão seletiva, quando fases específicas do material refratário são mais facilmente atacadas pela escória. Um exemplo é o que ocorre em refratários contendo carbono, onde o carbono presente na matriz refratária se dissolve no aço líquido. Uma vez que o carbono é removido, o molhamento do refratário pela escória é facilitado e, portanto, a corrosão é facilitada. Por sua vez, as pequenas partículas presentes na matriz passam a ser atacadas pela escória, ou seja, a matriz acaba por ser atacada prioritariamente em relação aos agregados (ZHANG, 2004).

A dissolução do refratário é controlada pela reatividade química e pela difusão das espécies químicas no líquido. O passo determinante na velocidade de degradação determina o tipo de dissolução: condicionada pela reação para o primeiro e condicionada pela difusão para o segundo. Fases de natureza química diferentes tendem a reagir a altas temperaturas, por esse motivo deve-se preferir que a natureza química da escória e do refratário do processo seja similar. O que regula a similaridade de refratários é a escala de basicidade de óxidos (DUFFY, 1978). Por exemplo, refratários  $SiO_2$ ,  $B_2O_3$ ,  $P_2O_5$  e  $V_2O_5$  são ácidos, então são usados com líquidos ácidos, como por exemplo, na produção de vidro, de alguns aços e de gaseificação de carvão. Enquanto  $MgO$  e  $CaO$  são básicos, sendo usados em contatos com fundidos básicos como os da produção de cimento e alguns aços. Alguns refratários como  $MgCr_2O_4$  e carbono são neutros, resistindo a escórias ácidas e básicas na mesma proporção. Na dissolução homogênea, átomos do sólido dissolvem diretamente no líquido. Esse tipo de difusão é diretamente controlado pela reação, tendo a taxa inicial expressa pela Equação 3.

$$J = K \left( \frac{A_c}{A_o} \right) C_m$$

Equação 3 - Taxa de dissolução homogênea

Onde  $J$  é a taxa de dissolução ( $gcm^{-1}s^{-1}$ ),  $K$  é a taxa constante,  $A_c$  é a área atual do refratário ( $cm^2$ ),  $A_o$  é a área aparente do refratário ( $cm^2$ ) e  $C_m$  é a concentração de reagente no fundido ( $gcm^{-3}$ ). Irregularidades na superfície

aumentam a relação  $\frac{A_c}{A_o}$ , aumentando a taxa de reação. Para que a dissolução direta continue, os átomos devem difundir a uma taxa proporcional a  $t^{\frac{1}{2}}$  no líquido sem a necessidade de agitação da solução (ZHANG, 2004).

Já na situação em que a taxa de difusão é mais lenta que a da reação, uma interface rica em soluto se forma. Uma vez que mais produtos de corrosão são formados antes que o anteriormente formado se dissolva no líquido, uma interface de produto de reação se forma sobre o refratário. Se essa interface é sólida, a dissolução se torna indireta e a dissolução é incongruente ou heterogênea. Nesse caso a dissolução é expressa pela equação de Nernst, vide Equação 4:

$$J = D \left( \frac{C_s}{C_m} \right) \delta \quad \text{Equação 4 - Equação de Nernst}$$

Em que  $D$  é o coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ),  $C_m$  é a concentração do reagente no fundido,  $C_s$  é a concentração de saturação do refratário no fundido ( $\text{gcm}^{-3}$ ), e  $\delta$  a espessura efetiva da camada, que é definida na Equação 5:

$$\delta = \frac{C_s - C_m}{\left( \frac{d_c}{d_x} \right)} \quad \text{Equação 5 - Definição da camada de espessura efetiva}$$

Onde  $\frac{d_c}{d_x}$  é o gradiente de concentração na interface. A saturação de material proveniente do refratário no líquido é importante, mas a saturação de componentes do líquido no sólido também pode ser importante. Se o sólido está insaturado com ao menos um componente do líquido, então pode se formar uma solução sólida. Entretanto, uma vez que ocorra a saturação e formação de camada sólida precipitada entre o fundido e o refratário, então o controle de difusão será indireto, ou seja, a ocorrência de difusão no estado sólido deve ser considerada (ZHANG, 2004).

A agitação do fundido ou rotação da amostra de material refratário aumenta a taxa de dissolução indireta, muitas vezes diminuindo a espessura da camada de saturação ou removendo-a, possibilitando difusão direta (ZHANG, 2004).

A viscosidade da escória também é um fator importante, uma vez que influi tanto na penetração da mesma nos poros do material refratário quanto na dissolução

do refratário. Uma escória mais fluída é mais penetrante e é mais provável que dissolva o refratário. Assim o aumento de temperatura, por diminuir a viscosidade da escória, pode acelerar a difusão e ainda mudar de um regime de difusão indireta para um regime de difusão direta (ZHANG, 2004).

### 3.5 ENSAIO DE CORROSÃO ESTÁTICA DE REFRATÁRIOS

Ensaio laboratoriais para investigar a corrosão de materiais refratários usados na indústria siderúrgica têm sido desenvolvidos para avaliar o potencial de corrosão. Esses testes podem ser estáticos ou dinâmicos. No primeiro caso, a escória não se move em relação a superfície do refratário, no segundo, ela se move.

O teste estático amplamente utilizado é o teste do copo refratário, havendo inclusive uma norma brasileira para a padronização do ensaio: ABNT NBR 9641 Materiais refratários densos - Determinação do ataque por escória pelo método estático. Esse teste consiste em perfurar o material refratário que se deseja investigar a degradação, deixando-o com uma cavidade cilíndrica, preenche-lo com o material corrosivo sólido, neste caso, a escória proveniente da produção de aço em que é utilizado o refratário e aquecê-lo durante um período específico a determinada temperatura. O teste reflete a reação isotérmica e a penetração potencial entre a escória e o refratário (SCHACHT, 2004). Assim é possível fazer um comparativo das fases existentes antes e depois do teste para estudo da corrosão do refratário em função do contato estático com o material corrosivo

Labadie, 2012, realizou seis ciclos de teste estático entre escória sintética de SiCa e refratário  $Al_2O_3-ZrO_2-C$  em atmosfera oxidante a  $1000^\circ C$ . Em seu experimento, a interação da escória sintética com o material refratário foi avaliada na análise por Espectroscopia por dispersão em energia (EDS) da tampa de  $Al_2O_3-ZrO_2-C$  do corpo de prova, sendo então avaliada a interação dos vapores contendo Ca provenientes da escória sintética via análise de EDS da quantidade de CaO na superfície da tampa do corpo de prova. Além desta interação, também se avaliou a espessura da camada que perdeu grafite no processo (LABIDIE, 2012).

### 3.6 ENSAIO DE TRAÇÃO DIRETA DE LEROY

Estudos descrevem uma série de ensaios voltados para a avaliação da resistência de concretos para construção civil, dentre eles o “Modelo desenvolvido por Leroy” (EQUIPE DE FURNAS, 1997), fabricado nas instalações do Laboratório de Concreto de FURNAS Centrais Elétricas S.A., em Goiânia/GO. Tal modelo consiste em preparar um corpo de prova em que a argamassa é aplicada entre duas placas cerâmicas presas a um dispositivo de ensaio, permitindo assim que sejam tracionados. A transmissão da tensão de tração é feita de forma a evitar a rigidez do conjunto (EQUIPE DE FURNAS, 1997). O teste de tração direta feito neste estudo foi inspirado no modelo de Leroy, uma vez que a escória da produção de aço tem composição similar ao concreto, sendo muitas vezes reutilizada na produção desse material.

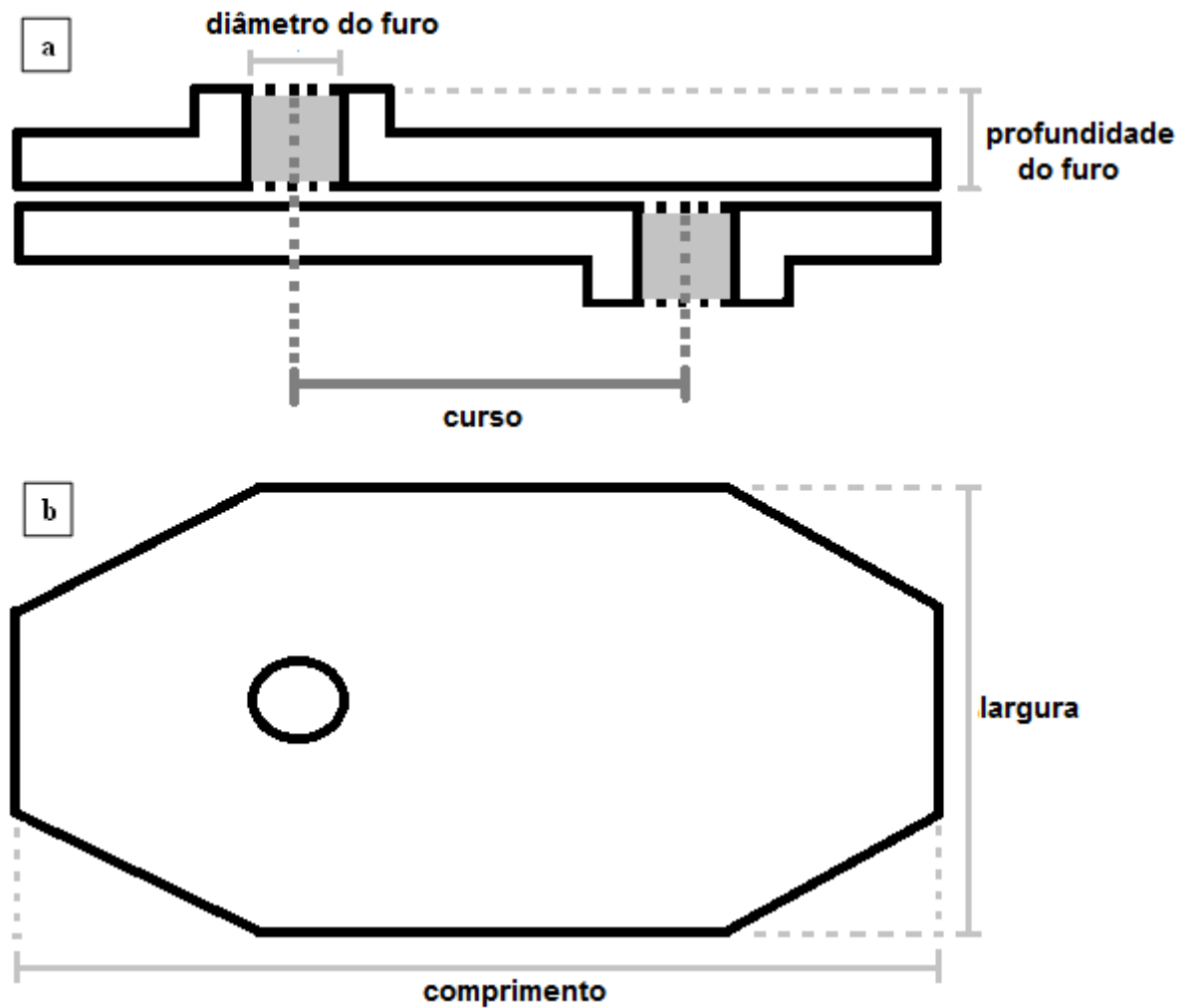
## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 ANÁLISE DAS PLACAS NOVAS

As placas de válvula gaveta utilizadas foram fornecidas por uma aciaria que produz aços destinados principalmente à construção civil. As placas estudadas são constituídas do sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$  em que o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é a fase dominante, correspondendo por mais de 70% da peça enquanto que os outros componentes aparecem em menor percentual para agregar propriedades específicas. Além disso essas placas são, provavelmente, impregnadas com piche e coqueificadas.

Uma das características importantes em uma válvula gaveta é o seu curso de abertura, a distância entre o centro dos furos de cada placa quando a válvula está fechada, como indicado na Figura 6. O curso de abertura da válvula gaveta analisada é de aproximadamente 60 mm, o comprimento da placa é de cerca de 250 mm, a largura é pouco mais que a metade do comprimento, o diâmetro do furo de cada placa é de cerca de 20 mm e a profundidade de cada furo de cerca de 45 mm.

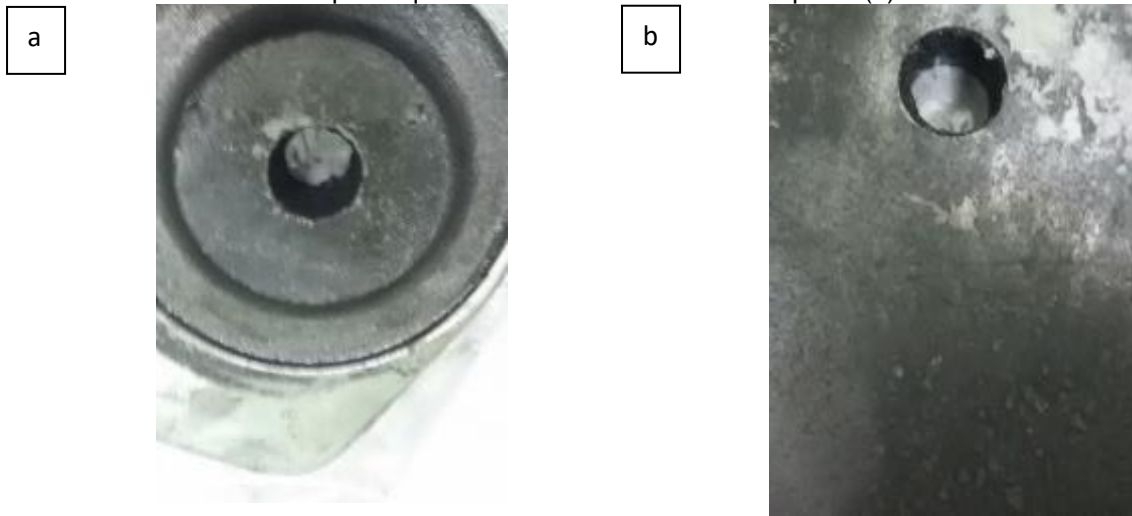
Figura 6. Esquema mostrando dimensões aproximadas da placa em visão lateral do conjunto (a) e inferior de uma placa (b).



Fonte: De Sousa, B.B.(2017)

As placas são envoltas por uma cinta metálica para aumentar a resistência mecânica e resistência ao choque térmico. Imagens da região próxima ao canal da placa nova (antes de ser utilizada) são mostradas na Figura 7.

Figura 7. Imagem da parte do furo da placa que conecta na válvula (a). Imagem da parte do furo da placa que fica em contato com a outra placa (b)



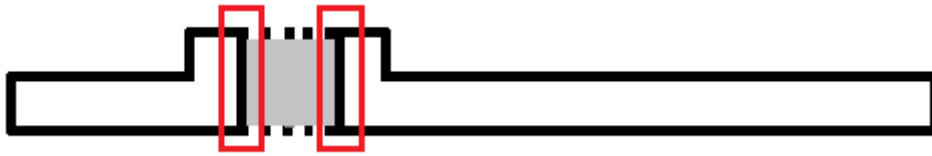
Fonte: Elaborado pela autora.

#### 4.2 ANÁLISE DE PLACA *POST MORTEM*

Neste estudo, foram analisadas quatro placas de válvula gaveta de panela de aciaria depois de usadas cerca de quatro corridas, ou seja, após quatro ciclos de uso da panela da aciaria.

As placas depois de usadas foram analisadas visualmente, o diâmetro do furo e a extensão da lingueta (região desgastada da superfície da placa na extremidade do furo) foram medidos utilizando um paquímetro para comparação com o diâmetro original do canal. Retiraram-se amostras de material da área da placa que fica em contato com o aço líquido durante o lingotamento, como indicado na Figura 8. Para retirada do material foram usadas serra circular diamantada, para as análises de microscopia, e martelo, para as análises de composição química. Uma vez que as placas *post mortem* apresentam materiais de diferente coloração e textura aderidos, esses materiais foram separados de forma a gerar amostras o mais homogêneas o possível. As amostras de placa após utilizada e os materiais aderidos a ela foram analisados e comparados com o material da placa nova e com o material da escória resultante do refino do aço na panela, bem como com a bibliografia existente sobre produtos de corrosão de alumina com escória de panela de aciaria.

Figura 8. Região do canal da placa de onde foram retiradas as amostras após utilizada a placa.



Fonte: De Sousa, B.B. (2017).

### 4.3 MÉTODO DO COPO ESTÁTICO

O método do copo estático descrito por Schacht, 2004 foi usado para avaliar a corrosão das placas refratárias devido ao contato com a escória do refino secundário e os gases provenientes deste processo.

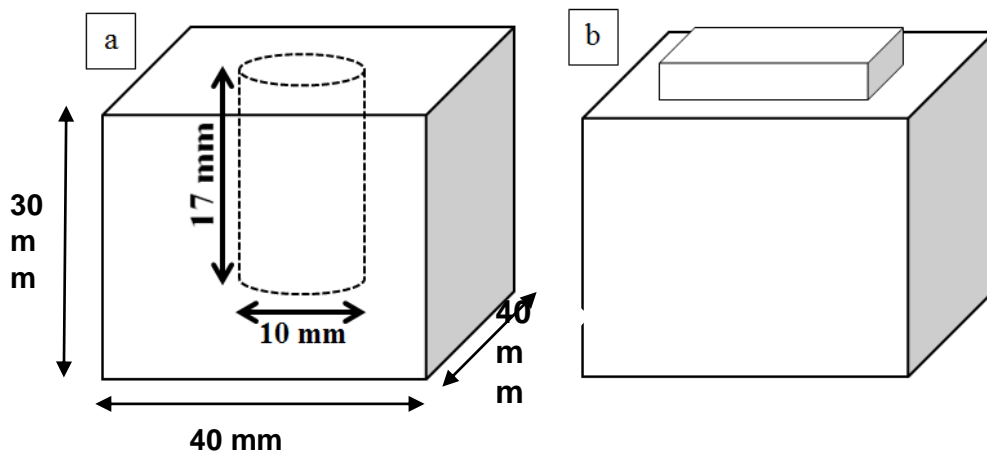
O ensaio realizado neste trabalho não segue a norma ABNT NBR 9641, pois os parâmetros foram definidos de acordo com as características da peça estudada e dos processos empregados. Dentre as diferenças entre as especificações da norma e o ensaio realizado neste trabalho está a dimensão dos corpos de prova confeccionados. A dimensão das peças estudadas não permite a confecção de corpos de prova com as dimensões sugeridas na norma. Além disso, o ensaio foi feito em atmosfera inerte de  $N_2$ , uma vez que objetivava-se investigar a interação entre os materiais e não a oxidação dos mesmos, enquanto que na norma NBR 9641 não há especificação da atmosfera. Ainda, no ensaio realizado, os cadinhos foram tampados, a exemplo do método usado por Labadie para manter os gases provenientes da escória em contato com o refratário, o que também não é solicitado pela norma. O tempo de patamar também não foi o mesmo, uma vez que a norma sugere 4 horas de patamar, mas neste ensaio foi usado 1 hora, que entendeu-se mais adequado para simular a degradação de refratários de válvula, uma vez que o tempo de contato entre a escória e o refratário é inferior ao tempo de contato do mesmo com os tijolos que revestem o corpo da panela, por exemplo.

Quatro corpos de prova com o formato externo de aproximadamente 40 x 40 x 30 mm foram usinados usando-se serra diamantada a partir das placas novas. As tampas usadas para evitar a perda da escória e dos gases provenientes da mesma não tiveram geometria controlada devido à dificuldade de usinar peças pequenas em materiais duros como o refratário aluminoso. Cada corpo de prova foi perfurado em furadeira de bancada para se obter um cadinho com abertura de diâmetro de 10 mm e 17 mm de profundidade, como mostra a Figura 9a.



Os cadinhos foram preenchidos com escória de metalurgia secundária proveniente da produção de aço, sendo essa escória denominada de tipo 1. Os cadinhos foram recobertos com uma tampa confeccionada do material da placa, Figura 9b, a qual o requisito dimensional é fechar a cavidade do corpo de prova, servindo para manter os fumos provenientes da escória dentro do cadinho, em contato com a superfície interna do mesmo durante o experimento. Repetiu-se o experimento com um quinto cadinho, no entanto utilizou-se escória proveniente da produção de aço com menor percentual de carbono, essa escória foi chamada de tipo 2. Espera-se que a escória do tipo 2, por ser proveniente da produção de aço de menor carbono, tivesse maior teor de Ca, usado no refino, sendo mais agressiva ao refratário aluminoso.

Figura 9. Esquema mostrando as dimensões aproximadas do espaço interno do copo do teste (a) e o copo tampado (b) Fonte: Adaptado de SOUSA, B. B. de (2017).



O experimento foi realizado em patamar de temperatura de 1600°C durante 1 hora em atmosfera de N<sub>2</sub>, dentro de um cadinho de grafite (19 cm de altura, 11,5 cm de diâmetro interno e parede de 4 mm) em um forno elétrico resistivo (HT-2100-Vac-Graphit-Special da LINN Alta Temperatura) como mostrado na Figura 10.

