

CARACTERIZAÇÃO DE REFRAATÓRIOS UTILIZADOS EM PLACAS NO SISTEMA DE VÁLVULA GAVETA EM PAINEL DE AÇO

R. T. da Cruz; R. Bruch; S.R. Bragança

Universidade Federal do Rio Grande Sul – DEMAT/UFRGS

Av. Osvaldo Aranha 99/705 Porto Alegre-RS 90035-190

saulorb@ufrgs.br

RESUMO

Os refratários utilizados em placas no sistema de válvula gaveta, no controle do fluxo de aço, são produtos de alta qualidade e apresentam grande relevância técnica e econômica, uma vez que demandam tempo para sua substituição, em intervalos de poucas corridas, além do custo intrínseco dos mesmos. No presente trabalho foi realizada inicialmente a caracterização técnica e microestrutural desses refratários. Posteriormente, fez-se uma comparação entre diferentes tipos de refratários comerciais, incluindo-se de sistemas de fechamento diferentes. Finalizou-se com a caracterização do refratário post mortem e análise de falha. Concluiu-se que o principal fenômeno que controla a vida útil do refratário de placa é o desgaste mecânico, no entanto, pode ocorrer o dano por choque térmico e mesmo a corrosão química pelo contato com a escória ou outro material de processo.

Palavras-chaves: refratários, válvula gaveta, corrosão, desgaste, aciaria

INTRODUÇÃO

O sistema de válvula gaveta em uma placa de aço é utilizado para o controle do fluxo de aço líquido durante o lingotamento. A vida útil da placa refratária é o fator limitante do desempenho no processo, impactando diretamente no custo e produtividade do mesmo. Dependendo do tipo de placa, a mesma pode durar de 4 a 10 corridas. Em alguns casos, ela pode sair prematuramente, com apenas uma corrida.

O material refratário que constitui a placa de válvula gaveta é selecionado de acordo com vários critérios, cuja adequação vai influenciar diretamente no

desempenho e vida útil das placas, medido pelo número de corridas da mesma (ciclo completo até o vazamento no distribuidor). Além disso, destaca-se:

- Acordo com tipo de aço, incluindo-se o teor de cálcio no aço (em alguns casos, considera-se o fator determinante da corrosão)⁽¹⁾.
- Design da placa: comprimento do percurso da placa no mecanismo da válvula gaveta, diâmetro do orifício.
- Fatores operacionais: tamanho de panela, temperatura, tempo de lingotamento, abertura livre.

O refratário de placa deve fazer frente a uma série de solicitações mecânicas e térmicas, as quais exigem um projeto de otimização das propriedades da peça. Por exemplo: elevada resistência à corrosão e abrasão, elevada resistência ao choque térmico, baixa molhagem ao aço e a escórias, resistência à oxidação e elevada resistência mecânica à quente (incluindo-se resistência à abrasão à quente). Como todo refratário, a otimização das propriedades citadas vai depender da composição, das fases e da microestrutura. Nesta, destaca-se a qualidade dos agregados, do tipo de ligação (carbono, carbono/fase amorfa e cerâmica) e a presença de aditivos.

As placas refratárias são produzidas principalmente por quatro tipos de materiais: MgO-C, Al₂O₃-C, espinélio-C (MgO.Al₂O₃) e ZrO₂. Para aços com cálcio, encontra-se melhor desempenho com as placas de magnésia-carbono^(2,3). Em geral, dependendo da condição de choque térmico, corrosão e abrasão, um ou outro material resultará em um melhor desempenho.

Os refratários de Al₂O₃-C são produzidos com agregados de alumina e matriz composta por alumina, grafite, ligante e aditivos antioxidantes, como Al e Si metálicos. Estes produzem fases cerâmicas como AlN, Al₄C₃, SiC e Sialon que dependendo das condições termodinâmicas e do formato de fases podem aumentar a resistência à quente do material e, simultaneamente, aumentar a resistência ao choque térmico⁽⁴⁾. Aditivos em escala nanométrica vêm sendo investigados e mesmo utilizados, como a alumina em estrutura de folhas ou whiskers, espinélio (MgAl₂O₄) e nanotubos de carbono, os quais propiciam melhores propriedades físicas e termo-mecânicas⁽⁵⁾.

