

# ESTUDO *POST MORTEM* DA FORMAÇÃO DE Ti(C, N) COMO CAMADA PROTETORA DO CADINHO DO AF 2 DA CSN<sup>1</sup>

Fernando Vernilli Júnior<sup>2</sup>  
Sidiney Nascimento Silva<sup>3</sup>  
Elton Silva Neves<sup>4</sup>  
Alecir Lopes Saraiva Junior<sup>5</sup>  
Bruno Vidal de Almeida<sup>6</sup>

## Resumo

O presente trabalho teve como objetivo comprovar a formação do Ti (C, N) no interior do cadinho do AF 2 da CSN, por um estudo *post mortem* do cascão aderido à face quente do revestimento refratário. As amostras foram retiradas do interior do cadinho do AF #2 CSN durante a reforma parcial, ocorrida 2009. As amostradas foram caracterizadas pelas seguintes técnicas: Fluorescência de Raio-X (FRX), difratometria de raios X (DRX) e Microscópio eletrônico de Varredura (MEV/EDS). Os resultados comprovaram que a formação do composto Ti (C, N) é mais efetiva na região da soleira do cadinho. No entanto não foi evidenciado o Ti (C, N) na parede do cadinho do AF 2.

**Palavras-chave:** Alto Forno; Cadinho; Ti (C, N).

## “POST MORTEM” STUDY OF TI (C, N) FORMATION AS PROTECTIVE COATING ON BF HEARTH OF CSN

### Abstract

This present study aimed to prove the formation of Ti (C, N) inside the hearth of #2 BF CSN, a “post mortem” studies was carried out with the material in the interface of the refractory lining and the solidified hot metal. The samples were collected from inside the hearth of #2 BF CSN, in 2009. The samples were characterized by following analysis techniques: X Ray Diffractometry (XRD), X Ray Fluorescence, Scanning Electron Microscopy (SEM/EDS). The results showed that more effective formation of Ti (C, N) in the region of the hearth bottom. Probably in function of moderated flow of liquids in this region during the campaign carried out the deposition and anchoring of the Ti(C, N) crystals, resulting in the formation of protective layer. Was not observed the Ti(C,N) formation on the hearth walls of the #2 BF.

**Key Words:** Blast Furnace; Hearth; Ti (C, N).

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 41º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas e 12º Seminário Brasileiro de Minério de Ferro, 12 a 26 de setembro de 2011, Vila Velha, ES.

<sup>2</sup> Engenheiro Químico, Dr., Professor da Escola de Engenharia de Lorena da USP.

<sup>3</sup> Engenheiro Metalúrgico, Dr., Companhia Siderúrgica Nacional.

<sup>4</sup> Engenheiro de Materiais, MSc, Companhia Siderúrgica Nacional.

<sup>5</sup> Engenheiro Metalúrgico, Companhia Siderúrgica Nacional.

<sup>6</sup> Engenheiro de Materiais, Aluno de Doutorado, Escola de Engenharia de Lorena da USP e Pesquisador em Materiais Refratários da Thermojet do Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

Em muitos países, a vida do cadinho e, portanto, a campanha do alto-forno, tem sido controlada através da adição de portadores de titânio à carga. Diferentes técnicas têm sido empregadas para a adição do titânio ao alto-forno:

- na forma de minério de ferro titanífero bitolado, de granulometria grossa, adicionado diretamente à carga do alto-forno; e
- na forma de areia ilmenítica, de granulometria fina, incorporada à mistura a sinterizar ou injetada diretamente através das ventaneiras, ou ainda, briquetada, empregando-se diversos sistemas de ligação e adicionada à carga do alto-forno.