Figura 10. Teste de corrosão estática, amostras dentro do forno.



Fonte: Adaptado de SOUSA, B. B. de (2017).

Após o experimento os cadinhos foram cortados longitudinalmente para análise visual e microestrutural e amostras dos materiais foram retirados para análise de composição química e mineralógica.

Para análise dos resultados foram retiradas amostras do material original da placa, de dois tipos de escória e comparadas com o material dos corpos de prova após o ensaio e com a escória resultante no cadinho após o ensaio, também foram considerados o material da placa *post mortem* e o material da escória aderida a *placa post mortem*.

#### 4.4 TESTE DE TRAÇÃO DIRETA

O teste de tração direta neste trabalho foi baseado no método de Leroy de Ensaio de Tração Direta (EQUIPE DE FURNAS, 1997) em argamassas usado no laboratório NORIE/LAMTAC do departamento de Engenharia Civil da UFRGS.

É importante ressaltar que este ensaio foi desenvolvido para avaliar a resistência mecânica de concretos, já neste estudo o objetivo principal foi simular o desgaste na superfície das placas refratárias unidas pela escória que solidifica ao final da corrida. Além disso, a porção de argamassa utilizada no teste de furnas é muito maior que a usada no teste feito neste trabalho, exatamente pelo interesse em

verificar os danos resultantes na superfície do refratário após o teste e não em avaliar a resistência da união entre o refratário e a escória ou a resistência da escória.

O que motivou a realização deste teste foi a identificação de forte adesão da escória com o material refratário das placas após os testes de corrosão estática. Dois corpos de prova ficaram unidos pela escória solidificada e ao forçar sua separação ocorreu remoção grãos de material refratário de sua superfície.

Durante a operação na aciaria, a escória infiltrada entre as placas solidifica, levando as placas a ficarem aderidas uma a outra pela escória solidificada. Quando a válvula gaveta é aberta para limpeza a tensão de cisalhamento gerada no movimento de abertura pode levar, não só a fratura da escória solidificada, mas também ao arranchamento de partículas do material refratário. Uma vez que não há ensaio específico, buscaram-se técnicas usadas no estudo de argamassas, devido a composição destas ser semelhante à das escórias, tendo sido escolhido o Ensaio de tração direta de Leroy.

Corpos de prova de 1,5x4,5x4,5 mm foram usinadas no formato retangular, a partir de placas de válvula gaveta novas, como na Figura 11. Foram separados pares dessas placas e adicionou-se uma camada fina de escória moída entre estas, cobrindo uma área circular de 1256 mm<sup>2</sup> no centro dos corpos de prova, como mostrado na Figura 12, simulando a área de interface entre as placas após utilizadas, onde ocorre o desgaste em forma de lingueta. Esses pares foram aquecidos até a temperatura de 1600°C durante 1 hora em atmosfera de N<sub>2</sub> dentro de um cadinho de grafite de um forno elétrico resistivo (HT-2100-Vac-Graphit-Special da LINN Alta Temperatura) localizado no laboratório de siderurgia da UFRGS. A escória fundiu no forno e fixou uma placa na outra, como pode ser visto na Figura 13. As faces opostas das placas refratárias fixadas por escória foram coladas com a cola Poxipol para a fixação de placas metálicas com orifícios para encaixe de ganchos para ensaio de tração, como pode ser visto na Figura 14.

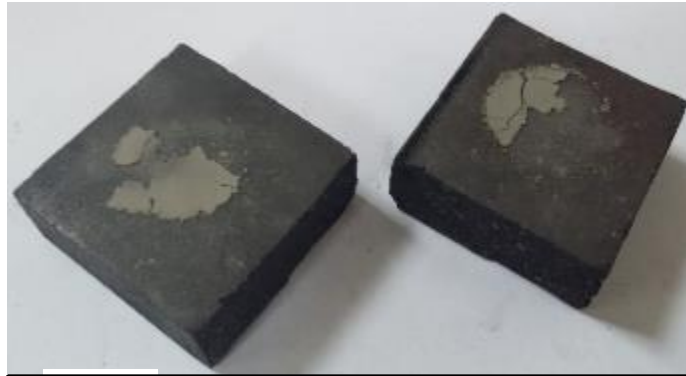
Figura 11. Placa para teste de adesividade.



1 cm

Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 12. Par de placas de 1,5x4,5x4,5 mm com escória moída na parte central.



1 cm

Fonte: Elaborado pela autora.

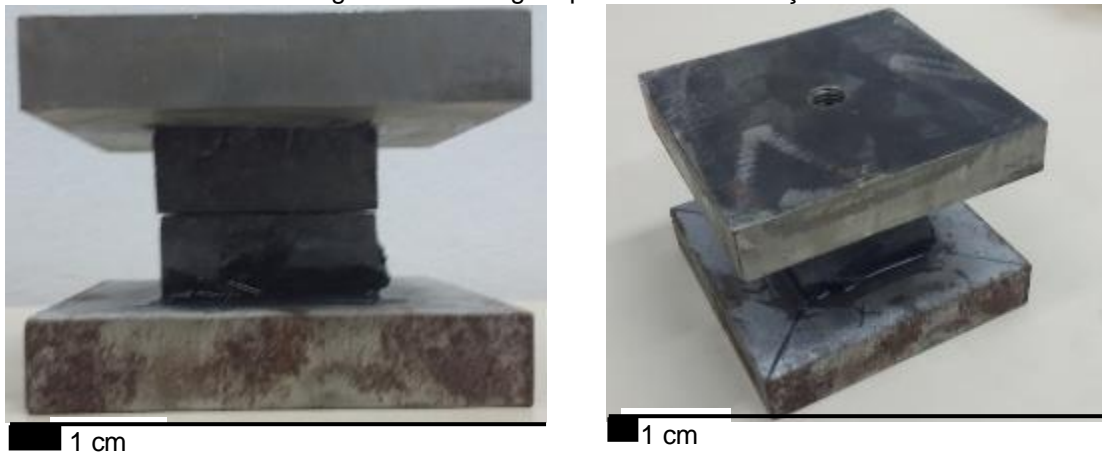
Figura 13. Três pares de placas de 1,5x4,5x4,5 mm com escória moída na parte central.



1 cm

Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 14. Montagem para o teste de tração direta.



Fonte: Elaborado pela autora.

A Figura 14 mostra o corpo de prova preparado para o ensaio tal qual foi colocado na máquina de ensaios da Linha DL EMIC do Laboratório de Materiais e Tecnologia do Ambiente (LAMTAC) da UFRGS para realização do teste de tração direta, como na Figura 15. O teste possibilita analisar a força necessária para separar as duas placas de material refratário, além de possibilitar entender se a falha ocorre na escória, no material refratário ou na interface entre a escória e o material refratário.

Figura 15. Teste de tração direta na máquina de tração.



Fonte: Elaborado pela autora.

## 4.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

### 4.5.1 Microestrutural

Foram usinadas amostras de cerca de 10 mm x 10 mm do material da placa usando serra com disco diamantado, embutiu-se as amostras em baquelite e lixou-se com lixa 200. Para estudo da microestrutura realizaram-se análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por dispersão de Energia (EDS) do Laboratório de Design e Seleção de Materiais (LdSM) da UFRGS. O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) de bancada da marca Hitachi, modelo TM3000 baixo vácuo, 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 uso do equipamento EDS possibilita a identificação de alguns elementos presentes. Nessa técnica um feixe de elétrons incide sobre o material em análise e excita os elétrons das camadas externas dos átomos do material analisado. A energia associada aos elétrons excitados é detectada e possibilita a identificação do elemento do átomo cujos elétrons foram excitados. A técnica permite ainda a identificação aproximada do percentual de cada elemento numa determinada porção de material (Goldsten, 2003).

### 4.5.2 Química

Para a análise química foi usado método quantitativo de concentração aproximada de elementos químicos em amostras que não possuem padrão primário de comparação por Fluorescência de raios X (FRX Shimadzu, modelo XRF – 1800 com fonte de radiação de Rh, potência de 4 kW, operado em 40kV e 80mA). As amostras em que se obteve maior massa foram moídas em moinho de mulita com bolas de alumina. As amostras de pouca massa foram moídas com almofariz e

pistilo e, posteriormente, peneiradas. A operação foi repetida até que todo o material passasse pela peneira de 325 mesh, até a obtenção de um pó com partículas menores que 0,045 mm.

### **4.5.3 Mineralógica**

Foi empregada a técnica de difração de raios X (DRX Philips X`Pert MPD, Philips Analytical Netherlands) empregando radiação Cu-K $\alpha$ , goniômetro  $\theta$ - $\theta$ , operando em um intervalo angular de varredura em  $2\theta$  de 5 $^{\circ}$ -75 $^{\circ}$  com passo de 0,05 $^{\circ}$ /s. A Tabela 6 sumariza as fases detectadas, o código PDF 2 ICSD do difratograma das fases e os símbolos que foram usados para identificar a fase que originou cada pico no difratograma das amostras. As amostras as quais se obteve maior massa foram moídas em moinho de mulita com bolas de alumina. As amostras de pouca massa foram moídas com almofariz e pistilo e peneiradas, a operação foi repetida até que todo o material passasse pela peneira de 323 mesh, obtendo-se de um pó com partículas menores que 0,045 mm. Os difratogramas podem ser associados as fases presentes nas amostras, uma vez que indicam a combinação de planos presentes na estrutura de cada uma, sendo cada combinação de planos característica de uma determinada estrutura. Assim, obtendo os elementos presentes e o difratograma da amostra é possível identificar as fases que compõe as amostras.

Tabela 6. Simbologia e fichas de difração usadas para as fases identificadas neste trabalho.

Símbolo	Nome	Fórmula química	PDF 2 ICSD Code, 2003
○	Córrindon	$Al_2O_3$	01-071-1126
△	Baddeleyita	$ZrO_2$	01-074-1200
▲	Grafite	C	00-001-0640
◇	Espinélio	$MgAl_2O_4$	01-073-1959
▪	Guelenita	$Al_2Ca_2O_7Si$	00-035-0755
●	Mervinita	$Ca_3MgO_8Si_2$	00-035-0591
◆	Silicato Dicálcico	$Ca_2SiO_4$	00-031-0297
☾	Periclásio	MgO	01-031-0297
□	Calcita	$(CaCO_3)$	00-044-1481
☾	Portlandita	$Ca(OH)_2$	00-044-1481
◇	Magnetita	$Fe_3O_4$	01-089-0691

Fonte: Adaptado de De Sousa, B.B. (2017).



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente, mostra-se a caracterização da placa nova, em relação a composição química, fases, microestrutura e análise química via MEV/EDS. Essas mesmas análises são repetidas para a caracterização da placa *post mortem*. Assim, são evidenciadas as diferenças entre elas, mostrando-se a degradação que a placa apresenta em serviço. Em seguida, o trabalho aborda o ensaio experimental de tração direta que simula a degradação por adesão que as placas sofrem com a solidificação da escória. Finaliza-se com o ensaio de corrosão das placas por escória. Estes últimos procedimentos buscam auxiliar no entendimento do mecanismo de degradação das placas.

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DA PLACA NOVA

#### 5.1.1 Análise De Composição Química (FRX)

A Tabela 7 mostra a composição química obtida via FRX da placa nova. É importante ressaltar que a composição obtida indica o percentual dos elementos presentes na forma de óxidos, no entanto estes elementos podem estar presentes nas amostras na forma de outras fases mineralógicas que não o óxido apresentado na Tabela 7.

Tabela 7. Composição da placa nova

Amostra/Elemento	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	C
(%massa)	76,51	5,86	12,81	4,82

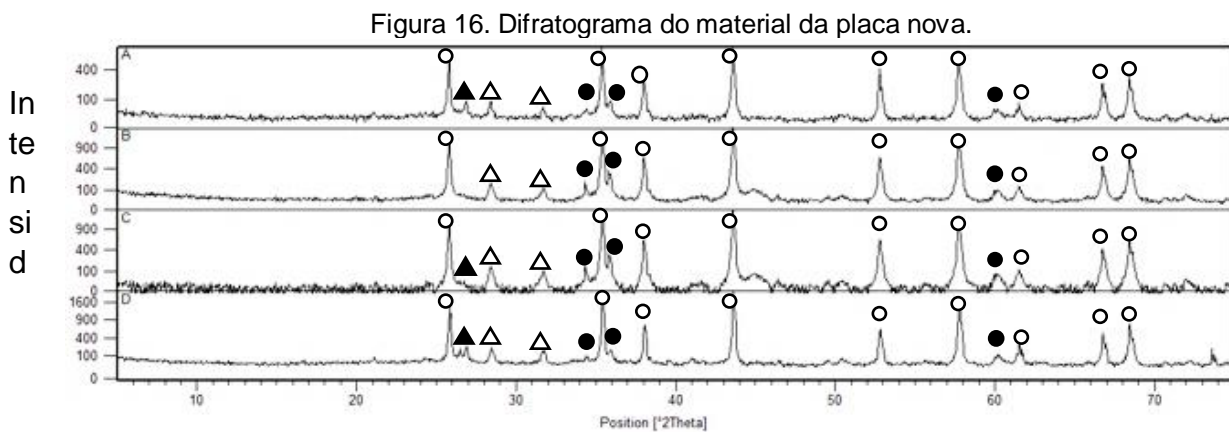
Fonte: Elaborado pela autora.

A composição obtida por FRX, Tabela , indica a presença de SiO<sub>2</sub> na amostra o que sugere contaminação por sílica proveniente da matéria prima ou do desgaste dos equipamentos de moagem usados nos processos de fabricação das peças refratárias ou outras fases contendo o elemento Si, as quais não eram esperadas. Já a presença de ZrO<sub>2</sub> e de C era esperada. O ZrO<sub>2</sub> é uma fase também usada pura na fabricação de placas de válvula gaveta, sendo resistente a alta temperatura, estável quimicamente e de baixo coeficiente de dilatação. O C, por sua vez, aumenta a

condutibilidade térmica, diminuindo o choque térmico, uma vez que diminui a diferença de temperatura de uma região para outra da peça, além de diminuir a molhabilidade, diminuindo a corrosão por contato com a escória. Outras variações relativas a composição esperada se devem provavelmente as limitações da técnica e ao processo de preparação de amostra durante a moagem das amostras. A análise de composição via FRX, no entanto, não traz informações mais precisas quanto a fase em que se encontram os elementos identificados.

### 5.1.2 Análise Mineralógica

A análise mineralógica em diversas amostras de placas novas, Figura 16, mostrou resultados semelhantes com a presença de Coríndon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Baddeleyita ( $\text{ZrO}_2$ ), Grafite (C) e Carbeto de silício (SiC). Foram analisadas quatro amostras retiradas de forma aleatória de placas novas, uma vez que a distribuição de grãos é bastante heterogênea, podendo uma amostra não conter uma das fases presentes na peça.



○ Coríndon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

△ Baddeleyita ( $\text{ZrO}_2$ )

▲ Grafite (C)

● Moissanita (SiC)

Fonte: Elaborado pela autora.

No entanto, a partir da análise mineralógica do material da placa não é possível identificar o microconstituente em que se encontra o  $ZrO_2$ , podendo estar em agregados ou mesmo dispersa, como é comum na ZTA, sigla em inglês para alumina endurecida com zircônia (zirconia toughened alumina) um composto de alumina em que zircônia dispersa que proporciona maior dureza, tenacidade, resistência e a abrasão (Valentina Naglieri, 2013). Dessa forma para entender em que microconstituente  $ZrO_2$  aparece é importante a análise microestrutural.

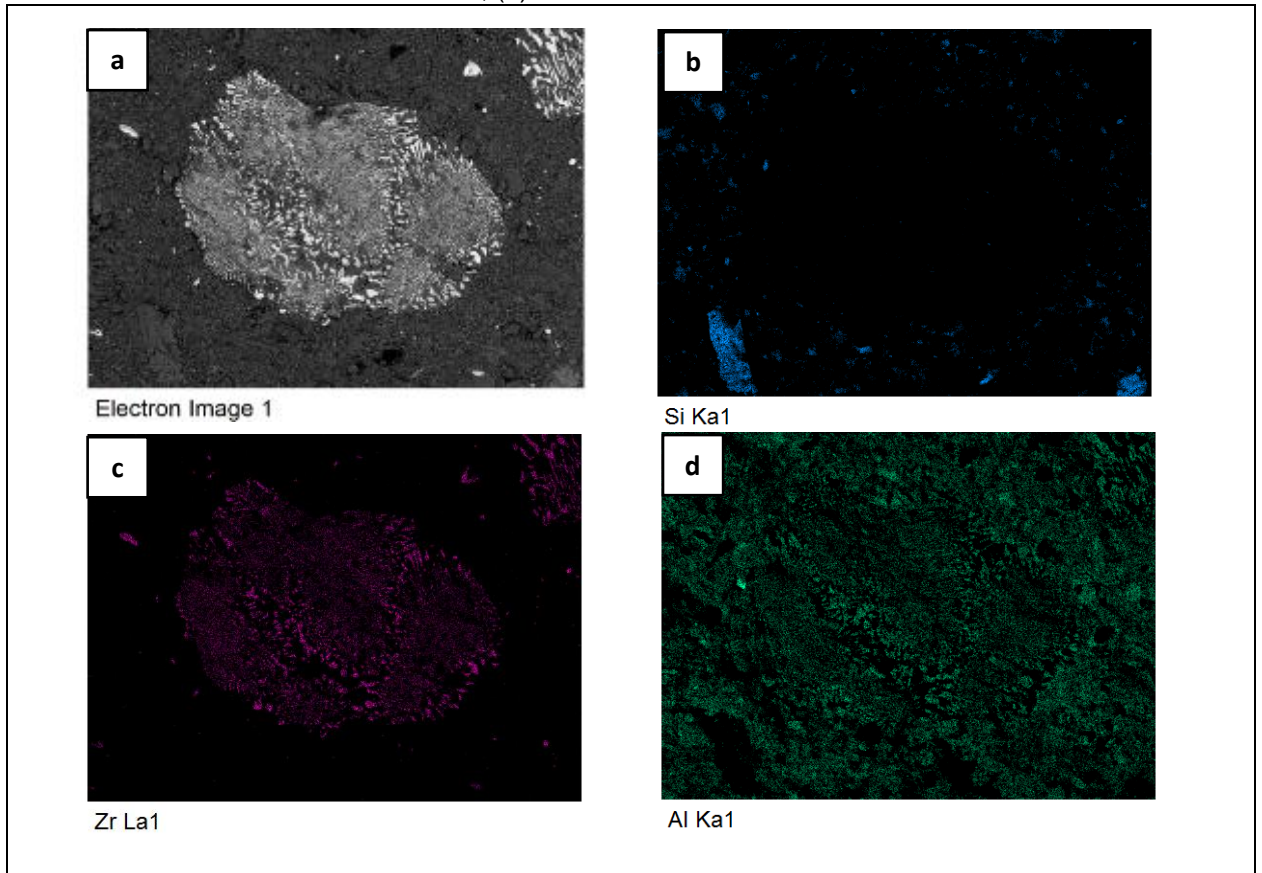
Em algumas amostras apareceu também um pico que pode indicar a presença de Grafite (C). O grafite diminui o molhamento da superfície do refratário e, portanto, dificulta que a escória entre na porosidade aberta do refratário, diminuindo, assim a área de contato da escória com a superfície do refratário. O grafite, então, diminui o raio dos poros, o que a Equação de Poiseule demonstra que diminui a taxa de penetração do líquido no refratário.

A presença da Moissanita ou Carborundum ( $SiC$ ) combinada a Badeleita ( $ZrO_2$ ) pode indicar a presença de grãos eletrofundidos formados a partir da mistura de Zr, Si e C a temperaturas superiores a  $2500^\circ C$  que é adicionado a refratários contendo carbono, como as placas refratárias de válvula gaveta, para melhorar a resistência a corrosão (DASGUTA, 2013). Estudos mostram também que adições de partículas em forma de agulhas (whiskers) de  $SiC$  e partículas de  $ZrO_2$ , podem ser misturadas às partículas de  $Al_2O_3$  para a formação de um compósito de alta resistência a fratura (BANSAL, 2005).

### 5.1.3 Análise Microestrutural

Para identificar as microestruturas presentes no material refratário  $Al_2O_3-ZrO_2-C$  da placa nova utilizou-se a técnica de mapeamento da imagem de MEV por EDS das Figura 17 e 18. Nessa técnica destaca-se com uma cor um determinado elemento por EDS em uma micrografia obtida por MEV, auxiliando na identificação dos microconstituintes. Tanto a Figura 17 como a Figura 18 apresentam regiões da placa refratária  $Al_2O_3-ZrO_2-C$  da placa nova em que a técnica foi aplicada. Foram destacados elementos encontrados na análise de composição química: Zr, Al e Si.