No presente artigo, analisam-se principalmente dois produtos de diferentes fornecedores, de composição aluminosa, mas que variam em algumas propriedades

de acordo com os critérios escolhidos pelos fabricantes. Procurou-se explicá-los a partir da sua caracterização química, física e microestrutural, bem como o desempenho dos mesmos em serviço. A análise de uma placa que saiu antes de atingir a vida útil média foi realizada, explicando-se o porquê de sua retirada, inserindo-se no contexto do presente trabalho como estudo de caso.

MATERIAIS E MÉTODOS

Duas placas refratárias de diferentes fornecedores utilizadas no sistema de válvula gaveta foram analisadas neste trabalho. A composição das placas é mostrada na Tabela 1, de acordo com os dados fornecidos pelos fabricantes. A placa A contém como diferencial a presença de ligação tipo carbono-silício sendo duas vezes impregnada com piche e coqueificada. A placa B de composição do sistema alumina-zircônia-carbono é também impregnada com piche e coqueificada. Em princípio, as placas possuem propriedades semelhantes, considerando-se porosidade e resistência mecânica à frio (da literatura, sabe-se que a resistência à compressão é de 5 a 10 vezes maior que a resistência à flexão)⁽⁶⁾, o que é esperado, em consequência da presença do mesmo tipo de ligante (piche).

Tabela 1. Composição química e características das placas A e B.

Válvula Gaveta	A	B
Al ₂ O ₃ (%)	93,1	84 - 88
C (%)	7,7	6 - 9
SiO ₂ (%)	6	-
ZrO ₂ (%)	-	1,5 – 3,5
Densidade aparente (g/cm ³)	3,07	3,22-3,34
Porosidade aparente (%)	5	2-8
Resistência à compressão (MPa)	-	150-330
Resistência à flexão (MPa)	32,0	-
Resistência à flexão à quente, 1400°C x 30 minutos (MPa)		Mín. 14

A avaliação de fases presentes foi realizada a partir de análise no difratômetro Phillips modelo X'Pert MPD. A microestrutura foi analisada em Microscópio Eletrônico de Varredura - MEV (Hitachi, TM3000). Para esta análise, as amostras foram colocadas sobre um suporte de alumínio previamente preparado com uma fita adesiva de carbono. As amostras foram obtidas por corte a seco e o polimento foi igualmente realizado a seco, com lixas de grana crescente (de 100 a 1200).

A resistência mecânica à flexão e a absorção de água foram ensaiadas de acordo com as normas NBR 6113 e 6220^(7,8), respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Análise das placas dos fabricantes A e B

A Figura 1 mostra as duas placas refratárias provenientes de diferentes empresas. Nota-se que elas apresentam um design bastante diferenciado. O refratário A, por ser de tamanho superior, teoricamente, apresentaria ganhos em termos de maior percurso de deslizamento entre placas, impactando no controle do fluxo de aço, o que levaria a diminuição de tensões termo-mecânicas e melhor distribuição térmica, sendo que o aquecimento do jato de aço poderia atingir uma maior região da placa. Esta característica pode ser importante principalmente quando se trabalha com o bloqueio parcial do fluxo. Já a peça do fornecedor B, possui um design mais enxuto, cumprindo a mesma função, com menor quantidade de material. A Figura 2 apresenta o resultado da análise de DRX comparativa entre as placas A e B, após uso, mas retiradas de uma região afastada do orifício do canal.



Figura 1: Placas dos fornecedores A e B.

