

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais - PPGEM

ESTUDO DOS DESGASTES DE REFROTÁRIOS DOLOMÍTICOS
APLICADOS EM PANEAS DE AÇO NA PRODUÇÃO DE AÇOS AO
CARBONO

João Paulo Ferreira

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre 2010

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais - PPGEM

ESTUDO DOS DESGASTES DE REFRAATÓRIOS DOLOMÍTICOS
APLICADOS EM PAINÉIS DE AÇO NA PRODUÇÃO DE AÇOS AO
CARBONO

João Paulo Ferreira
Engenheiro Metalurgista

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e dos Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, Especialidade Siderurgia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre
2010

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, Especialidade Siderurgia e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Saulo Roca Bragança

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Alamar Kasan Duarte

Prof. Dr. André Zimmer

Prof. Dr. Caio Marcelo Marques

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGEM

Porto Alegre, agosto de 2010

Dedico este trabalho aos meus pais, pelo encorajamento de sempre seguir em frente.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Gerdau Riograndense e a Magnesita Refratários S.A, pela oportunidade de realização do trabalho.

Ao Prof. Dr. Saulo Roca Bragança pelo incentivo, orientação e apoio na realização deste trabalho.

Ao amigo Paulo Leal pelo estímulo, confiança e aprendizado.

A todos os colegas que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VII
LISTA DE TABELAS.....	IX
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	X
RESUMO.....	XI
ABSTRACT	XI
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS	6
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 REFRATÁRIOS USADOS EM PANEAS DE ACIARIAS ELÉTRICAS	7
2.1.1 Aspectos Construtivos	7
2.1.2 Tipos de Revestimentos e suas Solicitações por Região da Panela	8
2.1.3 Sedes de Plugue e Sedes de Válvulas	12
2.2 CICLO OPERACIONAL DA PANELA EM ACIARIA ELÉTRICA.....	12
2.3 MECANISMO DE DESGASTE QUÍMICO DOS REFRATÁRIOS	15
2.3.1 Corrosão e Erosão	15
2.3.2 Influência do Tamanho do Poro e a Viscosidade sobre a Penetração da Escória.....	20
2.3.3 Tensão Superficial e Molhabilidade entre Refratário e Escória.....	22
2.3.4 Saturação da Escória	24
2.4 MECANISMO DE DESGASTE TÉRMICO DOS REFRATÁRIOS	33
2.5 MECANISMO DE DESGASTE MECÂNICO DOS REFRATÁRIOS	35
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
3.1 DESCRIÇÃO DA MONTAGEM DA PANELA EM ESTUDO.....	37
3.2 DESCRIÇÃO DO CICLO DE OPERACIONAL DA PANELA NA ACIARIA DA RIOGRANDENSE ..	42
3.3 DESCRIÇÕES DOS PARÂMETROS DOS TESTES	46
3.4 METODOLOGIA DOS TESTES.....	47
3.5 DESCRIÇÃO COLETA DE ESCÓRIA.....	49
3.6 CRITÉRIOS PARA ANÁLISE NA EVOLUÇÃO DA VIDA ÚTIL DA PANEAS	52
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
4.1 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS.....	53
4.2 COMPORTAMENTO NA OXIDAÇÃO DA ESCÓRIA DO FEA	53
4.3 COMPORTAMENTO NA OXIDAÇÃO DA ESCÓRIA DE CHEGADA DO FORNO PANELA	56
4.4 RELAÇÃO DE BASICIDADE (CaO / SiO ₂) NO FORNO PANELA.....	59
4.5 TEOR DE MGO NA CHEGADA FORNO PANELA	62
4.6 COMPORTAMENTO DAS ESCÓRIAS NO DIAGRAMA TERNÁRIO CaO-MgO-SiO ₂	64
4.7 EVOLUÇÃO NA VIDA ÚTIL DAS PANEAS NA ACIARIA	67
5 CONCLUSÕES.....	69
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	70
7 BIBLIOGRAFIA	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Etapas dos Processos Produtivos Gerdau Riograndense.....	2
Figura 1.2 – Perfil dos Custos em Aciaria Elétrica	3
Figura 1.3 – Consumo Específico de Refratários x Produção de Aço Brasil.....	4
Figura 2.1 – Formatos Padronizados de Tijolos Refratários.	8
(a) Arcos, (b) Cunhas, (c) Radiais, (d) Circular.	8
Figura 2.2 – Ilustração dos Revestimentos Refratários na Parede da Panela.....	9
Figura 2.3 – Ilustração dos Revestimentos Refratários na Panela.....	9
Figura 2.4 – Ilustração do Ciclo Operacional de Panela em uma Aciaria Elétrica.	13
Figura 2.5 – Produto de Reação com o Refratário na Interface e na Escória - a) produto da reação aderido à superfície (camada passivadora) b) produto da reação solúvel na escória c) produto da reação aderido a superfície e difusão através da camada e escória.	18
Figura 2.6 – Molhabilidade de um Substrato. (a) Não molha. (b) Molha.	23
Figura 2.7 – Classificação dos Óxidos Formadores de Escória	25
Figura 2.8 – Diagrama Binário CaO – SiO ₂	26
Figura 2.9 – Diagrama Binário MgO-SiO ₂	27
Figura 2.10 – Diagrama Ternário CaO-MgO-FeO T=1600°C.....	28
Figura 2.11 – Diagrama Ternário CaO-SiO ₂ -FeO T=1600°C.....	29
Figura 2.12 – Diagrama Ternário MgO-SiO ₂ -FeO T=1600°C.....	30
Figura 2.13 – Diagrama Ternário CaO-SiO ₂ -MgO T=1600°C	30
Figura 2.14 – Linhas de Saturação CaO, MgO e Dupla Saturação no sistema	31
CaO -MgO-SiO ₂ T=1600°C	31
Figura 2.15 – Reações da Escória X com o Refratário Dolomítico no sistema	33
CaO -MgO-SiO ₂ T=1600°C	33
Figura 2.16 – Efeitos de aquecimentos e resfriamentos bruscos em materiais refratários – Refratários Segadães 1997.....	34
Figura 3.1 – Elemento Construtivo do Tipo Cilíndrico.....	37
Figura 3.2 – Panela Isenta de Refratários.....	38
Figura 3.3 – Montagem dos Refratários Permanentes Fundo da Panela e Sedes.....	39
Figura 3.4 – Montagem dos Refratários de Trabalho Fundo da Panela	40
Figura 3.5 – Montagem dos Refratários de Trabalho Parede da Panela.....	40
Figura 3.6 – Montagem da Linha de Escória da Panela	41
Figura 3.7 – Ilustração da Massa utilizada para Acabamento da Panela.....	42
Figura 3.8 – Panela no Trole Aguardando Início de Vazamento	43
Figura 3.9 – Panela na Máquina de Lingotamento.....	43
Figura 3.10 – Panela Durante Etapa de Limpeza na Baía de Escória	44
Figura 3.11 – Panela Sendo Transportada para Trole de Aquecimento	44
Figura 3.12 – Panela no Trole de Aquecimento para as suas Devidas Inspeções	45
Figura 3.13 – Panela no Trole de Aquecimento	45
Figura 3.14 – Coleta de amostra de escória pela porta do FEA	49
Figura 3.15 – Escória na vara metálica em formato L após coleta pela porta do FEA	50
Figura 3.16 – Escória na vara metálica em formato L após coleta pela abertura	50
na abóbada do FP.....	50
Figura 3.17 – Escórias na chegada e saída do FP sendo coletadas para análise química.....	51
Figura 4.1 – Comportamento da Oxidação da Escória FEA2	54
Figura 4.2 – Comportamento da Oxidação da Escória FEA3	55
Figura 4.3 – Comportamento da Oxidação da Escória FeO+MnO FP2.....	58
Figura 4.4 – Comportamento da Oxidação da Escória FeO+MnO FP3.....	58
Figura 4.5 – Comportamento da Basicidade Binária no Forno Panela 2.	59
Figura 4.6 – Comportamento da Basicidade Binária no Forno Panela 3.	60

Figura 4.7 – Comportamento do % MgO na Chegada do Forno Panela 2.....	63
Figura 4.8 – Comportamento do % MgO na Chegada do Forno Panela 3.....	64
Figura 4.9 – Comportamento das escórias FP2 no Diagrama Ternário.....	65
Plotados os períodos 1, 2 e 3	65
Figura 4.10 – Comportamento das escórias FP3 no Diagrama Ternário.....	66
Plotados os períodos 1, 2 e 3	66
Figura 4.11 – Evolução na vida útil das Painéis na Aciaria.....	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Composição Química e Propriedades dos Refratários Empregados em Painel..	10
Tabela 2.2 – Óxidos Refratários e Óxidos Fundentes e suas Temperaturas de Fusão	24
Tabela 3.1 – Composição Química e Propriedades dos Refratários Empregados em Painel..	37
Tabela 3.2 – Dimensões dos Tijolos Utilizados na Painel.....	39
Tabela 3.3 – Composição Química e Propriedades dos Refratários de Trabalho	41
Tabela 3.4 – Amostras de escórias por equipamento para análise dos dados:	47
Tabela 3.5 – Período de acompanhamento dos dados de escórias e vida média de painéis	48
Tabela 4.1 – Temperatura de <i>Liquidus</i> e ▲ MgO de saturação	61
Tabela 4.2 – Valores referentes aos períodos plotados no diagrama Figura 4.9, referentes ao Forno Painel 2 (FP2).....	65
Tabela 4.3 – Valores referentes aos períodos plotados no diagrama figura 4.10, referentes ao Forno Painel 3 (FP3).....	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Símbolo	Descrição
Al_2O_3	Óxido de Alumínio
CaF_2	Fluorita
CaO	Óxido de Cálcio
CaO/SiO_2	Basicidade Binária
C_2S	Silicato Dicálcio
$FEA 2$	Forno Elétrico a Arco n° 02
$FEA 3$	Forno Elétrico a Arco n° 03
$FP 2$	Forno Panela n° 02
$FP 3$	Forno Panela n° 03
FeO	Óxido de Ferro
MgO	Óxido de Magnésio
MnO	Óxido de Manganês
MW	Magnésia Wustita
SiO_2	Óxido de Silício

RESUMO

A indústria siderúrgica busca continuamente melhorias no desempenho dos refratários, como forma de melhorar sua competitividade, em um mercado caracterizado pela competição global.

Um dos principais fatores de desgaste dos refratários é a corrosão, que no ambiente siderúrgico, está diretamente relacionada com a qualidade das escórias, na maioria dos equipamentos. Nesse contexto, o presente trabalho apresenta um estudo dos principais fatores que desgastam quimicamente o revestimento dolomítico, com o objetivo de entender os fenômenos que estavam impactando no desempenho dos refratários utilizados na panela de aço da Siderúrgica Riograndense.

Para o estudo em questão, o comportamento químico dessas escórias foi monitorado de setembro de 2008 a outubro de 2009. Para análise didática os dados foram estratificados em três períodos, onde o período 01 corresponde aos meses de setembro, outubro e novembro de 2008, período 02 englobam os meses de fevereiro a junho de 2009 e o período 03 revela os resultados de julho a outubro de 2009.

Os resultados de monitoração da qualidade da escória foram apresentados por equipamento forno elétrico a arco (FEA) e forno panela (FP). Os principais parâmetros de processo avaliados, foram a basicidade binária, teor de MgO e oxidação da escória. Os resultados foram relacionados com o desempenho do revestimento refratário aplicado na panela de aço. Para a análise dos dados foi utilizado o Minitab um software que oferece um conjunto de ferramentas estatísticas.

Pode-se inferir, a partir da análise dos resultados apresentados nesse trabalho, que as ações de redução da oxidação da escória do forno elétrico através de ajustes no sistema de injeção de oxigênio das injetoras, propiciaram uma redução do óxido de ferro nas escórias do forno panela, permitindo correções da basicidade binária nesse mesmo equipamento. Estas ações em conjunto com a elevação na concentração do óxido de magnésio, através da introdução de cal dolomítica no processo, promoveram melhor formação do *coating* no revestimento refratário.

As alterações no processo de produção do aço promoveram um significativo aumento na vida média das panelas de aço desta aciaria.

Palavras chaves: refratários, aciaria, escórias.

ABSTRACT

The steel industry is continually seeking improvements in the performance of refractories, as a way to improve their competitiveness in a global market.

A major factor in refractories wear is chemical corrosion. In the steel industry this is directly related to the quality of the slag used in most of the equipment. In this context, this work presents a study of the main factors that causes chemical wear in dolomite refractory. The main objective was the understanding of the phenomena that were impacting on the performance of refractories used in steel ladle of Siderúrgica Riograndense.

For this study, the chemical behavior of slags was monitored from September 2008 to October 2009. For better understanding the analysis, the data were stratified into three periods: period 01, from September to November 2008; period 02, from February to June 2009; and the period 03, from July to October 2009 .

The results of slag quality monitoring were presented separated from the electric arc furnace (EAF) and the ladle furnace (LF). The main process parameters evaluated were the binary basicity, content of MgO and oxidation of the slag. The results were correlated with the performance of refractories used in steel ladle. For the analysis of data, it was used Minitab software which offers a set of statistical tools.

It can be inferred, through out the analysis of the results presented here, that the actions to decrease oxidation of the EAF slag, by adjusting the feeding system of oxygen injectors, propitiated a reduction of iron oxide in the slag of ladle furnece, which allowed corrections in binary basicity in the same equipment. These actions together with the increase in the concentration of magnesium oxide in the FP slag, through the introduction of dolomitic lime in the process, promoted the creation of a better coating on the refractory lining.

The changes in the process of steel production promoted a significant increase in average life of ladle refractory in this steel making plant.

Keywords: refractories, steel making, slags.

1 INTRODUÇÃO

A indústria siderúrgica mundial vive uma fase de intensa transformação, caracterizada pela competição global, maturidade de mercado e continua busca para redução de custos. Estes fatores levam os grandes “players” deste mercado a se tornarem globais, especialistas e focados no seu segmento de atuação.

Um grande impulsionador para o alcance dessa transformação foi o modelo de operação e organização da empresa siderúrgica denominada *mini-mills* ou *market mills*. Com caráter de atuação regional, menor capital inicial de investimento e maior flexibilidade de atendimento.

Segundo Andrade (2000), a denominação *mini-mill* deve-se a rota tecnológica, uma combinação de aciaria a forno elétrico a arco e processos compactos de lingotamento contínuo, aliada a modernas práticas gerenciais. As *mini-mills* diferenciam-se das usinas integradas não só pelas fases iniciais de elaboração do aço, mas principalmente pela escala de produção, pelo baixo capital investido, pela maior adaptabilidade ao mercado e pelo estilo gerencial próprio.

A *mini-mill*, onde este trabalho foi realizado, é a Gerdau Aços Longos S.A – Unidade Riograndense, com uma capacidade de produção de 450 mil toneladas/ano, localizada em Sapucaia do Sul, RS, Brasil.

Da ampla gama de produtos da Gerdau Aços Longos esta unidade participa com a fabricação de tarugos de aço e dos produtos, divididos nos seguintes mercados de atuação:

- Construção Civil: vergalhões CA-50 e CA-60 e arames recozidos;
- Indústria Metal-Mecânica: barras redondas, quadradas e chatas, cantoneiras de abas iguais, perfil “T” e fio-máquina;
- Produtos Agropecuários: arames ovalados, farpados, para culturas aéreas, para fabricantes de telas e galvanizados industriais;
- Pregos: comuns, com e sem cabeça, de cabeça dupla, galvanizados, ardox, anelados, telheiro e grampos.

A Gerdau Riograndense dispõe de equipamentos e instalações atualizadas tecnologicamente, distribuídos nas seguintes etapas dos processos produtivos: Aciaria, Laminações, Trefilas e Fábricas de Pregos, detalhados na figura 1.1:

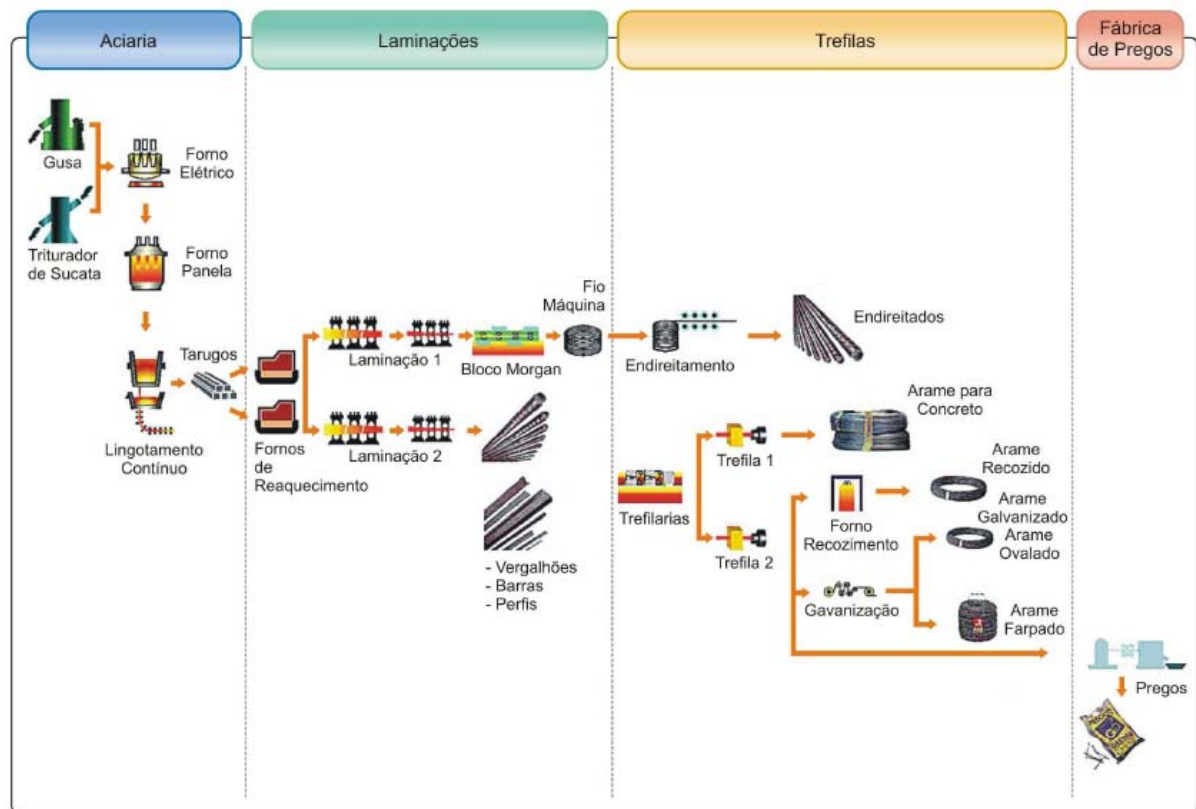


Figura 1.1 – Etapas dos Processos Produtivos Gerdau Riograndense

Fonte Gerdau Riograndense, 2008.

A competitividade no cenário siderúrgico mundial exige elevado controle na gestão de custos na produção do aço. Um exemplo do perfil de custos da aciaria elétrica em questão pode ser detalhado de acordo com a Figura 1.2. Nesta, os custos são estratificados em operacional e emprego. Emprego significa o custo com sucata e ligas aplicadas na produção do aço e operacional são os demais custos para a produção do aço.

A busca por resultados cada vez mais eficazes e sólidos nesse segmento de mercado gera a necessidade de conhecimentos de processos metalúrgicos aplicados às práticas industriais mais robustas. Dessa forma, o desempenho dos refratários da aciaria é de grande interesse dos siderurgistas e demais profissionais em contato com esse tema.

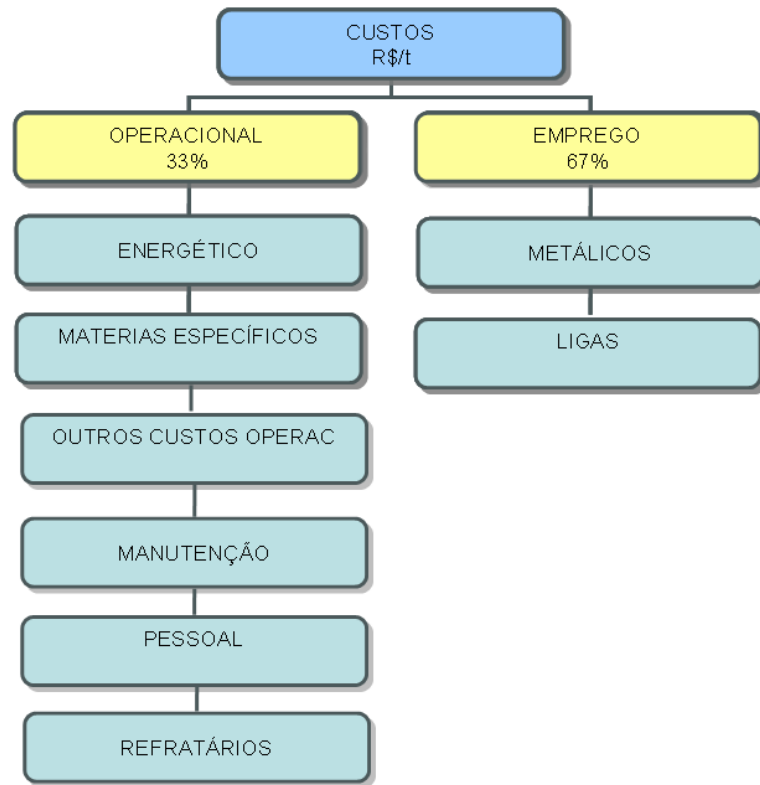


Figura 1.2 – Perfil dos Custos em Aciaria Elétrica
 Fonte Gerdau Riograndense, 2009

Em meados de 1960, o Brasil produzia um milhão de toneladas por ano de refratários, enquanto a produção de aço beirava os 2,6 milhões de toneladas. De acordo com a Figura 1.3, em 2004, o país produziu cerca de 450 mil toneladas de refratários, contra 33 milhões de toneladas de aço. Essa evolução indica que a indústria vem se adaptando a uma tendência da siderurgia em nível mundial de usar revestimentos refratários de melhor qualidade, mais resistentes e de menor volume, tanto que, nos anos 70, o consumo específico de refratários nas siderúrgicas brasileiras era de cerca de 30 quilos por tonelada de aço. Em 2004, para cada tonelada vazada nas aciarias das usinas eram consumidos 8,5 quilos de refratário, representando uma produtividade muito próxima à do Japão (7,7 quilos por tonelada), que é referência mundial em tecnologia para o setor siderúrgico.