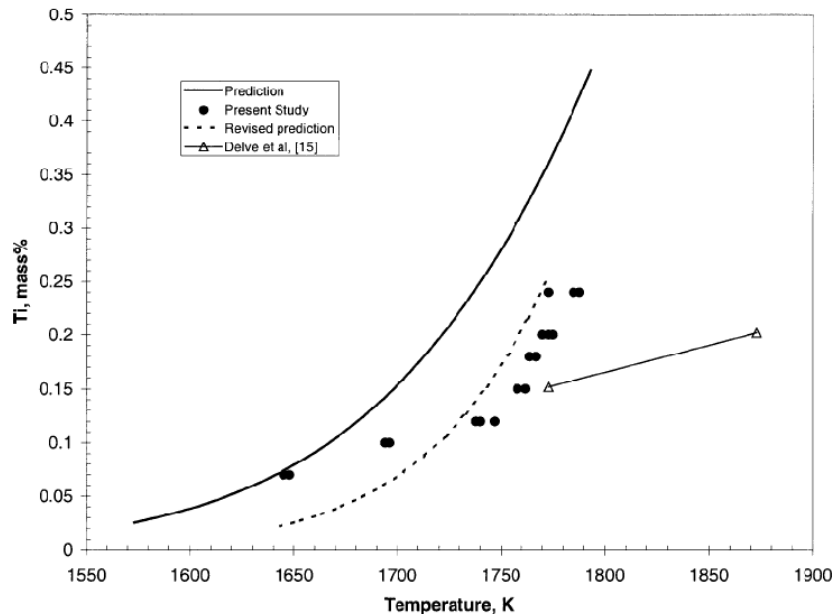
Essas adições de portadores de titânio ao alto-forno promovem a precipitação de carbonitreto de titânio sobre as paredes e soleira do cadinho, formando uma camada de proteção contra o desgaste do revestimento.

Os portadores de titânio adicionados à carga do alto-forno, na forma de óxido, serão reduzidos a titânio metálico e incorporados ao banho de gusa. Posteriormente, o titânio metálico reagirá com o carbono e nitrogênio dissolvidos no gusa levando à formação de carбето, nitreto e carbonitreto de titânio, fases de elevado ponto de fusão. Os cristais precipitados dessas novas fases à base de titânio, que aderem à superfície dos blocos de carbono, constituem-se numa camada de proteção do revestimento do cadinho.

A maior dificuldade com relação à deposição e formação dessa camada protetora sobre o revestimento, notadamente, na região das paredes laterais, refere-se ao fluxo de líquidos no cadinho, que tende a remover e arrastar os cristais precipitados em direção ao Canal de Corrida. Além de reduzir a área de contato do refratário, o composto  $Ti(C,N)$  possui propriedades mecânicas importantes como resistência à abrasão e estabilidade termodinâmica nas condições de trabalho do alto-forno.<sup>(1)</sup>

A maior parte do  $TiO_2$  adicionado à carga do alto-forno é removida através da escória de processo. Apenas uma pequena parte é reduzida a titânio metálico (Ti) e incorporada ao gusa líquido. Em adição, boa parte dos cristais de titânio precipitados no gusa líquido são arrastados em direção aos Canais de Corrida durante o vazamento das Corridas. Portanto, apenas uma pequena quantidade dessas novas fases precipitadas à base de titânio permanecem no cadinho e aderem à superfície do revestimento, formando uma camada de proteção.<sup>(1,2)</sup>

Óxido de titânio,  $TiO_2$ , em excesso resultará apenas em aumento dos custos de operação, além de efeitos colaterais negativos sobre a viscosidade da escória e do gusa. Dessa forma, é crucial o conhecimento das condições ideais para a formação do carbonitreto de titânio.<sup>(3)</sup> Na Figura 1 é apresentada a concentração mínima de titânio requerida para a formação de Ti (C, N) em metal líquido com carbono no limite de solubilidade com pressão parcial de  $N_2$  de 1,0 atm, de acordo com Li e Fruehan.<sup>(3)</sup>



**Figura 1.** Concentração mínima de titânio requerida para a formação de Ti(C, N) em Fe-C<sub>sat</sub> com pressão parcial de N<sub>2</sub> de 1,0 atm.<sup>(3)</sup>

As condições nas quais o Ti (C,N) é formado ainda não são totalmente conhecidas. Recentemente Bergsma e Fruehan investigaram as condições termodinâmicas para formação deste composto em alto-fornos. Encontrou-se uma forte relação entre o equilíbrio de silício e de titânio. Determinou-se a concentração mínima de minério de titânio que deve ser inserido bem como as temperaturas nas quais a formação do Ti(C,N) ocorre.