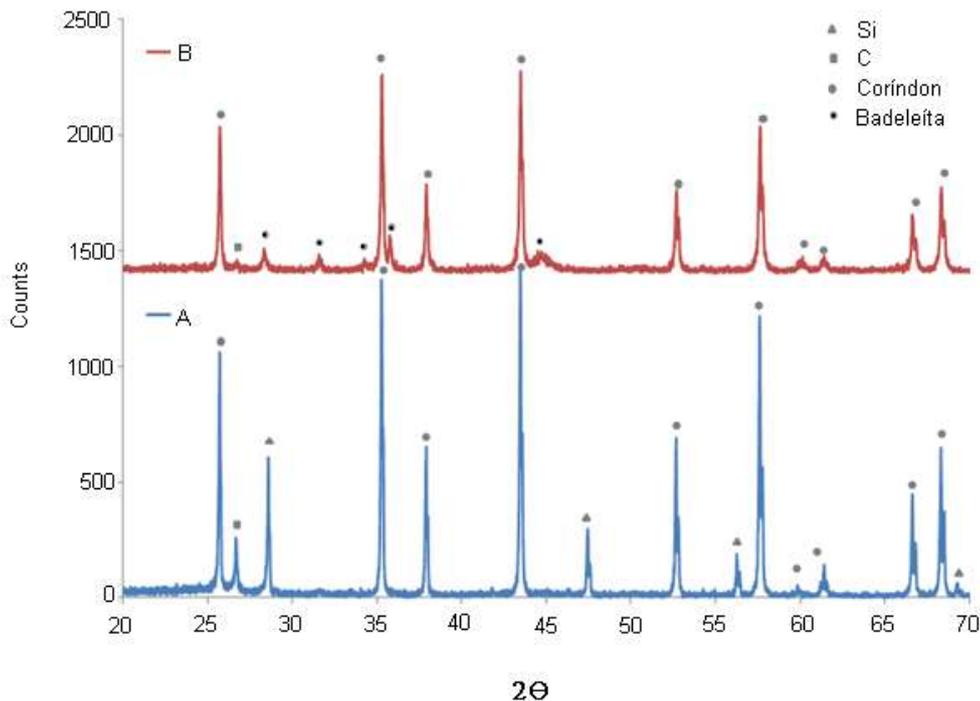


Figura 2: Difratograma comparativo das válvulas gaveta A e B após uso.

A placa A apresenta principalmente coríndon e carbono, sendo que estas duas fases estão em comum com a placa B. Em princípio, essas fases estão em maiores concentrações na placa A - isto fica evidenciado pela maior intensidade dos respectivos picos no difratograma A (Figura 2). Além da alumina e do carbono, a placa A apresenta também a sílica (Si, como denominado na Figura 2) em sua composição. Observa-se no difratograma da placa B a presença das fases principais carbono e coríndon (Al_2O_3), mas também a presença de badeleíta (ZrO_2). As análises de DRX corroboram com a composição química da folha de dados das duas válvulas. A região analisada, afastada do furo do canal, não apresenta alterações significativas de composição com o uso.

A prática industrial revelou que a peça do fornecedor A apresentou uma vida útil média de 6 corridas, enquanto a do fornecedor B teve duração média de 4 corridas. Baseando-se no melhor desempenho da Placa A, inferindo-se apenas a partir das diferenças na composição das placas, poder-se-ia creditar o melhor desempenho da placa A à presença de sílica. Esse aditivo contribui ao fechamento da porosidade, o que aumenta a resistência à oxidação, mantém o carbono na microestrutura, garantindo, assim, uma maior difusão térmica, menor molhagem e, conseqüentemente, maior resistência à corrosão. Além disso, a formação de uma

fase com a sílica, como silicatos de menor temperatura de fusão, propicia uma maior resistência ao choque térmico, embora possa diminuir a resistência à quente da peça⁽⁴⁾. Os teores de ZrO_2 na Placa B mostram que o fabricante optou por um refinamento da microestrutura, por meio de uma fase que gera um aumento da tenacidade à fratura, por meio do mecanismo de microtrincamento, em decorrência da transformação polimórfica da zircônia⁽⁹⁾. Ressalva-se apenas, que além dessas considerações há uma diferença significativa de design entre as peças.

Observando-se as imagens ao MEV (Figuras 3, 4 e 5), nota-se uma clara diferença entre as microestruturas das placas A e B, analisadas a partir do material usado, como na caracterização em difração de raios X. O melhor desempenho da placa A seria uma consequência da adição de alumina tabular.