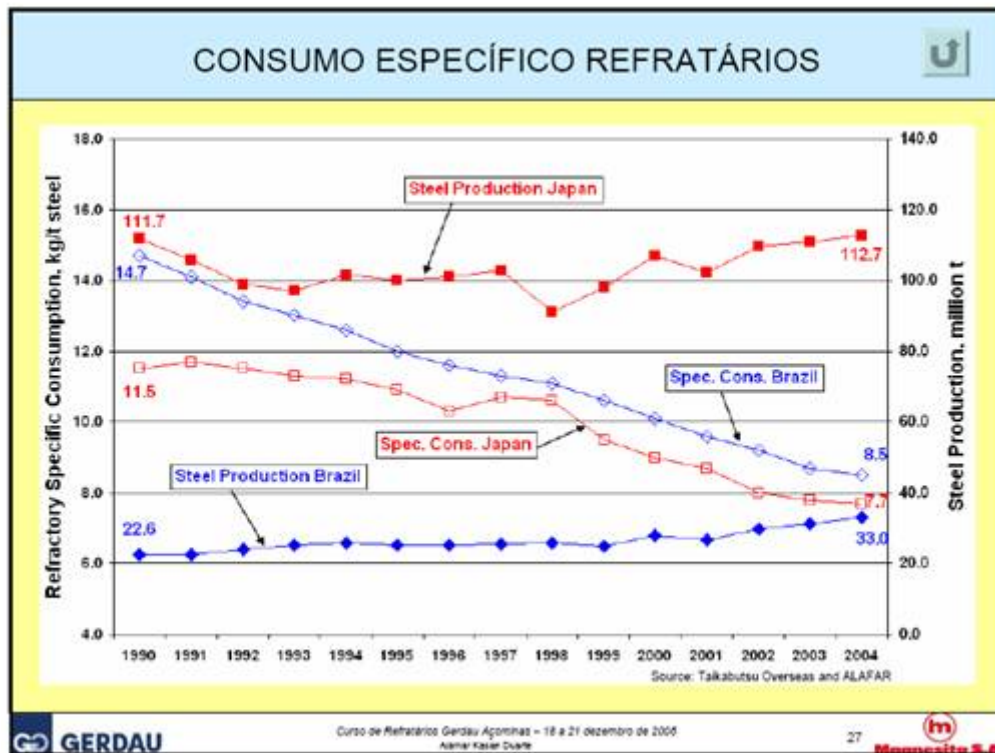


Figura 1.3 – Consumo Específico de Refratários x Produção de Aço Brasil
Fonte Seminário ABM Refratários para siderurgia, 2000.

A indústria de refratários brasileira está situada entre as mais avançadas do mundo, com produtos de alta qualidade, obtendo excelentes resultados. O indicador de consumo específico de refratários (kg/t) é compatível com os melhores valores mundiais.

Assim, atualmente, pode-se encontrar consumos específicos de refratários em siderúrgicas brasileiras dedicadas a produção dos produtos anteriormente mencionados, com valores em torno de 5 kg /t. Essas usinas possuem a seguinte distribuição de consumo por equipamento;

- FEA atinge valores da ordem de 2 a 2,5 kg/t;
- Pannels 1,5 a 2 kg/t;
- Lingotamento Continuo 1 a 1,5 kg/t.

Essa evolução foi obtida através de refratários cada vez mais nobres e melhorias substanciais nos processos de fabricação do aço.

No presente trabalho os mecanismos de desgaste que afetam o desempenho dos refratários dolomíticos em panela de aço serão detalhados. Embora os fatores térmicos e mecânicos sejam importantes, o enfoque será nos fatores que contribuem ao mecanismo de

desgaste químico. Este será avaliado em relação à compatibilidade entre escória e refratário, fazendo-se o levantamento de dados referentes ao FEA e FP, da seguinte maneira:

- Comportamento na oxidação da escória do Forno Elétrico
- Comportamento na oxidação (FeO+MnO) da escória inicial do Forno Panela
- Relação de Basicidade (CaO/SiO₂) no Forno Panela
- % de MgO no Forno Panela
- Comportamento das escórias no diagrama ternário CaO-SiO₂-MgO

O resultado esperado é uma evolução na vida média das panelas de aço dessa aciaria, em decorrência de um melhor conhecimento dos fatores de processo, diretamente relacionados à vida útil do revestimento refratário.

1.1 OBJETIVOS

Objetivo Geral

Esta dissertação tem como objetivo estudar os principais fatores que desgastam quimicamente o revestimento dolomítico, visando aumentar o desempenho dos refratários utilizados na panela de aço da Siderúrgica Riograndense.

Objetivo Específico

Avaliar a relação de compatibilidade entre escória e refratário, através do monitoramento da formação do óxido de ferro na escória do forno elétrico a arco.

Analisar a presença de FeO+MnO na amostra inicial do forno panela (amostra de chegada).

Ajustar a basicidade e o % de MgO na composição química da escória do forno panela.

Avaliar os principais fatores relacionados com a formação do revestimento protetor (*coating*) no revestimento dolomítico.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 REFRAATÓRIOS USADOS EM PANEAS DE ACIARIAS ELÉTRICAS

2.1.1 Aspectos Construtivos

Segundo Coutinho (2000) o projeto de revestimento refratário consiste na concepção, especificação e quantificação através do uso dos distintos tipos e classes de materiais refratários envolvidos em um equipamento, que venham refletir numa adequação técnica e econômica às condições específicas desse equipamento.

As informações para a concepção do projeto são fornecidas pela equipe técnica, sob o ponto de vista geométrico, dimensional, estrutural do equipamento e solicitações mecânicas sobre o revestimento. Dessa forma a quantidade de material a ser aplicado e sua geometria pode ser definida.

Existem diversos tipos de elementos construtivos que podem ser aplicados no revestimento refratário do equipamento. As formas podem ser:

- Revestimentos Planos;
- Revestimentos Tronco-Cônicos;
- Revestimentos Esféricos;
- Revestimentos em Interseções;
- Revestimentos Cilíndricos.

Para a construção destes tipos de revestimentos além de peças especiais e dos produtos moldáveis, existe uma série de formatos padronizados que permitem a obtenção de diversos diâmetros, variando de 250 a 300 mm até 15000 mm. Os tipos de formatos padronizados mais comumente utilizados nesse tipo de revestimento são o Arco, Radial, Cunha e Circular que em uma combinação com o tipo Paralelo podem ampliar o diâmetro de um determinado equipamento.

Seguem na Figura 2.1 alguns exemplos de formatos padronizados:

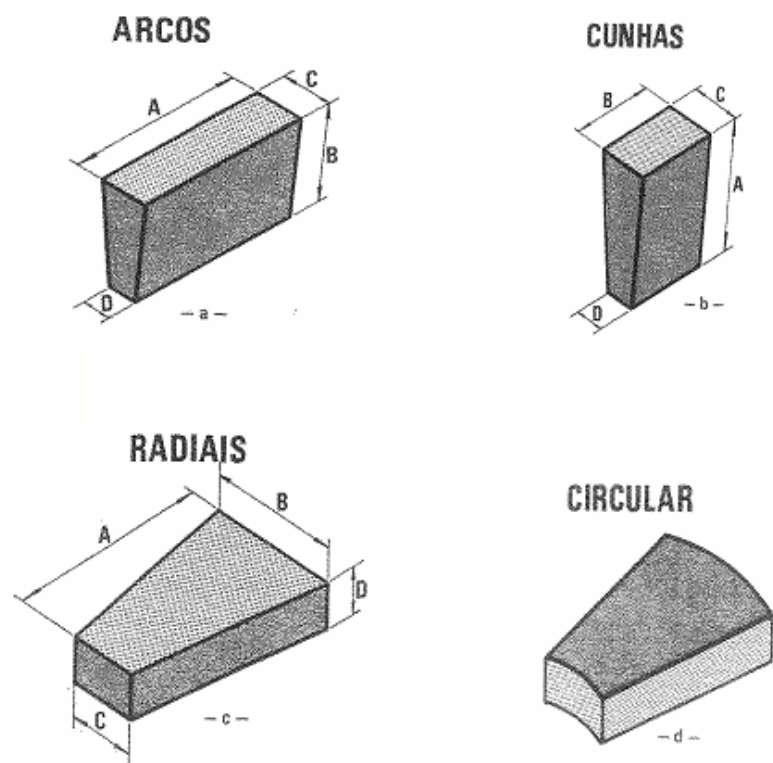


Figura 2.1 – Formatos Padronizados de Tijolos Refratários.

(a) Arcos, (b) Cunhas, (c) Radiais, (d) Circular.

Fonte: Seminário ABM Refratários para siderurgia, Magnesita, 2000.

A diversidade na gama de produtos de dimensões padronizadas permite a construção de revestimentos refratários em diversas espessuras, atendendo a geometria dos equipamentos.

2.1.2 Tipos de Revestimentos e suas Solicitações por Região da Panela

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

O revestimento em uma panela pode ser dividido da seguinte maneira, para melhor compreensão:

- Refratário permanente;
- Refratário de trabalho;

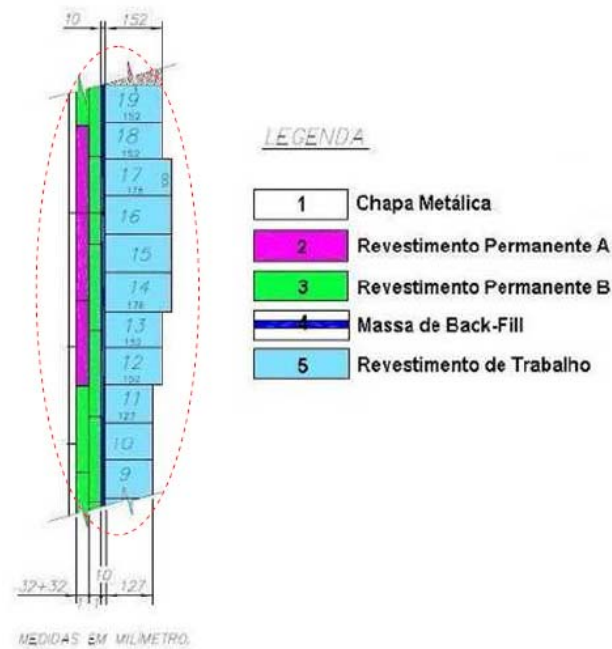


Figura 2.2 – Ilustração dos Revestimentos Refratários na Parede da Panela.

Fonte: Magnesita, 2009.

Os refratários de trabalho são aplicados na zona de impacto (fundo da panela), na linha de metal (parede), linha de escória e região acima da linha de escória (borda livre). Em uma panela faz-se também necessário o uso de sedes de válvulas e plug. As sedes são utilizadas para o vazamento do metal da panela para o distribuidor do lingotamento contínuo e o plug para a injeção de gases para homogeneização química e térmica, respectivamente.

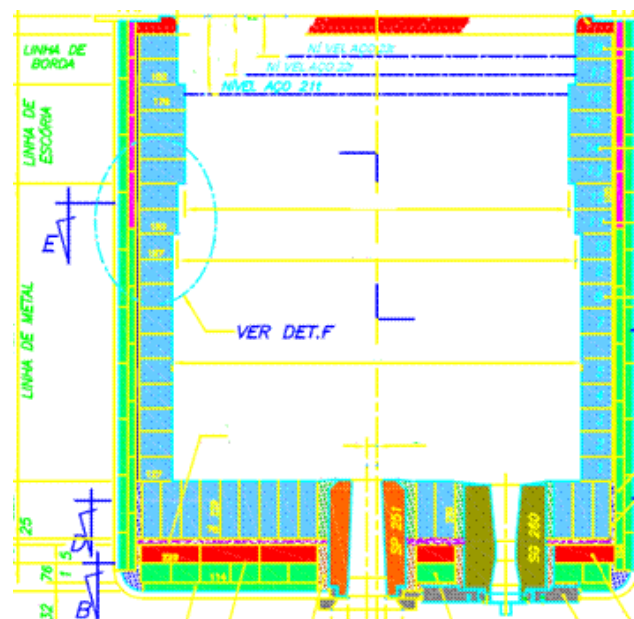


Figura 2.3 – Ilustração dos Revestimentos Refratários na Panela

Fonte Magnesita 2009

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

A Tabela 2.1 revela as características dos refratários permanentes empregados em uma panela.

Tabela 2.1 – Composição Química e Propriedades dos Refratários Empregados em Panela.

Propriedades	Aluminoso A	Aluminoso B	Aluminoso C	Magnésiano A
% Al ₂ O ₃	68 / 72	81 / 85	68 / 74	4 máx
% SiO ₂	26 máx	13 máx	27	
% TiO ₂	5 máx	4 máx	3,3 máx	
% Fe ₂ O ₃	1,8 máx	2 máx	2,5 máx	
% Na ₂ O+K ₂ O	0,5 máx	0,4 máx	0,4 máx	
% MgO				93,5 / 96,5
% CaO				
Dens. Aparente (g/cm ³)	2,65	2,79 / 2,91	2,52 / 2,75	2,89 / 3,03
Porosidade Aparente	17	15 / 20	16 / 22	13,5 / 18
RCT (ciclos 950°C x 15 min)	30 min	30 min	100	
Res. a Compressão a Temp. Ambiente (Mpa)		90 / 150	55 / 115	40 / 95

Fonte: Seminário ABM Refratários para Siderurgia - 2000.

Segundo Oliveira (2005) o revestimento de trabalho aplicado na linha de metal sobre o revestimento permanente entra em contato direto com o aço líquido. O revestimento nessa região é escolhido em função do seu desempenho, de sua vida útil e o seu custo, pois, esses refratários são menos solicitados que os da linha de escória, considerando-se a possibilidade de troca apenas da linha de escória durante uma campanha. Se essa condição for atendida o custo de uma panela será reduzido. Em aciarias semi-integradas, com aços acalmados ao silício, os refratários dolomíticos têm sido amplamente utilizados, pois são resistentes ao choque térmico e as escórias básicas.

Carvalho Neto (1989) definiu que as principais solicitações dos refratários de trabalho são:

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

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

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

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

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

O principal mecanismo de desgaste é a corrosão pela ação das escórias, bem como a erosão, função de sua agitação, que pode ser promovida por agitadores eletromagnéticos ou a injeção de gases inertes. Existem também outros parâmetros que agravam as solicitações sobre os refratários nessa região, tais como:

- Temperaturas elevadas;
- Ação do arco elétrico;
- Elevados tempos de operação no Forno Panela;
- Elevada agitação nessa região;
- Variação no volume de escória;
- Variações na composição química da escória (basicidade, %FeO, %MgO, %CaO, %CaF₂, %Al₂O₃, %MnO).

Na região da linha de escória são empregados os refratários de magnésia-carbono ou os dolomíticos, por apresentarem propriedades adequadas frente às solicitações químicas e termo-mecânicas.

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

2.1.3 Sedes de Plugue e Sedes de Válvulas

De acordo com Casséte (2000), devido ao aumento das campanhas de vida de panelas com a evolução na qualidade dos processos de aciaria e dos materiais refratários, a sede de válvula e plug passaram a ser itens de preocupação por serem fatores limitantes da vida útil da panela. Atualmente busca-se desenvolver sedes que permitam o menor número de trocas ao longo da campanha das panelas. As peças mais utilizadas atualmente são as peças pré-moldadas a partir de concretos de baixo cimento da linha alumina-cromo, alumina-MgO e alumina espinélio.

2.2 CICLO OPERACIONAL DA PANELA EM ACIARIA ELÉTRICA

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

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

A Figura 2.4 ilustra o ciclo operacional de panelas em uma Aciaria Elétrica.

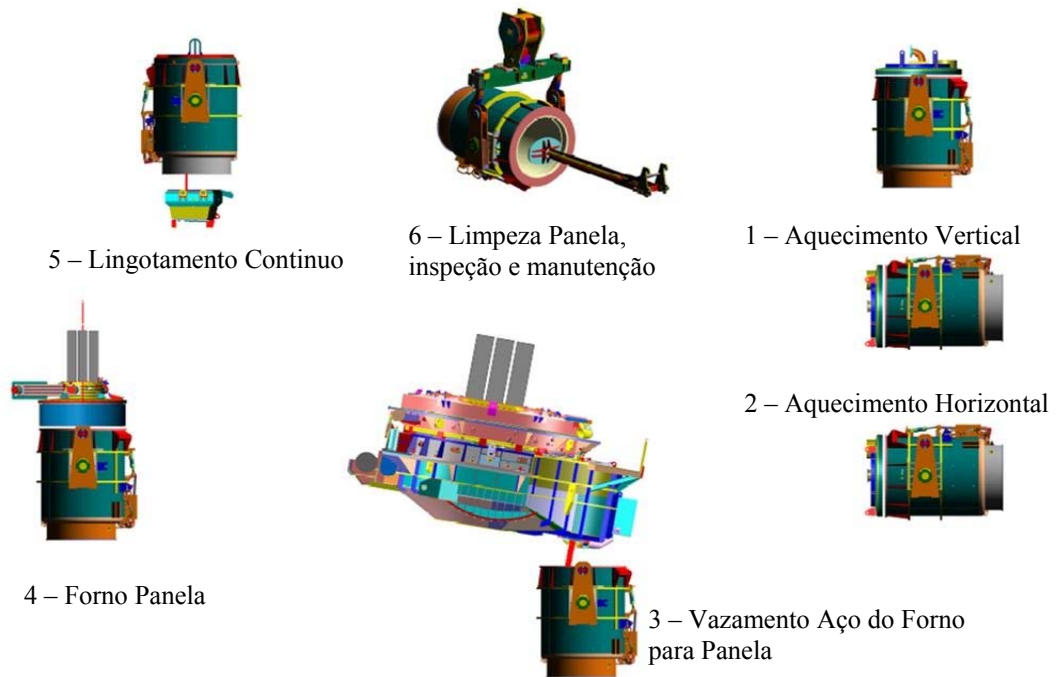


Figura 2.4 – Ilustração do Ciclo Operacional de Panela em uma Aciaria Elétrica.
Fonte Gerdau Riograndense, 2009.

Uma panela nova para entrada em ciclo requer um período de aquecimento. Se este ocorre de maneira brusca pode existir degradação dos refratários.

O aquecimento de uma panela é realizado na posição vertical e horizontal. O aquecimento na posição vertical, etapa 1 da Figura 2.4, tem por finalidade realizar o travamento do tijolos após dilatação, secagem das massas utilizadas para assentamento, pois as massas utilizadas ainda estão úmidas, não sendo capaz de fixar as sedes. O aquecimento na posição horizontal, etapa 2 Figura 2.4, é realizado nas panelas que estão novas ou em ciclo de operação em uma aciaria. Este é um ciclo reduzido, pois, as panelas já se encontram com elevadas temperaturas na face quente.

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

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

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

Para entrar em operação a panela é enviada para o trole de vazamento, etapa 3 Figura 2.4, onde permanece aguardando o aço líquido. Nessa etapa do processo durante vazamento são também adicionadas as ligas e cales para desoxidação do banho e formação da escória. O tempo de permanência nessa etapa do processo é bastante relevante, devido às perdas térmicas da panela.

Após vazamento, segue-se para a estação de tratamento de refino secundário no forno panela, etapa 4 Figura 2.4. Nesta etapa do processo tem-se como objetivo acertar a composição química final do aço, atingir a temperatura ideal para lingotamento, dessulfurar e remover as inclusões. A perda térmica existente entre o vazamento e operação de refino secundário, deve ser recuperada no forno panela, aumentando o consumo de energia, eletrodos e refratários.

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

Durante o lingotamento, etapa 5 Figura 2.4, existe uma redução da área de contato do aço líquido com a face quente do revestimento, devido ao esvaziamento do aço líquido da panela. Isso faz com que a maior parte da parede interna fique exposta a perdas de temperatura, resfriando a panela. A perda térmica é minimizada com a utilização de tampas, gerando uma retenção de calor no interior da panela.

