

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO DESGASTE DE VÁLVULAS SUBMERSAS UTILIZADAS NA USIMINAS¹

*Thaís Fonseca Rezende²
Cleyde Regina Campos Silva³
Fábio Loureiro Moreira⁴*

Resumo

A vida das válvulas submersas é limitada pelo desgaste que ocorre na região de interface entre o aço líquido e a escória. Para minimizar esse desgaste localizado, são empregadas matérias-primas com um elevado percentual de zircônia, que proporcionam uma alta resistência à corrosão. O estudo tem como objetivo analisar comparativamente o desempenho de válvulas submersas utilizadas na Usiminas Ipatinga, a partir da avaliação de desgastes obtidos em ensaio laboratorial, realizado para simular as condições operacionais. Os resultados obtidos indicaram diferenças significativas de redução de espessura e de área residual. Com base em análises químicas e ceramográficas, foi possível inferir que o comportamento das microestruturas frente ao ataque químico do pó fluxante, e o tamanho dos grãos de zircônia e das lamelas de grafitas tenham conduzido a diferentes formas e intensidade de desgaste.

Palavras-chave: Válvula submersa; Zircônia; Pó fluxante; Lingotamento contínuo.

EVALUATION OF WEAR RESISTANCE OF SUBMERGED NOZZLES USED AT THE USIMINAS

Abstract

The submerged nozzle life is limited by the wear in the interface between molten steel and slag. To reduce the wear, the manufacturers have added to this nozzle region raw materials with high percentage of zirconia, which provide a high resistance to corrosion. In order to comparatively analyze the performance of submerged nozzles used at the Usiminas Ipatinga, a study was conducted to evaluate the wear results obtained in laboratory testing performed for simulating operating conditions. The wear results indicated significant differences in thickness and residual area. Based on chemical and microstructural analysis it was possible to infer that the behavior of the microstructures against the chemical flux attack, the grain size of zirconia and graphite flakes have led to different forms and wear intensity.

Key words: Submerged nozzle; Zirconia; Mould powder; Continuous casting.

¹ *Contribuição técnica ao 44º Seminário de Aciaria – Internacional, 26 a 29 de maio de 2013, Araxá, MG, Brasil.*

² *Membro da ABM; Engenheira Química; Gerência Geral de Pesquisa e Desenvolvimento, Usiminas, Ipatinga, MG, Brasil.*

³ *Técnica Metalurgista; Gerência Geral de Pesquisa e Desenvolvimento, Usiminas; Ipatinga, MG.*

⁴ *Membro da ABM; Engenheiro de Produção; Gerência Geral de Aciaria, Usiminas; Ipatinga, MG.*

1 INTRODUÇÃO

A utilização de válvulas submersas no processo de lingotamento contínuo é primordial para produção de aços de elevada qualidade. No entanto, a vida das válvulas submersas é limitada pelo desgaste que ocorre na região da interface entre o aço líquido e a escória, decorrente principalmente do pó fluxante. Para minimizar o desgaste nessa região, são empregadas matérias-primas com elevado percentual de zircônia (ZrO_2), que proporcionam uma alta resistência à corrosão.

Os mecanismos de desgaste da região de zircônia-carbono das válvulas submersas, propostos na literatura,⁽¹⁻³⁾ indicam ataque cíclico. No primeiro estágio, a grafita é oxidada e dissolvida no aço líquido, deixando a estrutura da válvula com textura porosa e expondo os grãos de zircônia à escória. Já no segundo estágio, os grãos de zircônia expostos reagem com o pó fluxante, promovendo sua dissolução ou quebra, sendo, posteriormente, arrastados pelo fluxo do aço líquido. Em seguida, a grafita é novamente exposta à oxidação, repetindo-se o ciclo.