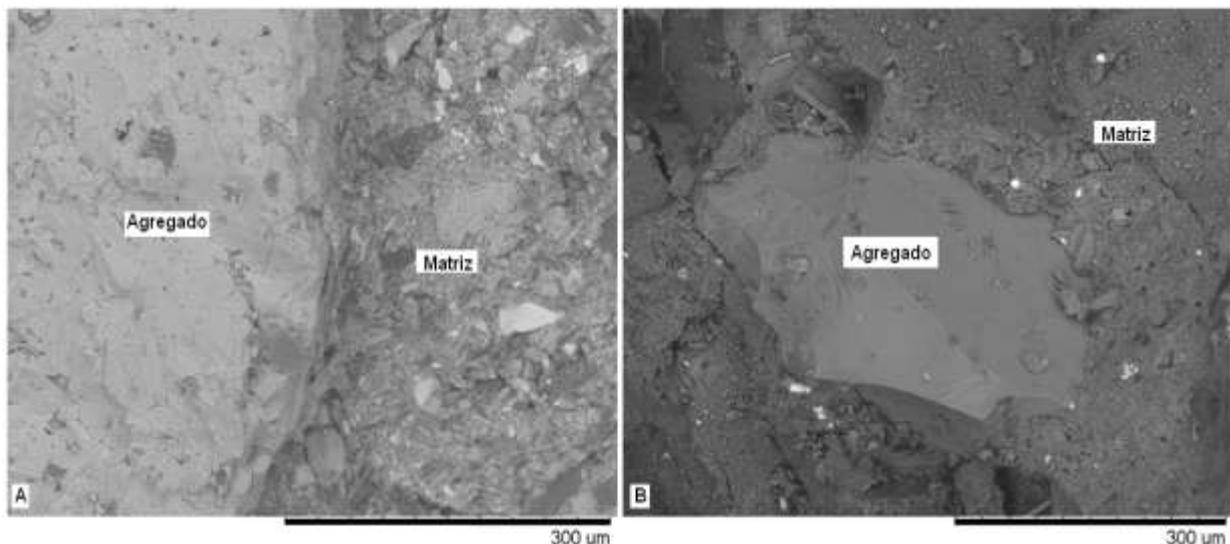


Figura 3: MEV das placas A e B. O agregado em destaque em A é tipicamente alumina tabular.

As análises químicas, via microsonda de energia dispersa, mostram uma pureza consideravelmente maior nos agregados que constituem a placa A (ponto 1 e área 6, Figura 4), apresentando teores bem menores de sílica que em B (pontos 3 e 4, área 8, na Figura 5). A matriz de A mostra maiores valores de sílica (área 7, Figura 4) cuja adição é intencional (Tabela1).