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

maiores perdas térmicas da panela, pois a mesma permanece no trole (torre) esperando a sua retirada.

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

Minion & Leckie (1986) postularam que as perdas de temperatura do aço após vazamento podem ser minimizadas com uma boa prática de panela consistindo de:

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

Após lingotamento a panela é removida do trole e levada para a baía de escória, etapa 6 Figura 2.4. Ela é então suspensa horizontalmente para ser basculada, removendo a escória do fundo da panela. A limpeza da sede de plug é realizada com a utilização de oxigênio através de uma vara consumível. Nessa etapa a pressão da rede é de extrema importância para não gerar desgaste excessivo das sedes de válvula e plug. A retirada da escória residual no fundo da panela e a limpeza da borda são executadas com uma máquina móvel (Telehunter). Se esta operação não for executada com cautela, pode existir desgaste por abrasão e impacto acentuado nos refratários de linha de metal, escória e borda livre ou até mesmo a remoção dos tijolos, impedindo a panela de retornar ao ciclo do processo.

Alternativamente, a panela é colocada em 90° para a queda dos resíduos.

2.3 Mecanismo de Desgaste Químico dos Refratários

2.3.1 *Corrosão e Erosão*

Para Duarte (2000) o termo erosão é usado em situações em que fluidos estão em movimento em relação ao refratário. O termo corrosão é usado quando algum ataque químico

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

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

A corrosão é um dos mais importantes mecanismos de desgaste presentes nos processos industriais. O ataque químico pode ocorrer via fornecimento de agentes corrosivos nos estados sólidos, líquidos e gasosos. Para que haja corrosão são necessárias três etapas: fornecimento de agentes corrosivos, reação na interface do refratário e remoção dos produtos formados.

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

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

A corrosão do material em contato com a escória é um mecanismo de desgaste com três estágios. Um deles é a dissolução ou difusão, processo químico em que o material refratário é dissolvido na escória fundida. Outro mecanismo é a penetração da escória no refratário que causa efeitos químicos e mecânicos. O terceiro deles é a erosão, que expõe o material refratário ao ataque pelos gases e ao movimento da escória. A reação da escória com os agregados de um refratário a base de MgO envolve a decomposição e a dissolução destes pela sílica, penetração nos contornos de grãos, seguidos pela dissolução do periclásio (cristais de MgO) pelo FeO da escória, que penetra nos cristais do periclásio.

Muitos fatores afetam o comportamento dos materiais refratários em contato com escórias fundidas. A textura cerâmica e a natureza da ligação das fases são características

importantes dos materiais refratários. O desgaste dos materiais refratários em contato com a escória é dependente da erosão, que é determinada pela velocidade de movimentação da escória e dos gases. A taxa de corrosão é menor para convecções naturais do que para convecções forçadas.

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

De acordo com Lee e Zhang (2004) os mecanismos de ataque dos refratários em fornos industriais é um fenômeno complexo que se dá não apenas pelo desgaste químico mas também pelo desgaste físico e mecânico (erosão e abrasão), mecanismos estes que atuam sinergeticamente. O ataque químico do refratário pela escória líquida se dá pela penetração via porosidade aberta e pela dissolução das fases refratárias na escória. A taxa de corrosão é função de muitas variáveis, incluindo temperatura, composição da interface líquido-refratário, densidade do líquido, viscosidade, difusividade e taxa de agitação. Consequentemente, durante a penetração, especialmente a altas temperaturas, o líquido e o sólido reagem. Isto faz algumas das variáveis, como ângulo de contato e tensão superficial, variarem com o tempo. A reação pode ser no sólido, líquido, gás ou combinação entre eles. O produto da reação pode ficar aderido ao refratário, formando uma camada intermediária entre refratário e escória (sólido ou líquido viscoso), pode migrar para a escória na forma líquida ou gasosa, ou pode ocorrer uma combinação desses mecanismos (ilustrado na Figura 2.5).

Se o produto da reação é solúvel ou dissocia-se diretamente no líquido, a corrosão evolui até a destruição do refratário. Porém, se o produto da reação não é completamente solúvel na escória líquida, pode iniciar a formação de uma barreira junto à superfície do refratário prevenindo o desgaste. Neste caso os passos da corrosão são determinados pela reação química na formação da camada passivadora, na difusão através da camada ou difusão através da escória. Um exemplo de camada passivadora é a formação de uma camada densa de silicato dicálcico (C_2S) nos refratários dolomíticos atacados pela sílica contida na escória.

A corrosão seletiva pode também ocorrer, na qual somente certas fases do sólido são atacadas (Lee e Zhang, 2004).

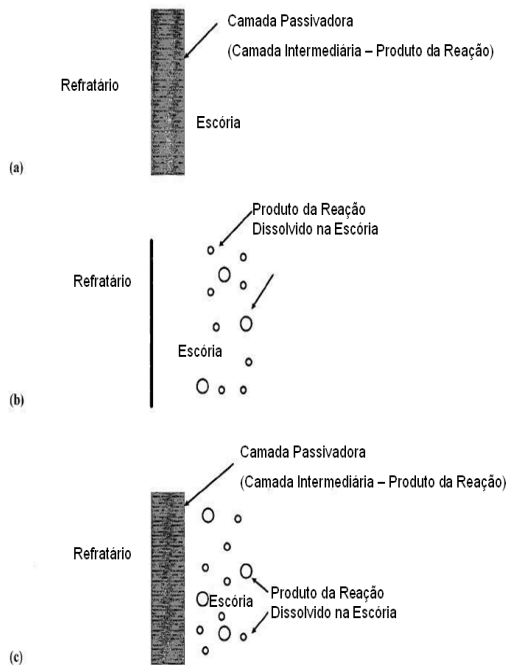


Figura 2.5 – Produto de Reação com o Refratário na Interface e na Escória - a) produto da reação aderido à superfície (camada passivadora) b) produto da reação solúvel na escória c) produto da reação aderido a superfície e difusão através da camada e escória.

Fonte: Lee, W.E, Zhang, S. 2004

A dissolução na interface refratário/escória é governada por (a) reação química (ou solução) na interface, ou (b) pelo transporte (ou difusão) dos produtos da reação através do líquido. O passo determinante da taxa de corrosão é usado para dar o nome do processo. Para estudar o mecanismo, é necessário é definir os passos como a dissolução ocorre segundo Lee e Zhang (2004):

Na dissolução homogênea, congruente ou direta os átomos do sólido se dissolvem diretamente no líquido. A dissolução direta pode ser de reação (ou interface) controlada, quando a difusividade dos produtos da reação é mais rápida do que a taxa de reação química na interface, ou difusão (ou transporte) controlada, se este for o mais lento. Quando a reação química controla a taxa (reação de ordem 1), a taxa inicial pode ser expressa por:

$$J = K(A_c / A_0) \cdot C_m \quad (\text{equação 2.1})$$

Onde:

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

K – constante

A_c – área real do refratário (cm^2), inclui as irregularidades da superfície, como ranhuras e porosidade

A_0 – área aparente do refratário (cm^2)

C_m – concentração do reagente no líquido (escória) (g/cm^3)

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

Neste caso a dissolução é governada pela equação de Nerst:

$$J = \frac{D(C_s - C_m)}{\delta} \quad (\text{equação 2.2})$$

Onde:

D – coeficiente de difusão (cm^2/s)

C_s – concentração de saturação do refratário no líquido (g/cm^3)

C_m – concentração do reagente no líquido (g/cm^3)

δ – espessura da camada limite (cm)

Onde:

$$\delta = (C_s - C_m) / (dc / dx) \quad (\text{equação 2.3})$$

Onde:

dc / dx – gradiente de concentração acima da interface

A concentração de saturação dos componentes do refratário no líquido é importante, mas a saturação do líquido no sólido é também desejada. Se o sólido está insaturado com pelo menos um componente do líquido, então uma reação de solução sólida

pode ocorrer. Para a dissolução direta controlada por difusão a difusão na fase líquida do produto através da camada limite líquida é considerada. Entretanto, uma vez que a saturação ocorre, precipita-se uma inter-camada sólida entre o líquido e o refratário. Este é o processo indireto controlado por difusão, no qual a difusão em estado sólido das espécies reagentes advindas do líquido, através da camada limite, deve também ser considerada.

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

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

Toritani et al (Lee e Zhang, 1999) investigaram o ataque químico em refratários dolomíticos e magnésia carbono. Em seus estudos constatou que o desgaste dos refratários é reduzido com o aumento da concentração de CaO nos tijolos refratários frente a escória com baixos níveis de basicidade e teor de ferro, porém existe uma evolução no desgaste com níveis de basicidade mais altos e elevados teores de ferro. A razão para esse comportamento é a fácil formação compostos entre ferro e CaO ($\text{CaO} \cdot 2\text{FeO}$), com baixa temperatura de fusão.

Segundo Oishi et al (Lee e Zhang, 1999) o componente CaO nos tijolos refratários localizados na face quente elevam a relação CaO/SiO_2 localmente, aumentando a viscosidade da escória dando origem a formação de um revestimento (*coating*) nessa região, reduzindo assim o desgaste do refratário.

2.3.2 Influência do Tamanho do Poro e a Viscosidade sobre a Penetração da Escória

Os poros abertos têm uma grande influência na penetração de líquidos no refratário. A penetração depende dos fenômenos de capilaridade e de molhabilidade. Quanto

maior a quantidade e o tamanho do poro aberto mais fácil se tornam para o líquido penetrar no refratário.

Na literatura (Lee e Zhang, 2004; Segadães, 1997; Kienow, 1979) encontra-se que a taxa de penetração pode ser quantificada pela lei de Poiseulle que embora ignore a influência da microestrutura, inclui o efeito da viscosidade que indiretamente leva em consideração a temperatura. A energia superficial e interfacial apresenta grande influencia no ângulo de molhabilidade.

De acordo com a equação 2.5, pode-se determinar a penetração da escória:

$$I^2 = (r \cdot \cos\theta/2) \cdot (\gamma/\eta) \cdot t \quad (\text{equação 2.4})$$

Onde:

I – profundidade da penetração

r – dimensão do poro

η – viscosidade da escória

t – tempo

γ – tensão superficial

θ – ângulo de contato

A equação 2.5 (relação de Stokes-Einstein) indica que a penetração pode ser reduzida com um aumento da viscosidade da escória e do ângulo de contato, ou uma redução da tensão superficial. A viscosidade é um importante parâmetro no transporte de massa por difusão na escória após penetração da mesma no refratário.

$$D = (k \cdot T/6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r) \quad (\text{equação 2.5})$$

Onde:

r – raio de difusão

D – difusividade iônica

η – viscosidade da escória

T – temperatura

A difusividade iônica na escória é inversamente proporcional à viscosidade, de modo que, quando muda a composição, por exemplo, na dissolução do sólido, a redução da viscosidade aumenta o transporte de massa para a escória, acelerando o processo de degradação.

De acordo com a literatura (Lee e Zhang, 2004; Segadães, 1997; Kienov, 1979), a viscosidade da escória tem significativo efeito em ambos: penetração da escória e dissolução dos refratários. Quanto mais fluida a escória, mais propensa à penetração, e a dissolução do refratário sólido na mesma será maior. Entretanto, se o refratário se dissolver no líquido aumentando a viscosidade, o transporte de massa através da escória será reduzido, devido ao aumento progressivo do teor do elemento (ou composto) que se dissolve na escória, passando a difusão a controlar a corrosão. Por outro lado, se a dissolução contribuir para a redução na viscosidade, a difusão passa a ser mais rápida, assim, não se forma uma camada de saturação ao redor do refratário, levando a dissolução direta, na qual a reação passa a governar o mecanismo de corrosão. O aumento da temperatura trará uma maior fluidez a essa escória, alterando a dissolução de indireta para direta.

Jansson (2008) acrescenta que a viscosidade da escória e a tensão superficial são importantes parâmetros na penetração das escórias nos poros dos revestimentos. A penetração das escórias nos poros pode causar a deterioração do refratário na parede, pela dissolução do material na escória, alterando as suas propriedades. Isto pode também gerar diferentes expansões e contrações entre o revestimento e escória, as quais geram tensões e trincas de origem térmica.

2.3.3 Tensão Superficial e Molhabilidade entre Refratário e Escória

Segundo Segadães (1997) uma das variáveis mais importantes que controlam o processo de corrosão é a tensão superficial entre o refratário, o líquido em contato e o gás presente no ambiente. Essas tensões superficiais são mostradas na Figura 2.6, cuja relação é dada pela equação 2.6:

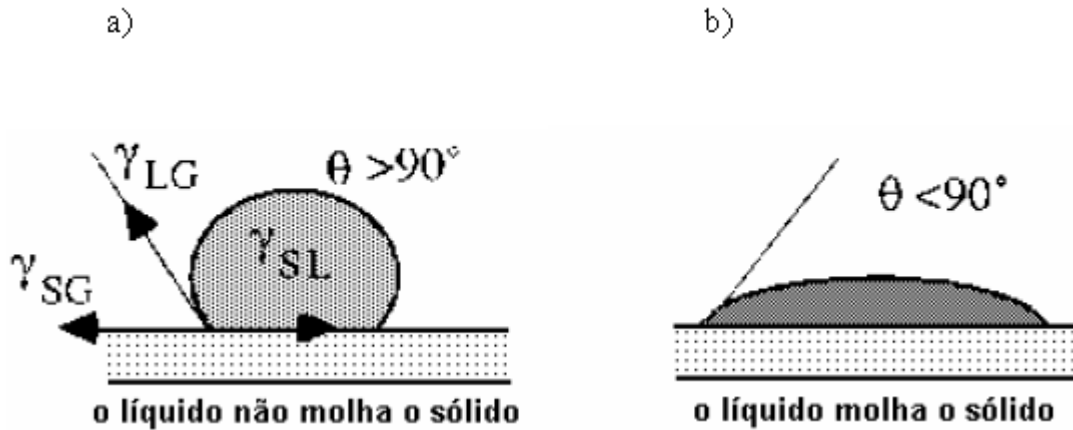


Figura 2.6 – Molhabilidade de um Substrato. (a) Não molha. (b) Molha.

Fonte: Segadães, 1997.

$$\gamma_{SL} - \gamma_{SG} + \gamma_{LG} \cdot \cos \theta = 0 \quad (\text{equação 2.6})$$

Onde:

γ_{SL} tensão superficial sólido - líquido

γ_{SG} tensão superficial sólido - gás

γ_{LG} tensão superficial líquido - gás

θ – ângulo de contato

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

De acordo com Segadães (1997) alguns materiais covalentes, tais como o carbono, apresentam grande importância na proteção do refratário contra corrosão. Este elemento traz um bloqueio físico dos poros dificultando a penetração da escória e as características de molhagem. Na ausência de um agente não-molhante, a escória penetra rapidamente nos poros antes de solidificar, enquanto que as partículas de carbono limitam a penetração devido a uma fina camada na face quente.

Segundo Lee e Zhang (2004) a corrosão localizada pode ocorrer em determinadas fases do sólido. Um exemplo é a descarbonetação do refratário, pela dissolução do carbono no aço. Uma vez removido este elemento do refratário, o mesmo será molhado pela escória, permitindo a penetração nessa região.

2.3.4 Saturação da Escória

Pretorius (1998) afirma que as escórias são tipicamente compostas dos seguintes óxidos: SiO₂, CaO, MgO, Al₂O₃, FeO, MnO e Cr₂O₃. Os componentes óxidos puros possuem elevadas temperaturas de fusão, porém quando misturados em uma solução ocorrem alterações nessas temperaturas. No momento em que esses óxidos são agrupados em uma solução, as temperaturas de “liquidus” e “solidus” também serão alteradas. Temperatura “solidus” é a temperatura em que a primeira fração de líquido irá se formar e a temperatura de “liquidus” é a temperatura em que a solução estará completamente líquida.

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

De acordo com a Tabela 2.2, os principais óxidos podem ser separados em dois grupos:

Tabela 2.2 – Óxidos Refratários e Óxidos Fundentes e suas Temperaturas de Fusão

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

Fonte Pretorius, E.B. Foamy slag fundamentals and their practical application to electric furnace steelmaking. 1998.

Os óxidos refratários são o CaO e MgO, a adição destes alteram a temperatura “liquidus” e a viscosidade da escória. Os óxidos fluxantes são a SiO₂, Al₂O₃, FeO, MnO e CaF₂, estes presentes na escória atuam como fundentes.

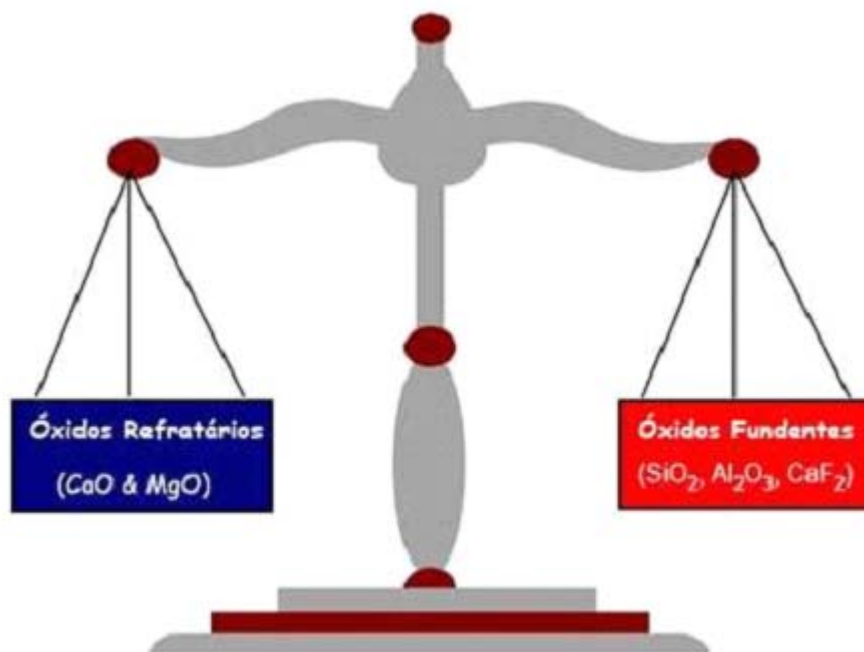


Figura 2.7 – Classificação dos Óxidos Formadores de Escória

Fonte Pretorius, E.B. Foamy slag fundamentals and their practical application to electric furnace steelmaking 1998

O conceito de basicidade da escória é definido pela relação entre óxidos refratários e óxidos fundentes. A expressão mais comumente usada é a relação B_2 , que é a relação em peso de CaO e SiO_2 ($\% \text{CaO} / \% \text{SiO}_2$), outras relações podem também ser usadas:

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

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

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

Gonçalves (2000) afirma que a dolomita adicionada ao processo de produção do aço, faz-se necessária para saturar a escória em MgO, de modo que a presença deste elemento na escória não provenha do revestimento, que é à base de MgO.

Os óxidos fluxantes em geral estão presentes na fase líquida da escória e também podem estar presentes na fase sólida, formando fases mineralógicas de elevado ponto de fusão, como é o caso da magnésia-wustita ($\text{MgO} \cdot \text{FeO}$) e o silicato de dicálcio ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$). Um dos indicadores para se controlar a presença dessas fases é a relação CaO/SiO_2 da escória, ou seja a basicidade binária.

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

Assim partindo do diagrama binário CaO e SiO₂ (%CaO / %SiO₂), pode ser analisada com base na Figura 2.8.

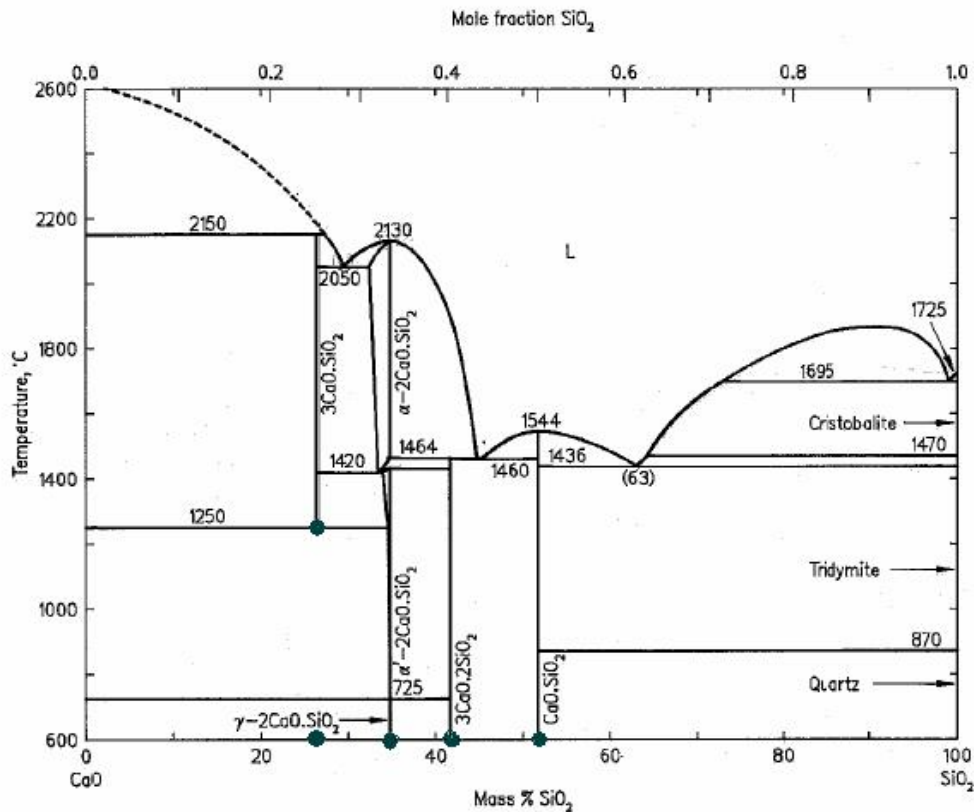


Figura 2.8 – Diagrama Binário CaO – SiO₂

Fonte Slag Atlas 1995

Segundo Gonçalves (2000) a sílica (SiO₂) possui um caráter bastante ácido, isto explica, o forte ataque das escórias ácidas aos refratários de MgO.