O objetivo desse estudo é avaliar comparativamente o desempenho de válvulas submersas utilizadas na Usiminas Ipatinga, a partir de resultados de desgaste obtidos em ensaio laboratorial.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O estudo consistiu na avaliação do desgaste nas regiões de zircônia-carbono de três válvulas submersas (A, B e C), submetidas a ensaio laboratorial, que buscou simular as solicitações impostas no ambiente industrial. Adicionalmente, foram realizadas caracterizações de propriedades físicas e químicas, por meio de: análises químicas, difratometria de raios-X, porosimetria de mercúrio e ceramografia. Para determinação quantitativa do desempenho das amostras, foi utilizado um *software* que propiciou determinar os valores de desgaste em termos de espessura e de área.

2.1 Composição Química e Mineralógica

Foram realizadas análises químicas para determinação quantitativa dos óxidos e carbono. Além disso, para determinação da composição mineralógica, foram empregados recursos de difração de raios-X.

2.2 Ensaio Laboratorial em Forno à Indução Atmosférico

Para simular as solicitações às quais as válvulas submersas estão expostas em operação, foi realizado ensaio laboratorial de ataque por pó fluxante em forno à indução atmosférico. O teste consistiu na fusão de cerca de 50 kg de aço, seguida da imersão dos corpos de prova na carga líquida e adição de um pó fluxante previamente selecionado para o ensaio. Os corpos de prova foram confeccionados por meio de corte nas regiões de zircônia-carbono de três válvulas submersas, denominadas de A, B e C. Para melhor simular o processo erosivo e garantir homogeneidade quanto à solicitação térmica, foi imposto aos corpos de prova um movimento rotativo. Na Figura 1, é apresentado um desenho esquemático dos corpos de prova imersos na carga líquida.

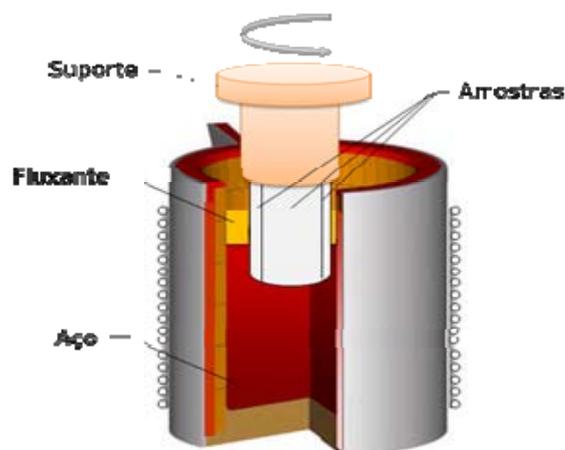


Figura 1. Desenho esquemático do ensaio de ataque por pó fluxante em forno a indução.

No ensaio, o tempo de imersão dos corpos de prova foi de 26 minutos, sob 6 rotações por minuto e temperatura na faixa de 1.560°C a 1.590°C.

Quanto ao pó fluxante, foi utilizado 0,6 kg, adicionado proporcionalmente em três etapas. A composição química do pó fluxante, informada pelo fabricante, é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química do pó fluxante utilizado no ensaio

SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	LiO ₂	F	BaO	C livre	C total
29,0%	29,0%	6,0%	12,5%	0,5%	8,5%	1,0%	3,5%	6,5%

2.3 Medição de Desgaste

Para avaliar quantitativamente os desgastes sofridos pelas válvulas submersas no ensaio no forno à indução atmosférico, foi utilizado o *software Analysis*, que forneceu valores de desgaste em termos de espessura e de área.

2.4 Porosimetria de Mercúrio

No ensaio de porosimetria de mercúrio foram avaliadas à média do diâmetro dos poros, a densidade aparente e a porosidade. Os corpos de prova utilizados foram retirados das amostras submetidas ao ensaio laboratorial em forno à indução atmosférico, sendo priorizadas regiões que não estiveram em contato direto com o aço líquido ou com a escória.