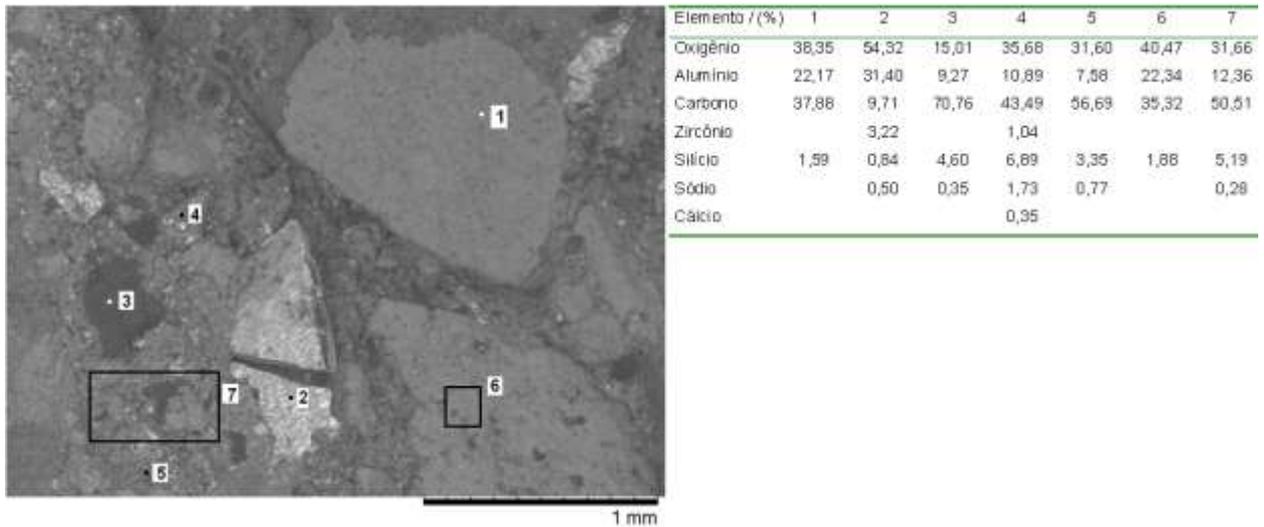


Figura 4: Placa A. Análise em MEV/EDS.

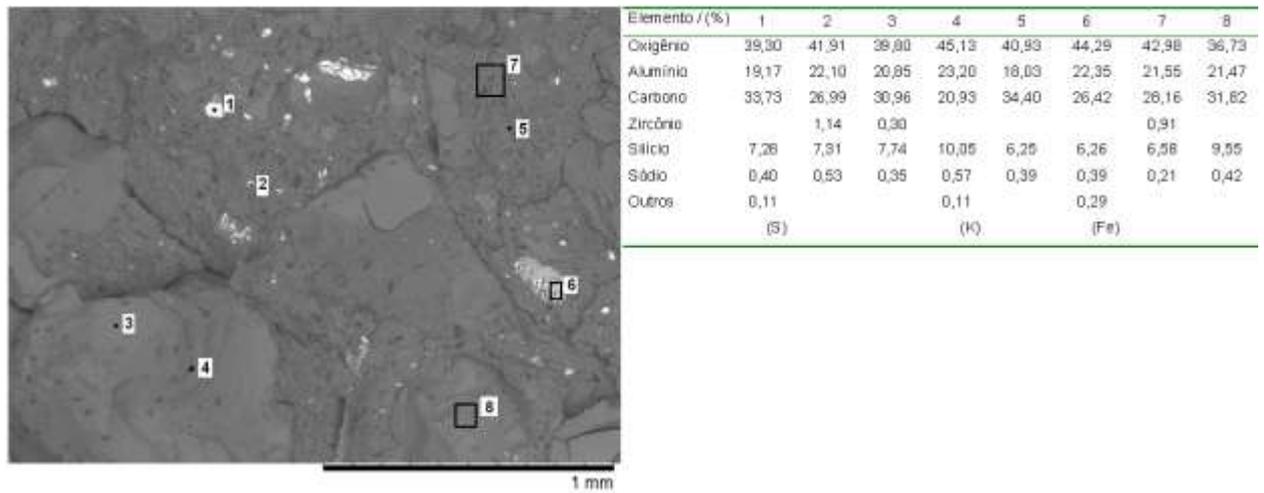


Figura 5: Placa B. Análise em MEV/EDS.

Caracterização comparativa entre placa nova e usada

A avaliação da formação de fases de corrosão foi realizada por meio da análise em difração de raios X. A Figura 6 mostra de maneira esquemática a região da superfície interna do canal incluindo a superfície e uma distância radial de ~2 mm, da qual se retirou as amostras. Outra amostra da região mais externa (afastada do canal) foi igualmente retirada para análise comparativa.

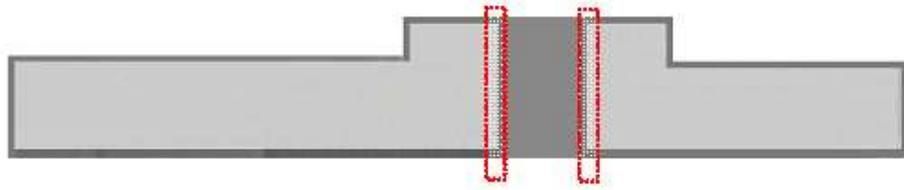


Figura 6: Desenho esquemático da válvula mostrando a região da análise de DRX.