As áreas de maior interesse para os aciaristas referem-se àquelas em que a relação CaO/SiO₂, expressa em percentual, é acima de 1,5. Por exemplo, o diagrama binário CaO-SiO₂ da figura 2.8 revela que escórias que apresentam basicidade na faixa de 0,54 a 1,22 possuem temperatura de líquidos na faixa de 1436°C e 1500°C e, portanto, são líquidas e extremamente agressivas aos revestimentos à base de MgO. Nessa faixa de operação essas escórias apresentam-se extremamente fluidas.

De acordo com a Figura 2.8 escórias com relação CaO/SiO_2 (C/S) iguais ou superiores a 1,5 acima de 1464°C , apresentam em sua composição $\alpha\text{C}_2\text{S}$ + líquido, sendo que $\alpha\text{C}_2\text{S}$ apresenta caráter básico.

Ainda na Figura 2.8, pode-se observar que para uma escória com relação CaO/SiO_2 igual a um, na temperatura de operação dos fornos industriais, que é de 1650°C , encontra-se totalmente líquida. Ainda nessa mesma temperatura, à medida que o teor de CaO é aumentado, a partir de uma basicidade de aproximadamente 1,3, o limite de solubilidade da CaO é excedido, ocorrendo a precipitação de uma segunda fase Ca_2SiO_4 ou $\alpha\text{C}_2\text{S}$ mais uma fração líquida.

Através de uma análise do diagrama, pode-se entender porque objetiva-se trabalhar as escórias com basicidade (CaO/SiO_2) acima de 1,5. Estas possuem temperatura de líquido mais elevada, são constituídas de fase líquidas e sólidas, apresentam maior viscosidade e são também mais compatíveis com os revestimentos com elevadas concentrações de CaO , como é o caso dos revestimentos dolomíticos.

Uma importante interação entre óxidos a ser analisada, é mostrada no diagrama binário $\text{MgO}-\text{SiO}_2$. A partir desse diagrama, a resistência dos refratários à base de MgO , frente a escórias silicosas pode ser melhor compreendida.

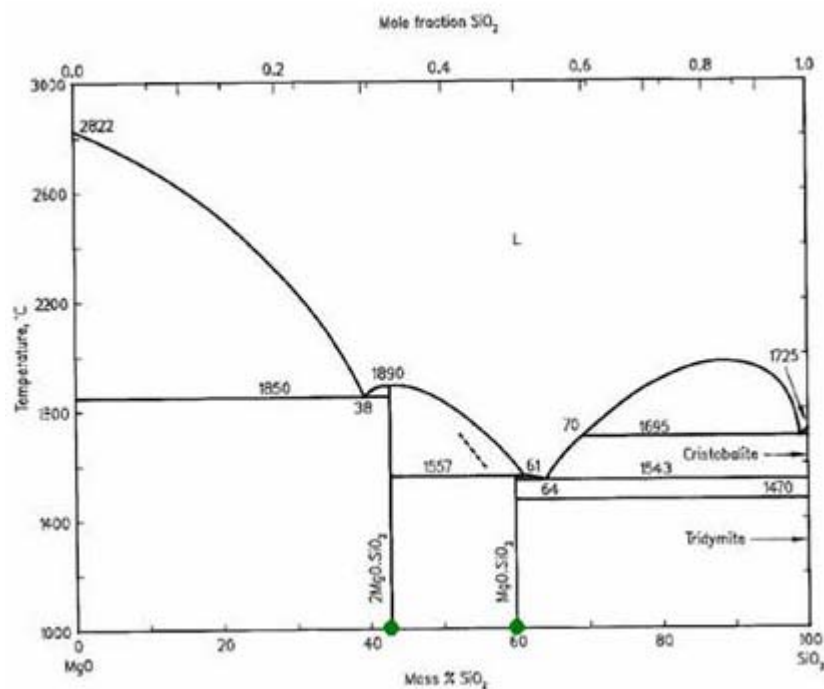


Figura 2.9 – Diagrama Binário $\text{MgO}-\text{SiO}_2$
Fonte Slag Atlas 1995

Se o revestimento refratário de MgO puro absorver 10% SiO₂ o primeiro líquido a se formar será no ponto eutético a 1850 °C, do subdiagrama binário MgO-2MgO.SiO₂.

Entretanto na temperatura de operação dos fornos industriais (1650°C), se o refratário de MgO absorver mais SiO₂ da escória, em um dado instante, na face quente do mesmo poderá haver a formação de uma camada escorificada de composição contendo, 60% SiO₂ e 40% MgO, cuja temperatura de líquido é aproximadamente 1580°C. Portanto, esta camada escorificada ficaria completamente líquida e o ciclo continuaria até plena destruição do refratário. Porém, nessa mesma temperatura, se houver uma pequena adição de MgO o limite de solubilidade desse elemento será excedido, dando origem a uma fração líquida e uma fração sólida (2MgO.SiO₂), interrompendo o desgaste do refratário.

Até o presente momento foram analisados os diagramas binários para compreensão da interação dos óxidos com os revestimentos refratários. Para se determinar os níveis de saturação de CaO e MgO das escórias os diagramas ternários são mais utilizados, pois estes, representam os maiores componentes das escórias e são usados como referência para defini-las. Para uma melhor compreensão e interpretação das escórias é comum considerar o corte isotérmico a temperatura de 1600°C. Desta forma, os diagramas mostrados são para essa temperatura (Figuras 2.11 – 2.14).

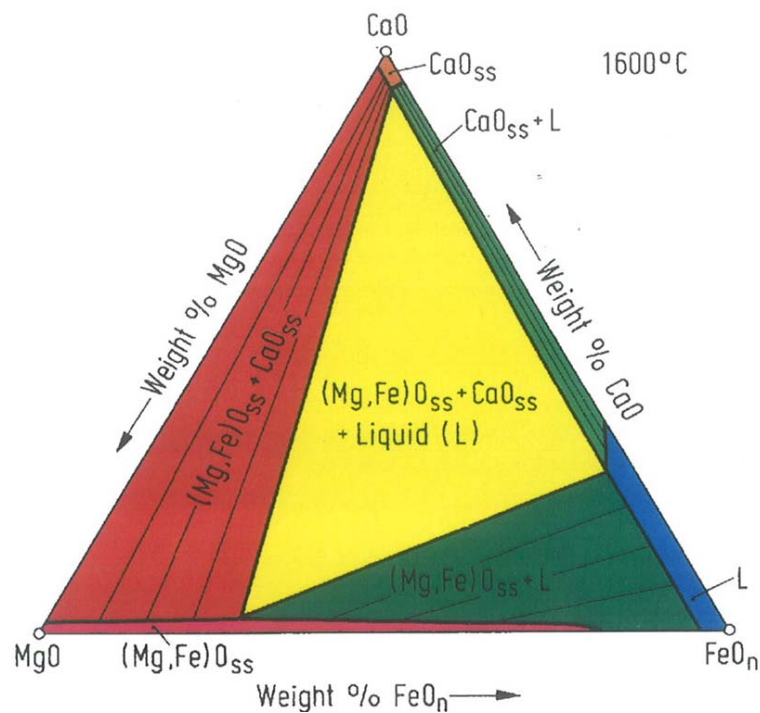


Figura 2.10 – Diagrama Ternário CaO-MgO-FeO T=1600°C
Fonte Slag Atlas 1995

Segundo Pretórios (1998) a figura 2.10 mostra o diagrama ternário CaO-MgO-FeO, este sistema é caracterizado por uma pequena fração líquida no eixo FeO um extensivo campo de solução sólida entre FeO e MgO. A solução ((Mg,Fe)O_{ss}) é denominada Magnésia-Wustita (MW). Neste sistema os óxidos refratários são o CaO e MgO e o óxido fundente é o FeO. De acordo com a figura pode-se perceber que o FeO possui baixa capacidade em formar fração líquida na presença dos óxidos refratários deste dado sistema.

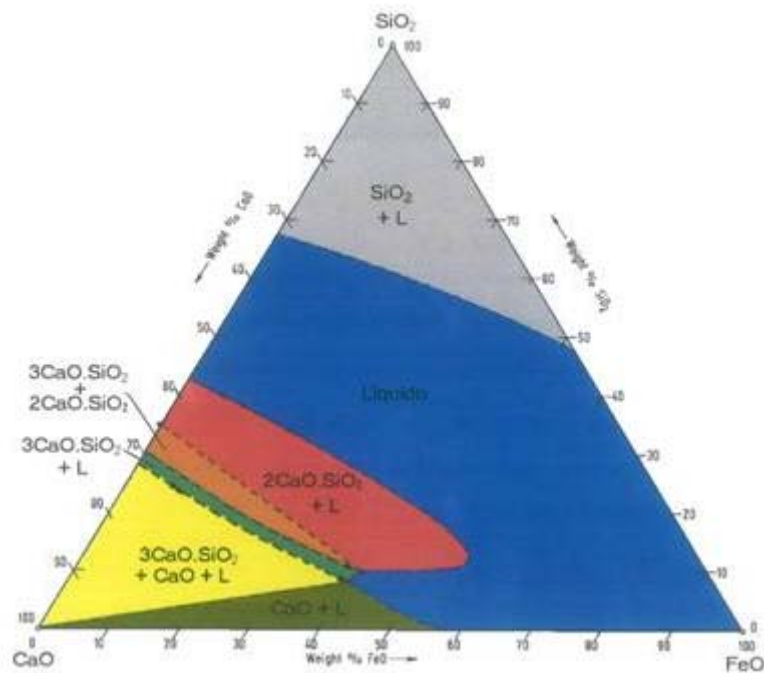


Figura 2.11 – Diagrama Ternário CaO-SiO₂-FeO T=1600°C
Fonte Slag Atlas 1995

A figura 2.11 mostra o diagrama ternário CaO-SiO₂-FeO este sistema é caracterizado por um extensivo campo líquido e uma estabilidade da fase 2CaO.SiO₂ neste campo. Revelando a grande capacidade que os óxidos fundentes (SiO₂ + FeO) possuem em formar fração líquida na presença do óxido refratário (CaO).

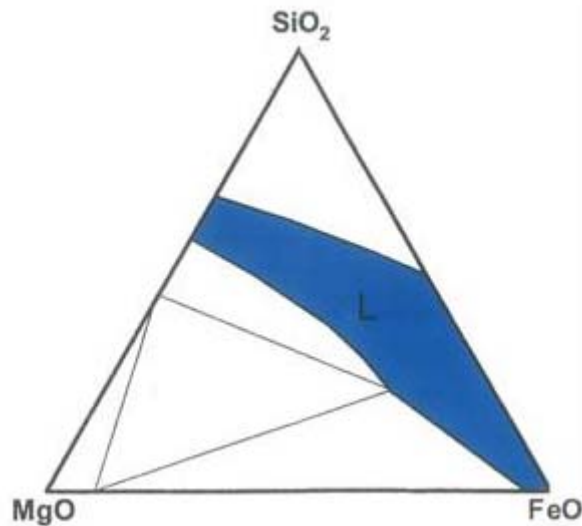


Figura 2.12 – Diagrama Ternário MgO-SiO₂-FeO T=1600°C
Fonte Slag Atlas 1995

A figura 2.12 mostra o diagrama ternário MgO-SiO₂-FeO este possui uma campo líquido em extensão inferior ao diagrama CaO-SiO₂-FeO (figura 2.11), revelando que a SiO₂ e o FeO possuem maior capacidade para formar fase líquida do que CaO e MgO.

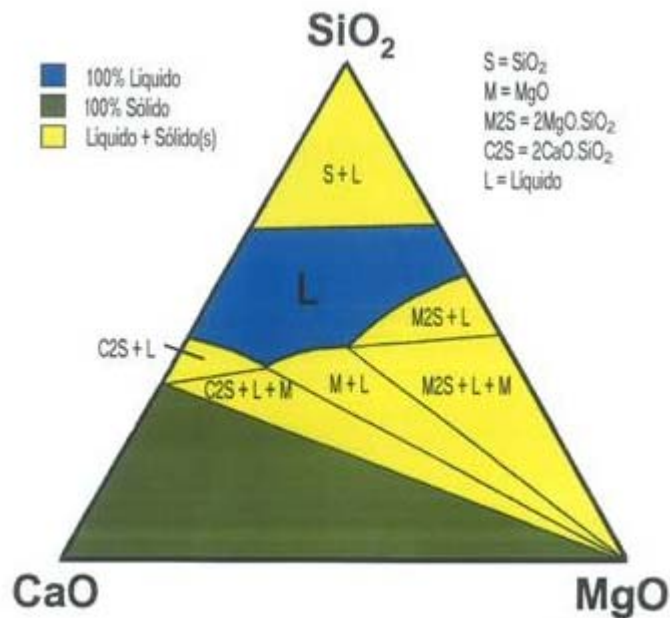


Figura 2.13 – Diagrama Ternário CaO-SiO₂-MgO T=1600°C
Fonte Slag Atlas 1995

A diferença da figura 2.12 com relação a figura 2.10 são os óxidos fundentes (SiO₂ e FeO), dessa forma pode-se perceber a sílica possui uma capacidade em formar fração

líquida no sistema superior ao FeO. Assim pode-se afirmar que a sílica possui maior capacidade para formar fração quando comparado ao FeO.

O sistema CaO-SiO₂-MgO mostrado na figura 2.14 é utilizado para avaliar o efeito da formação de líquido da SiO₂ nos óxidos refratários CaO e MgO. Este mesmo diagrama é usado para representar os refratários dolomíticos e suas relações de compatibilidade e comportamento químico com as escórias, pois representam os maiores constituintes de escória básica de refino secundário.

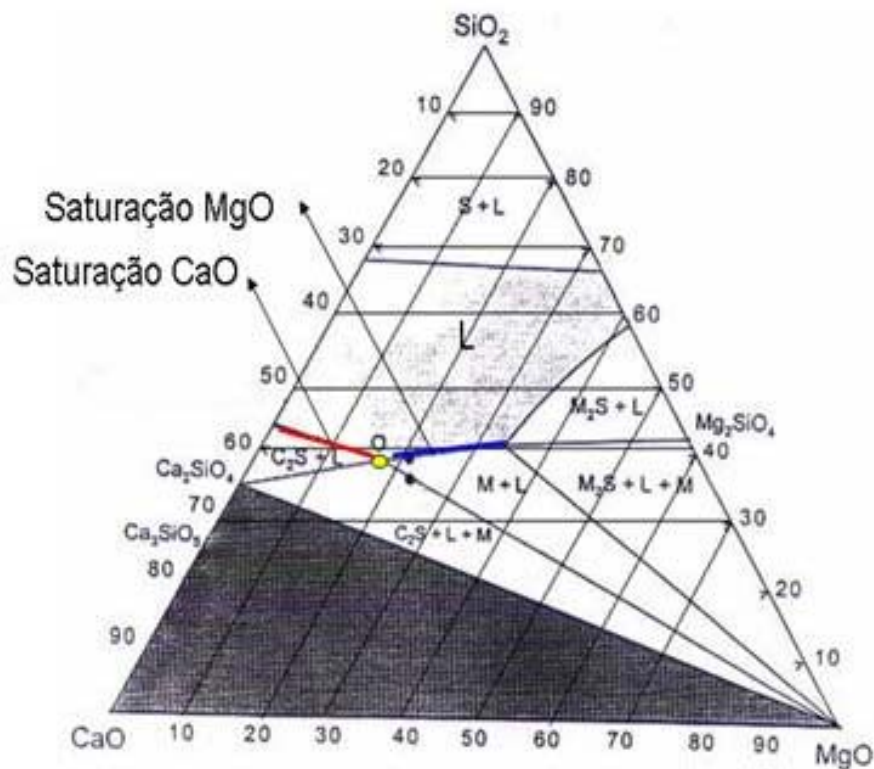


Figura 2.14 – Linhas de Saturação CaO, MgO e Dupla Saturação no sistema CaO -MgO-SiO₂ T=1600°C

Fonte: Slags and Relationship with Refractory Life and Steel Production

A linha representada na cor vermelha da Figura 2.14 delimita o campo de saturação do CaO, uma escória no campo de líquido quando enriquecida com CaO ao cruzar por essa linha irá apresentar em sua composição uma fração líquida e uma fração sólida (denominada C₂S), neste campo existe uma saturação simples em CaO e essas escórias possuem boa compatibilidade com refratários dolomíticos.

A linha representada na cor azul da Figura 2.14 delimita o campo de saturação de MgO, para que uma escória possa cruzar essa linha à partir do campo de líquido, faz-se necessário a adição de MgO. Sendo assim, no momento em que o limite de solubilidade for excedido irá ocorrer a precipitação de uma fase sólida (MgO - M) e uma fração líquida, sendo caracterizada também como saturação simples em MgO e essas escórias são compatíveis com refratários de magnésia carbono.

A saturação dupla ocorre no ponto O, ilustrado com uma circunferência amarela, na intersecção da reta azul com a vermelha. O teor de MgO para que ocorra essa saturação é de aproximadamente 18%. Estas escórias apresentam boa compatibilidade com refratários dolomíticos e magnésia carbono.

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

Para demonstrar a saturação da escória nesses elementos é adotada uma escória de composição X, ilustrada na Figura 2.15. Nessa composição, a escória se encontra totalmente líquida, necessitando para a sua saturação, o enriquecimento nos dois elementos refratários (CaO + MgO). Sendo assim, a composição da escória irá ser alterada para a composição X'' onde o equilíbrio é atingido. Neste ponto o diagrama revela que existe a saturação de um dos elementos, o MgO, além da presença de uma fração líquida. Porém a composição continua insaturada no composto CaO, e irá continuar reagindo com este elemento presente no refratário. Sendo assim, a fração líquida percorre a linha até o ponto O, onde a solução se apresenta também saturada no elemento CaO, atingindo a dupla saturação. A composição final dessa escória tende ao ponto X''' correspondente a uma escória duplamente saturada nos elementos CaO e MgO, apresentando relações similares aos tijolos refratários.

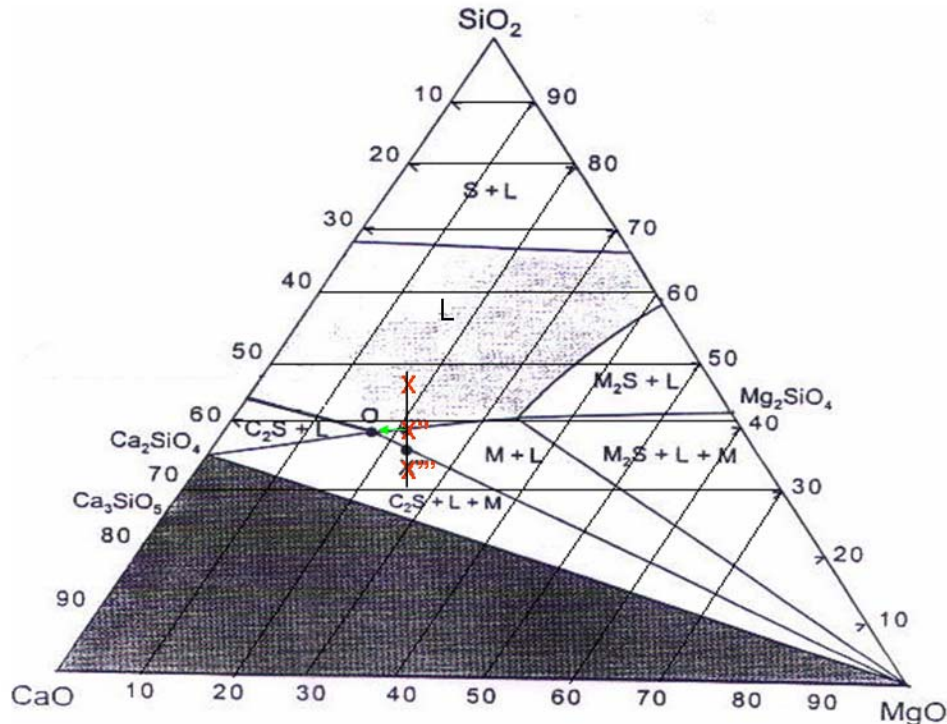


Figura 2.15 – Reações da Escória X com o Refratário Dolomítico no sistema CaO -MgO-SiO₂ T=1600°C

Fonte Slags and Relationship with Refractory Life and Steel Production

2.4 MECANISMO DE DESGASTE TÉRMICO DOS REFRATÁRIOS

Segundo Casséte (2000) em uma panela os revestimentos refratários normalmente estão sujeitos à ação de calor somente em um lado. A região que se encontra mais próxima da fonte de calor é a chamada face quente, onde a temperatura aproxima-se da temperatura máxima do forno. À medida que se afasta da face quente para o interior do revestimento, existe uma queda de temperatura sendo esta caracterizada como a face fria do refratário. Defini-se como gradiente térmico o perfil da temperatura no interior de um material refratário desde a face quente até a face fria.

