

# ESTUDO *POST MORTEM* PARA DETERMINAÇÃO DOS MECANISMOS DE DESGASTE DO CADINHO DO ALTO FORNO #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

Em 2009 foi realizado um reparo parcial no Alto Forno #2 da CSN. Durante o reparo parcial foram retiradas amostragem dos blocos de carbono do cadinho com o objetivo de realizar estudo *post mortem* visando identificar os mecanismos de desgaste. No estudo *post mortem* foi realizada a caracterização físico-química das amostras dos blocos de carbono do cadinho, a qual compreendeu as seguintes técnicas: análise química por fluorescência de raios X (FRX), análise de fases mineralógicas por difratometria de raios X (DRX), determinação massa específica real por picnometria de hélio, análise microestrutural por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e mapeamento elementar por energia dispersiva de raios X (EDS). O estudo revelou que os blocos de carbono, mesmo após 26 Mt de gusa produzidos, preservam as suas características físico-químicas na região oposta aos furos de gusa. No entanto, os blocos de carbono da região ao redor dos furos de gusa, apresentaram infiltrações de gusa e de escória e uma acentuada deposição de zinco.

**Palavras-chave:** Alto forno; Cadinho; *Post mortem*; Refratário

## POST MORTEM STUDY TO DETERMINE THE WEAR MECHANISMS OF CSN # 2 BLAST FURNACE HEARTH REFRACTORY LINING

### Abstract

In 2009 was realized one partial repair in CSN #2 Blast Furnace. In this partial repair, samples was collected of the carbon based refractory lining with the goal to develop “post mortem” studies for determine the main mechanisms of corrosion, In this “post mortem” study was realized physical-chemical characterization of the samples collected of refractory lining, by the follow technical’s: chemical analyses by X ray fluorescence (XRF), mineralogical phases analysis by X ray diffraction (XRD), real density by helium picnometry, microstructures analysis by scanning electron microscopy (SEM/EDS). The study showed that carbon based refractory, even after 26Mt hot metal produced, keep with the same physical-chemical characteristics in region opposite of iron notch. However, the based carbon brick’s near around the iron notch, appears infiltration of hot metal and slag and a considerable deposition of zinc.

**Key words:** Blast furnace; Hearth; *Post mortem*; Refractory.

<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

O *blow in* do Alto Forno # 2 da CSN - 5.<sup>a</sup> campanha, ocorreu em fevereiro de 1991, com uma campanha de projeto prevista para 10 anos de operação ou 12 Mt de gusa produzidos - 2,01 t/m<sup>3</sup>.dia; volume interno: 1.653m<sup>3</sup>. Em novembro de 2000, após cerca de 10 anos em operação e uma produção acumulada de 12,5 Mt de gusa - 2,39 t/m<sup>3</sup>.dia, realizou-se um reparo parcial visando ao prolongamento da campanha por mais 8 anos, período 2001-2008. Os resultados dessa 1.<sup>a</sup> fase da campanha, período 1991-2000, superaram todos os parâmetros de projeto, apresentando índices operacionais comparáveis aos melhores Altos Fornos do mundo. Após cerca de oito anos em operação (2001-2008), foi executado um novo reparo parcial do Alto Forno # 2, com o objetivo de prolongar a atual campanha por mais quatro anos (2009-2012), campanha total de 22 anos.

Durante o reparo parcial do AF#2, planejou-se realizar um levantamento detalhado do perfil de desgaste do revestimento do forno e um estudo *post mortem* do revestimento refratário do cadinho, visando a identificar os mecanismos de desgaste e de proteção e subsidiar, futuramente, a sua preservação e o prolongamento da campanha.

Os materiais refratários aplicados no revestimento de cadinho do Alto Forno são compostos principalmente por blocos de carbono, os quais durante operação podem sofrer solicitações físicas e químicas, tais como:

- oxidação;
- ataque por álcalis;
- desintegração por CO;
- erosão e dissolução pelo fluxo de gusa e escória; e
- penetração por gusa.

Além destas solicitações, os refratários do cadinho são submetidos também a tensões térmicas devido às flutuações de temperatura, que podem ser da ordem de 500°C.<sup>(1,2)</sup>

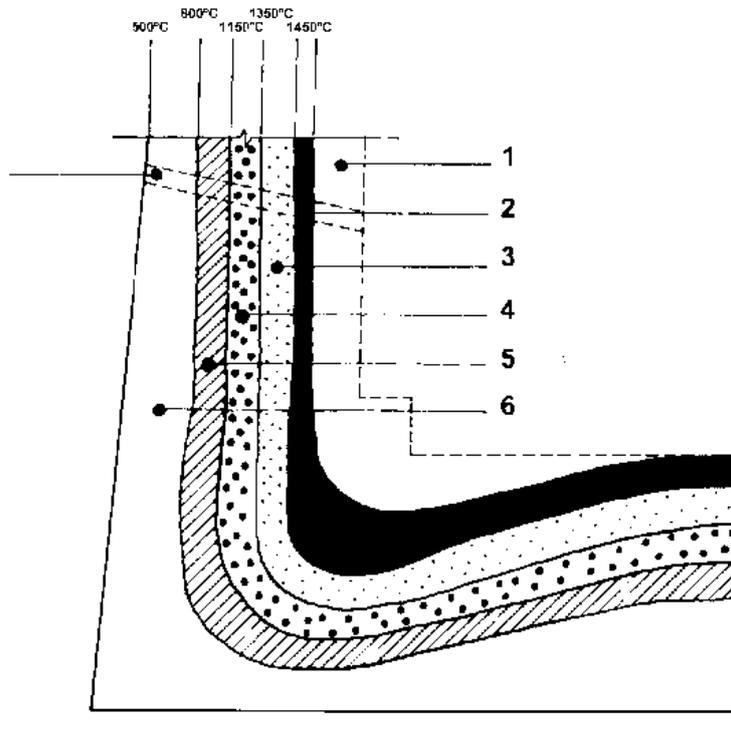
Os mecanismos de desgaste do revestimento refratário do cadinho reportados na literatura revelam que eles variam em função da zona, ou seja, da soleira à região das paredes laterais.<sup>(1-4)</sup>