A análise de DRX da região mais interna (superfície + 2 mm) da placa nova foi semelhante à análise da região mais externa (superfície + 10 mm), não havendo diferenças no material do canal em relação ao restante da placa. A Figura 7 mostra a comparação entre as placas nova e usada da região mais interna (canal).

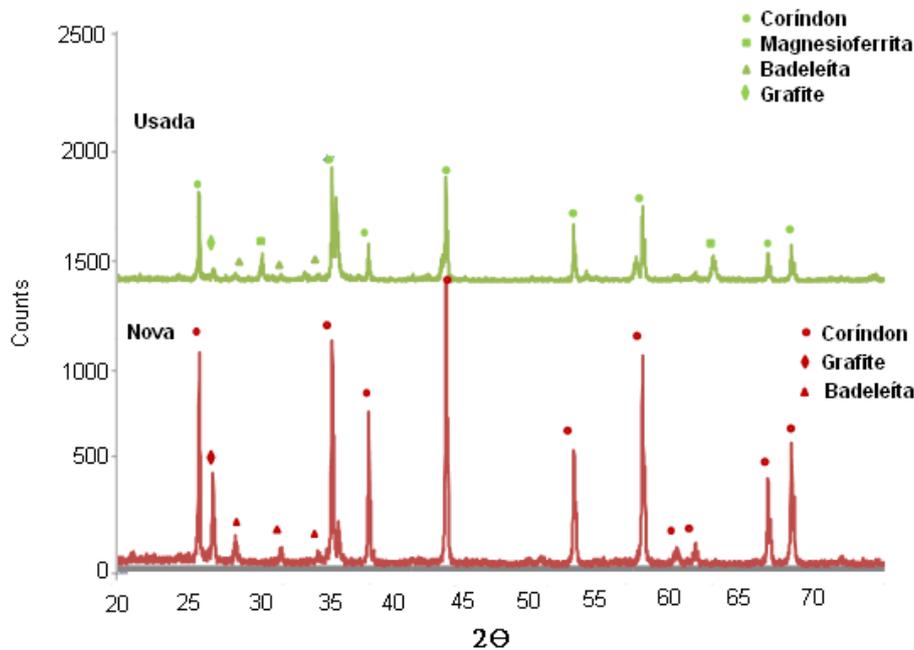


Figura 7: Difratogramas da válvula gaveta (usada e nova). Amostras retiradas da região do canal da placa (superfície + ~2mm) conforme desenho esquemático Figura 6.

Na análise da placa usada além das fases coríndon, grafite e badeleíta (fase minoritária) é possível observar a presença de magnesioferrita ($MgFe_2O_4$). Esta fase indica reação entre o óxido de ferro e MgO, sendo o primeiro advindo possivelmente da oxidação do ferro metálico (após lingotamento) e/ou da escória, e o segundo

proveniente da escória. É interessante destacar a ausência de compostos característicos da corrosão entre escória e a placa (na placa usada) como os aluminatos de cálcio, fundentes comumente encontrados na corrosão de refratários aluminosos. Sua formação é prevista no diagrama CaO-SiO₂-Al₂O₃. A ausência de compostos formados a partir de componentes da estrutura da placa (Al₂O₃) indica uma reação na face exterior (magnesioferrita), provavelmente sem grandes conseqüências à estrutura da peça, desde que sua infiltração seja ínfima. Isto sugere ser, então, o mecanismo de abrasão como o principal fator de desgaste da placa.

Estudo de caso: placa retirada após uma corrida

Esta análise objetivou verificar o mecanismo e possível origem de falha ou dano em uma válvula gaveta que apresentou desgaste severo no canal de vazamento após uma corrida, denominada 'válvula F'. Através da análise de difração por raios X, resistência mecânica e absorção de água da placa foi possível se conhecer as fases e possíveis problemas estruturais que expliquem a corrosão/desgaste da placa F. A análise de DRX foi realizada com a amostra retirada da região da superfície do canal (Figura 8), sendo a mesma apresentada na Figura 9.