Existem alguns importantes fenômenos associados ao gradiente térmico em revestimentos refratários:

- Os refratários sobreaquecidos normalmente se desgastam mais rápido, não de forma catastrófica, pois somente a região junto à face quente recebe essa temperatura elevada. O que comumente é evidenciado é que essa região

aquecida acima da temperatura limite trincar-se-á, podendo lascarse e expor novas superfícies aos efeitos das temperaturas elevadas e corrosão química;

- Variações bruscas na temperatura implicarão em gradientes térmicos não uniformes, o que contribuirá na geração de fortes tensões térmicas caracterizando o fenômeno de choque térmico;
- O fenômeno de trincamento e lascamento está sempre associado a um gradiente térmico ao longo do revestimento. Assim, se o produto tem uma resistência mínima a uma dada temperatura, as trincas se desenvolverão nesse ponto onde essa temperatura ocorrer;
- Revestimentos mais finos apresentaram menores taxas de desgaste que os revestimentos mais espessos, pois o gradiente térmico é menor;

Basicamente, a fratura de um refratário é controlada pela sua resistência à nucleação de trincas e a resistência a sua propagação depois de nucleada. A resistência ao choque térmico depende da sua condutibilidade térmica, peso específico, calor específico, expansão térmica, módulo de ruptura e módulo de Young.

Segadães (1997) destaca que em refratários existe sempre um gradiente térmico através da espessura do revestimento, gerando tensões compressivas no aquecimento e tensões de tração no resfriamento, pois as variações de dimensões não são permitidas.

As características do meio (transferência de calor), do material e do projeto de instalação vão determinar ou não a presença de trincas.

A Figura 2.16 ilustra as tensões em um material refratário durante o seu aquecimento e resfriamento com elevada taxa de extração de calor.

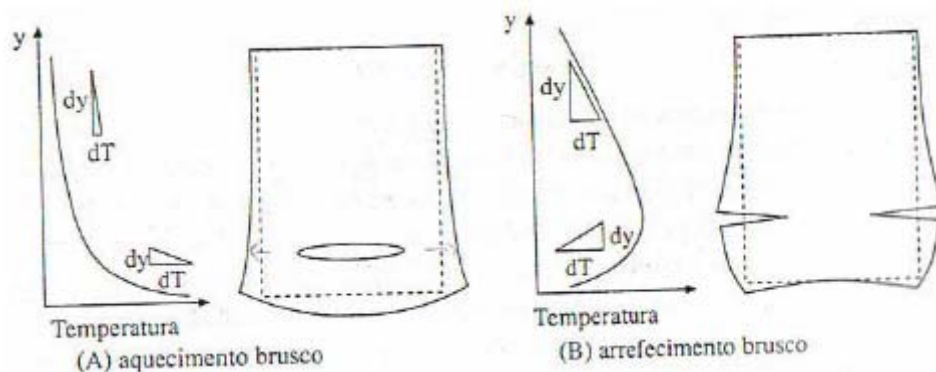


Figura 2.16 – Efeitos de aquecimentos e resfriamentos bruscos em materiais refratários – Refratários Segadães 1997

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

Se a propagação de uma trinca for estável, o resultado é um corpo com trincas mais longas e a resistência vai sendo reduzida progressivamente, à medida que a severidade do choque térmico aumenta. Se a propagação da trinca é inicialmente instável, mas para quando a tensão é aliviada, o corpo terá sofrido uma mudança descontínua da resistência mecânica.

Para Norton (1949), trincas ou lascamentos nos materiais refratários são originados por:

- Gradiente térmico no tijolo refratário, devido a aquecimentos e resfriamentos, suficientemente capazes de gerar tensões que excedam a resistência do material;
- Compressão na estrutura do refratário, devido à expansão pelo aumento da temperatura;
- Variação no coeficiente de expansão térmica entre superfície e núcleo do tijolo, devido à penetração de escória ou mudança na estrutura do refratário;

De acordo com Schacht (Refractory Linings, 2004) trincas por choque térmico são atribuídas a ciclos rápidos de aquecimento e resfriamento, desenvolvendo um estado térmico de tensões nos refratários, causando fraturas localizadas e progressivas deteriorações no revestimento. Fraturas por tensões térmicas são umas das principais causas dos mecanismos de desgaste nos revestimentos refratários no processo industrial.

Um gradiente de temperatura não linear durante aquecimento e resfriamento gera um estado de tensões térmicas levando a fratura do revestimento e como consequência a sua deterioração.

2.5 MECANISMO DE DESGASTE MECÂNICO DOS REFRAATÓRIOS

Em Duarte (2000), encontra-se que a resistência mecânica é um dos parâmetros mais usados na avaliação dos refratários. Ela pode ser medida na temperatura ambiente ou

qualquer outra temperatura desde que se utilize equipamento adequado para medição. A resistência mecânica na temperatura ambiente não pode ser usada diretamente para prever a performance do refratário, porém fornece uma idéia do grau das ligações químicas ocorridas durante o processo de fabricação.

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

Durante a aplicação, segundo Duarte (2000), os revestimentos refratários devem suportar cargas que sejam no mínimo iguais ao peso dos revestimentos instalados sobre ele mesmo mais o peso do produto. A pressão exercida depende da altura do revestimento e da densidade do material. Daí a importância de conhecer a capacidade do refratário em suportar cargas em altas temperaturas. Os materiais refratários são frágeis, apresentando pouca deformação antes da sua ruptura dentro do regime elástico. Um trinca gerada por choque térmico ou mecânico pode-se propagar catastróficamente. A energia elástica armazenada é quem leva a trinca a se formar e propagar. Deformação plástica geralmente ocorre em altas temperaturas quando líquidos são formados e tensões são aliviadas. As variáveis importantes que afetam o comportamento do material sobre carga são a composição mineralógica da fase ligante, a natureza, concentração e distribuição das fases e temperatura de queima do material. A formação das fases vítreas de baixa viscosidade leva a grande fluência. A distribuição granulométrica dos agregados, que tem relação direta com a compactação e porosidade do sistema, afetam o comportamento de fluência, com granulometrias grosseiras e baixas porosidades gerando menor fluência de maneira geral.

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

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

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 DESCRIÇÃO DA MONTAGEM DA PANELA EM ESTUDO

As panelas da Aciaria da Gerdau Aços Longos S.A – Unidade Riograndense, possuem capacidade para 23 toneladas, fabricadas em aço carbono, cilíndricas com diâmetro externo de 2038 mm, diâmetro interno de 2000 mm e altura total de 2420 mm.

O elemento construtivo aplicado no revestimento refratário da panela dessa mesma aciaria é o Revestimento Cilíndrico.

A Figura 3.1 ilustra a forma do elemento construtivo utilizado.

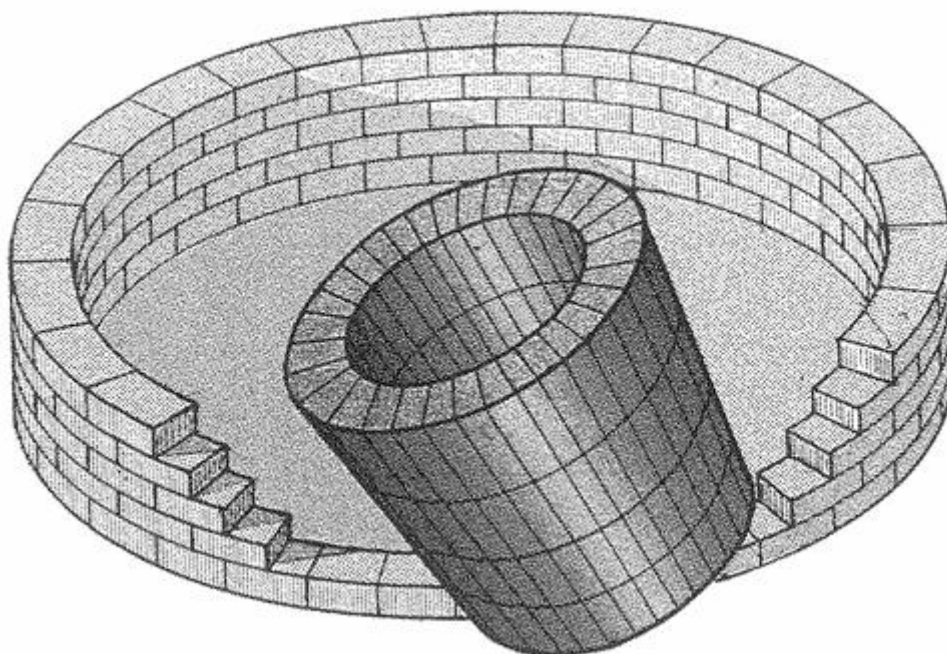


Figura 3.1 – Elemento Construtivo do Tipo Cilíndrico
Fonte Seminário ABM Refratários para siderurgia – Magnesita, 2000

Na panela da Aciaria em questão para a confecção dos revestimentos refratários permanentes são utilizados os tijolos retangulares, padronizados nas seguintes dimensões 229x114x76 e 229x76x32 mm (comprimento x largura x espessura).

A Tabela 3.1 revela as características dos refratários permanentes empregados na panela em estudo:

Tabela 3.1 – Composição Química e Propriedades dos Refratários Empregados em Panela

Propriedades	Aluminoso A	Aluminoso B	Magnesiano B
% Al ₂ O ₃	68 / 72	81 / 85	0,6 máx
% SiO ₂	26 máx	13 máx	1,5 máx
% TiO ₂	5 máx	4 máx	
% Fe ₂ O ₃	1,8 máx	2 máx	2,5 máx
% Na ₂ O+K ₂ O	0,5 máx	0,4 máx	
% MgO			92,5 / 96,5
% CaO			0,7 máx
Dens. Aparente (g/cm ³)	2,65	2,79 / 2,91	2,83 / 2,95
Porosidade Aparente	17	15 / 20	16,5 / 20,5
RCT (ciclos 950°C x 15 min)	30 min	30 min	
Res. a Compressão a Temp. Ambiente (Mpa)		90 / 150	45 / 105

Fonte Magnesita, 2009

Ilustração da panela isenta de revestimento, deitada na baía, após a demolição dos tijolos refratários.



Figura 3.2 – Panela Isenta de Refratários

Fonte Gerdau Riograndense, 2009

A montagem da panela tem em seu início a instalação da sede de válvula e sede de plug, dispostas no fundo da panela e centralizadas na posição correta. Estas são assentadas com a utilização de massas refratárias úmidas que tem por finalidade fixá-las na posição indicada.

Após esta etapa do processo ocorre a adição de argamassa refratária no fundo da panela e o assentamento das primeiras camadas de tijolos aluminosos ocorre, longitudinalmente, na direção do alinhamento das sedes. Após a instalação de algumas dessas camadas é necessário o início do assentamento das camadas da parede da panela.



Figura 3.3 – Montagem dos Refratários Permanentes Fundo da Panela e Sedes
Fonte Gerdau Riograndense, 2009.

Os tijolos da parede devem ser dispostos na direção longitudinal ao alinhamento das sedes. Este assentamento segue até a região da linha de escória, nesta região será colocado o tijolo refratário de MgO queimado e na região de borda livre novamente é colocado o revestimento refratário aluminoso.

Para a confecção do revestimento refratário na região de trabalho, fundo da panela, linha de escória e borda livre são utilizados os tijolos de dolomita no formato padronizado do tipo radial. As dimensões desses tijolos são expressas pela designação padronizada Magnesita, de acordo com a tabela 3.2:

Tabela 3.2 – Dimensões dos Tijolos Utilizados na Panela

Seções [mm]	A	B	C	D
Designação				
SI 1215	127	180	150	100
SI 1227	127	165	150	100
SI 1515	152	180	144	100
SI 1527	152	165	147	100
SI 1715	178	180	137	100
SI 1727	178	165	144	100

Fonte Magnesita, 2009.

A montagem do refratário de trabalho se inicia pela zona entre as sedes com tijolos na posição de cutelo em pé, respeitando o espaçamento entre juntas e sedes. Este

espaçamento e os espaços vazios entre parede e fundo devem ser preenchidos com massa refratária.



Figura 3.4 – Montagem dos Refratários de Trabalho Fundo da Panela
Fonte Gerdau Riograndense, 2009.

Com o fundo instalado na panela deve-se dar início a montagem do revestimento de trabalho. A montagem das fiadas na região de metal ocorre na proporção de dois tijolos para um. No fechamento da fiada, ajustar os últimos tijolos de maneira a fazer o encaixe final. Faz-se necessário a utilização de massa refratária seca atrás dos tijolos de trabalho. Assim segue até a linha de escória.



Figura 3.5 – Montagem dos Refratários de Trabalho Parede da Panela
Fonte Gerdau Riograndense, 2009.

A tabela 3.3 revela a característica do refratário de trabalho empregado em panela:

Tabela 3.3 – Composição Química e Propriedades dos Refratários de Trabalho

Propriedades	Dolomítico
% MgO	43 / 47
% CaO	50 / 54
Dens. Aparente (g/cm ³)	2,95 / 3,05
Porosidade Aparente	2 / 6
Res. a Compressão a Temp. Ambiente (Mpa)	25 / 65

Fonte Magnesita, 2009.

A montagem da linha de escória na panela da Aciaria Riograndense é composta por 7 fiadas de tijolos, de acordo com a figura 3.6:



Figura 3.6 – Montagem da Linha de Escória da Panela

Fonte Gerdau Riograndense, 2009.

Nessa região os tijolos empregados possuem uma espessura superior aos tijolos da linha de metal, devido as suas solicitações.

A região de borda livre é realizada com a instalação de tijolos dolomíticos similares aos da linha de escória, porém com a mesma dimensão dos refratários da linha de metal. O acabamento da panela é realizado com massas refratárias úmidas. De acordo com a figura 3.7.



Figura 3.7 – Ilustração da Massa utilizada para Acabamento da Panela
Fonte Gerdau Riograndense, 2009.

3.2 DESCRIÇÃO DO CICLO DE OPERACIONAL DA PANELA NA ACIARIA DA RIOGRANDENSE

Após a montagem da panela a mesma é encaminhada para os aquecedores verticais, etapa de secagem e aquecimento. Este processo é realizado em um ciclo de 12 horas com uma taxa de aquecimento de $1,52\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, até a temperatura de aproximadamente $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. O aquecimento é realizado através da queima de gás natural enriquecido com oxigênio.

Posterior ao aquecimento da panela, esta é encaminhada para a etapa de colocação de areia na sede de válvula e enviada para o fosso de vazamento onde irá receber o aço líquido. Durante o vazamento são realizadas as adições de agentes desoxidantes que tem o objetivo de remover o oxigênio livre contido no aço, reduzindo o seu potencial de oxigênio. Em seguida são adicionadas as ligas para desoxidação do aço e garantir as propriedades mecânicas desejadas, ainda neste momento são adicionadas as cales, calcítica e dolomítica, aproveitando a agitação gerada pelos agentes desoxidantes para facilitar a sua dissolução e dar origem a escória de refino secundário. Após vazamento, sobre a escória são adicionados carbureto de cálcio e fluorita para tratamento da mesma.



Figura 3.8 – Panela no Trole Aguardando Início de Vazamento
Fonte Gerdau Riograndense, 2009.

Após vazamento a panela é enviada para o forno panela, onde serão realizadas coletas de aço para ajuste da composição química de acordo com a sua especificação, coletas de amostras de escória para análise visual e química, medições de temperatura para a sua liberação dentro dos padrões operacionais estabelecidos.

Atendidas todas as especificações de refino secundário a panela é destinada para a máquina de lingotamento contínuo, onde através da abertura da válvula gaveta o aço será vazado para o distribuidor e conseqüentemente nos moldes, para a produção dos tarugos.

Nesta etapa do processo são colocadas tampas sobre as panelas para reter o calor no interior da mesma durante o esvaziamento do aço líquido.



Figura 3.9 – Panela na Máquina de Lingotamento
Fonte Gerdau Riograndense, 2009.

Finalizado a etapa de lingotamento faz-se necessário a limpeza da panela, sendo assim a mesma é retirada da máquina de lingotar e encaminhada para a baia de escória. Nesse local o operador engata a mangueira de gás natural na tubulação da panela, para fornecer a contrapressão necessária para limpeza correta do plug e sede de válvula. Em seguida a panela é basculada para remoção da escória aderida ao fundo da panela e com a utilização de uma máquina móvel (Telehunter), é realizada a limpeza do fundo, parede e borda da mesma, de acordo com a figura 3.10.



Figura 3.10 – Panela Durante Etapa de Limpeza na Baia de Escória
Fonte Gerdau Riograndense, 2009.

Com a panela limpa, pode-se dar início ao transporte da mesma com a ponte rolante para o trole de aquecimento.



Figura 3.11 – Panela Sendo Transportada para Trole de Aquecimento
Fonte Gerdau Riograndense, 2009.

No trole de aquecimento é inspecionada a válvula gaveta, desgaste do plug, das sede e dos refratários da parede e fundo da panela. De acordo com a Figura 3.12.



Figura 3.12 – Panela no Trole de Aquecimento para as suas Devidas Inspeções
Fonte Gerdau Riograndense, 2009.

Com a etapa de manutenção concluída, o aquecimento da mesma pode ser iniciado de acordo com a figura 3.12. Nessa etapa do processo de aquecimento a taxa de calor imposta é de 13,5 °C/min em um ciclo de 30 minutos, este ciclo é reduzido, pois a panela está aquecida.



Figura 3.13 – Panela no Trole de Aquecimento
Fonte Gerdau Riograndense, 2009.

Após a etapa de reaquecimento das painelas, as mesmas voltam para o ciclo de operação da aciaria.

3.3 DESCRIÇÕES DOS PARÂMETROS DOS TESTES

Devido à relevância dos custos de refratários em uma aciaria, detalhado no capítulo 01, figura 1.2, decidiu-se minimizar o desgaste dos revestimentos de painelas de aço na Aciaria Riograndense. Na literatura Jansson (2008), Lee e Zhang (2004), Brosnan (2004), Oishi et al (1999) e Toritani et al (1999) destacam para minimizar o desgaste químico em revestimentos dolomíticos aplicados em painelas de aço é necessário observar:

Basicidade da escória (CaO/SiO_2);

% MgO na escória;

% FeO na escória

Temperatura da escória

Viscosidade da escória

Agitação da escória (rinsagem)

Porosidade do Refratário

Molhabilidade do Refratário

Composição Química do Refratário

Destes parâmetros foram avaliados os seguintes:

Basicidade da escória

% MgO da escória

% FeO da escória

O efeito que a composição química do tijolo refratário, molhabilidade e porosidade foram mantidas constantes, fazendo-se o uso do mesmo revestimento refratário ao longo do período de acompanhamento dos testes realizados.

A agitação da escória que é produzida através da injeção de argônio para homogeneização química e térmica, foi mantida dentro dos padrões operacionais dessa Aciaria.

O efeito da temperatura da escória no desgaste químico do revestimento foi também mantido dentro dos padrões estabelecidos para a produção de aço nessa aciaria.

Espera-se, assim, uma evolução na vida média da linha de escória nas painéis desta Aciaria.

3.4 METODOLOGIA DOS TESTES

Para a realização dos testes foram selecionadas as propriedades que apresentam grande influência no desgaste químico dos refratários dolomíticos, de acordo com as referências bibliográficas consultadas, a relação de basicidade das escórias ($\%CaO/SiO_2$), o teor de MgO e o teor de FeO.

A metodologia consistiu basicamente na produção de corridas na Aciaria Elétrica da Gerdau Riograndense. Esta Aciaria opera com dois Fornos Elétricos a Arco e dois Fornos Painéis com as mesmas características técnicas e capacidade de produção.

Nessa aciaria as características das escórias de forno painel são de comportamento básico para todos os tipos de aços produzidos, tendo como principal finalidade a compatibilidade com os refratários dolomíticos utilizados na painel. Dessa forma, os maiores constituintes dessas escórias são os elementos CaO, MgO e SiO_2 .

Com o objetivo de se analisar a vida média das painéis desta Aciaria, o comportamento químico das escórias do FEA e FP são avaliados através da coleta de amostras de escórias.

Por se tratarem de dados industriais foi coletada uma grande quantidade de amostras de escória, de acordo com a tabela 3.4:

Tabela 3.4 – Amostras de escórias por equipamento para análise dos dados:

	Local					
	FEA 2	FP2 Início	FP2 Final	FEA3	FP3 Início	FP3 Final
Quantidade de Amostras (unidades)	610	610	610	570	570	570

O período de acompanhamento do comportamento químico dessas escórias foi de setembro de 2008 a outubro de 2009. Os meses de dezembro de 2008 e janeiro de 2009 foram descartados, tanto para análise do comportamento químico das escórias quanto para a vida média das panelas dessa aciaria, pois ocorreram diversas interrupções no processo produtivo.

