

DESENVOLVIMENTO DE REFRAATÓRIO MAGNESIANO PARA PLACAS DE VÁLVULA GAVETA UTILIZADAS EM PANELAS DE AÇO¹

Clenice Moreira Galinari²
Adão Adélcio Campos³

Resumo

A produção de aços cada vez mais limpos tem sido exigência de um mercado que cresce no Brasil e no mundo. E para obter tais aços com reduzido nível de inclusões, o refino com adição de Ca-Si tem sido largamente utilizado. A adição de Ca-Si deixa um remanescente de cálcio no aço, que durante o lingotamento pode formar fases de baixo ponto de fusão com a alumina e sílica presentes no refratário do sistema de válvula gaveta. As placas de válvula gaveta, normalmente aluminosas, não resistem a uma única corrida em certos níveis de cálcio e condições de lingotamento do aço. A alternativa nesse caso, é o uso de materiais não aluminosos, como a zircônia até então utilizada; no entanto, trata-se uma matéria-prima de alto custo, que requer um processo de fabricação complexo. O grande desafio para as placas de válvula gaveta magnesianas serem utilizadas em painéis, era a sua baixa resistência ao choque térmico, com intensa formação de trincas devido à elevada expansão do MgO. Nesse trabalho é apresentado o desenvolvimento e aprimoramento de placas magnesianas para painéis, inclusive as de grande porte, com realização de testes pela primeira vez no Brasil e apresentação de resultados satisfatórios, chegando a lingotar aços tratados com Ca-Si com a mesma performance da zircônia.

Palavras-chave: Refratário magnesiano; Placas de válvula gaveta; Lingotamento.

DEVELOPMENT OF MAGNESIA REFRACTORY FOR SLIDE GATE PLATES USED IN STEEL LADLES

Abstract

The production of cleaner steel has been demand for a growing market in Brazil and worldwide; and for such steels with low level of inclusions, refinement with addition of Ca-Si has been widely used. The addition of Ca-Si leaves a remainder of calcium in steel which may form phases of low melting point with silica and alumina present in the refractory during the casting. The slide gate plates, typically aluminous not resist a single heat at certain levels of calcium and conditions of casting steel. The alternative here is the use of non-aluminous materials such as zirconia insert; however, it is a raw material of high cost, which requires a complex manufacturing process. The big challenge for the magnesian material to be used in ladles, was its low thermal shock resistance, with intense crack formation due to high expansion of MgO. In this paper, it is presented the development and improvement of magnesian slide gate plates for ladles, including high capacity ladles, with testing for the first time in Brazil and presentation of satisfactory results, reaching casting steels treated with Ca-Si with the same performance of zirconia.

Keywords: Magnesia refractories; Slide gate plates; Casting; Steels with calcium.

¹ Contribuição técnica ao 68º Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Engenheira Metalurgista. Doutora. Pesquisadora Master. Magnesita Refratários S.A. Belo Horizonte, MG, Brasil.

³ Engenheiro de Materiais. Mestre. Assistente Técnico. Magnesita Refratários S.A. Belo Horizonte, MG, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

A produção de aços que seguem a Norma API (American Petroleum Institute) tem aumentado no Brasil e no mundo; e essa produção tende a crescer ainda mais com a exploração dos novos leitos de petróleo do Projeto Pré-Sal no Brasil (Petrobras).

Os “aços API” requerem um nível de pureza elevada, e para reduzir as inclusões, principalmente de sulfetos, faz-se necessário o refino dos mesmos com adições de liga Ca-Si;⁽¹⁾ por isso normalmente são chamados de “aços tratados com Ca-Si”.

As placas de válvula gaveta são refratários de enorme responsabilidade, visto que suportam todo o aço contido na panela e permitem o controle do fluxo desse aço através do movimento abre-e-fecha, com a coincidência do furo presente nas duas placas. Precisam apresentar uma excelente combinação de propriedades, como resistência mecânica, resistência ao choque térmico, corrosão, erosão, oxidação e abrasão. A linha de refratários de válvula gaveta mais utilizada no lingotamento de aços é a Alumina-Zircônia-Carbono.