2.5 Ceramografia

Foram empregados recursos de microscopia óptica para avaliação da microestrutura das amostras de válvulas submersas A, B e C novas, e daquelas submetidas ao ensaio laboratorial em forno à indução atmosférico.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Composição Química e Mineralógica

Os resultados de análise química das regiões de zircônia-carbono das válvulas submersas são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Composição química das regiões de zircônia-carbono das válvulas submersas

Amostra	Análise Química				
	C	ZrO ₂	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃
A	14,0	77,0	0,5	3,20	0,20
B	14,0	75,0	7,5	2,00	0,70
C	18,0	70,0	7,0	1,80	3,00

Na amostra C, destaca-se o maior teor de carbono e alumina, além de inferior percentual de zircônia. Por outro lado, a amostra A caracteriza-se por teor residual de sílica e por um superior percentual de óxido de cálcio, utilizado com a função de estabilizar a fase cúbica da zircônia. Além disso, esta apresenta teor de zircônia superior ao das demais amostras.

Como já mencionado na literatura,⁽¹⁻³⁾ a resistência à corrosão das válvulas submersas aumenta com a elevação do teor de zircônia, o que, teoricamente, acarreta em melhor desempenho da válvula em operação. Entretanto, essa afirmação é restrita a valores máximos de zircônia. Isso ocorre porque, com aumento do teor de zircônia e conseqüente diminuição do carbono, há redução da resistência da válvula ao dano por choque térmico. Na Figura 2, é apresentada uma curva da variação da resistência à corrosão em função do teor de zircônia.

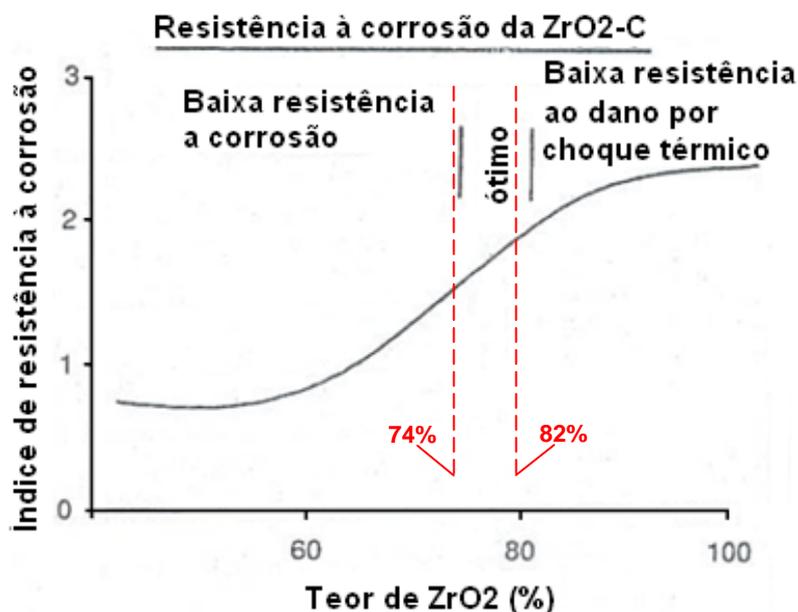


Figura 2. Índice de resistência à corrosão em função do teor de zircônia.⁽¹⁾

Relacionando as análises químicas realizadas com a curva apresentada na Figura 2, observa-se que, diferentemente da amostra C, as amostras A e B apresentam teores de zircônia dentro da região considerada ótima quanto à maximização da resistência à corrosão e minimização do dano por choque térmico.

A composição mineralógica das regiões de zircônia-carbono das válvulas submersas é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3. Composição mineralógica das regiões de zircônia-carbono das válvulas submersas

Amostra	C Grafita	ZrO ₂ Zircônia Monoclínica	ZrO ₂ Zircônia Cúbica	SiC Carbeto de Silício
A	P	P-	P+	ND
B	P	P-	P+	P
C	P	P-	P+	P

Legenda: P = Presente, P- = Fase do óxido presente em menor intensidade, P+ = Fase do óxido presente em maior intensidade e ND = Não detectado

As três amostras apresentaram a fase cúbica da zircônia em maior intensidade, indicando a presença predominante da fase estabilizada.

Destaca-se a presença do carbeto de silício, encontrado em quantidade significativa nas amostras B e C.