As técnicas convencionais de preservação do cadinho apresentam uma série de inconvenientes do ponto de vista econômico e operacional.<sup>(4-6)</sup> Esses portadores de titânio devem ser adicionados em elevadas quantidades (4 kg - 6 kg de TiO<sub>2</sub>/tonelada de gusa, preventivamente, ou 15 kg - 20 kg de TiO<sub>2</sub>/tonelada de gusa, como medida curativa para eliminação de pontos quentes), aumentando consideravelmente os custos de produção de gusa.<sup>(3)</sup> Por outro lado, esses portadores de titânio alteram a viscosidade da escória do alto-forno, dificultando a sua separação do gusa, além de incorporar fósforo ao metal, prejudicando a sua qualidade.

Trabalhos recentes têm sido realizados visando confirmar os fundamentos da formação do Ti (C, N), observando-se a formação de Ti (C, N) em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) e estudando as características de formação do Ti (C, N) sob condições de elevado gradiente de temperatura. Todavia, há uma diferença significativa entre as observações em MEV e as condições exigidas para a formação de Ti (C, N) usando dados termodinâmicos disponíveis. A maior incerteza reside no cálculo do valor do coeficiente de atividade do Ti no banho de metal saturado em carbono.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

A amostragem foi realizada durante a demolição do revestimento refratário na reforma parcial do AF2 da CSN, retirando amostras do cascão solidificado nas paredes laterais do cadinho: ângulos de 0°, 90° e 180° e do cascão solidificado na soleira do cadinho: região entre os furos de gusa (240° - 263°).

As amostras de cascão foram coletadas com auxílio de martelo pneumático, minimizando-se os riscos de interferência com as atividades de demolição e montagem do revestimento refratário do cadinho.

A caracterização físico-química das amostras de cascão compreendeu as seguintes técnicas: análise química por fluorescência de raios X, análise da composição mineralógica por difratometria de raios X, massa específica real por picnometria de hélio, análise microestrutural através de microscopia eletrônica de varredura e análise elementar por energia dispersiva de raios X.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Documentação Fotográfica

Na Figura 2 é apresentado o aspecto das amostras de cascão solidificado no revestimento refratário do cadinho do Alto-Forno 2.



**Figura 2.** Aspecto da amostra de cascão solidificado no revestimento refratário da parede lateral do cadinho do Alto-Forno 2. (a) parede lateral do cadinho (região a 90° dos furos de gusa); e (b) soleira próxima a região entre os furos de gusa

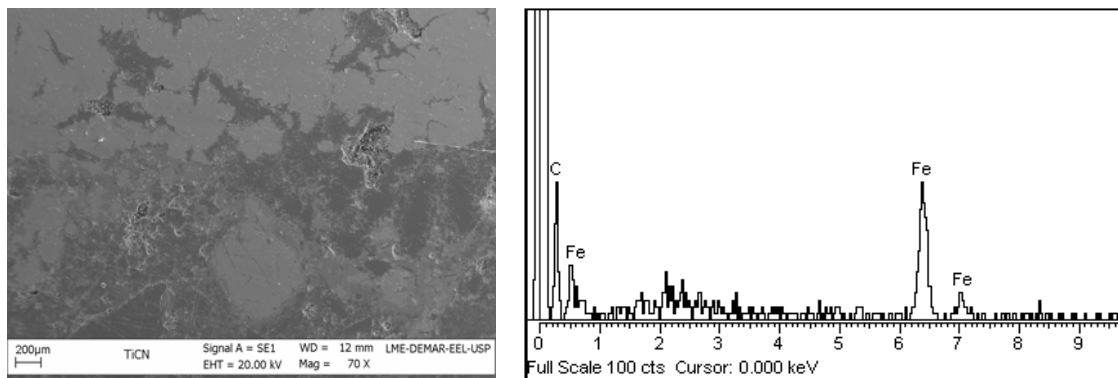
#### 3.2 Parede Lateral do Cadinho

As microestruturas e análises elementares por EDS dos cascões solidificados no revestimento refratário da parede lateral do cadinho do alto-forno 2 - ângulos de 0°, 90° e 180° são apresentadas nas Figuras 3, 4, 5, respectivamente, e nas Figuras 6, 7 e 8 são apresentadas as imagens de composição elementar das respectivas microestruturas associadas ao mapeamento de energia dispersiva de raios X dos elementos C, Fe e Ti. Destaca-se que não foi detectada a presença de titânio em nenhuma das amostras analisadas de cascão solidificado nas paredes laterais do cadinho. Esses resultados confirmam a dificuldade com relação à solidificação de camada protetora à base de titânio na região das paredes laterais do cadinho. Esse fato pode estar associado ao intenso fluxo de líquidos nessa região, que tende a remover e arrastar os cristais precipitados de Ti (C,N).