Para análise didática os dados foram estratificados em três períodos, de acordo com a tabela 3.5:

Tabela 3.5 – Período de acompanhamento dos dados de escórias e vida média de panelas

Período	Meses	Ano
1	Setembro	2008
	Outubro	
	Novembro	
2	Fevereiro	2009
	Março	
	Abril	
	Maio	
	Junho	
3	Julho	2009
	Agosto	
	Setembro	
	Outubro	

A oxidação da escória teve uma abordagem em ambos os equipamentos Forno Elétrico e Forno Panela, onde as mesmas corridas amostradas no FEA foram coletadas no FP.

Os parâmetros de basicidade e % MgO foram avaliados apenas no Forno Panela, sendo coletadas amostradas na chegada e saída.

Para a análise dos dados foi utilizado o Minitab um software que oferece um conjunto de ferramentas estatísticas, como: Controle Estatístico de Processos (CEP), Avaliação do Sistema de Medição, Análise de Capacidade, Planejamento de Experimentos (DOE), Análise de Confiabilidade e Estatística Geral.

3.5 DESCRIÇÃO COLETA DE ESCÓRIA

Conforme mencionado no item 3.4, esta aciaria opera com dois Fornos Elétricos a Arco e dois Fornos Pannels com as mesmas características técnicas e capacidade de produção. Durante a produção de aço dessa aciaria são retiradas amostras no FEA e FP do metal fundido e das escórias, para acompanhamento do atendimento as especificações das qualidades do aço e gerenciamento do processo de produção.

Durante os testes as amostras de escórias são coletadas no FEA e FP para acompanhamento do seu comportamento químico em ambos os equipamentos.

As amostras de escória do FEA são realizadas após a fusão completa da carga metálica e das cales, antes do vazamento do aço. Estas são retiradas pela porta do forno, através da introdução de uma vara metálica em formato L, de acordo com a Figura 3.14 e figura 3.15.

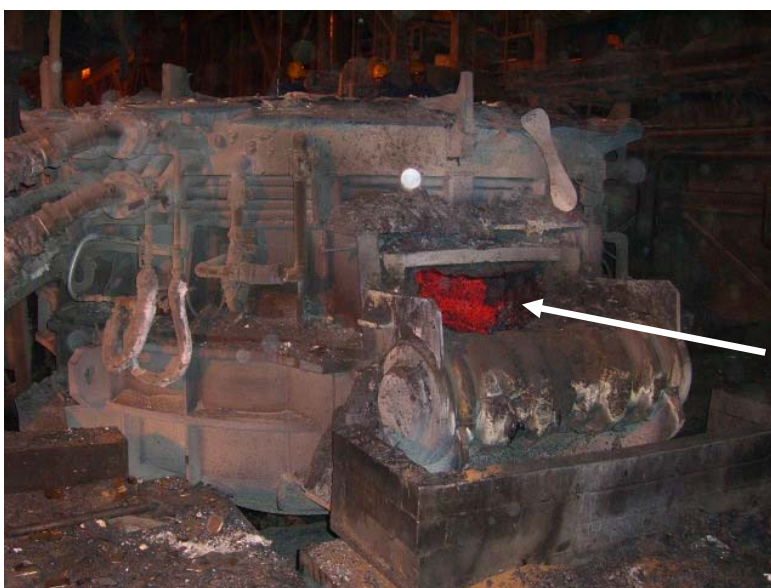


Figura 3.14 – Coleta de amostra de escória pela porta do FEA
Fonte Gerdau Riograndense, 2009.



Figura 3.15 – Escória na vara metálica em formato L após coleta pela porta do FEA
Fonte Gerdau Riograndense, 2009.

Após vazamento do aço para a panela a mesma é enviada para o forno panela, onde serão realizadas amostras de aço para ajuste da composição química de acordo com a sua especificação e coletas de amostras escória para análise visual e química. A retirada de escória é realizada na chegada (início) e na saída (final) do FP. No início as amostras são realizadas pela tampa da abóboda do FP, de acordo com a Figura 3.16.



Figura 3.16 – Escória na vara metálica em formato L após coleta pela abertura na abóboda do FP
Fonte Gerdau Riograndense, 2009.

Após a retirada da amostra de escória a mesma é removida da vara metálica e depositada na chapa metálica localizada próximo ao FP, ilustrado na Figura 3.17, para resfriar e poder ser enviada para análise no laboratório químico. A amostra de chegada no FP possui uma coloração escura e a escória de saída possui coloração clara. A diferença na coloração esta relacionada a composição química, onde elevados teores de óxidos fundentes geram uma cor escura ($\text{FeO}+\text{MnO}$) e os óxidos refratários ($\text{CaO}+\text{MgO}$) dão origem a uma cor clara.



Figura 3.17 – Escórias na chegada e saída do FP sendo coletadas para análise química

Fonte: Gerdau Riograndense, 2009.

Após a coleta das amostras as mesmas são identificadas e enviadas para o laboratório químico desta unidade, onde serão analisadas no Espectrômetro de Fluorescência de Raio-X, marca Thermo Electron, modelo ARL ADVANT'X+, média potência, a vácuo, com Goniômetro, permitindo a análise quantitativa seqüencial de até 84 elementos da tabela periódica, do Berílio (5) ao Urânio (92) por medida direta das radiações de comprimentos de onda característicos destes elementos (análise espectro-química), em amostras sólidas ou líquidas (opção), condutoras ou não.

3.6 CRITÉRIOS PARA ANÁLISE NA EVOLUÇÃO DA VIDA ÚTIL DA PANELAS

As panelas no fluxo de produção da Aciaria em questão são destinadas para os dois fornos e conseqüentemente para os dois fornos panelas, sendo assim, torna-se difícil definir qual dos equipamentos gera maior desgaste dos refratários na linha de escória da panela. Dessa forma, o acompanhamento do desgaste da linha de escória é um indicador de performance global dessa área de produção.

Este indicador leva em consideração apenas as panelas que apresentaram a necessidade de serem removidas do fluxo de produção por desgaste na linha de escória, nenhum outro motivo foi contabilizado nesse indicador.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Os resultados obtidos durante o período de setembro de 2008 a outubro de 2009 serão apresentados por equipamento: Forno Elétrico a Arco 2 (FEA2) e Forno Elétrico a Arco 3 (FEA3), Forno Panela 2 (FP2) e Forno Panela 3 (FP3). Os seguintes tópicos foram selecionados para a análise dos dados:

- Comportamento na oxidação (FeO) da escória do Forno Elétrico
- Comportamento na oxidação (FeO+MnO) da escória de chegada do Forno Panela
- Relação de Basicidade (CaO/SiO₂) no Forno Panela
- % de MgO no Forno Panela
- Comportamento das escórias no diagrama ternário CaO-SiO₂-MgO
- Evolução na vida útil das panelas na Aciaria

Conforme relatado no Capítulo 3, item 3.4, os dados foram estratificados em três períodos de acordo com a Tabela 3.5. Os meses de Dezembro de 2008 e Janeiro de 2009 foram descartados, devido a diversas interrupções na produção da Aciaria.

4.2 COMPORTAMENTO NA OXIDAÇÃO DA ESCÓRIA DO FEA

O comportamento da oxidação das escórias dos fornos elétricos dessa aciaria foi alterado durante o período analisado. De um modo geral, as escórias tornaram-se menos oxidadas, ou seja, os teores de óxido ferroso (FeO) diminuíram. Este fato é relevante, pois elevados teores de FeO na escória geram a tendência de passagem de maior quantidade deste óxido do Forno Elétrico ao Forno Panela, e, conseqüentemente, aumento do desgaste do revestimento refratário. A estabilidade da concentração desse óxido na escória é de extrema importância para garantir um melhor desempenho de vida de panelas. O controle do desgaste do canal EBT e o perfil do FEA garantem também a redução da passagem de escória.

Os teores de óxido de ferro nas escórias de ambos os fornos elétricos apresentaram variações similares no período dos testes, apresentando um aumento do teor deste óxido na escória do primeiro para o segundo período e uma redução do segundo para o terceiro período, de acordo com as Figuras 4.1 e 4.2.

Como dito, o comportamento da oxidação da escória no primeiro período de ambos os equipamentos, apresentou valores inferiores ao segundo período. O aumento do FeO do primeiro para o segundo período, deve-se ao aumento na vazão das injetoras supersônicas e convencionais de ambos os equipamentos. Constatou-se que ocorria desgaste prematuro dos bicos das injetoras, de modo que em determinados períodos operavam em regime de jato turbulento.

Na Figura 4.1 pode-se avaliar a oxidação da escória do FEA2 em três períodos. A Figura 4.2 apresenta a oxidação da escória do FEA3 nos mesmos períodos do FEA2.

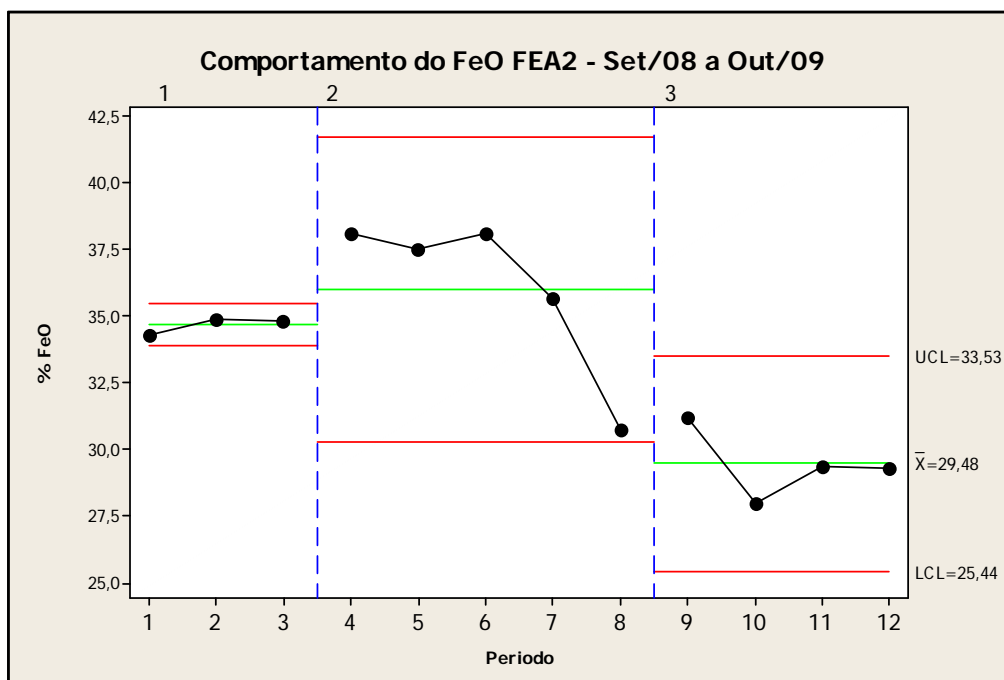


Figura 4.1 – Comportamento da Oxidação da Escória FEA2
Fonte: Gerdau Riograndense, 2009.

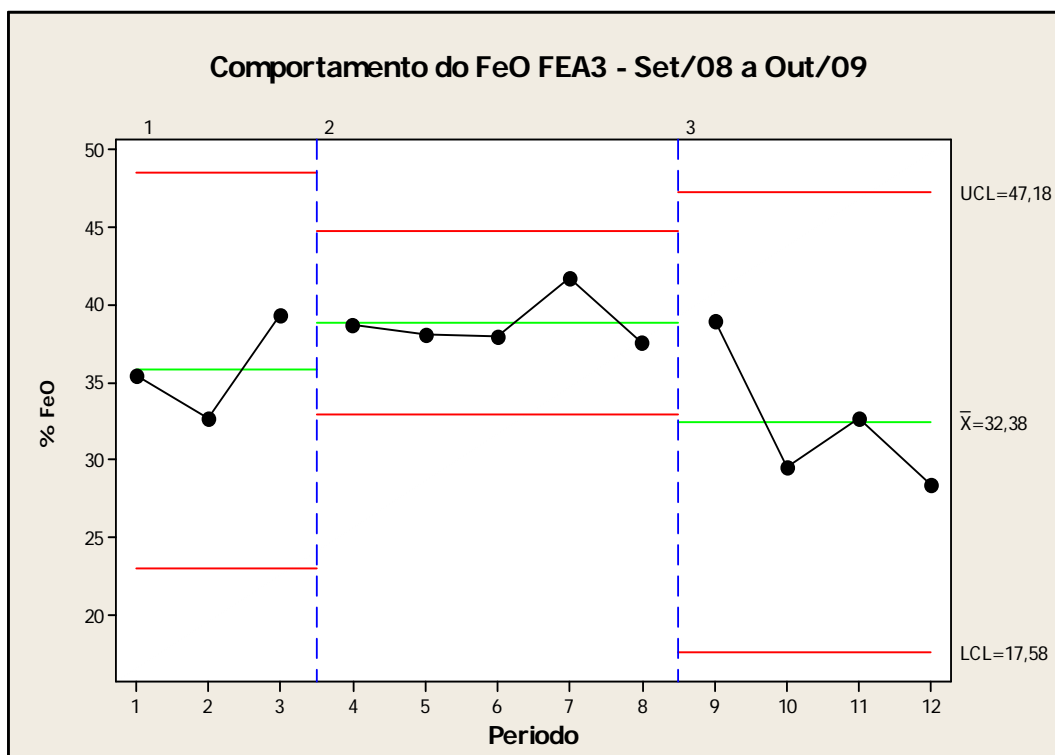


Figura 4.2 – Comportamento da Oxidação da Escória FEA3

Fonte: Gerdau Riograndense, 2009

De acordo com a Figura 4.1 pode-se avaliar uma forte redução do teor de FeO a partir do período 7, segundo período de acompanhamento dos testes. Devido a interrupções operacionais causadas pela injetora convencional na região do canal EBT, foi decidido a remoção da mesma do equipamento. Com um ponto a menos de injeção, principalmente no modo purga, melhorou-se a eficiência total do oxigênio injetado. Reduzindo-se a quantidade injetada com baixa vazão e pouca capacidade de penetração no banho, a superfície da escória é menos oxidada, reduzindo-se assim a presença de FeO na escória. Com isto também se reduziu a vazão total do oxigênio do forno.

Na Figura 4.2 o teor de óxido de ferro na escória apresentou uma redução no período 10. Esta redução foi obtida a partir de testes com vazões mais baixas de oxigênio tanto nas injetoras convencionais como nas supersônicas. Com isto foi controlada a extensão das reações, diminuindo-se oxidações excessivas do ferro ao longo do tempo da corrida, melhorando o balanço entre a oxidação do carbono e do ferro. Esta decisão foi tomada com muito cuidado para não expor o bico dos injetores a efeitos de jato turbulento, que geram desgaste por erosão do bico. Por outro lado, deve-se garantir uma boa penetração do jato, que com menores vazões tende a diminuir.

No terceiro período de acompanhamento dos testes, período 9 (equivalente ao mês de agosto de 2009) houve alteração também no mix da carga metálica adicionada ao FEA de ambos os equipamentos. Essa alteração consistiu na elevação do percentual de gusa na carga fria, alterando assim o percentual de carbono (%C) e o percentual de silício (%Si) no banho líquido. Portanto, a alteração da composição aliada à otimização das injetoras garante um melhor controle do óxido de ferro na escória. Saliente-se ainda, que a alteração na carga metálica foi realizada em duas etapas: primeiramente no FEA 2, e, posteriormente, no FEA3. Foi decidido realizar essa alteração em duas etapas, primeiramente em um dos equipamentos, para evitar uma possível instabilidade no processo de produção do aço.

Com a redução do teor de óxido de ferro nas escórias é esperado que as mesmas se tornem menos agressivas aos refratários do forno panela, uma vez que a literatura apresenta diversos exemplos, nos quais o FeO é responsabilizado pelo aumento da corrosão.

Através de estudos laboratoriais, Jansson et al. (2008) afirmam que o processo de corrosão entre a escória fundida e o revestimento refratário ocorre pela dissolução e decomposição dos agregados pela sílica, penetração nos contornos de grãos e a dissolução do periclásio pelo FeO da escória. Mattila et al. (2002) mostraram também a presença de solução sólida entre o FeO e MgO e salientaram que de acordo com o diagrama FeO-MgO, o aumento de FeO diminui a temperatura de fusão da referida solução sólida.

Toritani (2004) mostrou outra rota de desgaste para refratários dolomíticos. O autor afirma que o desgaste dos revestimentos dolomíticos é acelerado na presença de elevados teores de óxido de ferro na escória. A razão para esse comportamento é a fácil formação de compostos entre FeO e CaO ($\text{CaO} \cdot 2\text{FeO}$), com baixa temperatura de fusão.

Em ambos os casos citados na literatura fica evidente que altos teores de FeO devem ser evitados. Portanto, tanto o controle da carga agregada ao forno elétrico quanto o controle da passagem de escória ao forno panela são críticos para o aumento da vida útil dos refratários.

4.3 COMPORTAMENTO NA OXIDAÇÃO DA ESCÓRIA DE CHEGADA DO FORNO PANELA

Em consequência à redução do percentual de óxido de ferro na escória do FEA, era esperada uma redução na oxidação da escória de chegada do Forno Panela. Esta oxidação é também influenciada pelos elementos desoxidantes utilizados durante o vazamento ou após o vazamento do aço líquido.

Para a desoxidação do aço líquido nessa unidade são utilizados FeSi, FeSiMn e SiC. Para a desoxidação da escória é utilizado CaC₂ (carbureto de cálcio) e finos de ferro silício (FeSi). Faz-se o uso da fluorita (CaF₂) como regulador da viscosidade da escória, devido ao efeito fluidificante da mesma.

A diferença no comportamento da oxidação da escória no Forno Panela 2 (Figura 4.3) e no Forno Panela 3 (Figura 4.4), sendo superiores os teores de FeO+MnO no FP2, está associado ao tempo de permanência da panela no fosso de vazamento. Após o vazamento do aço para a panela, o padrão operacional dessa aciaria demanda a adição de carbureto de cálcio na escória e acionamento da rinsagem para aumento da cinética da reação de redução desses óxidos. O *lay-out* dessa área de produção permite uma retirada mais rápida da panela do fosso do FEA2, e, conseqüentemente, o tempo de amostragem, para análise de escória, no FP2 é menor que o tempo de amostragem no FP3, reduzindo assim o tempo para homogeneização e redução da oxidação dessa escória.

Na Figura 4.1 observa-se uma redução no percentual de FeO do FEA no período 8. Essa redução pode também ser visualizada no período 8 da Figura 4.3. Porém, nos períodos seguintes o teor de FeO da Figura 4.1 apresenta redução e estabilidade, enquanto que a Figura 4.3 mostra uma elevação dos teores de FeO+MnO. Este comportamento está associado à alteração da carga fria: a elevação na utilização da gusa reduziu o % Mn no banho metálico, exigindo a adição deste elemento no FP2, com um rendimento inferior ao adicionado durante o vazamento do aço líquido.

Na Figura 4.2, pode ser visto um elevado teor de FeO na escória do FEA3 no período 9, reduzindo-se a seguir, mas esse comportamento não é percebido no período 9 da Figura 4.4. No período 9 da Figura 4.4, os teores de FeO+MnO já apresentam-se bastante reduzidos, mas a partir do período 10, os valores apresentam uma elevação. Isto é justificado devido à alteração na composição da carga metálica.

A análise do FeO+MnO na chegada do FP deve ser realizada com cuidado, pois a adição de redutores na escória da panela de aço influenciam os teores destes óxidos na escória, sendo difícil de precisar o tempo das reações e a eficiência das mesmas. No entanto, a média dos teores FeO+MnO apresentou uma redução no último período de análise, fato que está de acordo com os dados apresentados no forno elétrico, assim, pode-se dizer que ambos apresentaram a mesma tendência.

A redução do teor de MnO na escória é um fator positivo, pois, em geral, menores teores de MnO levam a diminuição da taxa de corrosão dos refratários (Ikesue et al., 1998,

apud, Lee e Zhang, 1999). Assim como o FeO, o MnO leva a formação de uma escória líquida com alta capacidade de penetração no revestimento refratário (Lee e Zhang, 1999).