Os antioxidantes desempenham papel importante durante o aquecimento das válvulas submersas, pois, ao fundirem em temperaturas baixas, formam uma camada vítrea ao redor da grafita, protegendo-a contra oxidação.⁽¹⁾ Além disso, como os antioxidantes são oxidados preferencialmente em relação ao carbono, há redução da disponibilidade de oxigênio para a grafita. Por outro lado, os antioxidantes formam componentes vítreos de baixo ponto de fusão que reduzem a resistência à corrosão. Dessa forma, entende-se que, semelhante ao teor de zircônia, é preciso encontrar um ponto ótimo para utilização dos antioxidantes. Outro fator a ser considerado é a tinta (*glaze*), utilizada para proteger as peças durante o aquecimento. Com o emprego de uma tinta eficiente, acredita-se que o uso dos antioxidantes e, conseqüentemente, de seus aspectos negativos possam ser minimizados.

3.2 Ensaio Laboratorial em Forno a Indução Atmosférico

Após a realização do ensaio de ataque por pó fluxante em forno à indução atmosférico, as amostras foram seccionadas e apresentaram intensidade desgaste distintas (Figura 3).

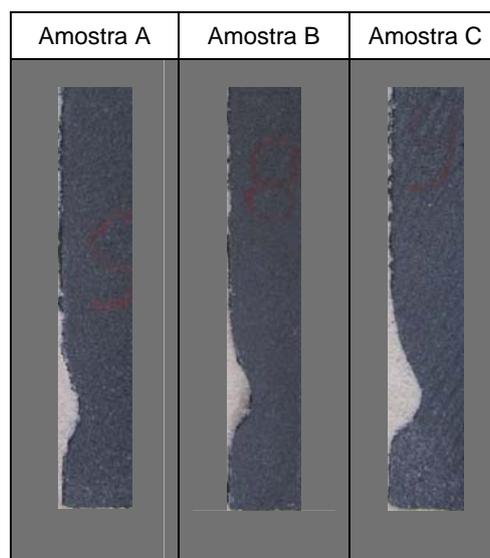


Figura 3. Fotografias das amostras de válvulas submersas após ensaio em forno à indução atmosférico.

3.3 Medição de Desgaste

Os resultados obtidos para avaliação quantitativa dos desgastes sofridos pelas válvulas submersas, em termos de espessura e de área, são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Resultados de desgaste das válvulas submersas

Amostra	Desgaste de Espessura (mm)	Área Desgastada (%)
A	6,8	9,5
B	7,3	8,9
C	9,4	14,8

Conforme apresentado na Tabela 4, foram observadas diferenças significativas de desempenho entre as amostras. Quanto à profundidade de desgaste (espessura), a amostra A apresentou o menor valor, seguida da amostra B e posteriormente da amostra C. Acredita-se que o desgaste linear seja o mais crítico para a vida da válvula submersa, uma vez que a redução de espessura diminui a resistência mecânica, que pode levar a quebra da peça. Quanto ao percentual de área desgastada, observou-se uma inversão de desempenho entre as amostras A e B, apesar da diferença não ser significativa. Entretanto, a amostra C que apresenta menor teor de zircônia, novamente apresentou desgaste superior, o que possivelmente acarreta em maior arraste de constituintes da válvula submersa para o pó fluxante.

3.4 Porosimetria de Mercúrio

Os resultados referentes à média do diâmetro dos poros, densidade aparente e porosidade estão registrados na Tabela 5.

Tabela 5. Resultados obtidos no ensaio de porosimetria de mercúrio

Amostra	Média do Diâmetro dos Poros (μm)	Densidade Aparente (g/ml)	Porosidade (%)
A	0,14	4,46	15,6
B	0,08	4,19	14,3
C	0,09	4,00	15,1

As amostras apresentaram valores de densidade aparente e porosidade muito próximos. Quanto à média do diâmetro dos poros, na amostra A, foi verificado valor mais elevado, o que implica na presença de poros de maiores dimensões. Entretanto, a diferença entre os diâmetros médios de poros não é relevante.

3.5 Ceramografia

Na Figura 4, são apresentadas as fotomicrografias das amostras da região de zircônia-carbono das válvulas submersas novas, ou seja, que não foram submetidas ao uso ou a qualquer tratamento térmico.