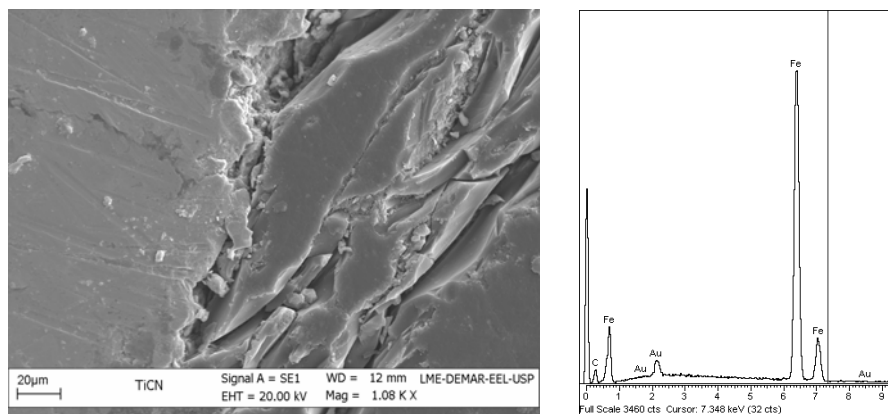
Uma boa alternativa, nesse caso, é a adição de titânio à carga do alto-forno anteriormente às paradas para manutenção preventiva, nas quais as condições para a sua deposição e ancoragem são ideais, conforme listado a seguir:

- volume mínimo de gusa no cadinho: o alto-forno é parado somente com o cadinho escoado. Quanto menor o volume de gusa, menor a quantidade necessária de titânio para a sua saturação;
- baixa temperatura do gusa: O limite de solubilidade do titânio no gusa diminui com a queda da temperatura do metal, aumentando a precipitação dos cristais de Ti (C,N); e
- banho de gusa estagnado: a ausência de fluxo de líquidos favorece a deposição e ancoragem dos cristais precipitados de TI (C,N) nas paredes laterais do cadinho.

No entanto antes da parada do AF2 para reforma, foram realizados procedimentos operacionais de limpeza das paredes do AF com a finalidade de facilitar o processo de demolição, sendo que este fato pode ter contribuído também para a remoção do cascão de Ti(C,N).

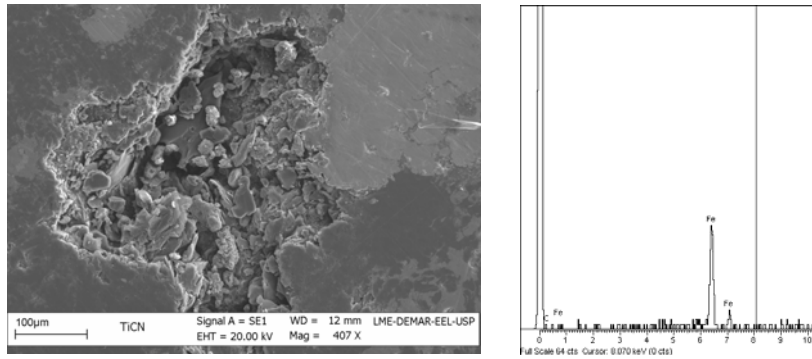


**Figura 3.** Microestrutura e análise elementar por EDS do cascão solidificado no revestimento refratário da parede lateral do cadinho do Alto-Forno 2, ângulo de 180°.