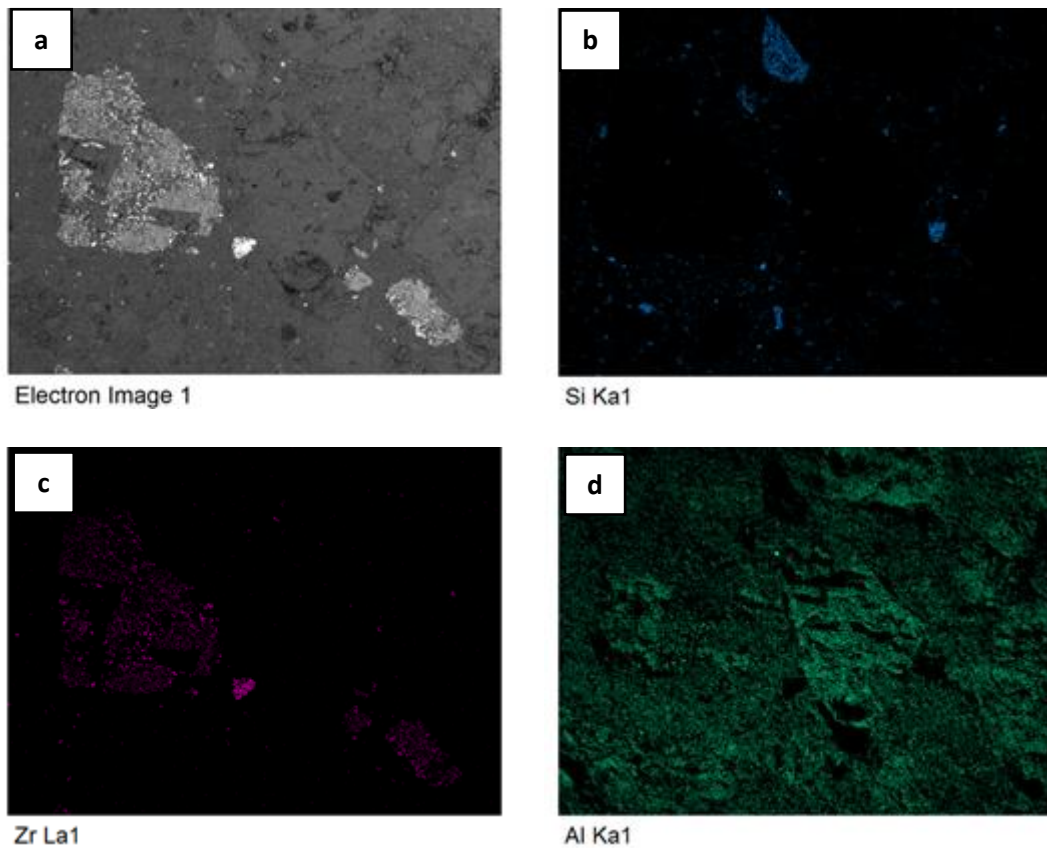
Figura 17. Mapeamento de imagem de MEV de microconstituintes do material da placa  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$ . (a) imagem sem destacar nenhum elemento, (b) intensificando o elemento Si, (c) intensificando o elemento Zr, (d) intensificando o elemento Al.



Fonte: Elaborado pela autora.

Na micrografia sem mapeamento por EDS de nenhum elemento Figura 17a, há um grão de aparência listrada, provavelmente um agregado formado por lamelas de  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , uma vez que a micrografia com mapeamento por EDS indica a presença de Zr e Al nessa região, respectivamente Figura 17c e 17d. Também é notável que o Al preenche praticamente toda a imagem, com exceção de algumas regiões como a que coincide a região na qual é indicada a presença de Si, no quadrante inferior esquerdo da Figura 17b. Isso mostra que a fase que compõe o grão de alto teor de Si, não contém Al.

Figura 18. Mapeamento de imagem de MEV/EDS de microconstituintes do material da placa  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$ . (a) imagem sem destacar nenhum elemento, (b) intensificando o elemento Si, (c) intensificando o elemento Zr, (d) intensificando o elemento Al.



Fonte: Elaborado pela autora.

Na micrografia sem mapeamento de elementos, Figura 18a, se pode ver que há agregados homogêneos e heterogêneos dispersos em uma matriz. Analisando-se a Figura 18b, identifica-se uma partícula de alta concentração de Si e baixa concentração de Al, portanto confirmando que a fase que compõe os grãos de alto teor de Si não contém Al, assim como identificado na Figura 17b. Uma vez que foi identificada a presença de Moissenita ( $\text{SiC}$ ) na análise mineralógica, essa poderia ser uma partícula deste mineral.

A partícula na esquerda da Figura 18a é uma partícula de estrutura lamelar de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , pois no diagrama na micrografia com mapeamento do Zr por EDS, na Figura 18c, essa região aparece colorida. No entanto, no mapeamento do Al feito na Figura 18d a região também está colorida, indicando que há os dois elementos na partícula. Isso demonstra que a Baldeleita não está na forma de partículas finas dispersas na matriz de alumina, como é usado o ZTA, mas sim na forma de partículas lamelares de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ .

Na Figura 18d apesar do Al estar presente em toda a imagem, há uma região onde é mais intenso. Essa região provavelmente corresponde a um grão de alumina eletrofundida.

Assim, a microestrutura das placas consiste de agregados de alumina eletrofundida ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), partículas de fases contendo Si – possivelmente SiC - e de agregados de estrutura lamelar  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  fundida em uma matriz de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

A utilização de estruturas lamelares  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  fundida torna possível a presença de um maior número de interfaces sem aumentar os contornos de grão. Isso é possível devido a estrutura lamelar do microconstituente eutético, uma vez que a energia da ponta da trinca pode ser dissipada na interface entre as lamelas de cada fase. Um maior número de interfaces torna a estrutura eutética mais resistente a fratura do que as fases que compõe o eutético independentemente (J.Y. Pastor, 2000).

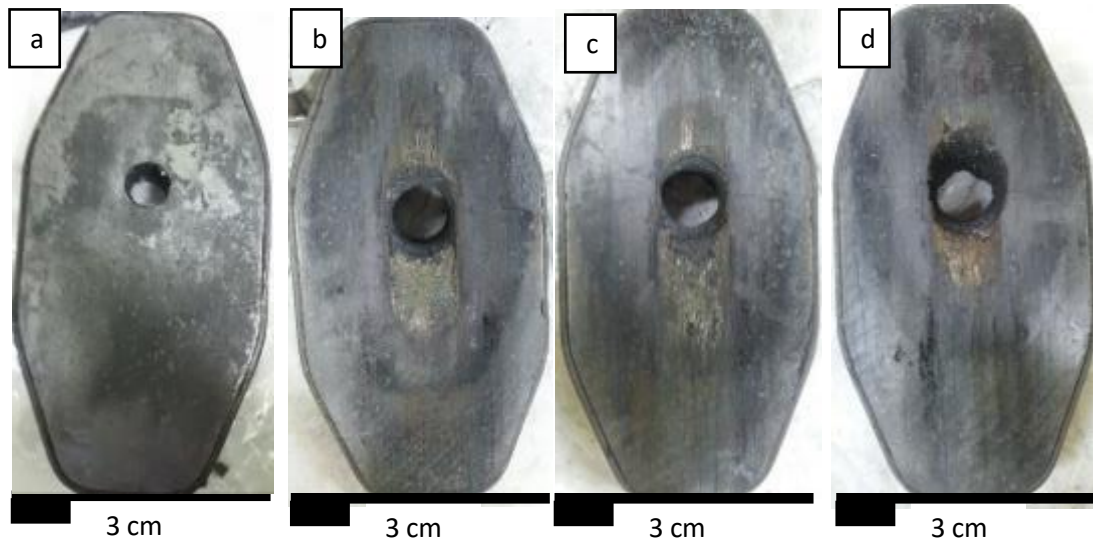
## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DE PLACAS *POST MORTEM*

### 5.2.1 Análise Visual

#### 5.2.1.1 Degradação aparente

Após usadas, as placas apresentam diferenças importantes quando comparadas a placa nova, Figura 19.

Figura 19. Placa nova (a) e placas após usadas (b), (c) e (d).



Fonte: Elaborado pela autora.

A mais evidente é o alargamento do furo quando comparamos a Figura 19a às Figuras 19b, 19c e 19d, que pode chegar a dobrar de tamanho. Dentre as possíveis causas do aumento do diâmetro do furo estão: a erosão decorrente da força cisalhante do fluxo de aço a altas pressões na parede do canal - que acaba por arrancar partículas de material refratário - e a corrosão química decorrente das interações químicas do aço líquido com as paredes do canal. Alguns autores consideram que a erosão abrange qualquer mecanismo em que haja deterioração de uma superfície, como Sahu (Sahu, 2009). Neste trabalho foi considerado erosão o mecanismo em que um agente físico, sólido ou líquido, atinge uma superfície de forma a remover material desta gradativamente, levando a fratura ou remoção dos grãos. No caso dos agentes líquidos, fatores como viscosidade, tipo de fluxo, direção de fluxo, temperatura e velocidade devem influenciar no nível de desgaste. A temperatura e a viscosidades influenciam na penetração da escória nos poros do material refratário, na difusão e na dissolução do refratário, estas descritas, respectivamente, pela Lei de Poiseuille, pela lei de Stokes-Einstein e pela equação de Nernst, sendo assim, variáveis importantes do processo.

Variáveis de processo como o uso de válvula semi-aberta ou totalmente aberta durante o lingotamento são possíveis fatores que influenciam no desgaste do canal da placa, uma vez que a direção, tipo de fluxo e velocidade com que o fluxo atinge a superfície do canal são afetadas. Apesar de não haver estudos quanto a

influência do grau de abertura da válvula gaveta da panela no desgaste das placas refratárias, há trabalhos que abordam a influência do controle de fluxo do distribuidor para a panela e do fluxo dentro do distribuidor na qualidade do aço, uma vez que o tipo de fluxo pode propiciar ou evitar a formação de inclusões no aço (HACKL, 2016) (MORALES, 2011). O uso de válvula semi-aberta gera um canal sinuoso, fazendo com que a porção da face da placa da válvula que bloqueia parte do fluxo seja diretamente atingida pelo mesmo. Essa condição propicia o desgaste da porção da superfície da placa inferior que é atingida. Uma vez desgastada a placa, o fluxo de material líquido pode infiltrar entre as duas placas, propiciando corrosão e abrasão. O desgaste nessa região pode tomar a forma de uma lingueta devido ao movimento de abertura e fechamento da válvula, como pode ser visto nas Figuras 19b, 19c e 19d.

Outra variável de processo que propicia o desgaste da placa é o uso de vara de oxigênio para desentupimento do canal da válvula gaveta da panela. As bordas lascadas do furo das placas após usadas das Figuras 19b, 19c e 19d podem ser resultantes deste processo. A vara pode ser usada para liberar a abertura do canal bloqueada quando a areia de vedação não escoar pelo canal livre ao ser aberto, o que seria preferível (CRUZ, 2016).

As altas temperaturas também levam a degradação das placas, a rachadura que aparece na Figura 19c, por exemplo, pode ser resultante do choque térmico. Enquanto que regiões claras como a indicada na Figura 20, podem ser resultado da descarbonetação.



Figura 20 Região da placa com perda de carbono.



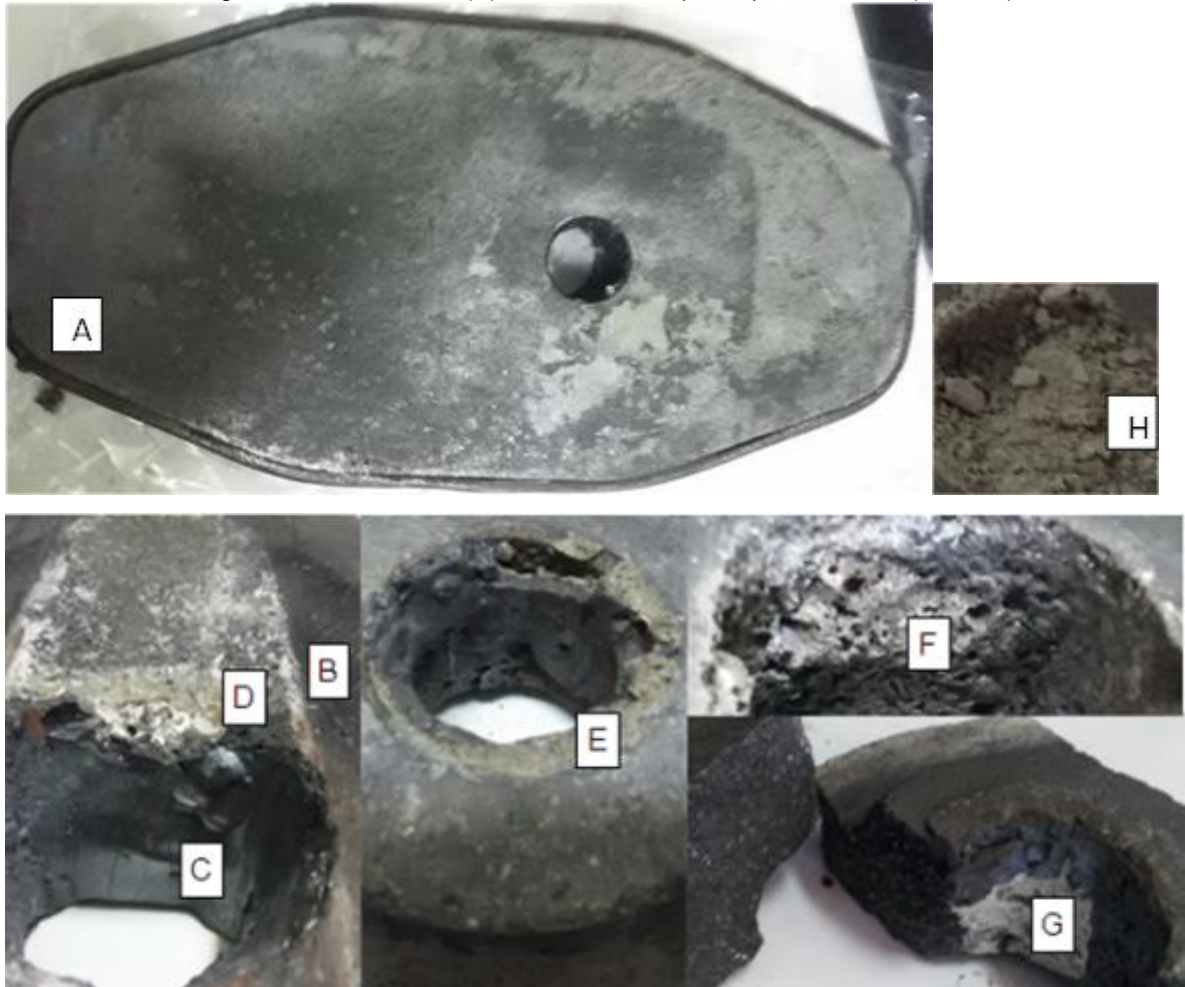
Fonte: Elaborado pela autora.

Isso pode ser compreendido pela oxidação do carbono em forma de  $\text{CO}_2$ , quando a placa atinge altas temperaturas em ambiente oxidante. A perda de carbono, além de facilitar o molhamento das placas por escória, pode gerar poros no lugar onde estava o carbono. Além disso, o carbono é um bom condutor, facilitando a homogeneização da temperatura da placa quando uma de suas faces entra em contato com material a alta temperatura, o que protege a placa de falhas resultantes de choque térmico. Dessa forma, a descarbonetação propicia a corrosão e o choque térmico.

#### 5.2.1.2 Materiais aderidos

A região próxima ao orifício do canal das placas após usadas foi analisada e percebeu-se materiais de aparência diversa aderidos a ela, como é mostrado na Figura 21. As amostras foram retiradas, identificadas por letras e descritas como na Tabela 8.

Figura 21. Placa nova (A) e materiais da placa *post mortem* (B até H)



Fonte: Adaptado de De Sousa, B.B.(2017)

Tabela 8. Identificação de amostras.

Nome	Descrição da amostra
A	Material da placa nova.
B	Material de aparência similar à da placa nova em região próxima do canal da placa após usada.
C	Material preto aderido ao canal da placa <i>post mortem</i> .
D	Material esverdeado aderido à extremidade do canal da placa <i>post mortem</i> em contato com a outra placa.
E	Material esverdeado aderido a extremidade do canal da placa <i>post mortem</i> em contato com a válvula, estando presente na mesma placa o material D.
F	Material poroso aderido ao canal da placa após usada.
G	Material esbranquiçado quebradiço aderido ao canal da placa após usada.
H	Amostra da escória de forno-panela.

Fonte: Adaptado de De Sousa, B.B. (2017).

Os materiais mostrados na Figura 21 e descritos na Tabela foram caracterizados nas próximas seções deste trabalho.

## 5.2.2 Análise de Composição

### 5.2.2.1 Composição química (FRX)

As análises de FRX das amostras de A à H, identificadas na Tabela 8 são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9. Composição química via FRX

Amostra/Elemento (%massa)	A	B	C	D	E	F	G	H
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	76,51	73,88	10,26	7,01	14,88	18,76	20,05	4,20
ZrO <sub>2</sub>	5,86	0,26	<0,10	<0,10	0,28	0,14	0,66	<0,10
SiO <sub>2</sub>	12,81	18,51	11,37	20,65	18,69	16,13	16,71	22,04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,17	0,72	53,24	0,62	11,73	4,96	6,28	3,16
CaO	0,29	1,32	18,21	51,36	37,55	44,97	44,33	55,41
Na <sub>2</sub> O	<0,10	0,41	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	0,18	<0,10
K <sub>2</sub> O	0,05	0,56	0,00	0,11	0,15	<0,10	0,18	<0,10
HFO <sub>2</sub>	0,13	0,17	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	0,11	<0,10
MnO	0,04	<0,10	0,57	1,55	2,90	0,49	0,79	1,77
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,94	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	0,21
SO <sub>3</sub>	0,07	<0,10	<0,10	0,56	0,34	1,07	0,77	0,70
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	0,20	0,06	0,08
MgO	<0,10	<0,10	4,17	12,10	8,47	9,25	5,66	3,50
TiO <sub>2</sub>	<0,10	<0,10	0,18	0,57	0,44	0,52	0,48	0,68
BaO	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	0,20	<0,10	<0,10	<0,10

Fonte: De Sousa, B.B. (2017).

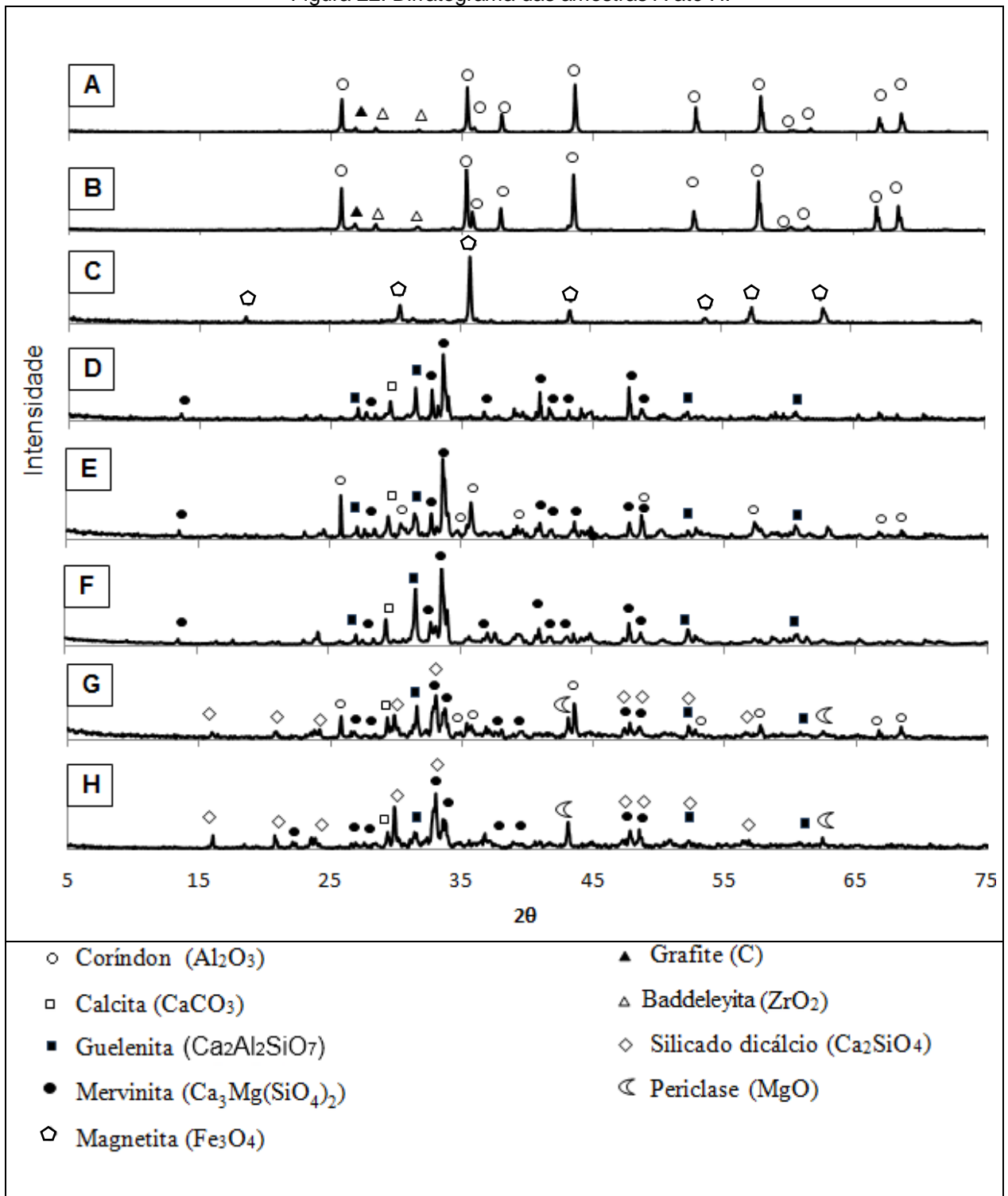
A amostra retirada da região da placa *post mortem* (amostra B), próxima ao canal, e da placa nova (amostra A) demonstram composição com teores similares dos principais constituintes, sendo 73% a 77% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 10% a 13% de SiO<sub>2</sub>. No entanto, a concentração de ZrO<sub>2</sub> é superior na placa após usada. Isso ocorre, provavelmente, pois o ZrO<sub>2</sub> não se encontra distribuído homogeneamente na placa, mas sim em agregados dispersos na microestrutura. Outra diferença é a maior concentração de SiO<sub>2</sub>, CaO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na região analisada da placa após usada se comparada a placa nova. Isso provavelmente se deve à ocorrência de difusão de

espécies presentes na escória e no aço líquido para o material da placa. O material “preto”, amostra C, é majoritariamente constituído de fases contendo ferro, provavelmente, referente ao aço que interagiu com o ar e os resquícios de escória aderidos à placa. Os demais materiais aderidos ao canal da placa, amostras D, E, F e G, são similares, tem alto teor de CaO, entre 37% e 52%, teor de SiO<sub>2</sub> entre 16% e 20%, teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre 7% e 20% e teor de MgO entre 5% e 13%, além de outros elementos em menor proporção. Isso indica que os materiais aderidos são resultado do contato da escória, amostra H, com o canal da placa, uma vez que a escória apresenta alto percentual de CaO em sua composição, 55,41%.