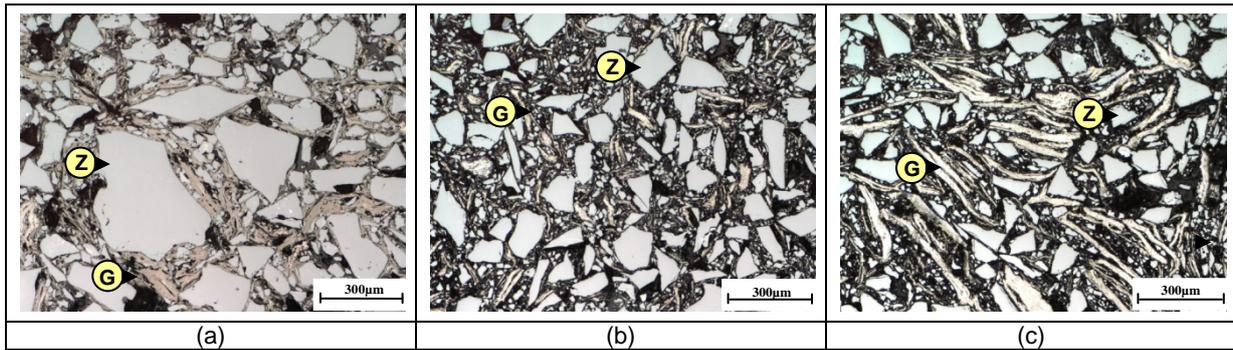


Figura 4. Fotomicrografias de campos das amostras de válvulas submersas A (a), B (b) e C (c). Os campos são compostos essencialmente por grafita (G) e zircônia (Z).

Pela análise microestrutural, observa-se que a amostra B apresenta lamelas de grafita de espessuras e comprimentos inferiores. Quanto à zircônia, a amostra A caracteriza-se pela presença de agregados de dimensões superiores e em maior intensidade. Para as amostras B e C, não foram observadas diferenças significativas na dimensão dos agregados, mas verifica-se uma ligeira superioridade quanto à intensidade de grãos de zircônia para a amostra B. Esta consideração concorda com a superior quantidade de carbono na amostra C (18%).

Na Figura 5, são apresentadas duas fotomicrografias da região de zircônia-carbono de cada amostra de válvula submersa após o ensaio laboratorial de ataque por fluxante.