No entanto, o refino com Ca-Si deixa um residual de cálcio no aço líquido, e quando este cálcio é acima de 30ppm, dependendo da condição de lingotamento (tempo longo, placas em posição estrangulada), um conjunto de placas aluminosas (Alumina-Zircônia-Carbono) que normalmente lingotaria 06 a 08 corridas, não suporta uma única corrida do aço API. Isto porque o cálcio promove o desgaste das placas refratárias através de dois mecanismos principais.⁽²⁾

O primeiro mecanismo, pela formação de CaO através da combinação entre o cálcio e o oxigênio diluídos no aço ou entre o cálcio do aço e o oxigênio do ar.⁽³⁾ Este CaO vai reagir com a Al_2O_3 e SiO_2 presentes na estrutura do refratário formando fases de baixo ponto de fusão ($<1400^\circ C$), as quais liquefazem na temperatura de lingotamento ($>1500^\circ C$). No diagrama $CaO-Al_2O_3$,^(4,5) a formação do Aluminato de Cálcio pode ser vista como $12CaO.7Al_2O_3$; no diagrama ternário $Al_2O_3-CaO-SiO_2$,^(4,5) pode ser verificada a formação de compostos como a Anortita ($CaO.Al_2O_3.2SiO_2$) e Gelenita ($2CaO.Al_2O_3.SiO_2$); todos com ponto de fusão abaixo de $1400^\circ C$.

O segundo mecanismo considera a zona de pressão negativa (zona morta) que surge abaixo da placa de válvula gaveta superior, quando as placas trabalham em posição estrangulada (coincidência parcial dos furos das placas). O cálcio deixa o aço, devido ao seu baixo ponto de evaporação ($1440^\circ C$), e migra para essa região de baixa velocidade de fluxo (zona morta). A Al_2O_3 e SiO_2 presentes na estrutura do refratário são então reduzidas para Al e Si pelo vapor de cálcio, gerando corrosão e arraste dos compostos formados na superfície do refratário para o fluxo de aço.⁽³⁾

Dessa forma, um refratário não-aluminoso deve ser usado para aços API, como placas contendo inserto de zircônia ao redor do furo por onde o metal é lingotado. Porém essas placas têm custo muito alto devido ao preço da matéria-prima (zircônia) e ao complexo processo de fabricação que requerem.⁽¹⁾

Placas de Válvula Gaveta Magnesianas para “Distribuidor” (*Tundish*) haviam sido desenvolvidas e usadas com boa performance, através de parceria entre a Magnesita (Brasil) e a Krosaki Harima Corporation (Japão). No entanto, no Distribuidor, o refratário permanece aquecido durante todo o lingotamento. Já na Panela, ocorre aquecimento e resfriamento do refratário à cada corrida. A magnésia (MgO) tem coeficiente de expansão térmica bem superior ao da alumina (Al_2O_3): enquanto um tijolo prensado de alumina apresenta a $1000^\circ C$, uma expansão térmica de 0,73%, um tijolo de magnésia apresenta 1,4%.⁽⁵⁾ O grande desafio era obter uma “Placa Magnésiana”, também chamada “Placa Básica”, que não abrisse trincas

catastróficas durante o aquece-esfria da panela, ou seja, que apresentasse boa resistência ao choque térmico.⁽⁶⁻⁸⁾

O objetivo do trabalho era encontrar uma nova alternativa para o lingotamento de aços API, que apresentasse performance melhor que a linha Alumina-Zircônia-Carbono (<1 corrida de aços API) e similar ao Inserto de Zircônia (4 corridas de aço API). Dessa forma, foi estudada e desenvolvida uma linha de refratários para “Válvula Gaveta de Panela”, com base “magnésiana”: Magnésia-Espinélio-Carbono e Magnésia-Alumina-Carbono. Os resultados desse desenvolvimento, características e propriedades do material, assim como os resultados de testes em Clientes são apresentados nesse trabalho.