#### 5.2.2.2 Composição mineralógica (DRX)

A Figura 22 mostra os difratogramas de fases das amostras identificadas na Tabela 9, de A até H.

Figura 22. Difratograma das amostras A até H.



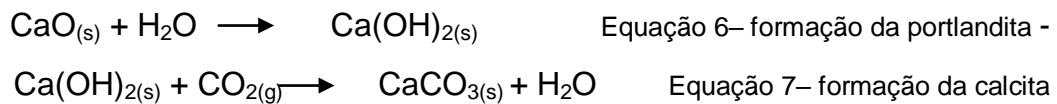
Fonte: De Sousa, B.B. (2017).

Na amostra da placa nova (amostra A) e na amostra de placa após usada (amostra B) observa-se a presença das fases cristalinas Coríndon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Grafite (C) e Baddeleyita ( $\text{ZrO}_2$ ) sugerindo que não há formação significativa de novas fases

no material da placa onde não há material aderido do processo, mesmo na região relativamente próxima ao canal.

A amostra de material “preto” (amostra C) revela que o mesmo é Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), o que está de acordo com o FRX e, portanto, confirma se tratar de resquícios de aço que oxidaram no canal.

Os materiais aderidos D, E e F apresentam fases características da escória, a Guelenita ( $\text{Al}_2\text{Ca}_2\text{O}_7\text{Si}$ ), a Mervinita ( $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ ) e a cal recarbonatada (Calcita,  $\text{CaCO}_3$ ). O mecanismo de recarbonatação da cal é explicado conforme proposto na literatura, primeiro formando a cal apagada ou portlandita, Equação 6, e depois formando Calcita, Equação 7 (VLCEK, 2016).



A Calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) é provavelmente resultado da hidratação da cal ( $\text{CaO}$ ) gerada pelo contato com a umidade do ar que forma a Cal apagada ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) (Equação 6) e que por sua vez forma a Calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) ao entrar em contato com o Dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) do ar (Equação 7).

As amostras E e G ainda contém resquícios de Coríndon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), provavelmente proveniente da interface do material com a placa. Esse resultado está de acordo com o obtido no FRX, uma vez que os elementos que constituem essas fases são majoritários nos resultados de composição química dessas amostras.

O material G, além das fases contidas nas amostras D, E e F, apresenta também outras fases encontradas na escória, como Periclásio ( $\text{MgO}$ ) e Silicato dicálcico ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_2$ ), isso sugere que o material aderido G sofreu modificações menos intensas que o D, E e F. Ele pode, por exemplo, ser resultante da última corrida, enquanto os outros ficaram aderidos à placa por várias corridas, sendo modificados por interações químicas em razão de processos de difusão e ação da temperatura.

Estudos sobre as reações de  $\text{CaO}$  na matriz de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) mostram que, durante o escoamento do fluxo pela válvula gaveta, a sílica presente

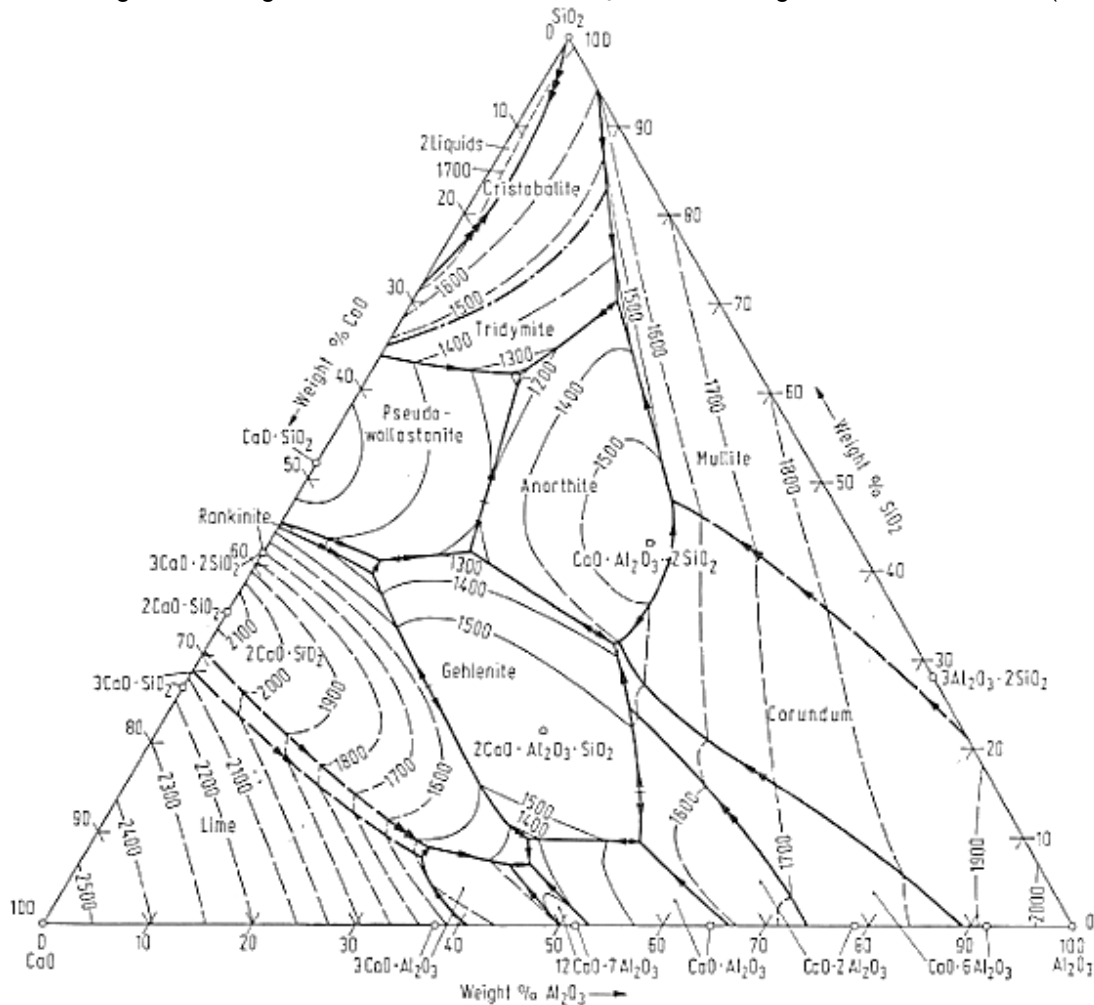
reage com a Cal (CaO), formando silicatos de cálcio, como foi identificado o silicato dicálcico (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub>) na análise da amostra de escória H.

Segundo Nascimento (2007) a formação de Guelenita (Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>) pode ocorrer devido à reação da alumina presente na matriz com Silicato de cálcio, mas ela também pode se formar diretamente pela reação da alumina e da sílica do refratário com o CaO presente na escória (Equação 8) (WEI GU, 2006; VARELA, 1991; GALINARI, 2014).



Além de ser uma fase de temperatura de fusão relativamente baixa, 1590°C, ela conhecidamente pode reagir com outras fases do sistema ternário Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaO, Figura 23, como a Anortita (CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) e, dessa forma, gerando fases de temperatura de fusão relativamente baixas, podendo chegar a 1265 °C. Essas temperaturas são inferiores ou relativamente próximas a temperatura de lingotamento, 1560 °C, propiciando a fusão ou dissolução desses compostos quando em contato com o fluxo de aço líquido. Isso propicia o desgaste das regiões do refratário em que há a formação da Guelenita (Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>) e, conseqüentemente, o aumento de porosidade (NASCIMENTO, 2007). Como é conhecido, a corrosão química facilita a degradação das placas, já que altera as propriedades do material, de modo a diminuir a resistência às solicitações térmicas e mecânicas (LEE; ZHANG, 2013).

Figura 23. Diagrama de fases ternário  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$  segundo Muan e Osborn (1965).



Fonte: ARNULF MUAN (1965).

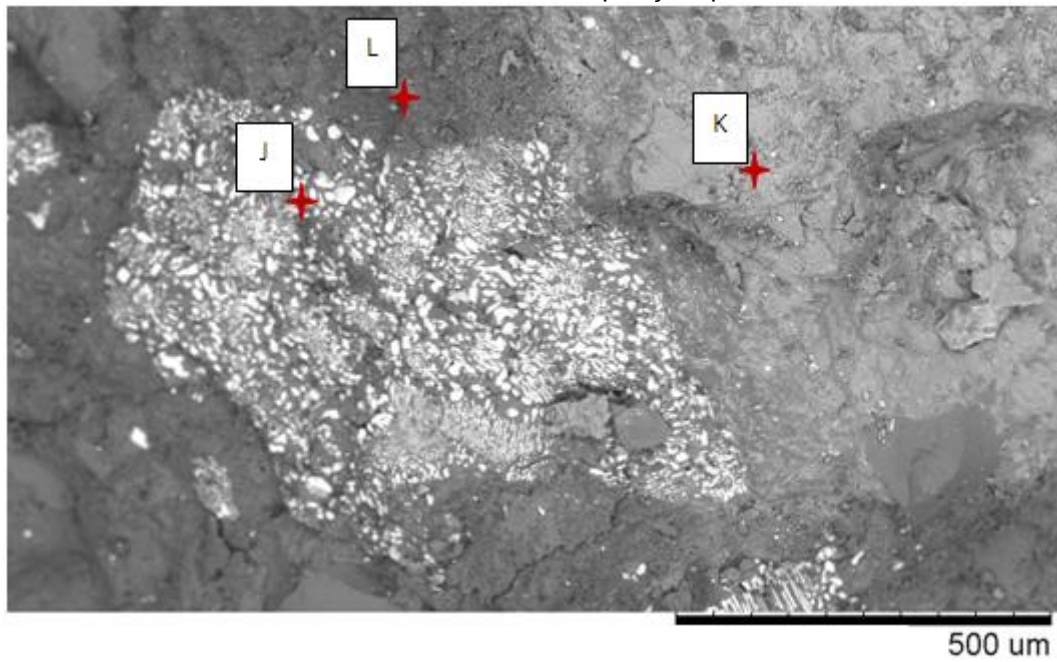
### 5.2.3 Análise da Microestrutura (MEV/EDS)

#### 5.2.3.1 Microestrutura da superfície

As imagens obtidas por MEV na Figura 24 e Figura 25 mostram regiões do canal de uma das placas *post mortem* com material aderido proveniente da escória. As composições qualitativas obtidas via EDS dessas regiões, J, K, L, M e N, são apresentadas na Tabela 10.

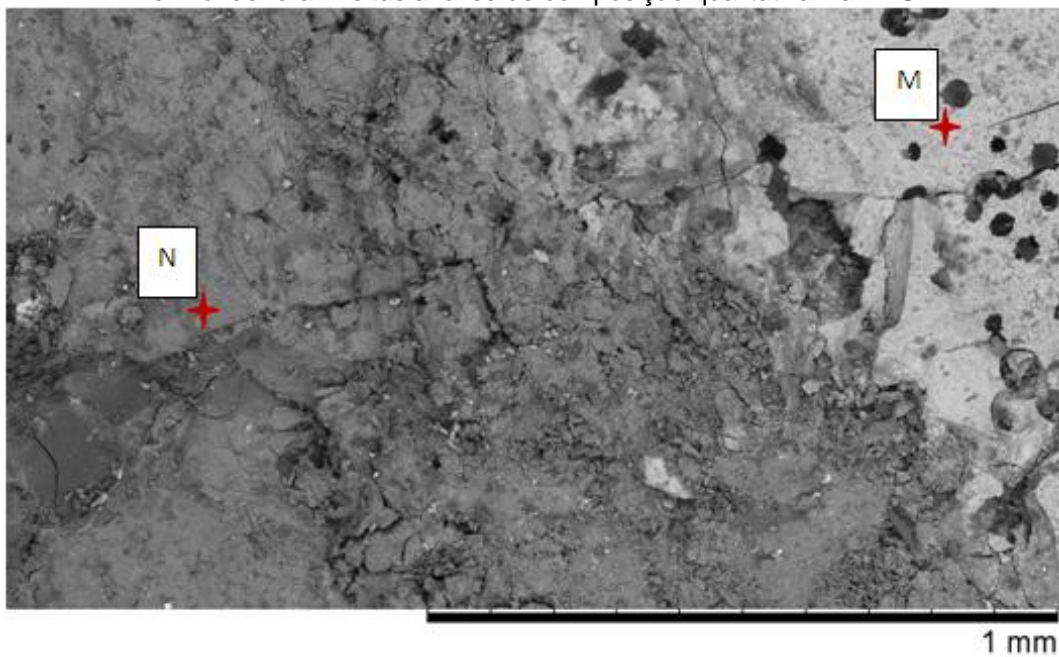


Figura 24. Imagem de MEV de materiais aderidos ao canal da placa de aciaria indicando os pontos J, K e L onde foram feitas análise de composição qualitativa via EDS.



Fonte: De Sousa, B.B. (2017).

Figura 25. Imagem de MEV de materiais aderidos ao canal da placa de aciaria indicando os pontos M e N onde foram feitas análise de composição qualitativa via EDS.



Fonte: De Sousa, B.B. (2017).

Tabela 10. Composição qualitativa por EDS dos pontos J, K, L, M e N do canal da placa (Figuras 24 e 25).

Elemento/ Região	J (%massa)	K (%massa)	L (%massa)	M (%massa)	N (%massa)
Oxigênio	36,37	35,95	44,11	32,33	50,28
Sódio	0,36	-	0,18	-	-
Magnésio	0,21	0,63	-	-	0,92
Alumínio	7,07	13,91	19,11	5,65	14,30
Silício	3,80	6,02	2,86	3,57	8,35
Enxofre	-	-	0,11	-	-
Cálcio	1,05	36,63	0,26	7,65	20,09
Manganês	0,57	0,76	0,27	-	-
Ferro	-	0,65	0,14	39,15	0,45
Zircônio	32,83	1,31	0,83	-	-
Ouro	1,86	-	-	-	-
Estanho	-	-	-	-	0,45

Fonte: De Sousa, B.B. (2017).

A partir dos resultados da Tabela 10, é possível concluir que na Figura 24, a região J é um agregado de zircônia; a região K e N nas Figuras 24 e 25 são constituídas de alumina e, principalmente, cal, sendo, portanto, regiões de material aderido ou de reação entre material aderido e placa. A região L, na Figura 24, composta principalmente por Al é, provavelmente, o material da própria placa; e a região M na Figura 25 é composta principalmente de Fe, sendo, portanto, aço fundido que ficou aderido durante o lingotamento. Outras placas *post mortem* também foram analisadas por MEV/EDS e os resultados foram similares aos aqui apresentados.

Assim, a microestrutura da superfície e os resultados de composição do EDS indicam que os materiais aderidos são provavelmente resquícios de aço, escória e produto de corrosão entre a escória e o refratário.

### 5.2.3.2 Microestrutura da interface de reação

A Figura 26 mostra um esquema que explica o local da interface entre a placa após usada com material aderido, ilustrado na imagem obtida por MEV da Figura 27. As regiões identificadas com números de 1 a 8 indicam regiões cuja composição foi analisada via EDS, sendo a região 1 na placa e a região 8 no material aderido. Esta análise mostra claramente a variação composicional ao longo da região. A composição em cada região é apresentada na Tabela sendo a distância entre a região 1 e 8 de cerca de 2,2 mm e mostra que ocorre variação acentuada nos percentuais de Ca e Al entre a região 4 e 7. A Figura 28, que traz a relação entre a posição e a composição na amostra, destaca o aumento de Ca e a diminuição de Al da placa em direção ao material aderido. A partir da variação da composição é possível supor a faixa de espessuras dentro da qual está a zona de reação da interface. Assim, verificou-se que há uma provável zona de interação entre a superfície da placa e o material aderido de espessura dentro da faixa de 0,4 mm a 1,2 mm.

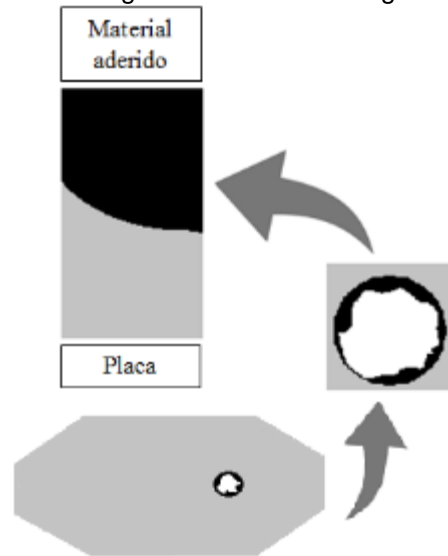
O diâmetro do canal de uma placa nova cerca de 20 mm, no entanto, o diâmetro de uma placa após usada pode alcançar em média um valor 57% maior (SOUSA, 2014). Ao se considerar o valor da espessura de reação, supondo-se uma zona de degradação estrutural da peça, mesmo que seja difícil se estimar um valor numérico, nota-se que a contribuição da corrosão estando entre 0,4 e 1,2mm é bastante significativa em relação ao aumento de diâmetro do canal de placa.

Uma placa usada apresentará um desgaste cuja intensidade será o resultado da sinergia entre a degradação química, a qual reduz a resistência mecânica da mesma da superfície, combinada a intensa erosão causada pelo fluxo de aço. Este, muitas vezes, pode dificultar a percepção da ação de corrosão, já que renova a superfície, retirando os compostos (fases) de corrosão. Portanto, o mecanismo de degradação de placas apresenta-se em uma sequência semelhante à de outros materiais refratários, quanto à corrosão, mas também com a peculiaridade do forte desgaste erosivo pela passagem do aço em alta pressão.