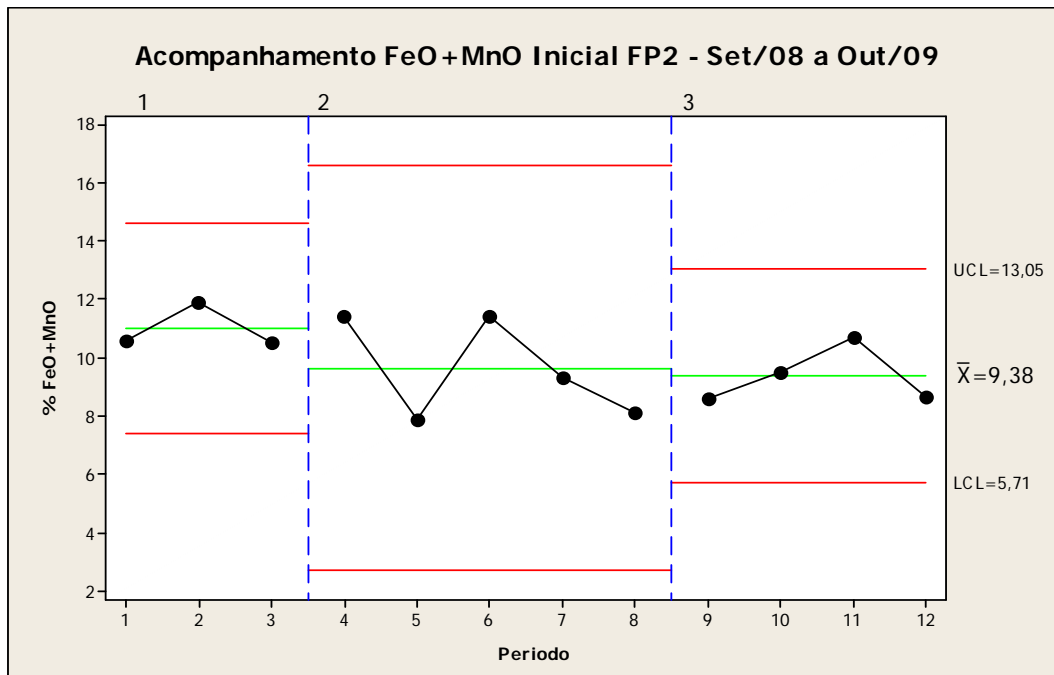


Figura 4.3 – Comportamento da Oxidação da Escória FeO+MnO FP2
Fonte Gerdau Riograndense, 2009.

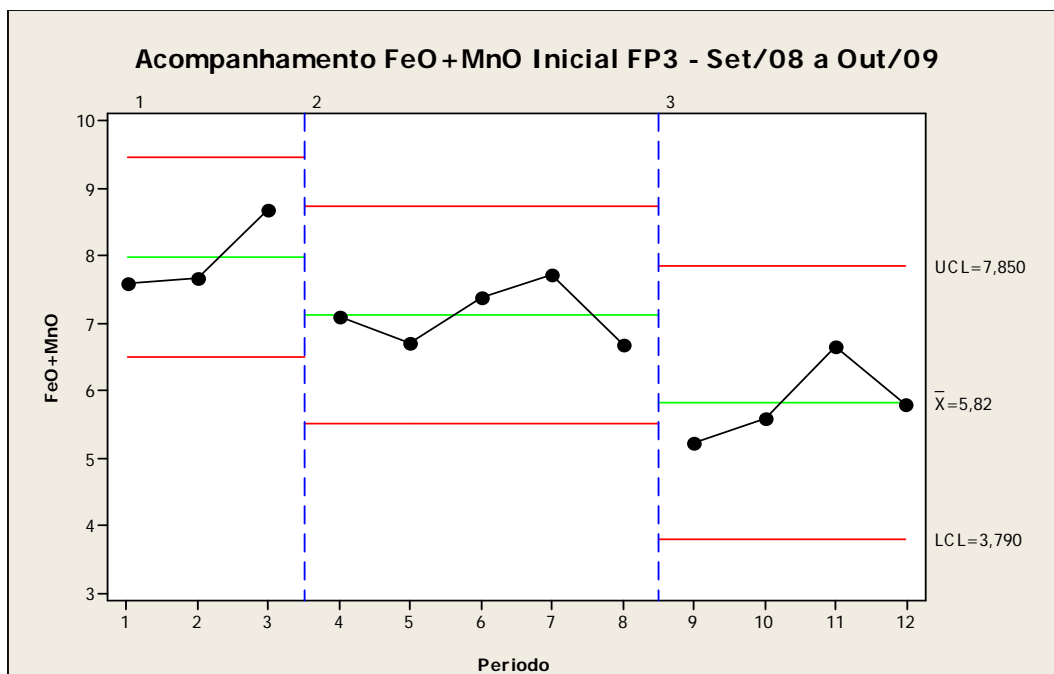


Figura 4.4 – Comportamento da Oxidação da Escória FeO+MnO FP3
Fonte Gerdau Riograndense, 2009.

4.4 RELAÇÃO DE BASICIDADE ($\text{CaO} / \text{SiO}_2$) NO FORNO PANELA

O aumento da basicidade da escória em geral diminui a taxa de corrosão dos refratários, já que o aumento do teor de CaO leva a compostos de maiores temperaturas de fusão de acordo com o diagrama CaO-MgO-SiO_2 . A variação de basicidade e do teor de ferro podem levar a diferentes mecanismos de deterioração de refratários (Lee e Zhang, 2004). A formação e manutenção de uma camada protetora de silicato dicálcico no revestimento desempenham papel fundamental no aumento da vida útil de refratários dolomíticos. Esta técnica é chamada de refratário *in situ*, porém o seu controle não é trivial, podendo-se perder a camada protetora, dependendo da qualidade da escória e das condições operacionais (Lee e Moore, 1998).

Os dados analisados mostram que após a elevação de 40% em peso da cal calcítica no vazamento, de acordo com uma mudança no processo da empresa, houve uma variação no comportamento da basicidade binária das escórias na aciaria em estudo, levando a um aumento abrupto da razão CaO/SiO_2 no segundo período de análise (Figuras 4.5 e 4.6).

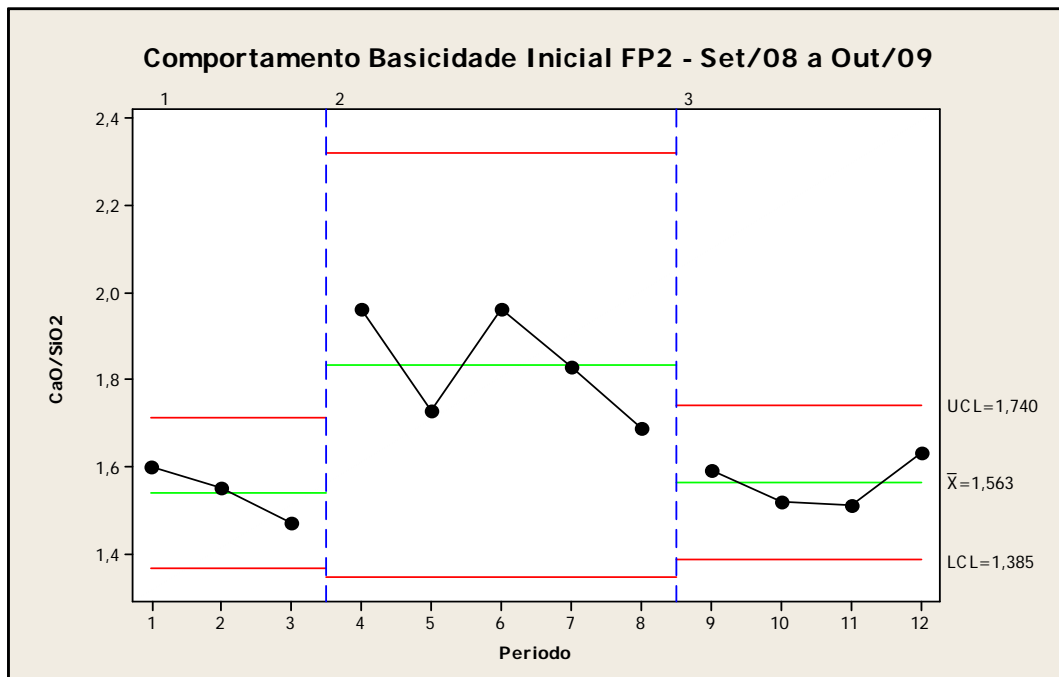


Figura 4.5 – Comportamento da Basicidade Binária no Forno Panela 2.

Fonte: Gerdau Riograndense, 2009

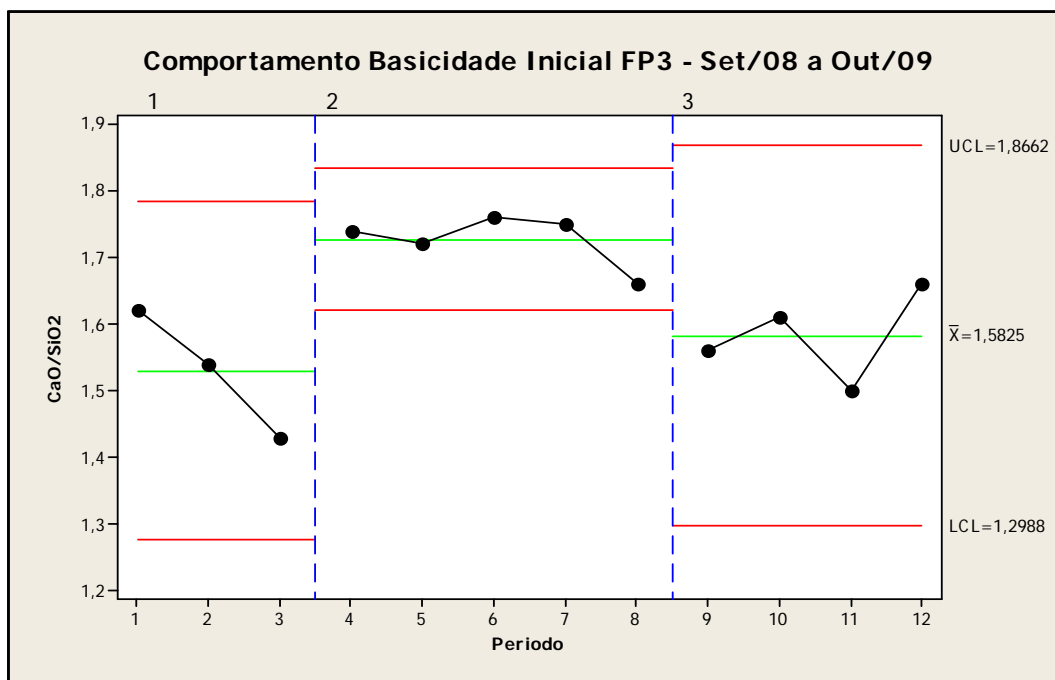


Figura 4.6 – Comportamento da Basicidade Binária no Forno Painela 3.

Fonte: Gerdau Riograndense, 2009

No primeiro período de acompanhamento dos testes a basicidade binária apresentou os menores valores para ambos os Fornos Painelas, de acordo com a Figura 4.5 e a Figura 4.6, este fato está relacionado com a alteração da areia de vedação do canal EBT, onde foi inserido no processo um produto com maior teor de sílica. Dessa forma foram alteradas as quantidades de cal calcítica no vazamento, com o objetivo de elevar a basicidade e reduzir o ataque químico, pois nesse período o teor de óxido de ferro na escória dos Fornos Elétricos apresentava-se com valores elevados conforme pode ser visto nas Figuras 4.1 e 4.2. Nesse período o revestimento dolomítico das painelas de aço não apresentava a formação de uma camada protetora sobre a superfície do mesmo, sendo caracterizadas como “lavadas” no jargão industrial.

O segundo período de acordo com as Figuras 4.5 e 4.6 apresentou uma elevação na basicidade binária da escória, devido ao aumento da quantidade de cal calcítica durante o vazamento do aço, como dito anteriormente. Com essa alteração era esperado que o desgaste químico do revestimento dolomítico fosse minimizado, devido à formação de uma camada protetora na superfície do refratário, mesmo com o Forno Elétrico operando com elevados teores de óxido de ferro. Neste período, foi observado a formação da camada passivadora (*coating*) na superfície do revestimento, porém esta apresentava instabilidade, permanecendo por curtos períodos de tempo na painela. Durante o acompanhamento dessas painelas na produção do aço, foi percebida a presença deste revestimento na linha de escória e não na

linha de metal. Averiguou-se também uma maior frequência de acúmulo de escórias no fundo dessas painéis. Salienta-se que escórias com basicidade elevadas apresentaram nessa aciaria um período curto de fração líquida, dando origem a uma rápida solidificação dessa escória e conseqüentemente deposição no fundo das painéis. Este fenômeno é também chamado de “fundo alto” nas painéis.

A redução da basicidade no terceiro período, referente às Figuras 4.5 e 4.6, proporcionou a aderência de escória na face do revestimento refratário, na região da linha de escória e linha de metal das painéis do fluxo de produção. Tal efeito contribuiu para a redução do desgaste químico do revestimento refratário, como se verá no item 4.5 (Evolução na vida Média das Painéis na Aciaria). Portanto, atribuiu-se à redução da basicidade para valores da ordem de 1,56 no FP2 e 1,58 no FP3, aliadas à redução da oxidação da escória, a formação de *coating* nas painéis da Aciaria.

A Tabela 4.1 mostra a temperatura de *liquidus* e a variação do teor de MgO operacional em relação ao teor teórico de saturação (Δ MgO) para as escórias nos três períodos de acompanhamento dos testes. A redução na temperatura de *liquidus* para ambos os equipamentos revela que a temperatura em que a escória está líquida é inferior no período 3, possibilitando a reação da sílica da escória com o cálcio do refratário, favorecendo a formação da camada passivadora. A diferença entre o MgO de saturação das escórias e o MgO praticado foi reduzido no processo de fabricação do aço, gerando redução na diferença de concentração e conseqüentemente esperada redução no desgaste do revestimento refratário.

Tabela 4.1 – Temperatura de *Liquidus* e ▲ MgO de saturação

Equipamento	Período	T liq (°C)	MgO Sat (%)	▲ MgO Sat (%)
FP2	Período 1	1706	13,98	-6,10
	Período 2	1710	12,69	-2,86
	Período 3	1692	14,05	-2,60
FP3	Período 1	1770	14,47	-6,51
	Período 2	1771	13,54	-3,22
	Período 3	1734	14,46	-3,13

Como conhecido na literatura, o produto da reação entre um composto presente na escória e outro presente no revestimento refratário pode ficar aderido ao refratário, formando uma camada intermediária entre refratário e escória (sólido ou líquido viscoso), pode migrar para a escória na forma líquida ou gasosa, ou pode ocorrer uma combinação desses

mecanismos (ilustrado na Figura 2.5) (Lee e Zhang, 1999). O composto CaO presente nos tijolos refratários localizados na face quente eleva a relação CaO/SiO₂ localmente, aumentando a viscosidade da escória dando origem a formação de um revestimento (*coating*)/passivação nessa região, reduzindo assim o desgaste do refratário (Lee e Zhang, 2004). No entanto, caso o produto dessa reação seja solubilizado pela fração líquida da escória, a corrosão do refratário é aumentada, gerando a degradação do revestimento dolomítico. Porém, se o produto da reação não é solubilizado pela escória líquida, como dito anteriormente, ocorre a formação de uma barreira na superfície do revestimento, em geral, o silicato dicálcico (C2S). Esta barreira influencia o mecanismo de corrosão, o qual passa a ser um processo indireto, fazendo com que a difusão passe a governar a taxa de corrosão (Lee e Zhang, 2004).

4.5 TEOR DE MGO NA CHEGADA FORNO PANELA

A concentração do óxido de magnésio na escória tem função importante no comportamento químico das escórias frente a revestimentos dolomíticos. Embora estudos iniciais atribuíssem somente ao CaO como principal controlador da corrosão, estudos posteriores provaram a importância do teor de MgO nas escórias.

Para investigar as reações existentes entre refratário e escória fundida em experimentos laboratoriais, Jansson (2008) realizou a imersão de corpos-de-prova em cadinhos com escória sintética de composição química, temperaturas e rotações controladas, onde são observados nos corpos-de-prova diferentes reduções em suas seções. O autor observou também que o tempo apresenta influência na taxa de corrosão. Os corpos-de-prova que apresentaram menor desgaste, apresentavam os maiores teores de MgO em sua composição. Dessa forma foi observado que um menor gradiente de concentração entre escória e refratário e uma viscosidade mais elevada, a taxa de desgaste do revestimento dolomítico é minimizada.

Nos experimentos realizados na aciaria em estudo, as Figuras 4.7 e 4.8 mostram o comportamento do % MgO nas escórias do Forno Panela. O período 1 revela que o teor de MgO nas escórias encontra-se com valores da ordem de 7,87 % para FP2 e 7,95 % para FP3. A alteração realizada do primeiro para o segundo período, consistiu em introduzir no processo de produção dessa Aciaria a adição cal dolomítica durante vazamento do aço, essa alteração deslocou a concentração média de MgO para 9,83 % no FP2 e 10,32 no FP3. No terceiro

período as concentrações médias foram deslocadas para 11,45 % no FP2 e 11,33 % no FP3. Os valores percentuais de MgO do terceiro período foram elevados devido a alterações dos demais constituintes dessa escória.

As alterações citadas anteriormente promoveram a formação do *coating* no revestimento refratário, como explicado no item anterior, e diretamente levaram à elevação na concentração do óxido de magnésio na escória. Este procedimento contribui para minimizar o desgaste do revestimento, devido à redução no gradiente de concentração do MgO entre escória e refratário, mesmo se houver alguma descontinuidade ou “quebra” do *coating*.

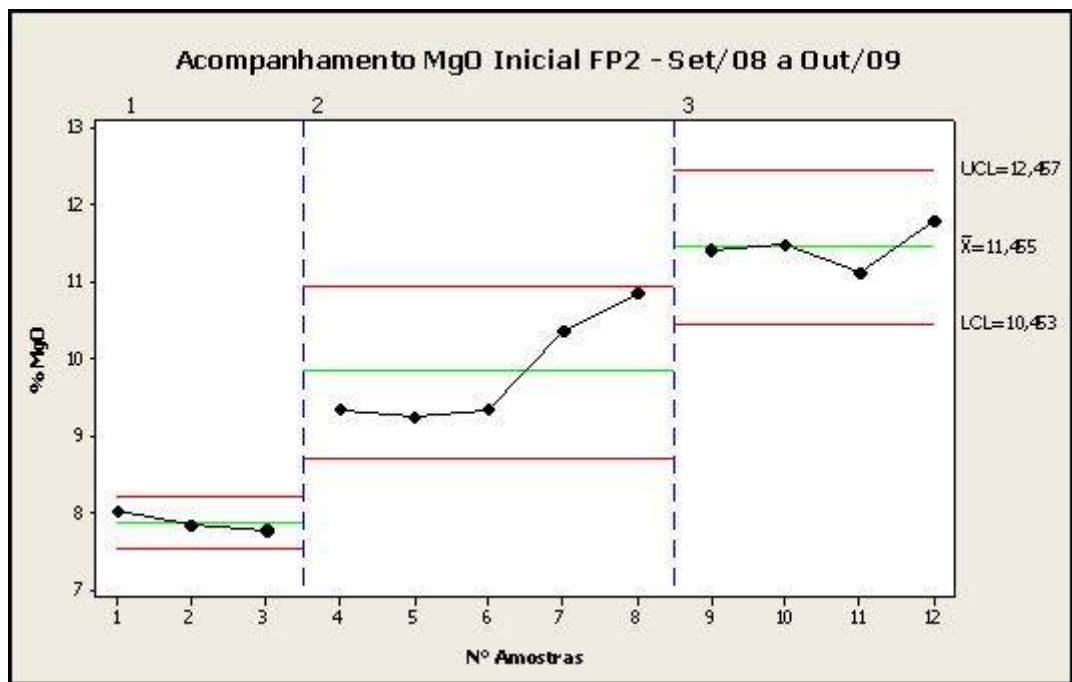


Figura 4.7 – Comportamento do % MgO na Chegada do Forno Panela 2.

Fonte: Gerdau Riograndense, 2009

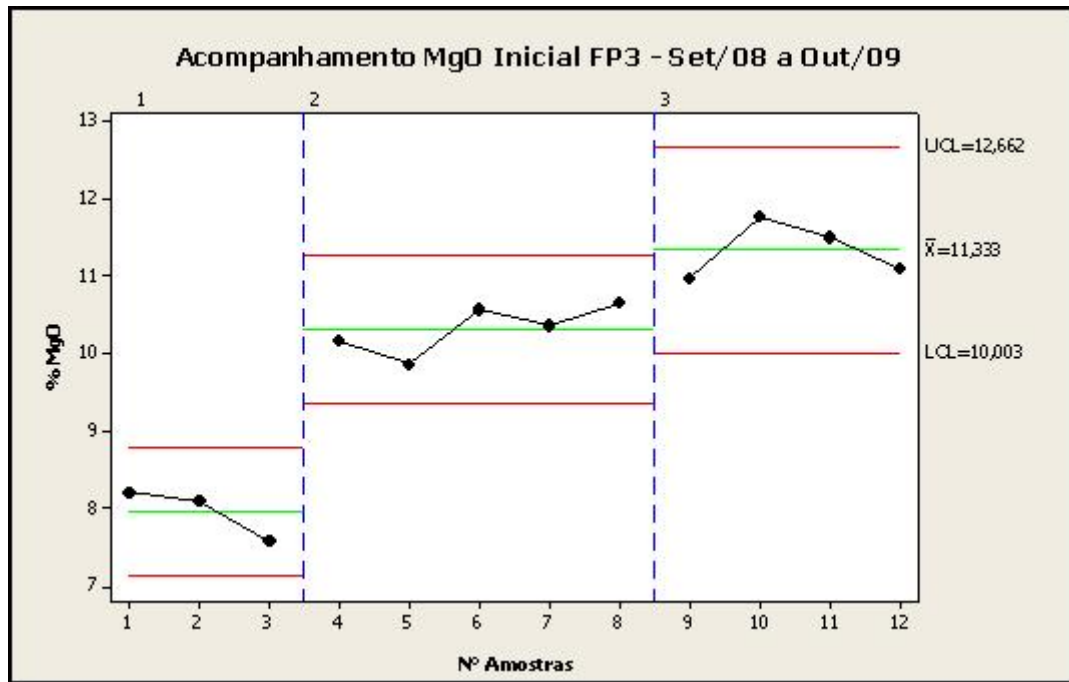


Figura 4.8 – Comportamento do % MgO na Chegada do Forno Panela 3.