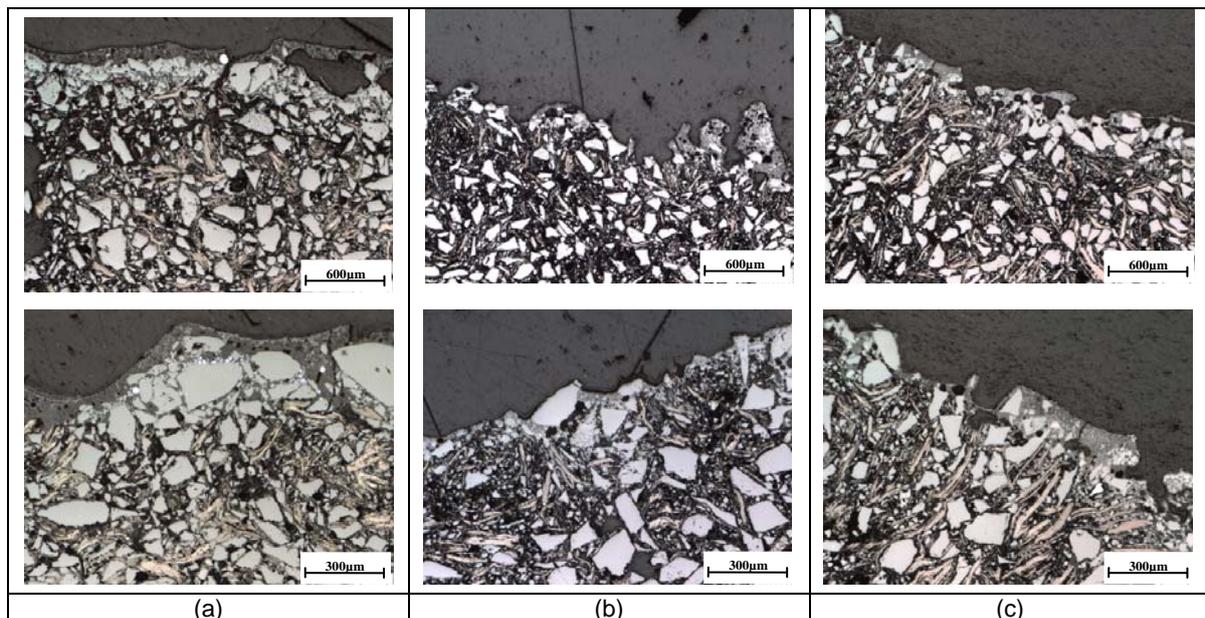


Figura 5. Fotomicrografias de campos das válvulas submersas A (a), B (b) e C (c).

Pela análise microestrutural, observa-se, exclusivamente para amostra A, que os grãos de zircônia ao entrarem em contato com o pó fluxante aglomeram-se formando uma camada densa. Acredita-se que essa camada seja uma barreira eficiente para minimizar a infiltração de pó fluxante e, conseqüentemente, reduzir o desgaste da válvula submersa.

3.6 Considerações Gerais

- O melhor desempenho da amostra A quanto ao desgaste de espessura está diretamente relacionado à formação da camada densa de zircônia, que atuaria como uma barreira contra a infiltração do pó fluxante;
- acredita-se que o desgaste intermediário em termos de área, observado para amostra A, ocorra anterior à formação de uma camada densa, prevalecendo, assim, a infiltração do pó fluxante nos vazios gerados pela dissolução do carbono no aço líquido ou reação com a escória. Como discutido anteriormente, a amostra A apresenta grafita de dimensões superiores quando comparada com a amostra B;
- o desgaste intermediário, determinado pela espessura da amostra B, decorre pela ausência da camada densa. Por outro lado, acredita-se que o menor desgaste em termos de área esteja diretamente relacionado à menor dimensão da grafita e conseqüente minimização da infiltração do pó fluxante; e
- o maior desgaste, relativo à espessura e área, da amostra C decorre da ausência de camada densa e devido à maior dimensão das grafitas em relação à amostra B.

4 CONCLUSÕES

Os resultados indicaram que a amostra A apresentou menor desgaste linear e valor intermediário em termos de área corroída. Acredita-se que o melhor desempenho (espessura residual) esteja relacionado à formação de camada densa de zircônia, que atuaria como uma barreira eficiente contra a infiltração de pó fluxante.

Acredita-se que o bom desempenho da amostra B, no que se refere à área de desgaste, esteja relacionado à presença de grafita em menor dimensão e, conseqüentemente, menor geração de vazios, para a penetração do pó fluxante. Além disso, esta válvula contém maior teor de zircônia.

Comparativamente, acredita-se que o pior desempenho da amostra C, esteja relacionado à ausência da camada densa, à presença de grafita de maiores dimensões e ao menor teor de zircônia.

De uma forma geral, os resultados obtidos permitiram conhecer o comportamento microestrutural das válvulas submersas frente às solicitações impostas e serão úteis na seleção de refratários de alto desempenho.

REFERÊNCIAS

- 1 SEN, A.; PRASAD, B.; SAHU, J. K.; SAHOO, N., TIWARI, J.N. – Effect of nano-oxides and anti-oxidants on corrosion and erosion behavior of submerged nozzle for longer sequence casting of steel. - OCL India Limited.
- 2 MUKAI, K.; TOGURI, J. M.; STUBINA, N. M.; YOSHITOMI, J. – A mechanism for the local corrosion of immersion nozzles. Continuous Casting. Volume six. Tundish to mold – Transfer operations.
- 3 DICK, A. F.; YU, X.; POMFRET, R. J.; COLEY, K. S. – Attack of submerged nozzles by mould flux and dissolution of refractory oxides in the flux. Internacional Workshop on thermophysical data for the development of mathematical models of solidification, october, 1995.