A corrosão de placas apresenta semelhança ao mecanismo proposto de corrosão de refratários óxido-C: perda de carbono, molhagem, corrosão química,

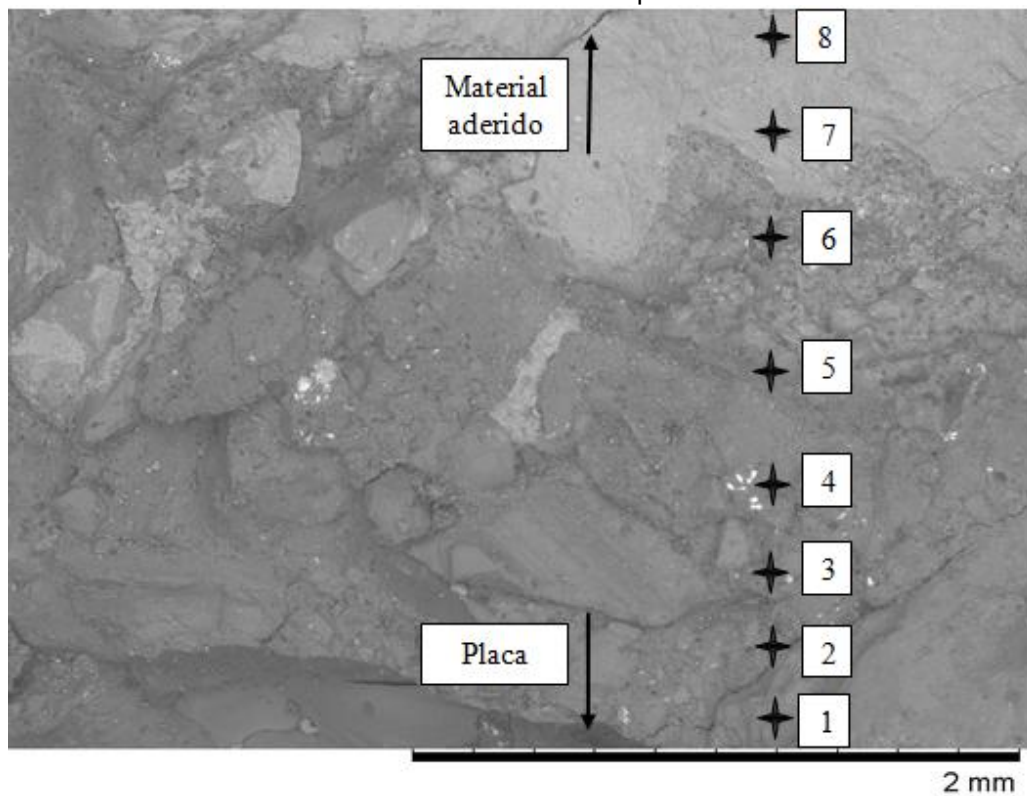
abrasão/erosão. Assim, a erosão pode atuar de modo independente e/ou sinérgico à corrosão (ZHANG, 2004).

Figura 26 Esquema mostrando a região analisada na imagem obtida por MEV (Figura 27).



Fonte: De Sousa, B.B. (2017).

Figura 27. MEV da interface entre o material aderido à superfície do furo e o material refratário.



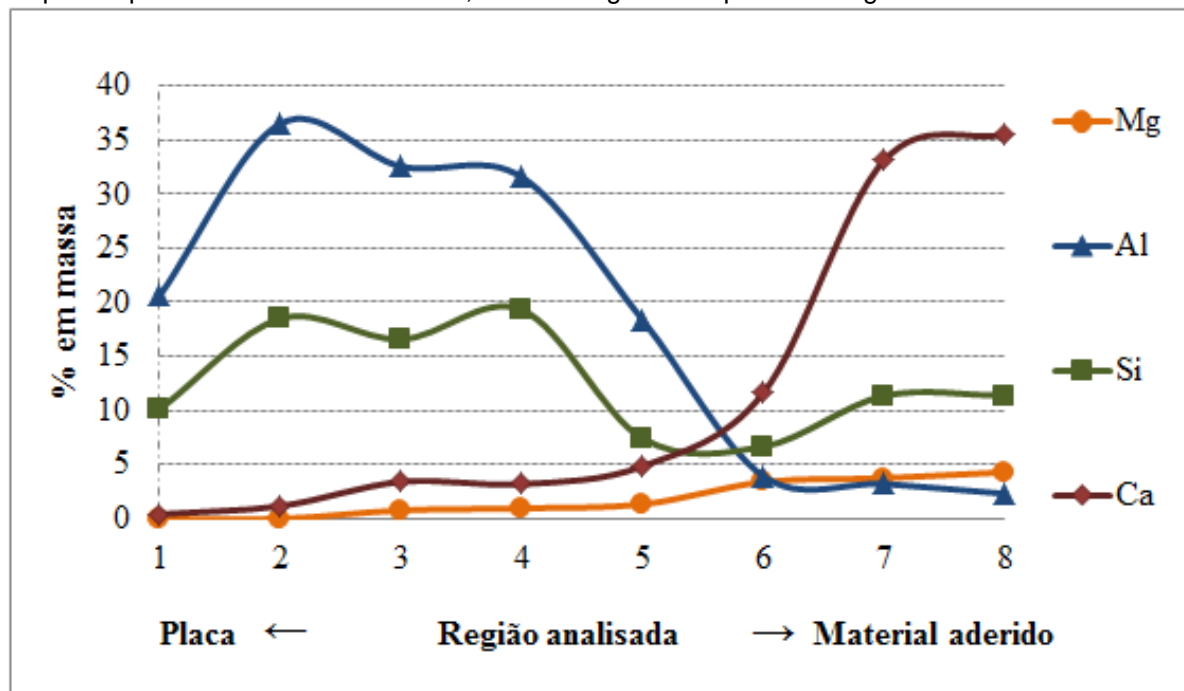
Fonte: De Sousa, B.B. (2017).

Tabela 11. Composição química qualitativa por EDS de oito regiões na direção transversal a interface entre material aderido e placa, sendo a região 1 a mais próxima à superfície da placa e a região 8 a mais próxima ao material aderido a placa (Figura 27).

Amostra (%massa)	1	2	3	4	5	6	7	8
O	38,26	42,645	44,37	43,76	38,38	32,28	37,84	38,53
F	-	-	-	-	-	4,93	-	-
Na	0,38	0,793	0,45	0,3	0,12	-	-	-
Mg	-	-	0,78	0,96	1,34	3,4	3,75	4,29
Al	20,61	36,51	32,54	31,56	18,35	3,93	3,22	2,32
Si	10,12	18,49	16,58	19,3	7,41	6,66	11,36	11,36
S	-	-	-	-	-	0,24	-	-
K	-	0,37	0,25	0,26	-	-	-	-
Ca	0,42	1,17	3,41	3,19	4,86	11,64	33,12	35,53
Ti	-	-	-	-	0,17	0,68	-	-
Cr	-	-	-	-	-	0,28	-	-
Mn	0,27	-	0,47	-	0,33	1,44	1,11	-
Fe	-	-	0,43	-	0,23	1,25	-	0,94
Pt	0,48	-	-	0,64	-	-	-	-
Zr	-	-	0,67	-	-	0,25	-	-

Fonte: De Sousa, B.B. (2017).

Figura 28. Gráfico mostrando a variação dos elementos Mg, Al, Si e Ca no decorrer da interface entre a placa após uso e o material aderido, sendo a região 1 na placa e a região 8 no material aderido.



Fonte: De Sousa, B.B. (2017).

Na análise visual das placas após uso conclui-se que elas degradam de forma intensa e que provavelmente vários processos de degradação funcionam de forma sinérgica. Um dos fatores é a perda de carbono, no entanto, nesta análise ela não pode ser avaliada devido a técnica utilizada. A composição em cada região é apresentada na Tabela e mostra que ocorre variação acentuada nos percentuais de Ca e Al entre a região 4 e 7. A análise da composição dos materiais aderidos mostrou que há escória ou produto de corrosão aderidos a placa, bem como resquícios de aço ou óxido de ferro. Ainda, o estudo da camada de reação das placas o uso mostra que a sua espessura é maior que 0,4 mm e menor que 1,2 mm. A análise mineralógica, por sua vez, indica a presença de fases que podem ser produto de corrosão entre a escória e a placa.

### 5.3 ENSAIO DE CORROSÃO ESTÁTICA

#### 5.3.1 Análise Visual

A Figura 29 mostra os corpos de prova e as suas tampas após o ensaio.

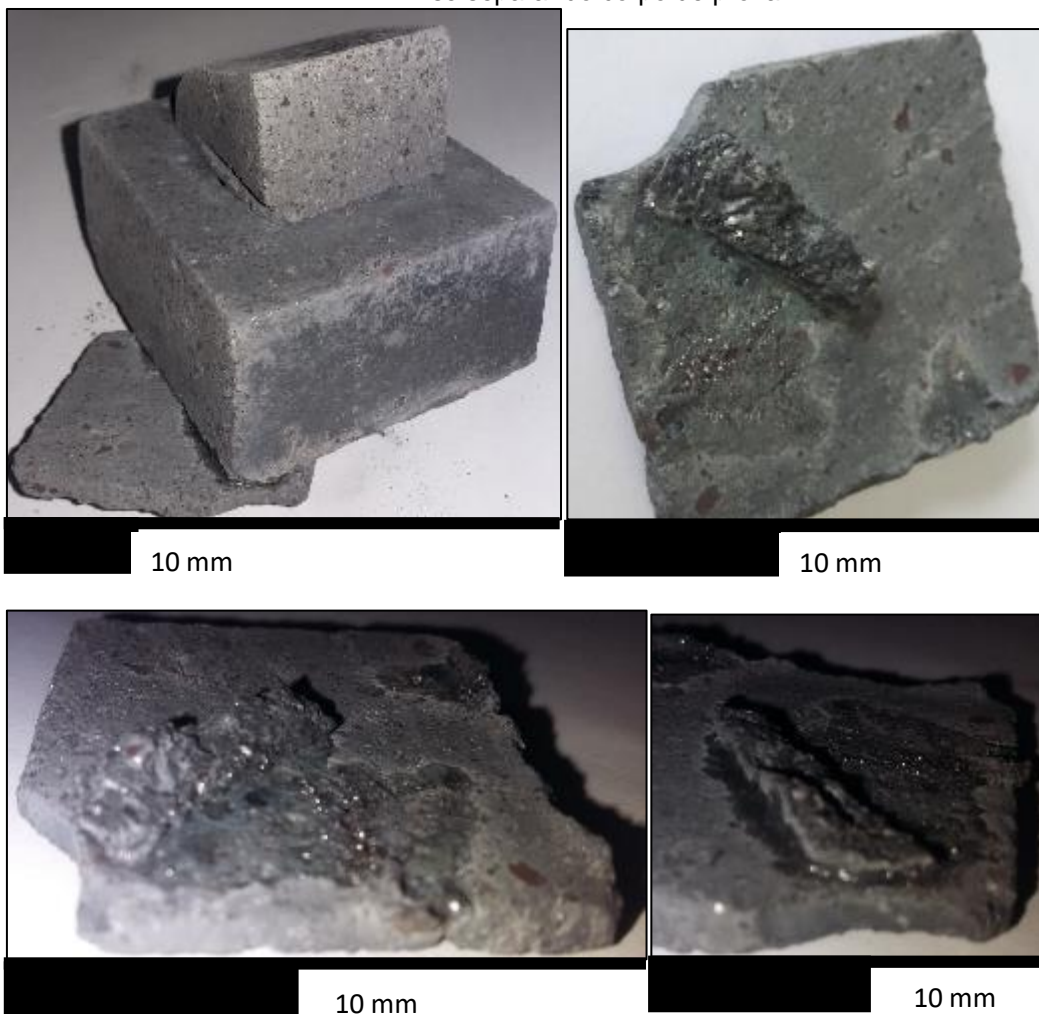
Figura 29. Corpos de prova após ensaio de corrosão estática



Fonte: Elaborado pela autora.

Após o ensaio, a tampa de um dos corpos aderiu à base de outro corpo de prova pela ação ligante de resquícios de escória provenientes da preparação dos corpos de prova. Ao forçar a separação dos dois, ocorreu fratura do material refratário em algumas regiões, como mostrado na Figura 30. Assim buscou-se um teste capaz de demonstrar a degradação devido a adesividade da escória com o material da placa, sendo o teste escolhido o de tração direta, cujo resultado será apresentado na seção destinada a ele.

Figura 30. Detalhe da base do corpo de prova unido a tampa por escória e da tampa após forçada a se separar do corpo de prova.



Fonte: Elaborado pela autora.

Foram retiradas amostras dos corpos de prova antes e depois do ensaio. Essas amostras foram identificadas e descritas como mostrado na Tabela 12.

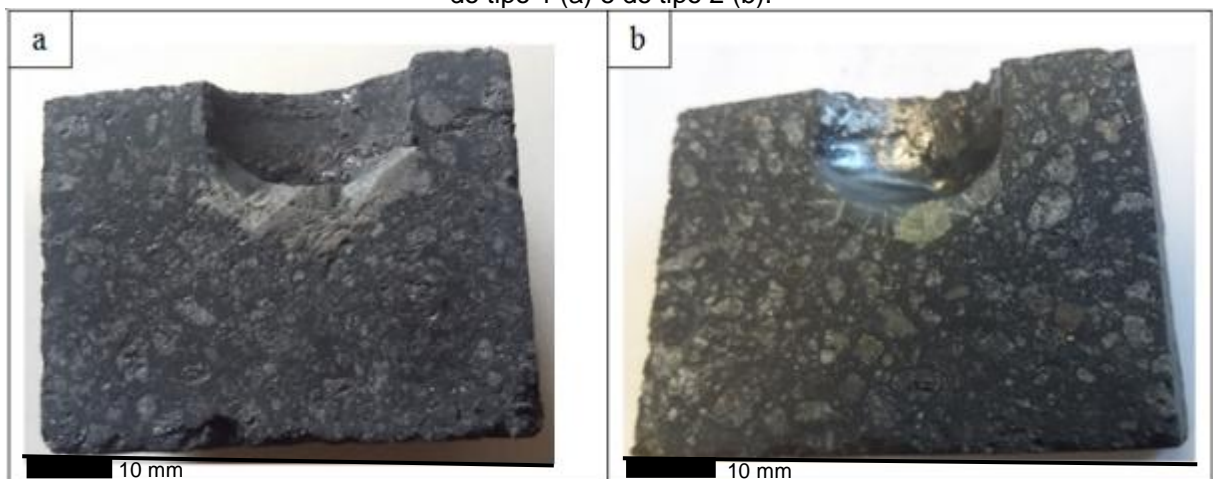
Tabela 12. Identificação de amostras de escória 1 e 2 antes e depois do teste de corrosão estático e amostras retiradas de placas *post mortem*.

ID	Descrição
PA	Material original da placa
S1A	Escória de processo de refino secundário do tipo de aço 1
S2A	Escória de processo de refino secundário do tipo de aço 2
S1B	Escória de processo de refino secundário do tipo de aço 1 após o teste de corrosão estática.
S2B	Escória de processo de refino secundário do tipo de aço 2 após o teste de corrosão estática.
SC	Escória aderida a placa post-mortem
P1B	Material da placa retirado do corpo de prova usado no teste de corrosão estática com Escória S1.
P2B	Material da placa retirado do corpo de prova usado no teste de corrosão estática com Escória S2.
PC	Material da placa após o uso.

Fonte: Adaptado de SOUSA, B. B. de (2017).

O corte transversal do corpo de prova do teste de corrosão estática após o ensaio é mostrado na Figura 31.

Figura 31. Corte transversal do corpo de prova do teste de corrosão estático preparado com escória do tipo 1 (a) e do tipo 2 (b).



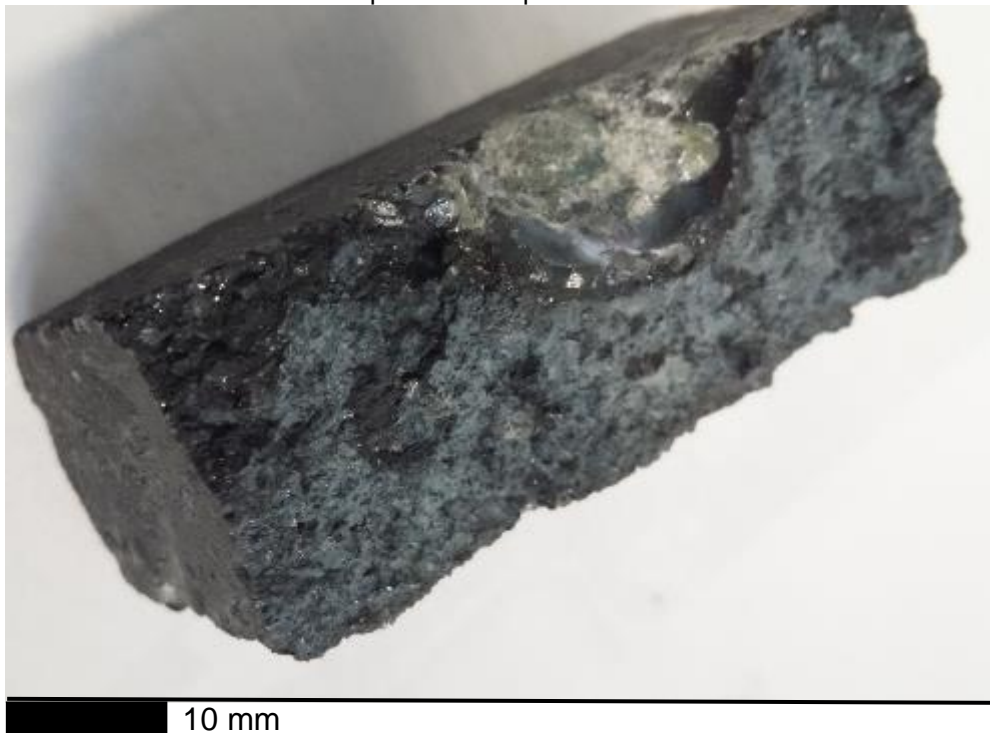
Fonte: SOUSA, B. B. de (2017).



O material dentro do corpo de prova preparado com a escória S1 é cinza/branca, Figura 31a, enquanto que na amostra preparada com escória S2 é verde, Figura 31b. O teste mostra que a corrosão química não é intensa, pois a olho nu não se observa a diferença da interface entre o refratário e a escória e a interface entre o refratário e o ar dentro do corpo de prova.

Durante a extração da escória dos corpos de prova para análise do material após o ensaio, o corpo de prova fraturou, exibindo um plano esbranquiçado, como mostra na Figura 32. Esse plano sugere que houve infiltração de escória ou infiltração dos gases provenientes desta na região.

Figura 32. Plano da fratura que ocorreu no corpo de prova durante o processo de extração da escória para análise pós ensaio.



Fonte: Elaborado pela autora.

### 5.3.2 Análise de Composição

A técnica para análise de composição via FRX usada foi comparativa, pois não estavam disponíveis padrões adequados para a análise de composição absoluta de todos os elementos, Tabela 13.

Tabela 13. Análise de composição comparativa de alguns elementos presentes nas amostras (% em massa).

	S1A	S1B	S2A	S2B	PA	PC	P1B	P2B	SC
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	15	4	7	67	53	68	64	4
SiO <sub>2</sub>	37	31	33	35	31	36	22	25	37
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	2	1	6	0	3	7	8	3
ZrO <sub>2</sub>	0	0	0	0	2	5	0	3	0
CaO	51	45	48	46	0	2	1	0	50
TiO <sub>2</sub>	0	1	0	4	0	0	2	0	1
MnO	0	2	2	1	0	0	0	0	2
MgO	7	4	11	1	0	0	0	0	3

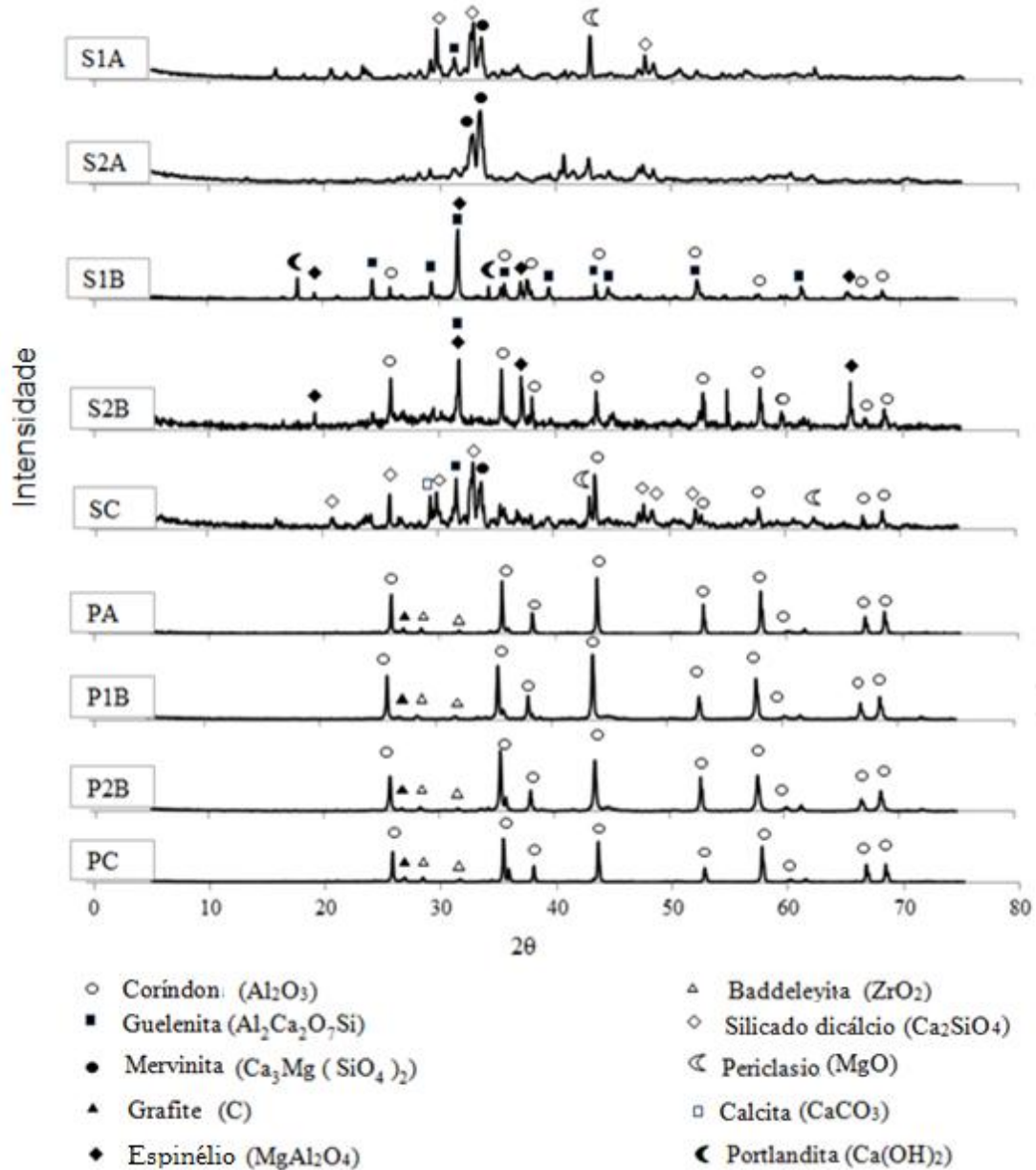
Fonte: Elaborado pela autora.