O primeiro teste com a Placa Magnésiana em panela de grande porte no Brasil (>150t) foi realizado em 2008 para avaliar o potencial do material. Foi verificado que o material era promissor, mas que precisava de muitos ajustes. Novo trabalho laboratorial foi realizado e desenvolvidas novas versões da placa. A última versão foi testada em 2011/2012 na siderurgia brasileira (testes industriais de longa duração) com resultados satisfatórios: similares ao inserto de zircônia (4 corridas de aços API), com manutenção da integridade estrutural e segurança operacional.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

Foram elaboradas e analisadas em laboratório, várias formulações contendo Magnésia, Espinélio de Magnésia-Alumina, Alumina, Carbono e Aditivos (antioxidantes, resinas).

2.2 Método

As misturas foram preparadas em misturadores (Misturador em “V” e de Rolos) e prensadas em prensa hidráulica. Após conformação, passaram pelas etapas de secagem, queima em atmosfera redutora, impregnação com piche sob vácuo, coqueificação e acabamento.

Tanto os corpos de prova para estudo, quanto as placas para testes em Clientes passaram pelas mesmas etapas, com diferença da fase de acabamento: as placas recebem acabamento mais completo (limpeza, colocação de cinta metálica, manta cerâmica, retífica).

Para análise e caracterização dos materiais, foram utilizados os seguintes métodos: Fluorescência de Raios-X, equipamento Magix PRO-PW 2540 Philips (análise química), Difractometria de Raios-X, equipamento Panalytical Mod.X’Pert Pro (análise de fases mineralógicas), Leco TGA 601 (análise de carbono), ensaios segundo as Normas NBR 6220⁽⁹⁾ (densidade de massa aparente e porosidade aparente), NBR 6224⁽¹⁰⁾ (resistência à compressão a temperatura ambiente), NBR 14641⁽¹¹⁾ (velocidade ultra-sônica e módulo elástico), ISO 5013⁽¹²⁾ (resistência à flexão a quente).

3 RESULTADOS

3.1 Composição Química

Composições selecionadas (B1 e B2), que apresentaram melhores propriedades: 60-75% MgO, 20-40% Al₂O₃ e 2-6% Carbono.

3.2 Microestrutura

A microestrutura típica é apresentada na Figura 1, onde podem ser visualizados os grãos e a matriz do material.

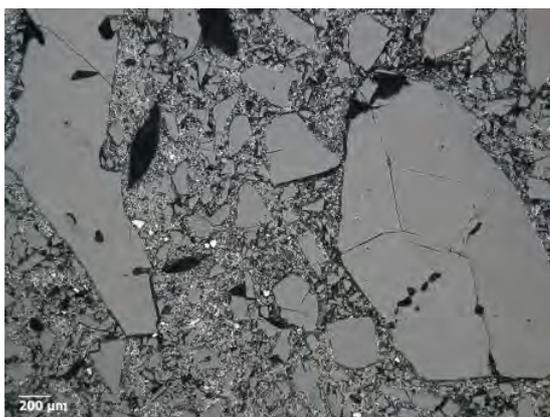


Figura 1. Microestrutura da Placa Magnesiana (Placa Básica). Aumento de 50X, barra de referência de 200μm.

3.3 Propriedades

Os resultados de propriedades (valores médios) são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades da Placa Magnesiana

Propriedades	Placa Magnesiana
Densidade de Massa Aparente (g/cm ³)	3.14
Porosidade Aparente (%)	5.16
Resistência Compressão a Temperatura Ambiente (MPa)	160
Resistência Flexão a Quente 1400°C (MPa)	28
Módulo Elástico (GPa)	60

A resistência à corrosão foi avaliada através da montagem dos corpos de prova refratários na forma de um cadinho de oito partes, que é inserido num Forno de Indução. Dentro desse cadinho é colocado metal líquido (aço 1020) e escória (contendo 34% CaO), sendo esta renovada à cada 30 minutos. O teste foi feito à 1650°C por 2 horas. As duas composições selecionadas da Placa Magnesiana (B1 e B2) foram comparadas com a Placa Aluminosa (A) mais utilizada nas aciarias brasileiras. Os resultados de desgaste da Placa Aluminosa e das Placas Magnesianas (média) são apresentados na Tabela 2. Os corpos de prova após realização do teste são apresentados na Figura 2: amostra da Placa Aluminosa com

intenso desgaste na linha de escória (formação de um sulco); amostras das Placas Magnesianas B1 e B2 com desgaste mínimo na linha de escória.