Figura 8: Válvula com desgaste severo após uma corrida. Em destaque região da retirada de amostra.

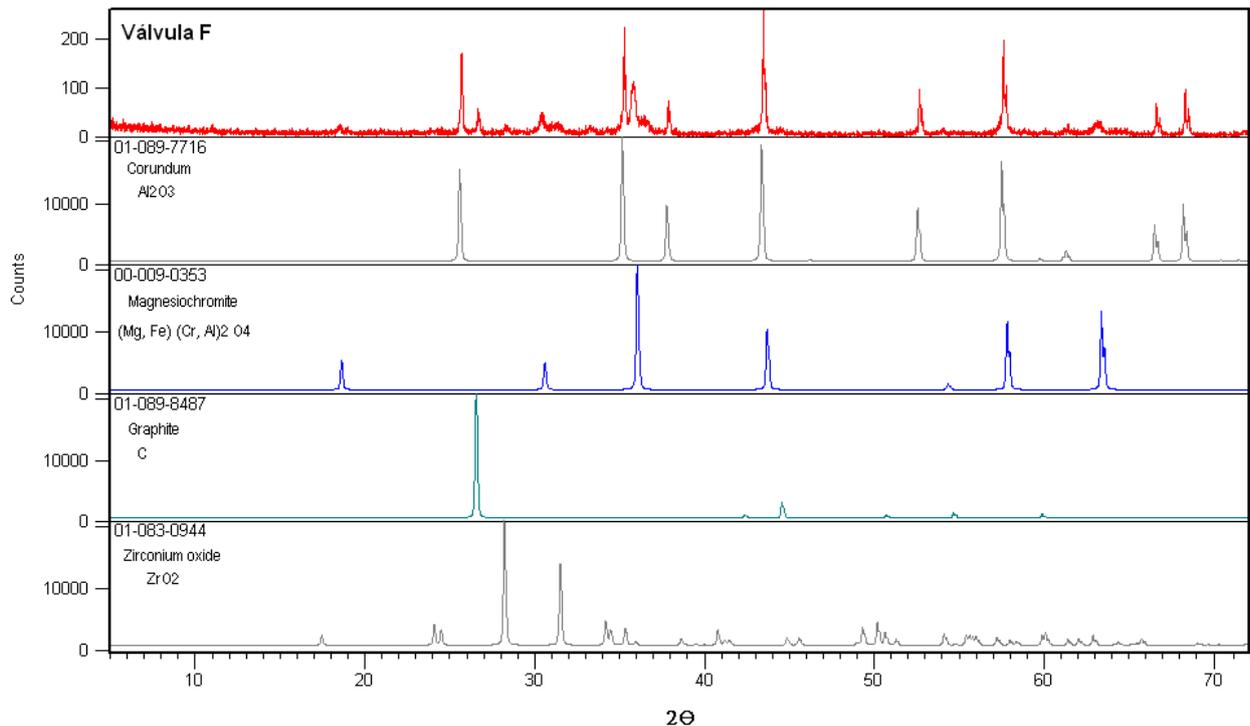


Figura 9: Difratoograma da válvula F e relação com a identificação dos picos. Amostra retirada da região indicada na Figura 8.

Na Figura 9, observa-se a presença de quatro fases distintas (coríndon, magnesiocromita, grafite e óxido de zircônio). Com exceção da fase magnesiocromita as outras três fases também foram identificadas na análise de DRX da válvula nova. A fase de magnesiocromita cuja fórmula química é $(\text{Mg, Fe})(\text{Cr, Al})_2\text{O}_4$ possui elevado ponto de fusão ($\sim 2000^\circ\text{C}$) e provavelmente é oriunda de reação da areia de vedação utilizada para o fechamento do canal da placa. A presença da fase magnesiocromita na superfície da válvula gaveta sugere a reação em alta temperatura, envolvendo a areia de vedação e a superfície do canal da válvula. Além disso, é muito provável que esta reação tenha ocorrido em consequência da não abertura livre da válvula com posterior utilização do maçarico de oxigênio, proporcionando energia suficiente para a fusão da areia e sua reação com a superfície da válvula, fato que potencializou o desgaste do canal.