Identificou-se que ambas as escórias após o ensaio apresentam maior percentual de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, um menor percentual de CaO e um menor percentual de MgO, o que indica difusão do Al do corpo de prova da placa para a escória. Foi verificado também o aumento do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na escória após o experimento. Uma vez que não foi adicionado nenhum novo componente contendo Fe e que a placa não contém Fe em sua composição, esse resultado não era esperado. Sugere-se que este aumento esteja associado ao desgaste da broca de aço no processo de perfuração da peça refratária para confecção do corpo de prova, bem como ao processo de retirada da escória de dentro do corpo de prova com ferramentas metálicas. A alumina é muito dura, desgastando as ferramentas metálicas que acabam por contaminar as amostras. As amostras de escória apresentam ainda pequenas quantidades de MnO e tanto as amostras de escória como as amostras de placa demonstram que pode ter contaminações de TiO<sub>2</sub> da escória.

Os valores de ZrO<sub>2</sub> variam de uma amostra para a outra, uma vez que a ZrO<sub>2</sub> aparece em grãos dispersos, não sendo possível retirar uma amostra representativa

do total da placa e ao mesmo tempo retirar porções de material representativos da região da placa em contato com a escória. A análise mineralógica das amostras, é mostrada na Figura 33.

Figura 33. Difragrama das amostras S1A, S2A, S1B, S2B, SC, PA, P1B, P2B. e PC.



Fonte: Adaptado de SOUSA, B. B. de (2017).

Os difratogramas das amostras PA, P1B, P2B e PC indicam a presença de Coríndon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Grafite (C) e Baddeleyita ( $\text{ZrO}_2$ ); Escória do tipo 1 (S1A) é composta majoritariamente de Silicado de Calcio ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ), Guelenita ( $\text{Al}_2\text{Ca}_2\text{O}_7\text{Si}$ ), Periclásio (MgO) and Mervinita ( $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ ); escória do tipo 2 (S2A) é composta

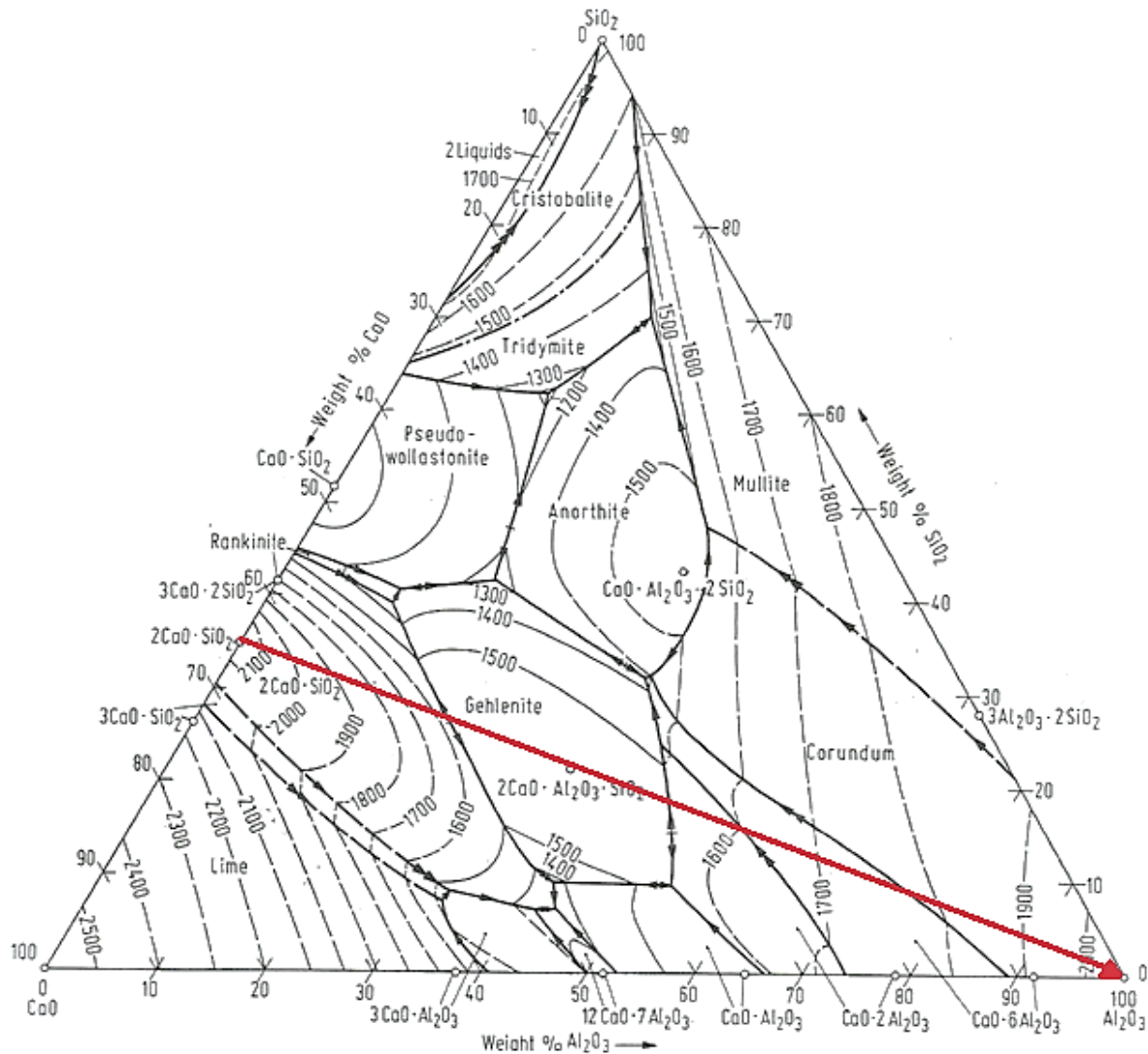
majoritariamente de Mervinita ( $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ ); após o teste de corrosão a escória do tipo 1 (S1B) é composta principalmente de Corídon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Guelenita ( $\text{Al}_2\text{Ca}_2\text{O}_7\text{Si}$ ), Portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) e Espinelio ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ); escória do tipo 2 após o teste de corrosão (S2B) é composto de Corídon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Guelenita ( $\text{Al}_2\text{Ca}_2\text{O}_7\text{Si}$ ) e Espinelio ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ). A escória aderida a placa *post mortem* (SC) é composta majoritariamente de Silicato dicálcico ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ), Guelenita ( $\text{Al}_2\text{Ca}_2\text{O}_7\text{Si}$ ), Periclásio ( $\text{MgO}$ ), Mervinita ( $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ ) e Calcita ( $\text{CaCO}_3$ ). As amostras de escória apresentam também um difratograma com base irregular, indicando que estas amostras provavelmente contêm fases amorfas.

Na amostra de placa nova (PA), na amostra de placa pós-uso (PC) e nas amostras de placa pós-experimento (P1B e P2B) as fases cristalinas identificadas foram Corídon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Grafite (C) e Baddeleyta ( $\text{ZrO}_2$ ). Portanto não há transformação mineralógica significativa no material da placa. Por outro lado, as fases das amostras de escória mudaram após o teste de corrosão. Quase todas as fases identificadas após o experimento continham Al, indicando que reações envolvendo transferência de átomos de Al ocorreram durante o experimento.

A escória do tipo 1 (S1A) antes do experimento era composta principalmente de Silicato dicálcico ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ), Guelenita ( $\text{Al}_2\text{Ca}_2\text{O}_7\text{Si}$ ), Periclásio ( $\text{MgO}$ ) e Mervinita ( $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ ). Após o experimento, a escória (S1B) passou a ser composta de Corídon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Guelenita ( $\text{Al}_2\text{Ca}_2\text{O}_7\text{Si}$ ), Espinelio ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) e Cal apagada ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ).

A Cal apagada deve ser resultado da reação do CaO com a água. A formação de Guelenita pode ocorrer devido a ação da matriz de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com o Silicato dicálcico presente na escória (Varela, 1991). O desaparecimento do Silicato dicálcico ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) na escória do tipo 1 após o experimento nos corpos de prova de refratário  $\text{Al}_2\text{O}_3$  confirma a hipótese. Essa transformação pode ser explicada pelo diagrama de fases ternário  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -CaO na Figura 34, mostrando que quando o Silicato dicálcico ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) entra em contato com o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a reação favorável termodinamicamente é a de formação da guelenita a  $1590^\circ\text{C}$ , Figura 34. Portanto durante o experimento a  $1600^\circ\text{C}$  essa fase estava líquida e pode incorporar-se a escória líquida, diminuindo a quantidade de fase sólida e aumentando a de fase líquida.

Figura 34. Diagrama de fases ternário  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$  indica a direção em que há incremento de Al na fase Silicato dicálcico até a formação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mostrando que termodinamicamente a fase Guelenita é formada nesse processo.

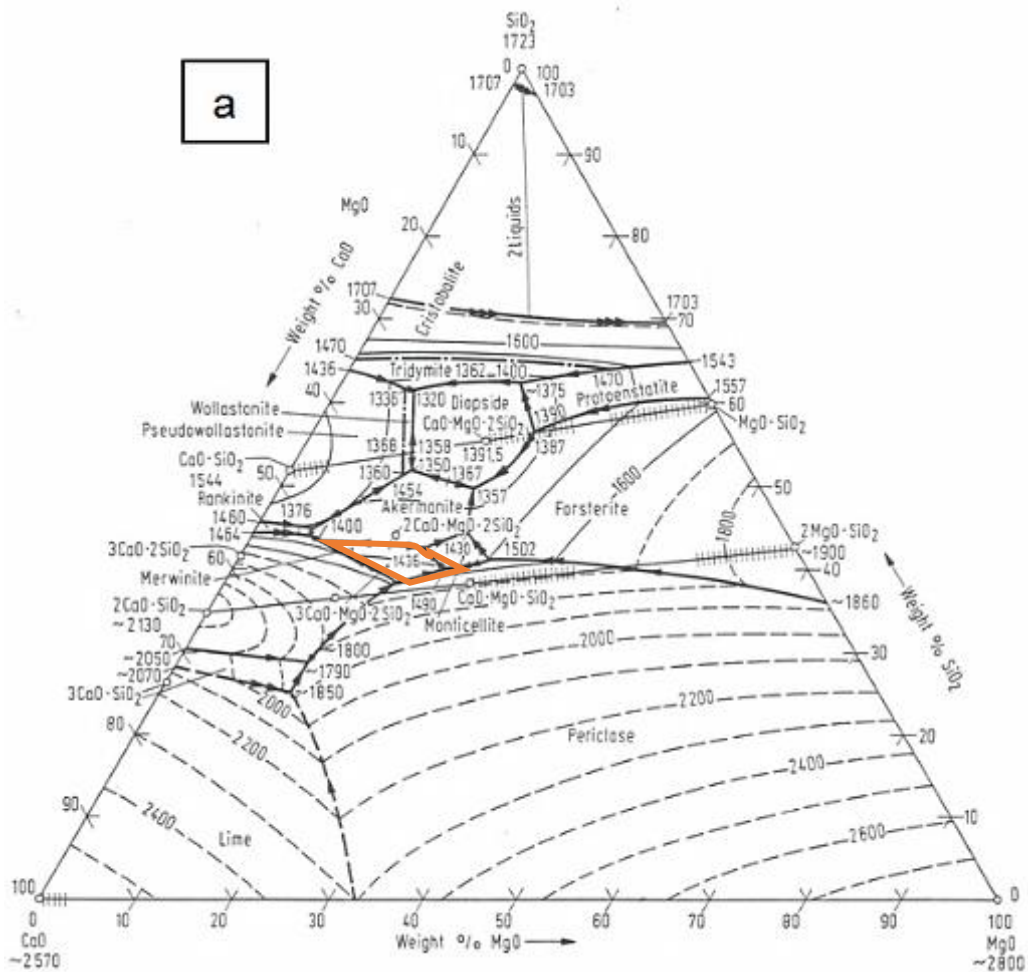


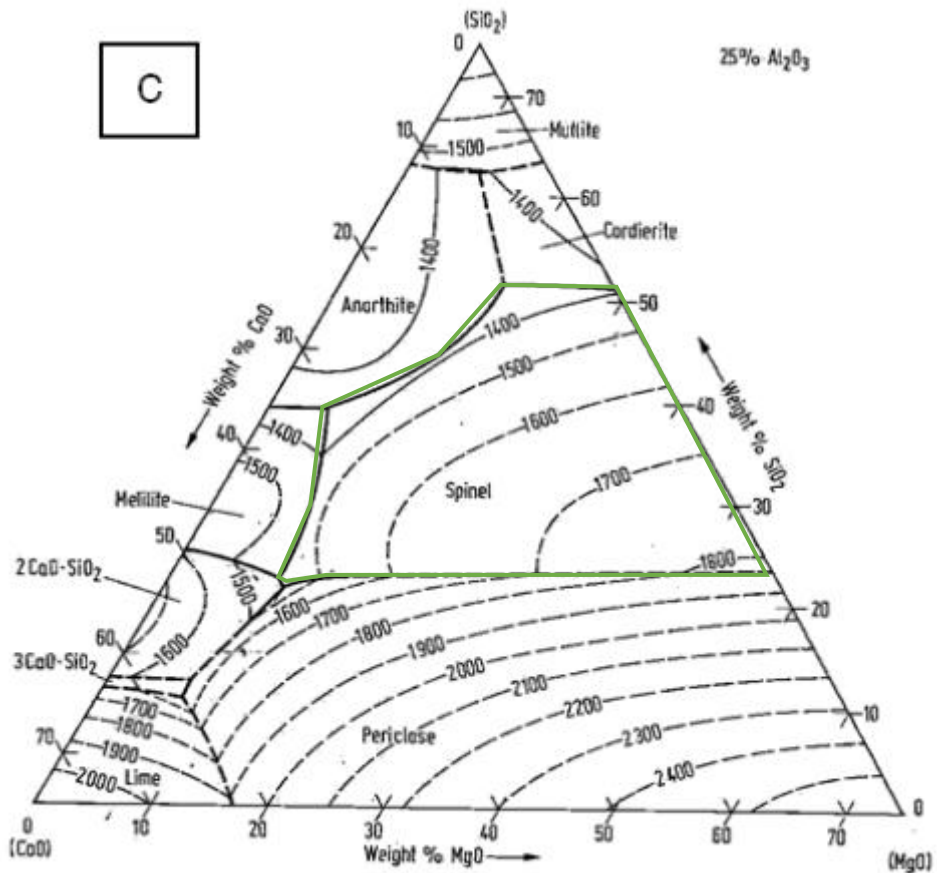
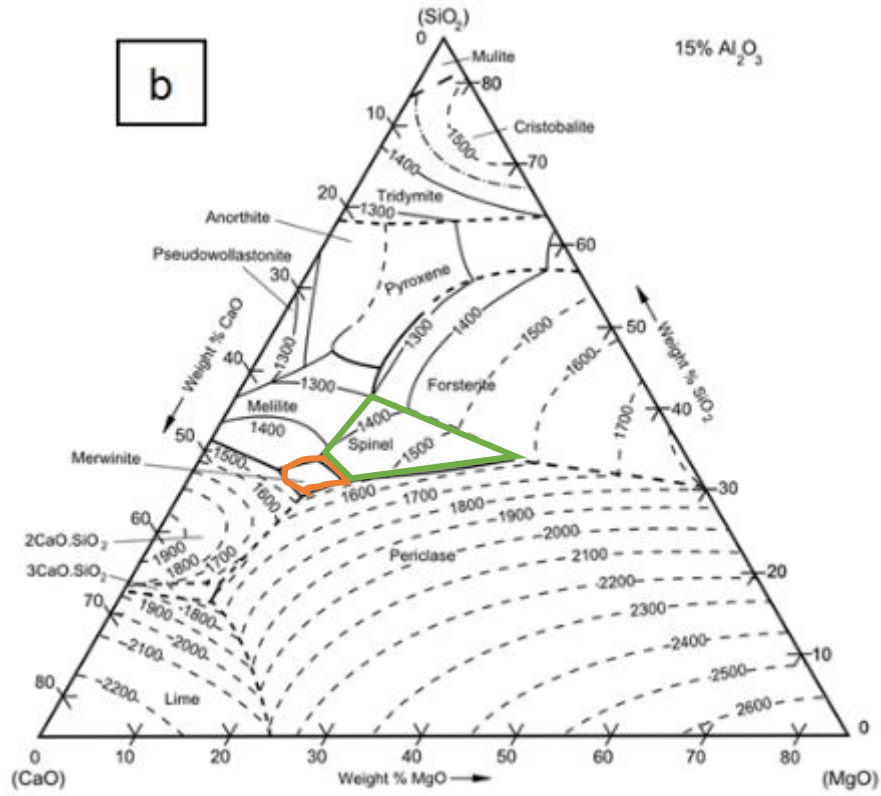
Fonte: Adaptado de GRUNDLAGEN (1981).

A flecha no diagrama de fases ternário  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$  indica a direção em que há incremento de Al na fase Silicato dicálcico até a formação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mostrando que termodinamicamente a fase Guelenita é formada nesse processo. Antes do experimento, a escória do tipo 2 (S2A) era composta principalmente de Mervinita ( $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ ). Após o experimento de corrosão, a escória do tipo 2 (S2B) era composta de Coríndon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Guelenita ( $\text{Al}_2\text{Ca}_2\text{O}_7\text{Si}$ ) e Espinélio ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ). A diminuição de Mervinita ( $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ ) e aumento de Espinélio ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) identificada no experimento pode ser explicada pelos diagramas ternários  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  com percentuais de 0%, 15% e 25% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Figura 35a, Figura 35b e Figura 35c, respectivamente. A área correspondente a Mervinita ( $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ ) é

maior no diagrama CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> com 0% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 35a) se comparada a área correspondente a Mervinita (Ca<sub>3</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) no diagrama CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> com 15% (Figura 35b) de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. No diagrama com 25% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 35c), a Mervinita sequer aparece. Isso demonstra que o aumento do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> desfavorece a formação de Mervinita (Ca<sub>3</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>). Por outro lado, no diagrama com 0% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 35a) a fase Espinélio não aparece, mas nos diagramas contendo Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ela aparece, sendo mais expressiva com o aumento percentual de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dessa forma, se pode afirmar que o corpo de prova de refratário aluminoso interagiu quimicamente com a escória, fazendo com que as fases presentes na mesma fossem alteradas (GRUNDLAGEN, 1981).

Figura 35. Diagramas de fases ternário MgO-SiO<sub>2</sub>-CaO sem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a), com 15% (b) e com 25% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (c).





Fonte: Adaptado de GRUNDLAGEN (1981).

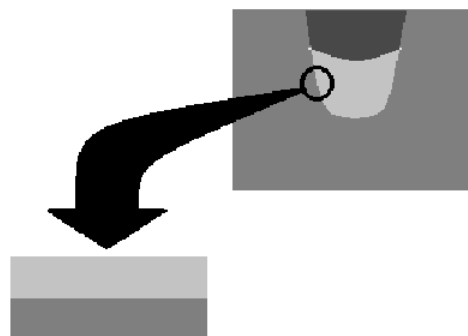
A escória foi removida mecanicamente dos corpos de prova após o teste de corrosão, então provavelmente nesse processo um pouco do óxido de alumínio do material da placa foi removido junto. Essa provavelmente foi a fonte da fase cristalina de Coríndon que aparece no difratograma dos dois tipos de escória após o experimento de corrosão, S1B e S2B.