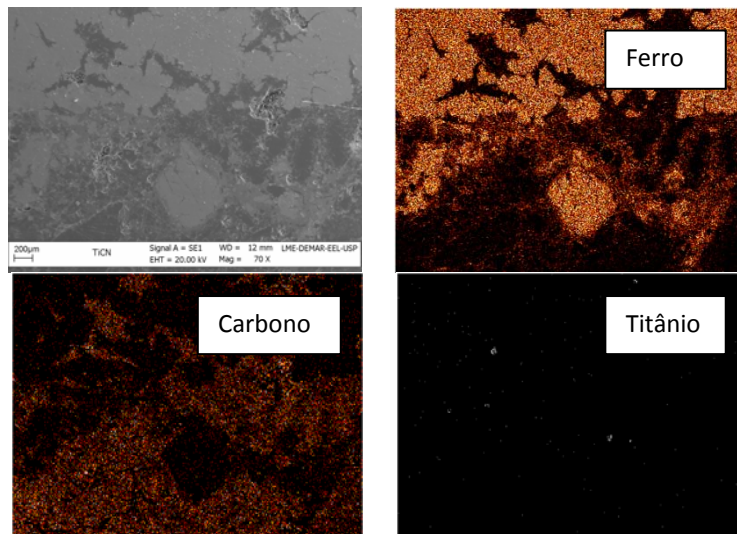


**Figura 4.** Microestrutura e análise elementar por EDS do cascão solidificado no revestimento refratário da parede lateral do cadinho do Alto-Forno 2, ângulo de 90°.

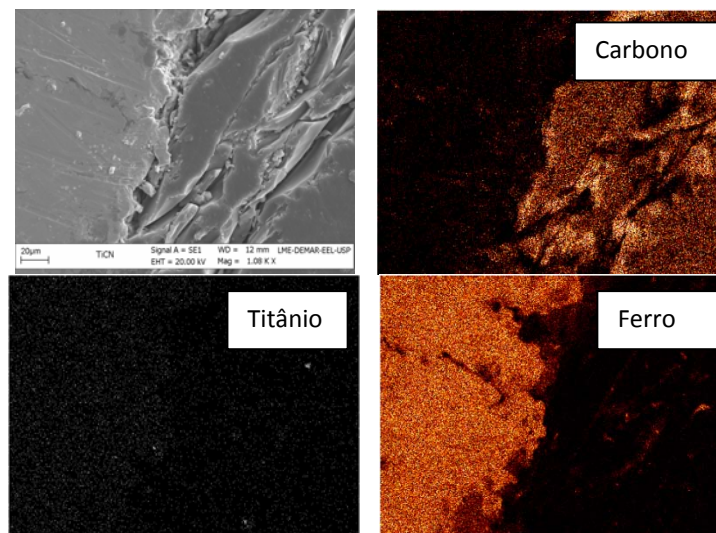




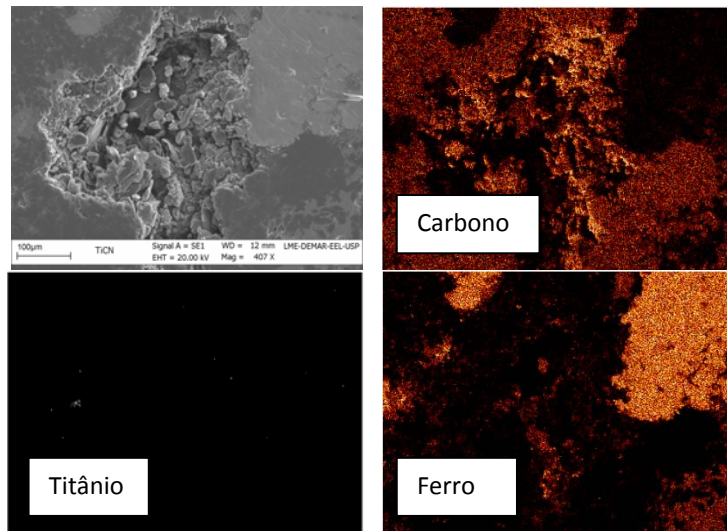
**Figura 5.** Microestrutura e análise elementar por EDS do cascão solidificado no revestimento refratário da parede lateral do cadinho do Alto-Forno 2, ângulo de 180°.



**Figura 6.** Imagem de composição da microestrutura do cascão solidificado na parede lateral do cadinho do Alto-Forno 2, ângulo de 0°, associada ao mapeamento por raios X dos elementos C, Fe e Ti.



**Figura 7.** Imagem de composição da microestrutura do cascão solidificado na parede lateral do cadinho do Alto-Forno 2, ângulo de 90°, associada ao mapeamento de raios X dos elementos C, Fe e Ti.