Fonte: Gerdau Riograndense, 2009.

4.6 COMPORTAMENTO DAS ESCÓRIAS NO DIAGRAMA TERNÁRIO CaO-MgO-SiO₂

A análise no diagrama CaO-MgO-SiO₂ representa as relações de compatibilidade e comportamento químico dos refratários com as escórias de forno panela dessa Aciaria, pois estes representam os maiores constituintes dessas escórias.

Pretorius (1998) afirma que as escórias compatíveis com os revestimentos dolomíticos, uma condição fundamental para um bom desempenho dos refratários, é a saturação da mesma nos compostos CaO e MgO (este, ao menos, de proporção próxima da saturação), reduzindo assim a força motriz da reação de corrosão e minimizando o desgaste do refratário.

Para análise no diagrama ternário CaO-MgO-SiO₂ os dados foram estratificados em três períodos de acordo com o item 3.4, Tabela 3.5. Para inserir os dados no diagrama é necessário calculá-los para a base 100%, isto é, a soma desses três elementos deve representar 100%. Foi introduzido no diagrama uma linha de iso-basicidade correspondente a CaO/SiO₂ igual a 1,5, na cor vermelha.

Os dados plotados na primeira linha da Tabela 4.2 representam os valores médios de CaO, MgO e SiO₂ para o período 1, e posteriormente, os dados do período 2 e período 3, representados nas Figuras 4.9. Os dados da Tabela 4.3 são mostrados na Figura 4.10.

Tabela 4.2 – Valores referentes aos períodos plotados no diagrama Figura 4.9, referentes ao Forno Panela 2 (FP2).

Período	% CaO	% MgO	% SiO ₂
Período 1	54,96	9,31	35,71
Período 2	56,91	11,59	31,48
Período 3	52,41	13,61	33,96

Na Figura 4.9 pode ser observado o comportamento químico das escórias nos três períodos de acompanhamento dos testes FP2.

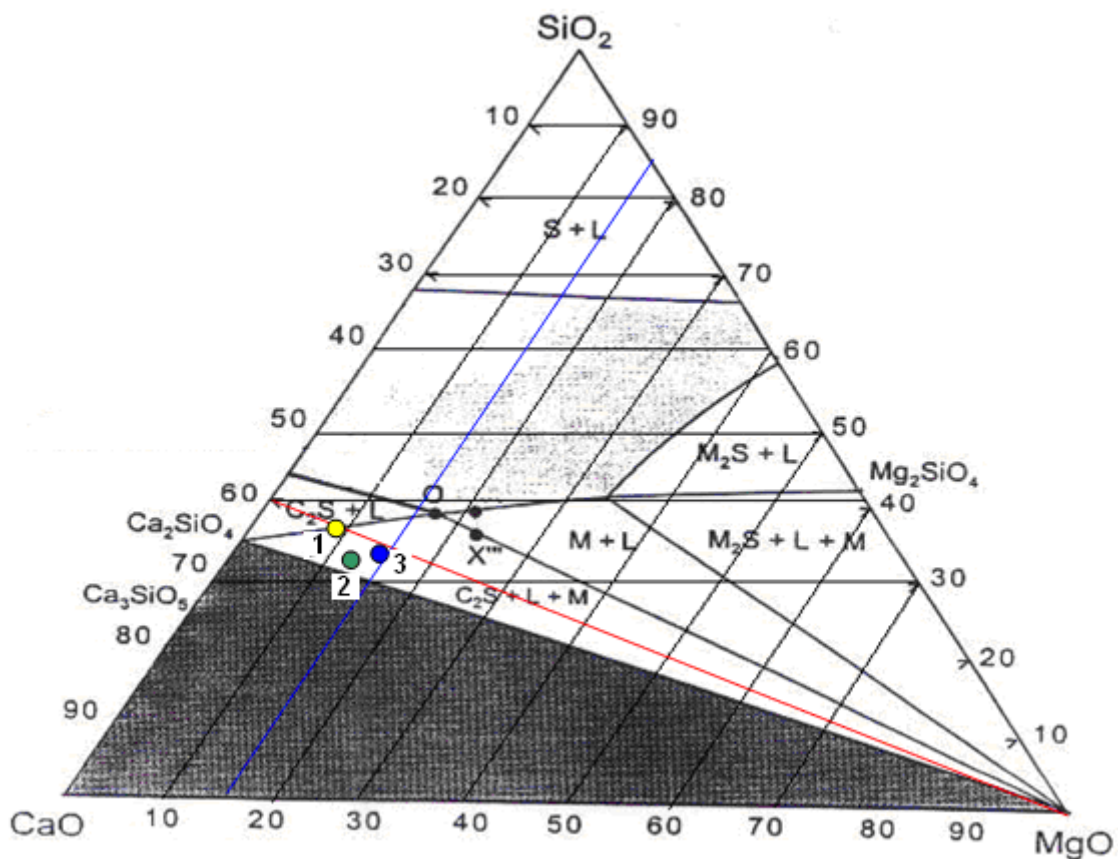


Figura 4.9 – Comportamento das escórias FP2 no Diagrama Ternário.

Plotados os períodos 1, 2 e 3 .

Fonte: Gerdau Riograndense, 2009

Tabela 4.3 – Valores referentes aos períodos plotados no diagrama figura 4.10, referentes ao Forno Panela 3 (FP3).

Período	% CaO	% MgO	% SiO ₂
Período1	54,77	9,04	36,18
Período2	55,64	11,75	32,59
Período3	52,97	12,9	34,11

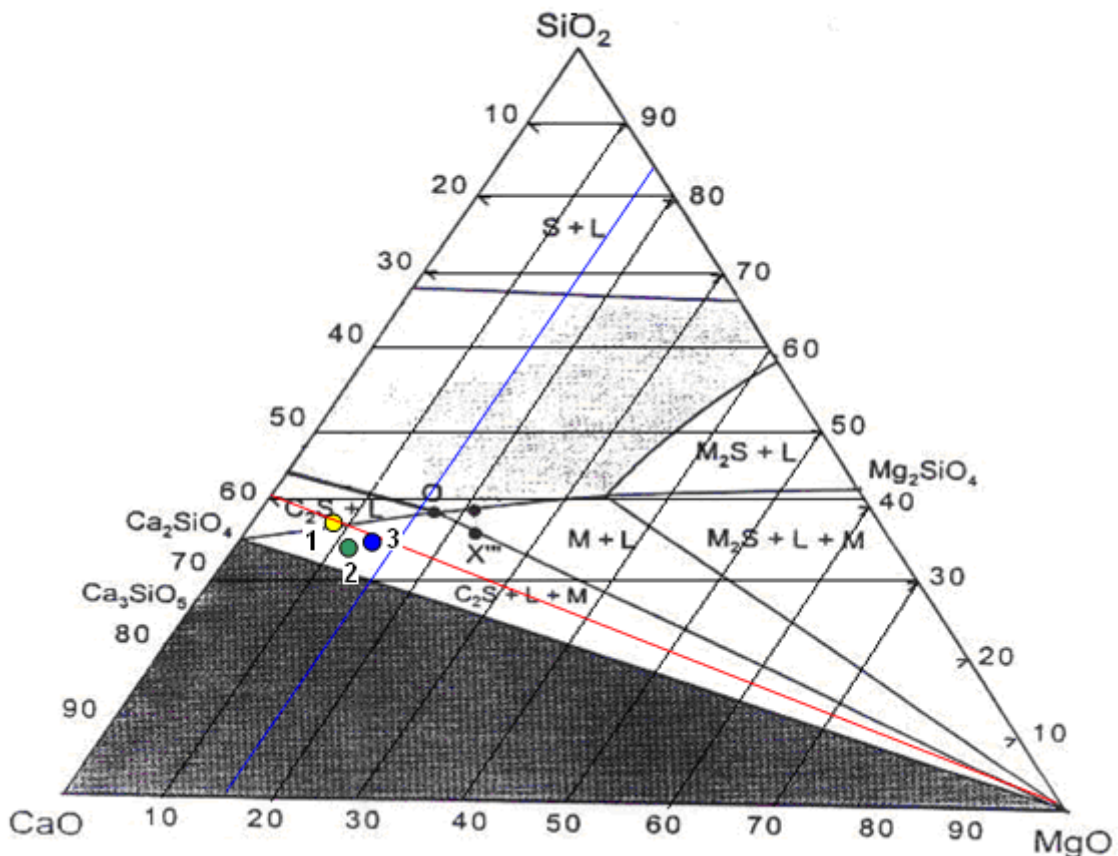


Figura 4.10 – Comportamento das escórias FP3 no Diagrama Ternário.

Plotados os períodos 1, 2 e 3 .

Fonte: Gerdau Riograndense, 2009

De acordo com as Figuras 4.9 e 4.10 pode-se afirmar que as escórias no período 1 de acompanhamento dos testes, apresentavam em suas composições somente a presença do silicato dicálcio e uma fração líquida em ambos os equipamentos FP2 e FP3. As alterações no processo de produção do aço anteriormente citadas, deslocam a composição química das escórias para a região onde existe a formação do silicato dicálcio (C₂S), fração líquida e MgO precipitado. É importante analisar também a elevação na basicidade binária quando comparados o período 2 e o período 1. No período 3, existe uma redução na basicidade e

aumento no teor de MgO em ambos os equipamentos. Credita-se a essa alteração na composição química das escórias e a elevação nos teores de MgO uma redução no desgaste do revestimento refratário.

4.7 EVOLUÇÃO NA VIDA ÚTIL DAS PANEAS NA ACIARIA

Para análise da vida média das panelas nessa aciaria, o mesmo tipo de revestimento refratário utilizado foi utilizado no período de acompanhamento dos testes, dessa forma, os efeitos das variáveis composição química e propriedades físicas do revestimento não foram alteradas.

A vida de panelas é um indicador de desempenho global, pois, as mesmas são enviadas para os dois fornos elétricos, impossibilitando assim determinar qual dos equipamentos gera maior desgaste nos revestimentos da panela de aço. Face a isso, procura-se analisar neste item a vida útil dos refratário de acordo com os valores médios dos períodos, ou seja, a relação de valores médios dos dois fornos para cada período.

Na Figura 4.11 pode ser avaliada a evolução na vida média das panelas nessa aciaria. Nesse estudo, procurou-se avaliar os mecanismos de desgastes químicos que geram impacto no desempenho dos revestimentos dolomíticos utilizados na panela em questão, conforme o procedimento detalhado no capítulo 03 dessa dissertação.

A evolução na vida média de panelas foi de 20% quando comparado as médias do período 1 com o período 3. A evolução entre o mês que apresentou desempenho mais baixo (set/2008) 120 corridas por panela, com relação ao melhor desempenho (out/2009) 179 corridas por panela corresponde a 32%.

Comenta-se que os diversos procedimentos adotados em decorrência das variações das condições de processamento foram acertados já que atingiram o objetivo final de aumento da vida útil das panelas. Destacam-se como variações operacionais: mudança na vazão das injetoras supersônicas e convencionais, controle do desgaste do canal EBT, elevação do percentual de gusa na carga fria, alteração da areia de vedação do canal EBT. Já como ações corretivas salienta-se o melhor controle do teor de FeO e a adição cal dolomítica, chegando-se mais próximos ao teor de saturação de MgO na escória.

A Figura 4.11 mostra também uma evolução crescente na vida média de panelas com tendência ascendente.

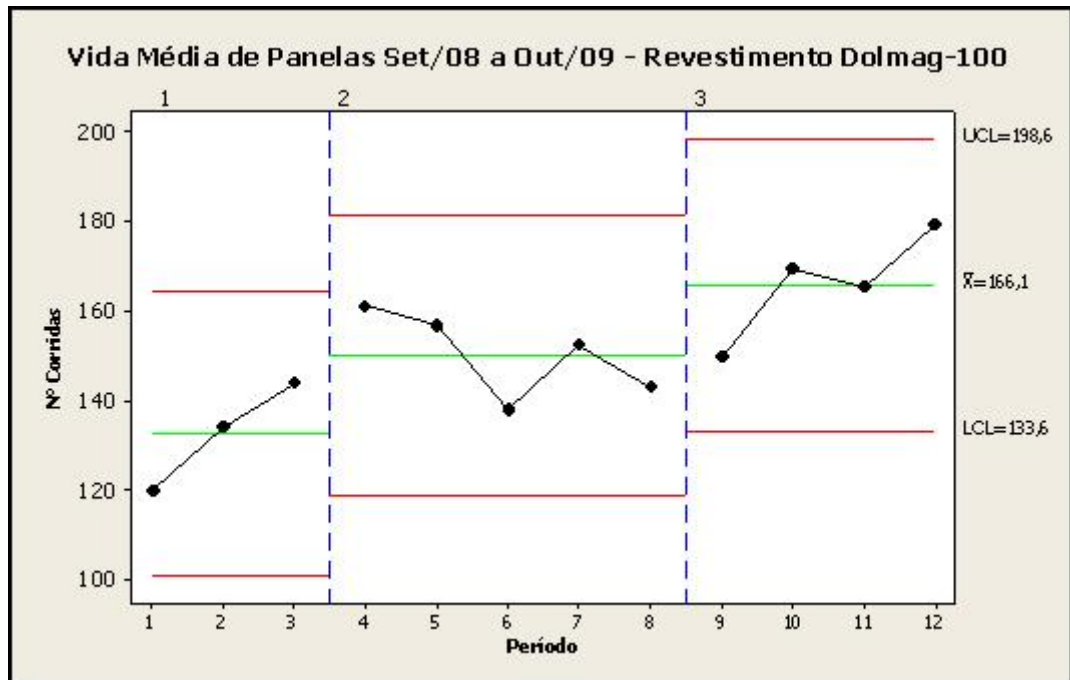


Figura 4.11 – Evolução na vida útil das Painéis na Aciaria.
 Fonte: Gerdau Riograndense, 2009.

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos com as alterações nos parâmetros que apresentam grande influência no desgaste químico dos refratários dolomíticos, baseado em estudos laboratoriais e teóricos, comprovaram-se em experimentos industriais. Assim, conseguiu-se uma melhora na vida útil do revestimento refratário, a partir do controle do teor de FeO e MgO e da razão CaO/SiO₂, nas escórias.

A redução e estabilidade do óxido de ferro na escória do Forno Elétrico a Arco (FEA), com as alterações na carga fria e no sistema de injeção de oxigênio das injetoras, possibilitaram ajustes na escória de Forno Panela (FP), já que a escória de passagem do forno para a panela de aço apresentou melhor qualidade. Com a redução do teor de óxido de ferro nas escórias as mesmas se tornaram menos agressivas ao revestimento dolomítico, minimizando a corrosão.

A variação de basicidade e do teor de óxido de ferro das escórias podem levar a diferentes mecanismos de deterioração dos refratários. A basicidade elevada aliada a elevados índices de óxido de ferro nas escórias de refino secundário neste processo prejudicam a formação da camada protetora de silicato dicálcio, não sendo possível se observar essa camada nas panelas. A redução da basicidade para valores próximos a 1,6, e a redução da oxidação da escória, favoreceram a formação do revestimento protetor na superfície do revestimento, alterando a taxa de remoção dos produtos da reação entre escória e refratário, dando origem a formação do *coating*.

A utilização de cal dolomítica possibilitou a elevação na concentração do óxido de magnésio na escória, promovendo assim uma redução no gradiente de concentração do MgO entre escória e refratário, contribuindo para minimizar o desgaste do revestimento refratário.

As alterações no processo de produção do aço proporcionaram uma elevação na vida média das panelas de aço dessa aciaria, atingindo uma melhoria de performance em média de 20% no número de corridas.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realizar estudo de *post mortem* com o revestimento refratário dolomítico aplicado na linha de escória e linha de metal com diferentes teores de óxido de ferro, basicidade e óxido de magnésio presentes na escória de forno panela. Avaliar as infiltrações na superfície do revestimento e as características da camada protetora (*coating*) formada.

Realizar testes com diferentes regulagens de ar/gás durante o aquecimento da panela para avaliar a descarbonetação e o seu impacto na vida média das panelas.

Confrontar as análises feitas com medições do tamanho residual do tijolo após campanha.

7 Bibliografia

- [1] Andrade, M.L.A, Cunha, L.M.S., Gandra, G.T. A Ascensão das mini-mills no cenário siderúrgico mundial. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n.12, p. 51-76, set. 2000.
- [2] Coutinho, E.S. Projetos de revestimentos refratários – fundamentos. Seminário ABM Refratários para siderurgia, Belo Horizonte, p. 97-120, mar. 2000.
- [3] Oliveira, S.P., Brant, P.O.R.C. Refratários para os processos de refino secundário. Seminário ABM Refino secundário dos aços, Belo Horizonte, p. 451-490, out. 2005.
- [4] Carvalho Neto, J.C, Hoffmann, A., Figueiredo Junior, A.O. Considerações sobre seleção de refratários para forno panela. Seminário ABM Aciaria Refratários e Fornos Elétricos, Rio de Janeiro, p. 429-448, dez. 1989.
- [5] Casséte, W.Q. Refratários para uso em forno panela. Seminário ABM Refratários para siderurgia, Belo Horizonte, p. 135-152, mar. 2000.
- [7] Ribeiro, D.B, Quintão, H.A, Cruz, C.A. Refino de aço em forno panela Seminário ABM Refino secundário dos aços, Belo Horizonte, p. 119-123, out. 2005.
- [8] Hlinka, J.W, Cramb, A.W, Bright, D.H. A model for Predicting the Thermal History of a Ladle of Steel. Steelmaking Conference, vol. 68, Detroit, Michigan, USA, p.14-17, abr.1985.
- [9] Tomazin, C.E, Upton, E.A. The Effect of Ladle Refractories and Practices on Steel Temperature Control. I&SM, p.28-34, jun.1986.
- [10] Minion, Richard L, Leckie, Craig F. Steel Temperature Control in the Ladle in a High Productivity BOF Shop. Proceeding of 69th Steelmaking Conference, AIME, Washington,1986.
- [11] Duarte, A.K. Mecanismos gerais de desgaste em refratários. Seminário ABM Refratários para siderurgia, Belo Horizonte, p. 77-96, mar. 2000.

[12] Brosnan, D.A. "Corrosion of refractories", In: Refractories handbook, edited by SCHATCHT, C.A., Marcel Dekker INC., New York, 2004.

[13] Jansson, S., Brabie, V., Jönsson, P. Corrosion mechanism of commercial doloma refractories in contact with CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO slag. Ironmaking and Steelmaking, v.5 n.2, p. 99-107, 2008

[14] Lee, W.E, Zhang, Direct and Indirect slag corrosion of oxide and oxide-carbon refractories. VII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004.

[15] Blumenfeld, P., Peruzzi, S., Puillet, M. Recent improvements in Arcelor steel ladles through optimization of refractory materials, steel shell and service conditions. La revue de métallurgie, p. 233-239, mar. 2005

[16] E.B. Pretorius and R.C. Carlisle, "Foamy Slag Fundamentals and Their Practical Application to Electric Furnace Steelmaking," Iron and Steelmaker, 1SS, 26(10), 1999, pp. 79-88.

[17] Gonçalves, G.E. Diagramas de equilíbrio aplicados as escórias e refratários na aciaria elétrica. Seminário ABM Refratários para siderurgia, Belo Horizonte, p. 37-54, mar. 2000.

[19] Norton, F.H. Refractories. 3rd ed. New York : McGraw-Hill, 1949. cap. XVIII, p. 498-522.

[20] Schacht, C.A. Refractory Linings: Thermomechanical design and applications. New York: Marcel Dekker, cap. 16, p. 365-414.1995.

[21] Segadães, A.M. Refratários. 1rd ed. Portugal : Aveiro, cap. 5, p. 65-77. 1997.

[22] Pretorius, E.B, Carlisle, R.C. Slags and the Relationship with Refractory Life and Steel Production. LWB Refractories, p.53-57, mar., 1996.

- [23] Oishi et al (2004), Apud Lee, W.E Zhang, S., Direct and Indirect slag corrosion of oxide and oxide–c refractories. VII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004.
- [24] Toritani et al (2004), Apud Lee, W.E Zhang, S., Direct and Indirect slag corrosion of oxide and oxide–c refractories. VII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004.
- [25] Kienow, S., “Refractory materials”, In: Ceramics Monographs – A handbook of ceramics, Verlag Schmid GmbH Freiburg i. Brg., 1979.
- [26] R.A. mattila, J.P. Vatanen, J.J. Harkki. Chemical wearing mechanism of refractory materials in a steel ladle slag line, Scandinavian Journal of Metallurgy, v.31, 241-245, 2002.
- [27] W.E. Lee, R.E. Moore. Evolution of in situ refractories in the 20th century, J.Am. Ceram. Soc., v.81 n.6, 1385-1410, 1998.
- [28] Ikesue et al., 1998, Apud Lee, W.E Zhang, S., Direct and Indirect slag corrosion of oxide and oxide–c refractories. VII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004.