Antes do experimento, as principais fases identificadas não continham o elemento Al nas suas fórmulas químicas; entretanto, após o experimento, a Guelenita ( $\text{Al}_2\text{Ca}_2\text{O}_7\text{Si}$ ) e o Espinélio ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) são formadas devido a interação química entre a escória e o refratário de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sendo o produto de corrosão. Quando a temperatura é mais alta que a temperatura de fusão do produto de corrosão formado, esse produto se torna líquido e pode, facilmente, difundir-se na escória líquida, deixando a escória líquida próxima a parede do refratário insaturada de produto de corrosão, tornando a reação de corrosão favorável novamente. Em uma situação em que houvesse um fluxo passante de escória líquida, como no canal da válvula gaveta durante o lingotamento do aço, a superfície do refratário estaria sempre insaturada de produto de corrosão. Assim, o experimento simula melhor a reação da escória aderida às placas após o lingotamento, quando não há mais fluxo de líquido passante (ZHANG, 2004).

### 5.3.3 Análise de Microestrutura

A Figura 36 mostra o local onde foi retirada a amostra para a realização da micrografia apresentada na Figura 37, ou seja, a interface entre refratário e a escória do tipo 1 após o experimento.

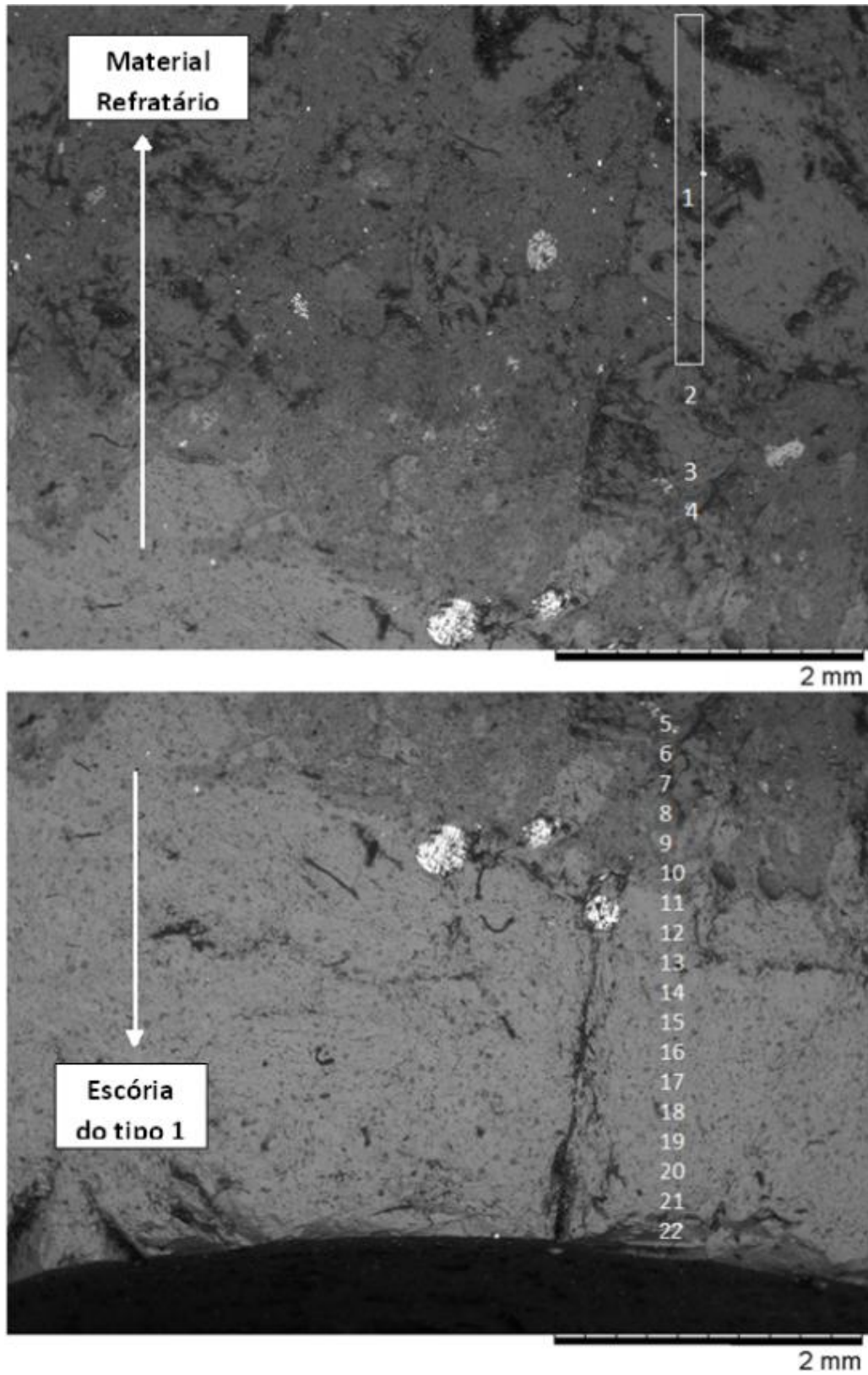
Figura 36. Esquema da porção da interface entre o refratário e a escória do corpo de prova analisados.



Fonte: Adaptado de SOUSA, B. B. (2017)



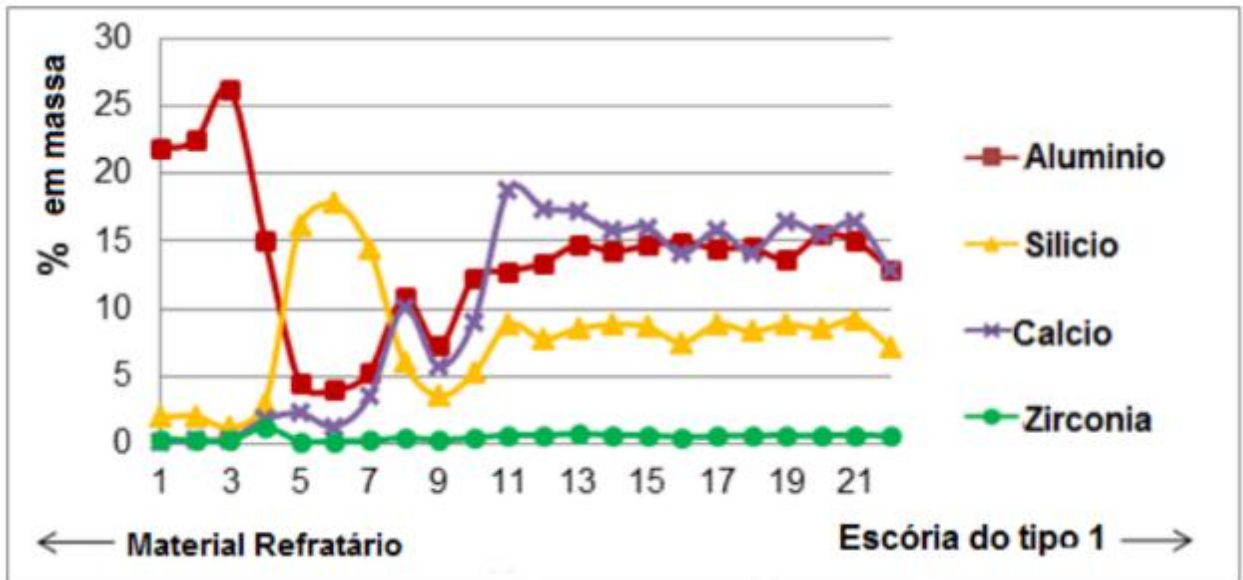
Figura 37. Imagens de MEV da interface entre a escória tipo 1 e a placa de corpo de prova com números indicando as posições onde a análise de composição qualitativa foi obtida por EDS.



Fonte: Adaptado de SOUSA, B. B. de (2017).

Os resultados da composição qualitativa obtidos nas posições indicadas pelos números na Figura 37 através da camada de interface são demonstrados na Figura 38.

Figura 38. A variação de Al, Si, Ca e Zr através da interface entre a placa e o material aderido, mostrada na Figura 37, após o teste de corrosão estática.

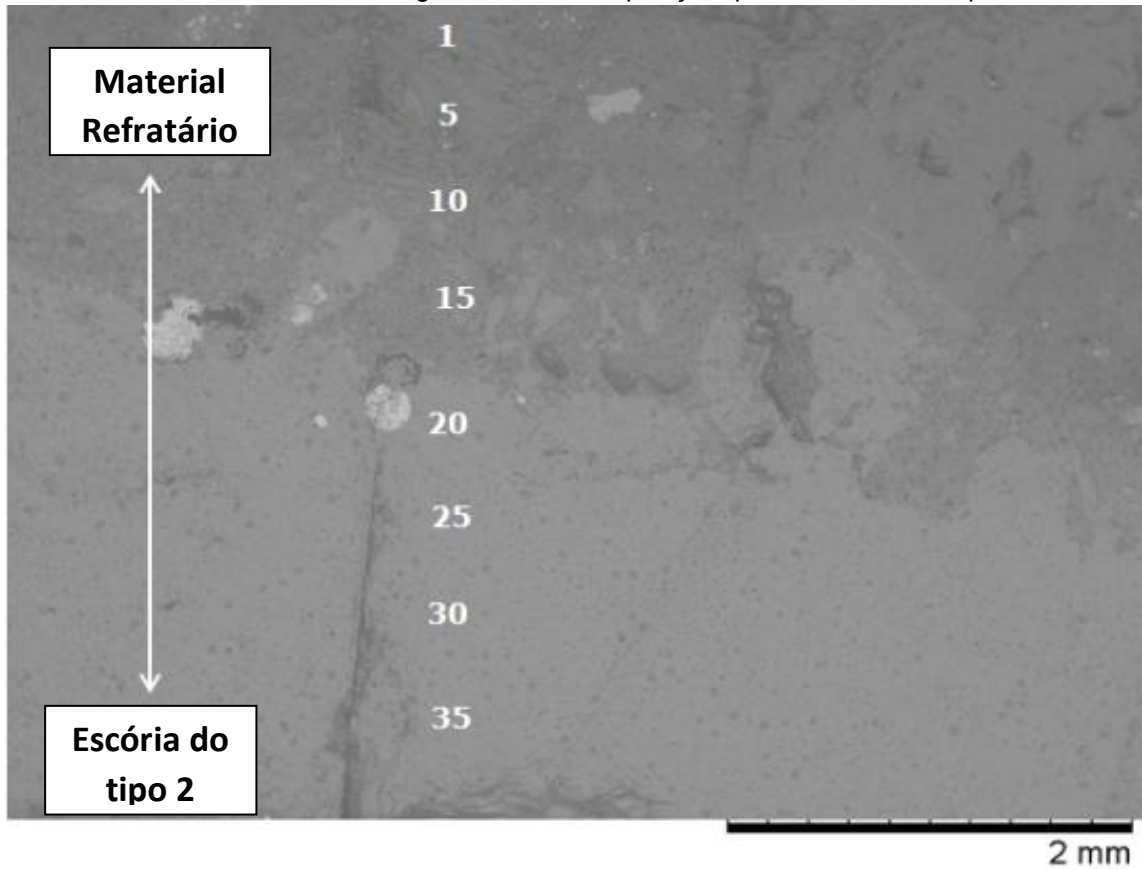


Fonte: Adaptado de SOUSA, B. B. de (2017).

Avaliando a Figura 38 é possível concluir que as posições 1 a 3 da amostra refratária são compostas de fases contendo alumínio. As posições 4 a 10 estão na interface entre os dois materiais e as posições 11 a 22 são relativas a escória do tipo 1 resultante do experimento dentro do cadinho, composta majoritariamente de fases contendo elementos Ca e Si. A mudança na composição mostra que a espessura da camada de reação é maior que a distância entre os pontos 4 e 10, e mais estreita que a distância entre as posições 3 e 11. Assim a camada de reação é maior que 0,9 mm e menor que 1,14 mm.

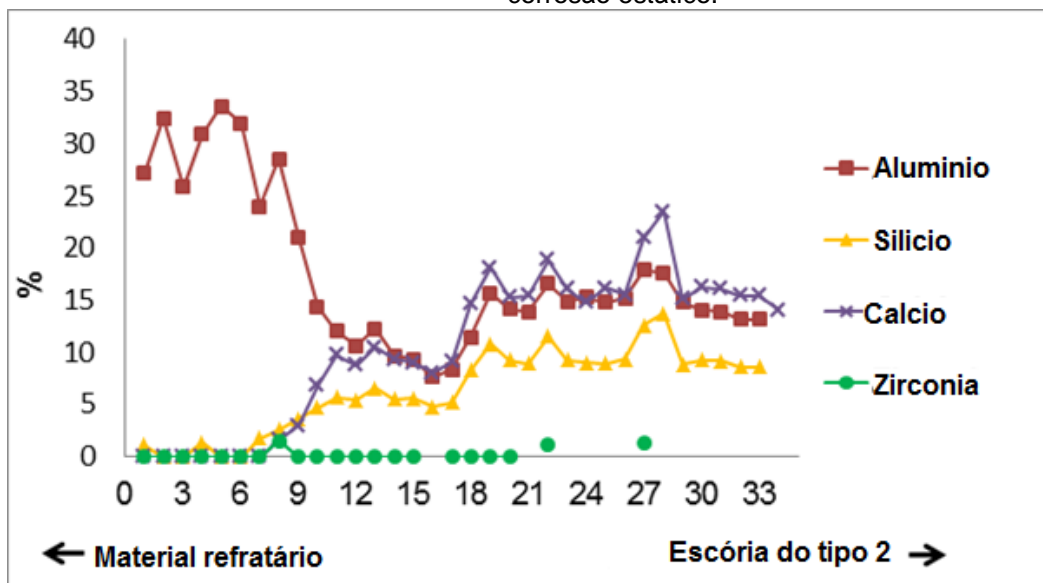
A interface entre a amostra refratária e a escória do tipo 2 após o experimento é mostrada na Figura 39. Os resultados da composição qualitativa percentual das diferentes regiões são indicados na Figura 40.

Figura 39. Imagem de MEV da interface entre a escória do tipo 2 e a placa de corpo de prova. Os números indicam as regiões onde a composição qualitativa foi obtida por EDS.



Fonte: Adaptado de SOUSA, B. B. de (2017).

Figura 40. Gráfico relativo as posições indicadas na Figura 39 mostrando o percentual de variação de Al, Si, Ca e Zr ao longo da interface entre a placa e a escória do tipo 2 aderida após o teste de corrosão estático.



Fonte: Adaptado de SOUSA, B. B. de (2017).

Os resultados na Figura 40 mostram a mudança gradual de composição e estabelece os limites da camada de reação, assim, é possível concluir que as regiões 1 a 8 são regiões da amostra refratária majoritariamente composta de fases que contém alumínio. As regiões 9 a 17 abrangem a interface entre os dois materiais e a região contida entre 18 a 35, localiza-se na escória do tipo 2 dentro do cadinho refratário após o experimento, a qual é composta majoritariamente de Ca, Al e Si. A mudança na composição mostra que a espessura de camada de reação é cerca de 0,9 mm.

Assim, a análise da escória antes e depois do ensaio de corrosão estática utilizando os diagramas ternários antes e depois do ensaio de corrosão estática deixa clara a formação de produto de corrosão entre a placa e a escória. Além disso, a camada de produto de corrosão identificada no ensaio de corrosão estática foi similar a encontrada nas placas após utilizadas na indústria, ficando em no mínimo 0,6 e no máximo 1,3 mm.

#### 5.4 TESTE DE TRAÇÃO DIRETA

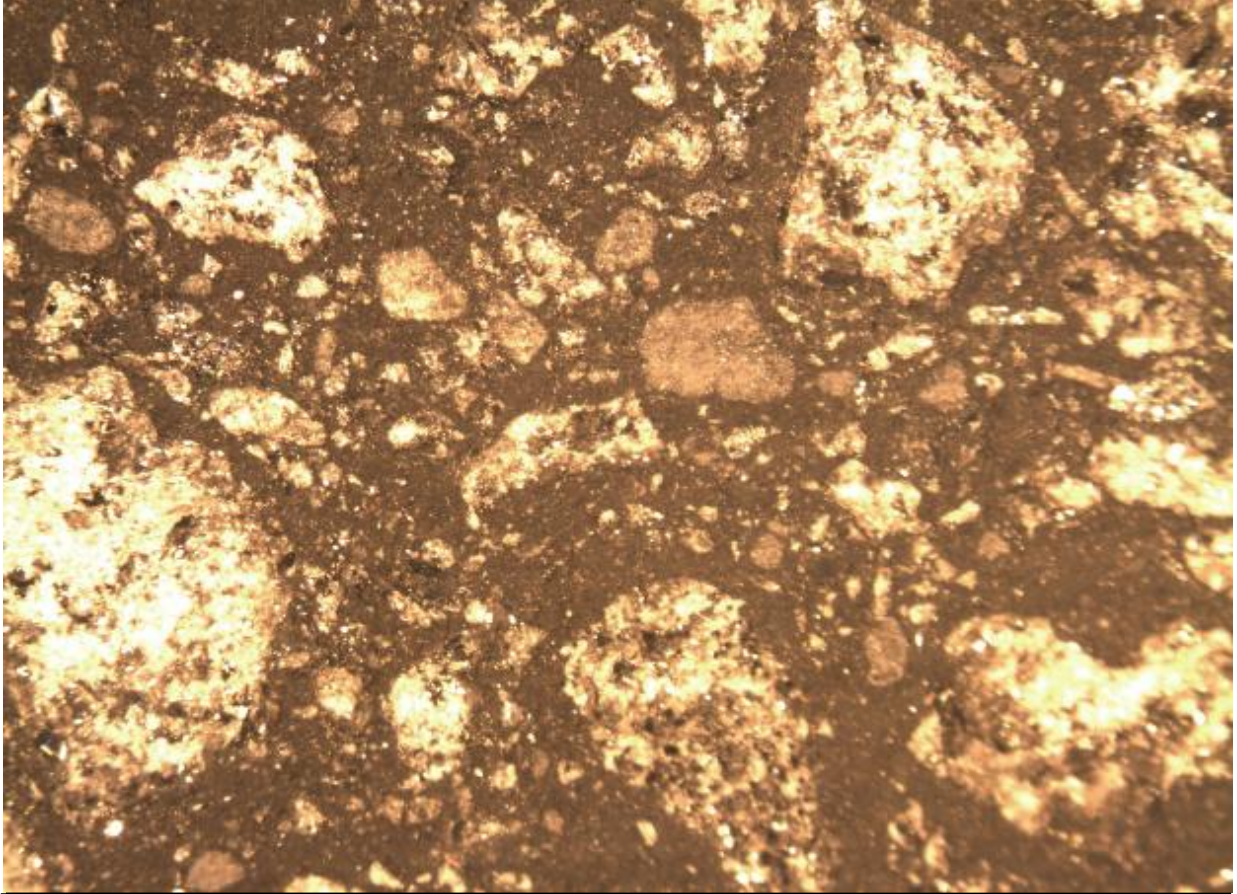
O teste de tração direta busca simular a situação em que a escória líquida infiltra-se entre a superfície das duas placas na região próxima ao canal, provavelmente auxiliada pelo movimento deslizante de fechamento da válvula. Essa escória solidifica entre as placas, funcionando como um ligante entre estas. Quando a válvula é aberta novamente, essa ligação é rompida. Assim esse teste busca identificar se apenas a escória solidificada fratura ou se os grãos superficiais da placa são danificados ou removidos durante a abertura da válvula quando a escória infiltrada entre as placas está solidificada.

##### 5.4.1 Análise Visual

A superfície da amostra da placa de refratário  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$  antes do teste de tração direta pode ser vista na Figura 41 e a amostra após o ensaio pode ser vista na Figura 42. Fica claro que a superfície se torna mais irregular, apresentando uma série de reentrâncias. Isto era esperado em função da reação com a escória, uma vez que está solidificada na superfície de forma heterogênea, em alguns pontos se

fixando mais na placa superior e em outros na placa inferior. Além disso, a comparação entre as duas superfícies sugere que houve a extração de material da placa em diversos pontos, tendo extensão de cerca de 2 mm.

Figura 41. Corte do refratário da placa  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$  nova (antes do ensaio) visualizado com Lupa.



1 mm

Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 42. Corte do refratário  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$  após o ensaio de tração direta visualizado com Lupa indicando a porção de material extraída da amostra.