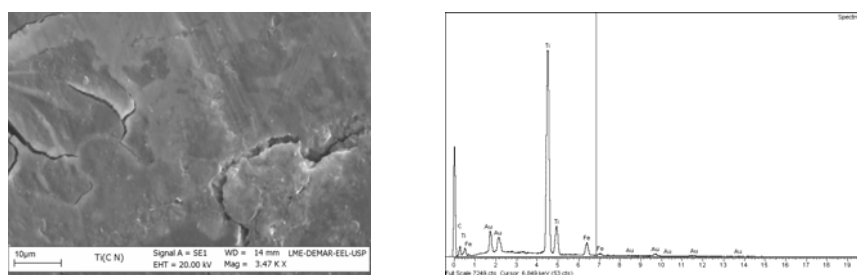
**Figura 8.** Imagem de composição da microestrutura do cascão solidificado na parede lateral do cadinho do Alto-Forno 2, ângulo de 180°, associada ao mapeamento de raios – X dos elementos C, Fe e Ti.

### 3.3 Região da Soleira do Cadinho

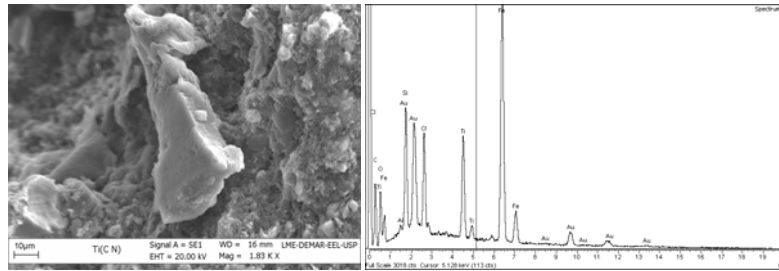
As microestruturas e análises elementares por EDS da amostra de cascão solidificado no revestimento refratário da soleira do cadinho do Alto-Forno 2 – região entre os furos de gusa, são apresentadas nas Figuras 9 e 10. Nas Figuras 11 e 12 são apresentadas as imagens de composição das microestruturas associadas ao mapeamento de raios X dos elementos C, Fe e Ti. Ressalta-se a presença de titânio na composição química desse cascão da região da soleira do cadinho.

A região da soleira do cadinho (salamandra), onde o banho é mais estagnado, o fluxo de líquidos menos intenso favorece a deposição e ancoragem dos cristais precipitados de Ti (C,N), resultando na formação da camada de proteção.

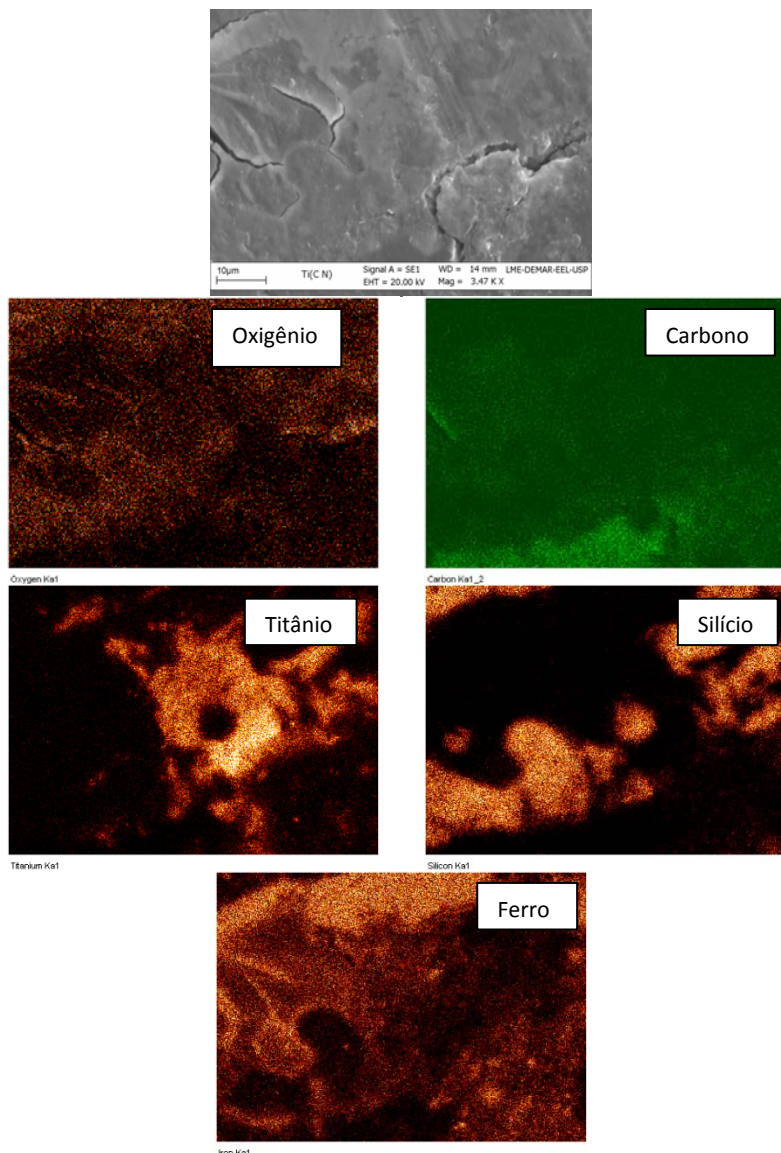
Os resultados das análises químicas comprovaram a presença de titânio, Ti, nas amostras de cascão solidificado na soleira do cadinho, com teores de 3% a 5%. Os valores de massa específica real situaram-se entre 3,8 g/cm<sup>3</sup> e 4,5 g/cm<sup>3</sup>.