Tabela 2. Desgaste por Corrosão nas Placas Aluminosa e Magnesianas

Placa	Linha de Metal	Linha Escória	Linha Escória
	Desgaste (%)	Desgaste (%)	Desgaste (mm/h)
Aluminosa	5,4	59	8,78
Magnesiana	3,1	13	1,95



Figura 2. Amostras após teste de corrosão.

A resistência ao choque térmico foi avaliada através de corpos de prova de tamanho (40x40x160)mm aquecidos à 1200°C e submetidos ao resfriamento em placa refrigerada até completar 20 ciclos térmicos. A Figura 3 apresenta dois corpos de prova cortados longitudinalmente após realização do teste: um deles é da composição B1 (uma das versões testadas em Clientes) onde são visíveis várias trincas, e o outro da composição B2 (última versão testada em Clientes), onde não aparecem trincas.

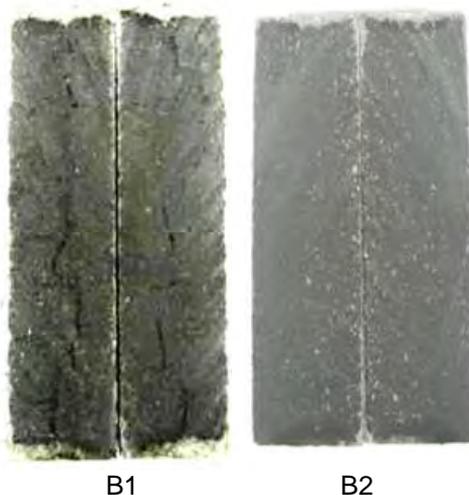


Figura 3. Amostras após teste de choque térmico.

3.4 Performance

As composições selecionadas B1 e B2 foram testadas em duas plantas da Siderurgia Brasileira com características diferentes. Parâmetros operacionais dessas plantas são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros operacionais de 2 usinas brasileiras

Parâmetros	Planta A	Planta B
Capacidade Panela (t)	300	160
Temperatura Lingot. (°C)	1550	1550
Tempo Lingot./corrida (min)	40 - 55	42 - 56
Tratamento	Ca-Si	Ca-Si
Ca (ppm) no aço	28 - 40	28 - 48

As Figuras 4, 5 e 6 apresentam as Placas Magnesianas logo após o processo de produção (novas) e após teste nos Clientes A e B (usadas).

Verifica-se pela Figura 4, o tamanho da Placa Magnesia (panela de grande porte) comparado a uma lapiseira.

Verifica-se pela Figura 5 (Placa Magnesia B1 após 3 corridas na Planta A: 1 corrida de aço Ca-Si e 2 de aço comum) e Figura 6 (Placa Magnesia B2 após 4 corridas de aço Ca-Si na Planta B), a integridade do material e presença de trincas discretas (finas e superficiais).



Figura 4. Placas Magnesianas (2 faces) após produção fabril.



Figura 5. Placa Magnesian B1 após 3 corridas na Planta A.



Figura 6. Placa Magnesian B2 após 4 corridas na Planta B.

4 DISCUSSÃO

Após conclusão do estudo com as primeiras formulações de Placa Magnesian, uma delas foi testada em Cliente pela primeira vez no Brasil, em painéis de grande porte com lingotamento de aços API: o resultado foi promissor, mas as placas apresentaram trincas profundas e performance menor que a do inserto de zircônia utilizado em algumas siderúrgicas. Novas versões da placa magnesian foram então desenvolvidas, sendo também testadas em Clientes (B1, B2).

A composição química final resultou numa combinação de magnésia e alumina, conforme apresentado. As composições com teores muito altos de magnésia geravam trincas exageradas, baixa resistência ao choque térmico. A combinação das matérias-primas e processo de fabricação das composições B1 e B2 proporcionaram uma microestrutura harmoniosa e propriedades muito interessantes: alta densidade, baixa porosidade, elevada resistência mecânica, elevada resistência à flexão a quente, módulo de elasticidade compatível com a aplicação.