A resistência mecânica à flexão da Placa Usada F foi $15,5 \pm 0,4$ MPa enquanto a resistência média da Placa Nova foi $19,1 \pm 1,8$ MPa. Com base nestes resultados, pode-se supor que não há uma relação direta entre resistência mecânica e desgaste da placa. A resistência de 15,46 MPa é suficientemente alta para garantir a

integridade da placa e indica uma boa resistência de ligação entre matriz e particulado.

A absorção de água da Placa F foi de 0,83% enquanto a absorção da Placa Nova foi de 0,81%. Este resultado corrobora com a análise da resistência mecânica, considerando-se que a porosidade aberta das placas refratárias é muito similar.

CONCLUSÕES

A caracterização por difratometria de raios X de duas placas de refratários comerciais mostrou a presença de fases semelhantes (carbono e óxido de alumínio) e distintas (SiO_2 na placa A, e ZrO_2 na placa B). A análise em MEV/EDS mostrou diferenças significativas dos constituintes de ambas, como a presença de alumina tabular e uma menor quantidade de impurezas na Placa A. Estes fatores explicaram o melhor desempenho da placa A na prática industrial. Ressalva-se, no entanto, a diferença de geometria (design) entre elas, a qual pode ter contribuído ao melhor desempenho da placa A.

A placa que sofreu desgaste severo em uma única corrida não apresentou diferenças significativas nos valores de resistência mecânica e também na absorção de água, que justificassem sua retirada de operação. No entanto, a presença da fase magnesiocromita na superfície da mesma sugere a reação em alta temperatura envolvendo a areia de vedação e a superfície do canal da válvula. A grande energia oriunda do maçarico de oxigênio, utilizada na operação de abertura da válvula, proporcionou o elevado desgaste do canal da placa.

REFERÊNCIAS

1. NASCIMENTO, Z.D. Efeito do cálcio no desgaste das placas refratárias de válvula gaveta de distribuidor no processo de lingotamento contínuo, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto, 2007.
2. AKAMINE, K. MgO-C Sliding Nozzle Plate for Casting Calcium-Alloy-Treated Steel. *Taikabutsu Overseas*, v. 18, n. 1, p. 22-27, 1998.
3. Kinoshita et al. (2003) Apud Nascimento, 2007.

4. ZHU, B.; ZHU, Y.; LIN, X.; ZHAO, F. Effect of ceramic bonding phases on the thermo-mechanical properties of Al₂O₃-C refractories, *Ceramics International*, in press, 2013
5. ROUNGOS, V.; ANEZIRIS C.G. / Improved thermal shock performance of Al₂O₃-C refractories due to nanoscaled additives *Ceramics International* v. 38, p. 919-927, 2012.
6. KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D.R. *Introduction to ceramics*. New York: John Wiley & Sons, 1976.
7. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6113: Materiais refratários densos conformados - Determinação da resistência à flexão à temperatura ambiente (1997).
8. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6220: Materiais refratários densos conformados - Determinação da densidade de massa aparente, porosidade aparente, absorção e densidade aparente da parte sólida (1997).
9. Schacht, C.A., *Refractories Handbook*, Marcel Dekker INC., New York, 2004.

CHARACTERIZATION OF REFRACTORIES USED IN GATE PLATES IN STEEL LADLE

ABSTRACT

The refractories used in plates in the system of sliding gate valves, employed to control the steel flow, are high quality products. They have great technical and economic relevance, since it takes time for their replacement after few heats, beyond their relative high cost. In the present work, it was initially performed technical and microstructural characterization of these materials. Subsequently, a comparison was made between different types of commercial refractories, including different systems. It ended up with the characterization of the refractory post-mortem and failure analysis. It was concluded that the primary phenomenon that controls the life of the refractory plate is mechanical wear, however, it can occur thermal shock damage and even chemical corrosion by contact with the slag or other process material.

Key-words: refractories, slide gate, corrosion, wear, steelmaking.