**Figura 9.** Microestrutura e análise elementar por EDS do cascão solidificado no revestimento refratário da soleira do cadinho do cadinho do Alto-Forno 2, na região entre os furos de gusa.

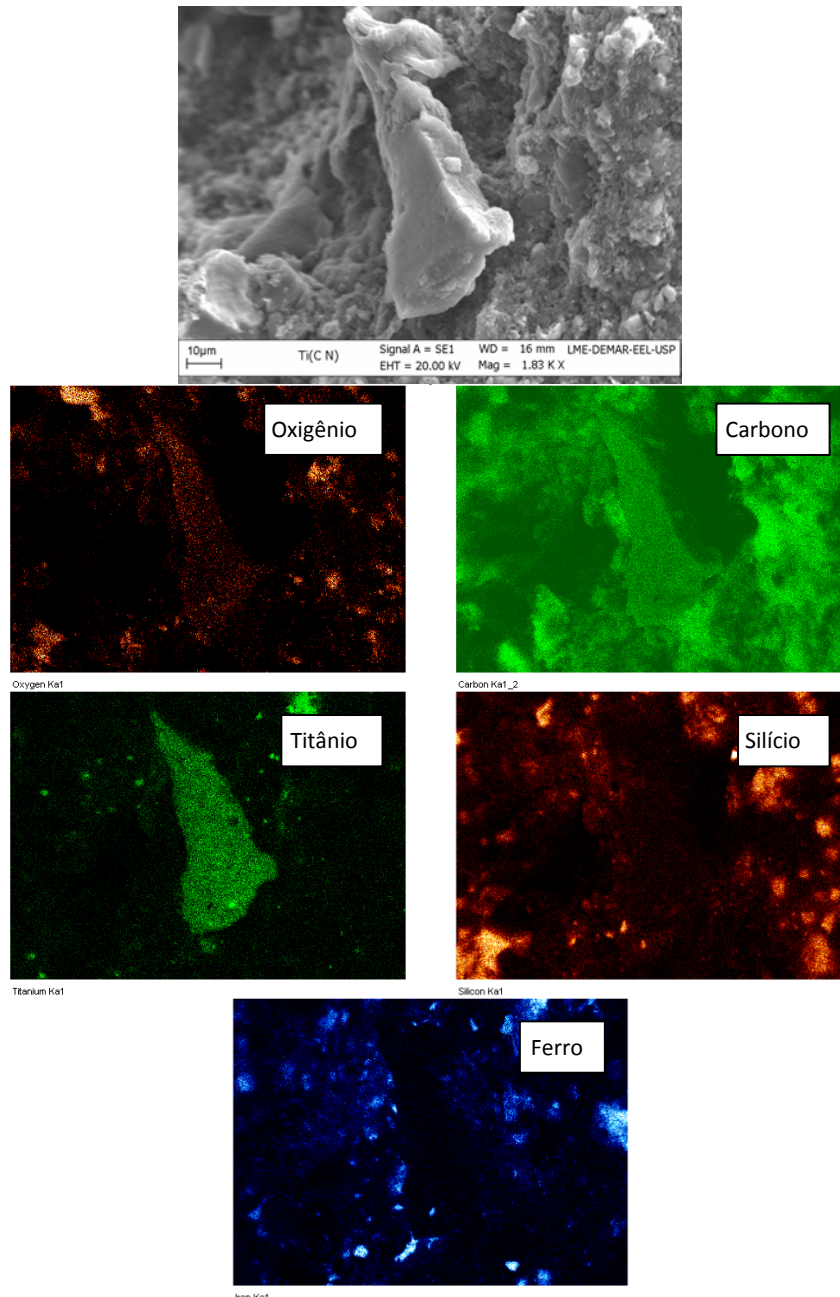


**Figura 10.** Microestrutura e análise elemental por EDS do cascão solidificado no revestimento refratário da soleira do cadinho do Alto-Forno 2, na região entre os furos de gusa, destaca-se a deposição de um precipitado de Ti (C, N) na interface.



**Figura 11.** Imagem de composição da microestrutura do cascão solidificado na soleira do cadinho do Alto-Forno 2, na região entre os furos de gusa, associada ao mapeamento de raios – X dos elementos O, C, Ti, Si e Fe.





**Figura 12.** Imagem de composição da microestrutura do cascão solidificado na soleira do cadinho do Alto-Forno 2, na região entre os furos de gusa, associada ao mapeamento de raios – X dos elementos O, C, Ti, Si e Fe.

Nas Figuras 11 e 12 nota-se claramente a formação do composto  $Ti(C, N)$ . Pela análise das imagens geradas por mapeamento de raios X revelou-se a formação de precipitados de Ti em locais onde havia ausência de Fe e de Si, comprovando a formação do carbonitreto de titânio na região da soleira do cadinho do Alto-Forno 2 CSN.

#### 4 CONCLUSÕES

Comprovou-se a solidificação de um cascão de proteção à base de Ti (C,N) na região da soleira do cadinho (salamandra). Nessa região, onde o banho é mais estagnado, o fluxo de líquidos menos intenso favorece a deposição e ancoragem

dos cristais precipitados de Ti (C,N), resultando na formação da camada de proteção.