Os testes de resistência à corrosão confirmaram o quanto a placa alumina é susceptível ao ataque do cálcio e permitiram verificar o limite de adição de alumina que propiciava a manutenção da resistência. Foi possível obter uma combinação de magnésia e alumina que resistia tão bem ao cálcio quanto a magnésia pura. Outros autores também apresentam a combinação de magnésia e alumina como uma boa alternativa para a obtenção de produtos com características diferenciadas.^(8,13,14)

O resultado de resistência ao choque térmico da nova versão desenvolvida (B2), onde não apareciam mais trincas após 20 ciclos de ensaio, propiciou segurança para a continuidade dos testes em Clientes.

As placas desenvolvidas foram testadas em Clientes com painéis de elevada capacidade (160t, 300t). Os resultados dos testes com a última versão da Placa Magnesian (B2) foram excelentes: a placa apresentou trincas finas e bem direcionadas, similares às trincas que ocorrem nas placas aluminosas (normais) e apresentou a mesma performance do inserto de zircônia. O objetivo de performance foi atingido com um material de melhor custo-benefício.

5 CONCLUSÃO

A proporção adequada de magnésia, espinélio, alumina, carbono e antioxidantes, aliada ao processo de fabricação, resultou em uma combinação ótima de propriedades para o refratário de placas de válvula gaveta, como resistência à corrosão, flexão e choque térmico.

Foi desenvolvido um refratário magnésiano (básico) para placas de válvula gaveta que permite o lingotamento de aços tratados com Ca-Si em painéis de elevada capacidade de aço, com performance similar ao inserto de zircônia e ótimo custo-benefício.

Agradecimentos

À Krosaki Harima Corporation (KHC), pela parceria e contribuição técnica, em especial ao Sr. Yugi Nakamoto.

REFERÊNCIAS

- 1 PASCUAL, J. et al. Calcium corrosion of a zirconia slide gate refractory. AISTech 2012 Proceedings, EUA, p. 2807-2814, 2012.
- 2 NASCIMENTO, Z.D. et al. Effect of calcium on the wear of slide gate plate in continuous casting. 37^o Seminário Intern. Fusão, Refino e Solidificação da ABM, 2006.
- 3 HINTZEN, U. Behavior of slide gate refractories subjected to CaSi treated steel. Journal of the European Ceramic Society, p. 337-344, 2001.
- 4 TSUDA, M. Countermeasures for increasing sequence of continuous casting. Journal of the Tech. Assoc. of Refractories, Japan, 2000.
- 5 ANDOH, T. et al. Refractories Handbook, Ed. TAR – The Technical Association of Refractories, Japan, 1998.
- 6 AKAMINE, K. MgO-C sliding nozzle plate for casting calcium-alloy-treated steel. Taikabutsu Overseas, v.18, n.1, p.22-27, 1998.
- 7 WAKITA, T. Development of magnesia spinel slide gate plate for Ca-treated steel. In: Unitecr Congress, v.2, p.40-47, 1995.
- 8 OHMARU, Z. et al. Thermal shock resistance of the high durable slide gate plate for the Ca treatment steel. Unitecr Congress, Paper 2-A-11, 1 CD, 2011.
- 9 ABNT NBR 6220:2011 – ABNT/MB 67, Materiais refratários densos conformados – Determinação do volume aparente, densidade de massa aparente, absorção e densidade aparente da parte sólida, publicação: 04/11/2011.
- 10 ABNT NBR 6224:2001 – ABNT/MB 71, Materiais refratários densos conformados – Determinação da resistência à compressão a temperatura ambiente, publicação: 30/01/2001.
- 11 ABNT NBR 14641:2001, Materiais refratários densos conformados – Determinação da velocidade ultra-sônica, publicação: 30/01/2001.
- 12 ISO 5013:1985, Refractory products – Determination of modulus of rupture at elevated temperatures, 1985.
- 13 SENGUPTA, U., TIWARI, J. Development of high performance magnesia-spinel-carbon slide gate plates for Ca-Si treated steel. In: Unitecr Congress, p.212-215, 2007.
- 14 CHAUDHURI, S.K. et al. Development of versatile slide gate plate for casting most of the critical steel grades including calcium-alloy-treated steel. Unitecr Congress, 1 CD, 2009.