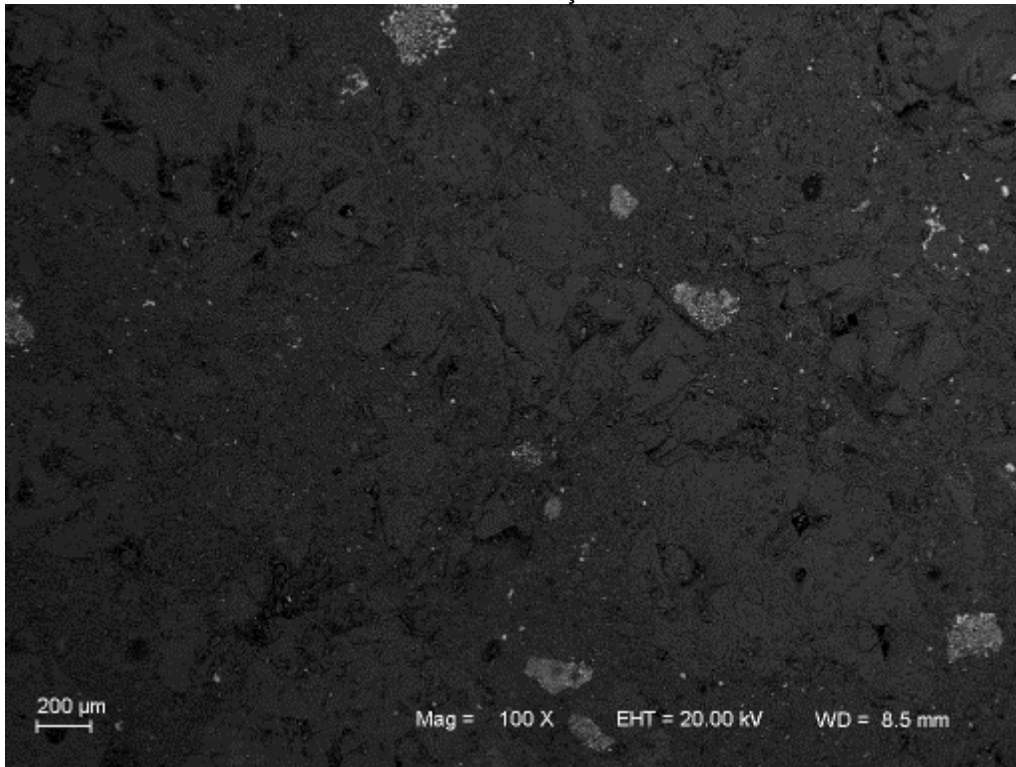


Fonte: Elaborado pela autora.

#### 5.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)

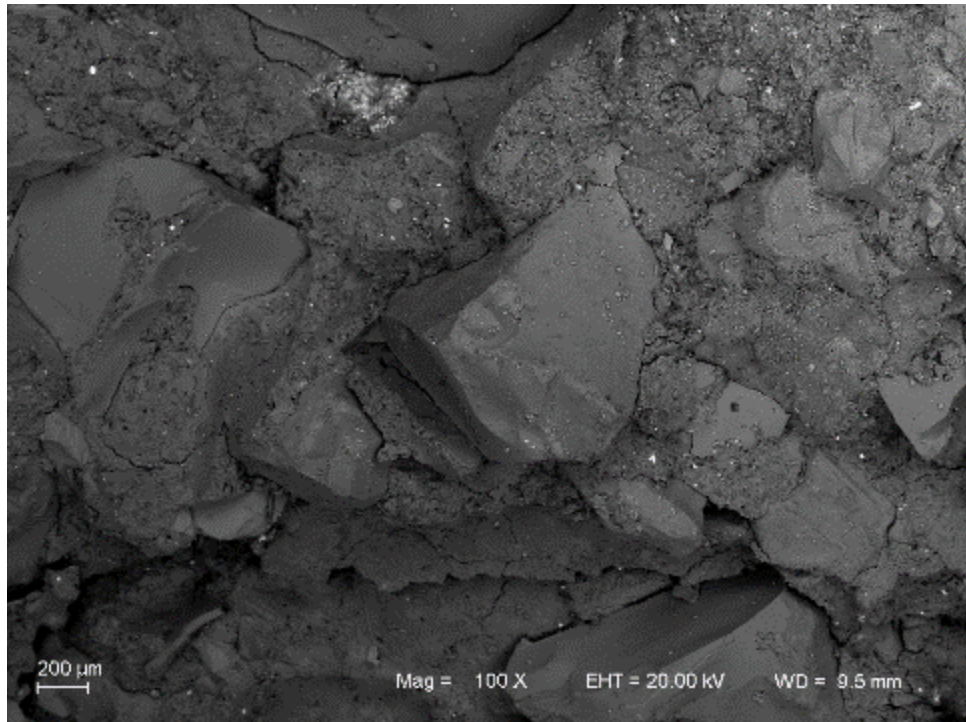
Ao se comparar a imagem da superfície da placa anteriormente ao teste de tração direta (Figura 43) e após o ensaio (Figura 44) em MEV, fica ainda mais claro o grau de dano causado pela adesão da escória.

Figura 43. Corte do refratário  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$  visualizado em MEV com aumento de 100 x antes do teste de tração direta



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 44. Corte do refratário  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$  após teste de tração direta visualizado em MEV com aumento de 100 x.



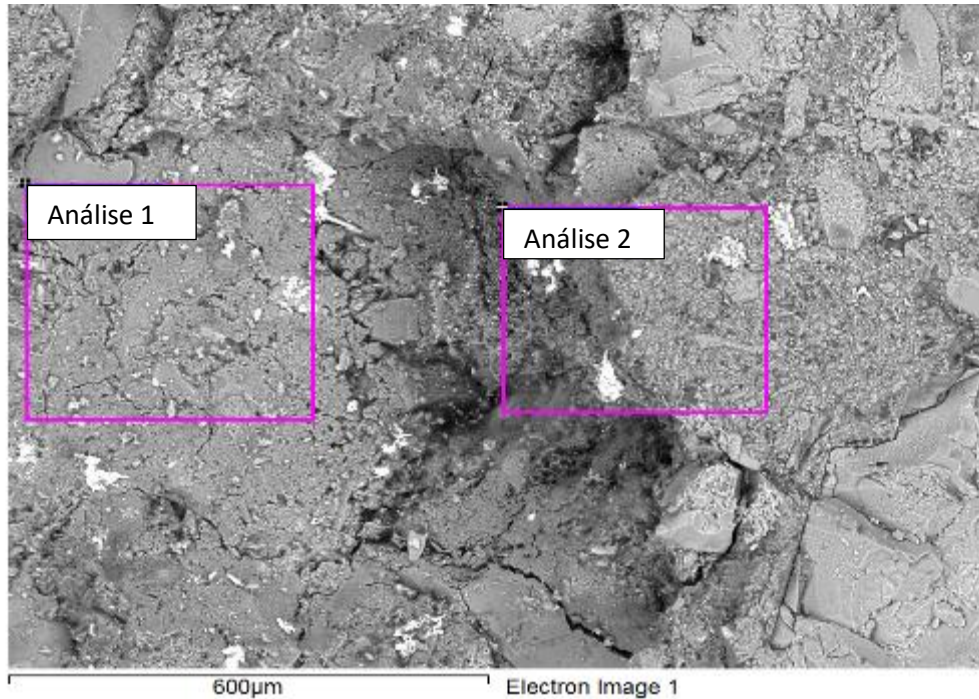
Fonte: Elaborado pela autora.

Comparando as duas imagens se nota que a matriz do refratário perdeu material, expondo os agregados, de maneira que se conclui que predomina a fratura intergranular. A adesão proporcionada pela escória entre as duas placas é forte, obtendo-se como resultado do ensaio de tração resistência de 5 Mpa, enquanto que a resistência do concreto compactado com rolo obtida utilizando o método de Leroy chega a 1,68 Mpa (EQUIPE DE FURNAS, 1997).

A Figura 45 mostra uma porção da placa aluminosa de aspecto rugoso onde provavelmente ocorreu arrancamento de material.



Figura 45. Corte do refratário  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$  após teste de tração direta visualizado em MEV com análise de composição via EDS. \* % em massa



Fonte: Elaborado pela autora.

<b>Spectrum</b>	C	O	Al	Si	S	Ca	Mn	Fe	Zr	Total
<b>Análise 1</b>	19	50	25	4	-	0.4	-	-	-	100.00
<b>Análise 2</b>	25	41	24	6	0.36	0.3	0.4	0.5	0.6	100.00

Pode-se concluir que essa porção de material era referente ao material da placa segundo o resultado da análise de EDS, que indica quantidades baixas de Ca e altas de Al. Assim o ensaio de tração direta mostrou a importância da extração de material como mecanismo de degradação das placas resultante da forte adesão entre as duas placas proporcionada pelo produto de corrosão da placa com a escória.

## 6 CONCLUSÕES

A análise das placas após usadas indicou a ocorrência de mecanismos de degradação como o choque térmico, a descarbonetação, o uso de válvula semi-aberta, a erosão devido ao fluxo, a abrasão e a danificação do canal devido ao uso de vara para desentupimento. Além disso, sugeriu a presença de fases típicas de corrosão de refratário aluminoso, como a guelenita, em consequência do contato com escória da produção de aço.

O ensaio de corrosão estático confirmou esta informação com o aparecimento de fases de produto de corrosão, as quais são mais ricas em Al, como o espinélio, em detrimento de fases presentes na escória, mervinita.

A caracterização mineralógica da escória após o ensaio de corrosão estática mostrou que as transformações de fase previstas no diagrama ternário ocorreram nas condições do experimento, 1600°C pelo período de 1 hora. Isso demonstra que a velocidade das reações é suficiente para que o produto mais estável seja formado, indicando que podem ocorrer na indústria.

Tanto a camada de produto de corrosão observada nas placas após o uso, como a identificada no ensaio de corrosão estático tem cerca de 1 mm de espessura. Isto significa que o ensaio de corrosão estático representa bem a interação que ocorre entre o material da placa e os resquícios de escória que ficam nas placas após o lingotamento e que essa camada não varia muito em função do tipo de escória.

As mudanças de fase obtidas correspondem apenas a camadas superficiais. Isto se deve ao fato das fases encontradas no corpo da placa pós-uso e das fases encontradas no corpo das amostras do ensaio de corrosão estático não diferirem das fases identificadas no corpo das placas novas.

Considerando que a cada corrida uma camada de 1 mm de produto de corrosão se forme e que esta seja levada do fluxo do canal por erosão, então após cada corrida o diâmetro do canal aumentaria em 2 mm. Uma placa usada em 6 corridas teria, então um aumento de cerca de 12 mm de diâmetro. Essa estimativa não está muito distante da média encontrada na prática por SOUSA (2014), um aumento de 50% de diâmetro. Assim a formação de um produto de corrosão que é erodido durante o lingotamento explicaria o aumento do diâmetro da placa.

O teste de tração realizado em máquina de ensaio em corpos de prova de placas unidas por uma fina camada de escória solidificada em laboratório procurou simular a adesão da escória após solidificada na superfície de contato entre as placas. Mesmo sendo uma reação superficial, sem penetração significativa, a escória que fica entre as duas placas interage com a superfície destas de forma a uni-las fortemente. A adesão ocasionada pela reação da escória com a superfície do refratário é mais resistente em algumas regiões do que a ligação entre os elementos do material refratário, gerando a fratura da matriz e extração de agregados, ou seja, uma fratura tipicamente intergranular. Assim, pressupõe-se que o mesmo pode ocorrer quando a válvula gaveta é aberta e há escória sólida na interface entre placa superior e inferior. Esse mecanismo, promovido pela interação química é, provavelmente, um dos principais responsáveis pela rápida degradação da superfície das placas de refratário aluminoso em uso industrial.

Foi possível identificar que a degradação do canal da placa  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$  de válvula gaveta se dá, principalmente, devido aos processos subsequentes de corrosão. A erosão é facilitada pela formação de produtos de corrosão de baixa resistência na superfície do refratário. Além disso, a ligação das placas pelo produto de corrosão solidificado leva a perda de grãos da superfície do refratário quando acionado o movimento de abertura da válvula, o que contribui ainda para o aumento da abrasão entre placas.

Assim, os mecanismos de degradação de placa refratária  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$  de válvula gaveta de panela de aciaria identificados neste estudo são os seguintes:

- Corrosão química devido o contato com a escória.
- Abrasão devido a presença de partículas ou rugosidade entre as placas na região do curso.
- Erosão devido ao fluxo de aço e escória.
- Desgaste acentuado na região do curso próxima ao furo da placa gerada pelo uso de válvula semiaberta.
- Choque térmico.
- Descarbonetação.
- Danificação do canal devido ao uso de maçarico de oxigênio para liberação (abertura forçada) do canal

- Remoção de partículas do material refratário devido ao movimento de abertura e fechamento da válvula gaveta enquanto as placas estão ligadas uma a outra pela escória/prouto de corrosão solidificado.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Desenvolver um método de teste que simule o esforço cisalhante das placas quando forçadas contra a escória solidificada para abrir a válvula gaveta.
- Desenvolver método de teste que simule o esforço das placas a alta temperatura quando forçadas contra a escória solidificada para abrir a válvula gaveta.
- Fazer o teste do copo em atmosfera oxidante.
- Fazer simulações termodinâmicas das reações da escória com o refratário usando softwares.
- Quantificar a média da massa perdida devido a cada modo de degradação.
- Analisar qual o grau de influência da corrosão química e do esforço cisalhante a passagem do aço no aumento do canal da placa.
- Analisar a influência do uso de válvula semiaberta no grau de aumento do canal da placa.
- Avaliar a influência da areia de vedação na degradação da placa

## REFERÊNCIAS

- AKAMINE, K. MgO-C Sliding Nozzle Plate for Casting Calcium-Alloy-Treated Steel. **Taikabutsu Overseas**, v. 18, n. 1, p. 22-27, 1998.
- AMERICAN IRON AND STEEL INSTITUTE. **Steel Industry Technology Roadmap**. 2001.
- AUERKARI, P. **Mechanical and physical properties of engineering alumina ceramics**. Kemistintie, Finlandia: Technical Research Centre of Finland, 1996.
- BANSAL, N. **Handbook of ceramic composites**. Nova York: Kluwer academic publishers, 2005.
- BIELEFELDT, W. V. **Treinamento GERDAU: Fundamentos de Escórias**. 2012.
- CALLISTER JR., W. D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. Danver, USA: John Wiley & Sons, 1940.
- CHAUDHURI, J. New generation ladle slide gate system for performance improvement. **MPT International**, Düsseldorf, v. 30, n. 6, p. 38-42, 2007.
- CRUZ, R. T. Free opening performance of steel ladle as a function of filler sand properties. **Materials research: ibero-american journal of materials**, São Carlos, v. 19, n. 2, p. 408-412, 2016.
- DASGUTA, S. **Advantages & Disadvantages of Major Refractory Raw Materials: A Brief Overview**. Aug. 2013.
- DUFFY, J. A.; INGRAM, M. D.; SOMMERVILLE, I. D. Acid-base properties of molten metallurgical slags. **Journal of chemical society**, Faraday Transactions I, n. 74, 1978.
- EQUIPE DE FURNAS. **Concretos: Ensaios e Propriedades**. São Paulo: PINI, 1997.
- FERREIRA, N. F. **Controle da temperatura do aço líquido em uma aciaria elétrica**. 2000. 141 f. Tese (Doutorado em Engenharia), Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.
- GALINARI, C. M. Placas de válvula gaveta magnésiana para uso em painéis no lingotamento de aços de alta pureza. **Tecnol. Metal. Mater. Miner.** v. 11, n. 1, p. 82-87, 2014.
- GHOSH, A. **Ironmaking and steelmaking**. New Delhi: PHI Learning Private Limited, 2008.
- GOLDSTEN, N. J. et al. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. 3. ed. Nova York: Springer Publishing, 2003.
- GOTO, K. et al. Development of Refractory Technology. **Nippon Steel Technical Report**, n. 101, nov. 2012.
- GRUNDLAGEN, A. F. **Schlackenatlas**. Dusseldorf: Verein Deutscher Eisenhüttenleute, 1981.

GU, W.; BOUSFIELD, D. W.; TRIPP, C. P. Formation of calcium carbonate particles by direct contact of Ca(OH)<sub>2</sub> powders with supercritical CO<sub>2</sub>. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, n. 32, p. 3312-3317, 2006.

HACKL, G. et al. Flow control refractory design optimisation by modelling and simulation. In: UNITECR2015 – BIENNIAL WORLDWIDE CONGRESS, 14, 2015, Viena, Áustria. **Electronic Proceedings**. Viena: 2015.

HUSSEY, R. J.; WILSON, J. **Advanced Technical Ceramics Directory and Databook**. Weinheim: Thomson Science, 1998.

LABIDIE, M. Interaction between Calcium and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-C Slide Gate Plates. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 1, n. 2, p. 103-108, 2012.

LEE, W. E.; ZHANG, S. Direct and Indirect slag corrosion of oxide and oxide-c refractories. In: International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, 7. Sheffield, 2004, UK. **Proceedings...** UK: The South African Institute on Mining and Metallurgy, 2004.

LEE, W.; ZHANG, S. Melt corrosion of oxide and oxide-carbon refractories. **International Materials Reviews**, v. 44, n. 3, p. 77-104, 2013.

LUCIO, A. **Físico Química Metalúrgica: Segunda Parte**. Belo Horizonte: Ed. UFMG, 1982.

MORALES-HIGA, K. **Ladle Shrouds as Flow Control Devices for Tundish Operations**. Montreal, Canadá: McGill University, 2011.

MUAN, E. F. A. **Phase equilibria among oxides in steelmaking**. Boston, EUA: Addison-Wesley Pub. Co, 1965.

MURZIN, D. **Engineering Catalysis**. Berlim: De Gruyter, 2013.

NAGLIERI, V. et al. Elaboration of Alumina-Zirconia Composites: Role of the Zirconia Content on the Microstructure and Mechanical Properties. **Materials (Basel)**, v. 6, n. 5, p. 2090–2102, 2013.

NASCIMENTO, Z. D. **Efeito do cálcio no desgaste das placas refratárias de válvula gaveta de distribuidor no processo de lingotamento contínuo**. 2007. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2007.

NIPPON SLAG ASSOCIATION. **Chemical composition of iron and steel slag**. nov. 2017. Disponível em: <<http://www.slg.jp/e/slag/character.html>>.

PASTOR, J. Y. et al. Mechanical properties of directionally solidified Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> –ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) eutectics. **Materials Science and engineering**, A308, p. 241 249, 2001.

PRETORIOUS, E. A. Foamy Slag Fundamentals and their Practical Application to Electric Furnace Steelmaking. In: PROCESS TECHNOLOGY CONFERENCE, 16, Nova Orleans, 1998. **Proceedings...** Nova Orleans, 1998.

RIZZO, E. M. da S. **Introdução aos Processos de Refino Primário**. In: São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2006.

- SAHU, N. K. **Study of erosion resistance of ULCC based precast with indigenous high alumina cement**. Rourkela: National Institute of Technology, 2009.
- SCHACHT, C. A. **Refractories Handbook**. Pittsburgh, EUA: CRC Press, 2004.
- SILVA, M. J. **Redução do Consumo Específico de Eletrodos de Grafita nos Fornos Elétricos a Arco da Aciaria Gerdau Riograndense**. Porto Alegre: 2005.
- SILVEIRA, E. M. **Introdução ao Processo de refino secundário dos aços**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2006.
- SOUSA, B. B. de. **Avaliação da degradação de placas refratárias do mecanismo de válvula gaveta de painéis de aciaria**. Porto Alegre: SABI UFRGS, 2014.
- B. de Sousa, B & T. da Cruz, R & O. Nunes, R & Bragança, S. (2017). Placas de refratários aluminosos do sistema de válvula gaveta em painel de aciaria: avaliação e estudo de caso. **Cerâmica**. 63. 216-222. 10.1590/0366-69132017633662118.
- De Sousa, B.B. & Bragança, S. (2017) Placas de refratários aluminosos do sistema de válvula gaveta de painéis de aciaria: análise post mortem da degradação química. **Cerâmica**.
- SOUSA, B. B. de; BIELEFELDT, W. V.; BRAGANÇA, S. R. Corrosion of refractory alumina plates used in the sliding gate system of steelmaking ladle: chemical experiment. **Ceramics International**, v. 43, n. 3, p. 3298-3305, 2017.
- TURKDOGAN, E. T., **Fundamentals of steelmaking**, The Institute of Materials, Wakefield 1996
- VARELA, J. A. (1991). Influência da adição de Liga Eutética de Al-Si na resistência ao ataque por escória em refratários de MgO-C. In: SEMINÁRIO COREF-COAÇÃO DA ABM, 1991, Belo Horizonte. **Anais...** Belo Horizonte: ABM, 1991.
- VLCEK, R. Š. J. Hydraulic properties of ladle slags. **Metalurgija**, v. 55, n. 3 Srpanj, p. 399-402, 2016.
- WEFERS, K.; MISRA, C. **Oxides and Hydroxides of Aluminum**: Alcoa Technical Papers No. 19. Pittsburgh, EUA: Alcoa Laboratories, 1987.



## OUTROS TRABALHOS DO AUTOR

O autor teve também três artigos publicados com tema similar ao desta dissertação:

De Sousa, B.B. & Bragança, S. (2017) Placas de refratários aluminosos do sistema de válvula gaveta de panelas de aciaria: análise post mortem da degradação química. *Cerâmica* 64, 369 (2018) 41-48.

De Sousa, B.B. & Bielefeldt, W & Bragança, S. (2017). Corrosion of refractory alumina plates used in the sliding gate system of steelmaking ladle: Chemical experiment. *Ceramics International*. 43. . 10.1016/j.ceramint.2016.11.166.

B. de Sousa, B & T. da Cruz, R & O. Nunes, R & Bragança, S. (2017). Placas de refratários aluminosos do sistema de válvula gaveta em panela de aciaria: avaliação e estudo de caso. *Cerâmica*. 63. 216-222. 10.1590/0366-69132017633662118.