Por outro lado, não foi detectada a presença de titânio no cascão solidificado nas paredes laterais do cadinho. Isso confirma a dificuldade com relação à solidificação de camada protetora à base de titânio nessa região. Esse fato também pode estar associado ao intenso fluxo de líquidos nas paredes laterais do cadinho, que tende a remover e arrastar os cristais precipitados de Ti (C,N). Uma boa alternativa nesse caso é a adição de titânio à carga do alto-forno nas paradas para manutenção preventiva, onde as condições para a sua deposição e ancoragem são ideais, nas quais se destaca:

- o volume mínimo de gusa no cadinho: o alto-forno é parado somente com o cadinho esgotado. Quanto menor o volume de gusa, menor a quantidade necessária de titânio para a sua saturação;
- a baixa temperatura do gusa: O limite de solubilidade do titânio no gusa diminui com a queda da temperatura do metal, aumentando a precipitação dos cristais de Ti (C,N); e
- o banho de gusa estagnado: a ausência de fluxo de líquidos favorece a deposição e ancoragem dos cristais precipitados de TI (C,N) nas paredes laterais do cadinho.

## REFERÊNCIAS

- 1 SILVA, S. N. *Deposição química de titânio em refratários de carbono de cadinho de alto forno para prevenção contra corrosão*. Tese Doutorado em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1998.
- 2 VERNILLI, F. *Deposição Química de Cério e Zircônio em Refratários de Carbono para Prevenção Contra Corrosão em Cadinhos de Alto Forno*. Tese Doutorado em Engenharia Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.
- 3 LI, Y.; FRUEHAN, R. J. Formation of Titanium Carbonitride from Hot Metal. *ISIJ International*, v.41, n:12, p.1417–1422, 2001.
- 4 BOLD, D. A.; EVANS, N. T. O Uso de Areia Ferruginosas Titaníferas y Carbones Sub-Bijuminosos em Siderurgia Basada en Reducción Directa: Neozelandia. *Revista Latina-Americana de Siderurgia*, v.185, p.77-87, 1975.
- 5 HIRAGUSHI, K. et al, A New Approach to Blast Furnace Stack Linings. *Iron and Steel Engineer*. p. 47-53, 1978.
- 6 TAMURA, S. et al, Wear of Blast Furnace Hearth Refractories. *American Ceramic Bulletin*, v.65, n:7, p.1065-1072, 1986.