Analisando os diversos mecanismos de desgaste atuando sobre os refratários de carbono do cadinho, verifica-se que todas as fases indesejáveis penetram através da porosidade aberta do revestimento. Tanto a penetração de líquidos (gusa e escória) quanto à infiltração das fases gasosas (vapores alcalinos e/ou monóxido de carbono) ocorrem através dos vazios existentes no material.

Para cada Alto Forno em particular, um ou outro desses mecanismos é predominante, embora o desgaste real experimentado possa variar enormemente de forno para forno. Estudos *post mortem* do cadinho dos Altos Fornos # 2 e 3 da CSN<sup>(5)</sup> revelaram um perfil de desgaste típico (Figura 1). Conforme pode ser observado, foram identificadas seis camadas distintas ao longo da espessura do revestimento, da face de trabalho (face quente) para a face oposta (face fria), sendo:

1. Camada perdida (desgastada): os blocos de carbono foram erodidos e dissolvidos pelo gusa líquido.
2. Camada de proteção: cascão de baixa condutividade térmica, depositado na face quente do bloco de carbono.
3. Camada penetrada pelo gusa: os poros dos blocos de carbono foram penetrados pelo gusa líquido.
4. Zona frágil: os blocos de carbono foram desintegrados.

5. Camada levemente alterada: os blocos de carbono tiveram as suas propriedades físico-químicas
6. Camada inalterada: os blocos de carbono preservaram as suas propriedades físico-químicas originais.

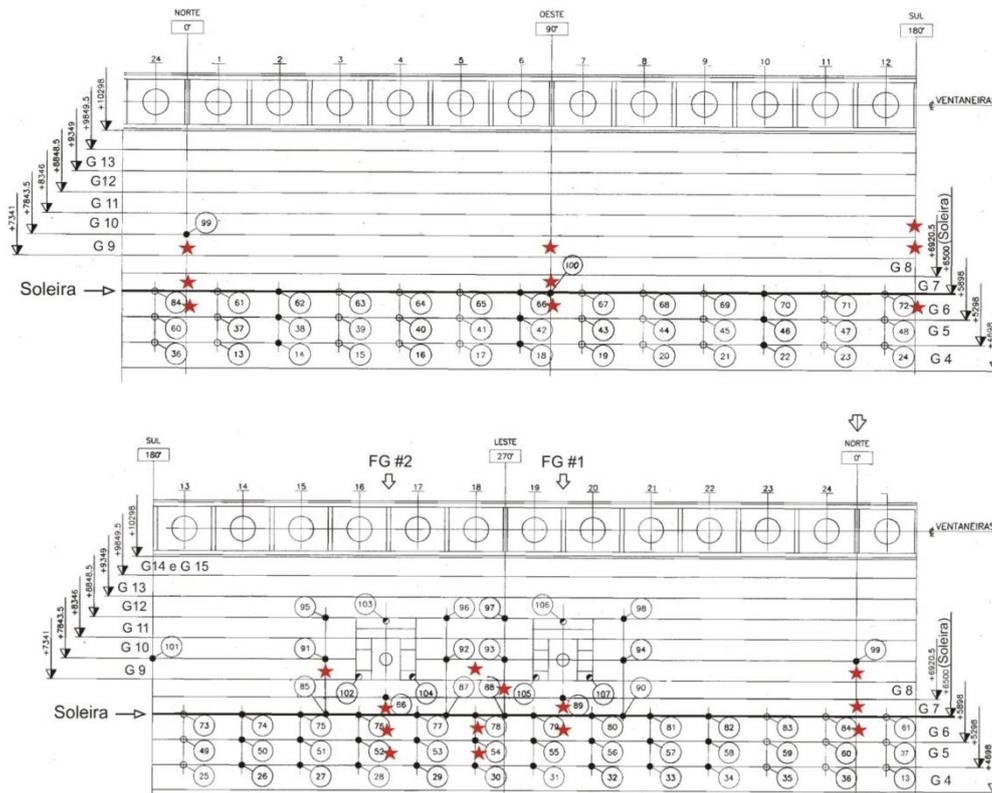


**Figura 1.** Perfil de desgaste típico de cadinho de alto forno. [SILVA].

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Metodologia da Amostragem

As amostras foram coletadas por meio de sondagem das principais regiões do cadinho do AF#2, tanto das regiões próximas aos furos de gusa, regiões historicamente consideradas críticas, como as opostas aos furos de gusa, levando-se em consideração o perfil de desgaste típico e histórico do Alto Forno # 2 da CSN. A Figura 2 ilustra esquematicamente as posições que foram retiradas amostras para o estudo.



**Figura 2.** Desenho esquemático ilustrando a localização das sondagens do cadinho entre as ventaneiras # 1 a # 12 e # 13 a # 24.

## 2.2 Metodologia de Retirada das Amostras

O seguinte procedimento para retirada dos testemunhos de amostragem foi empregado:

- furação da carcaça metálica do forno;
- furação do concreto/massa de socar;
- leitura e registro da espessura do concreto/massa de socar;
- retirada do testemunho de sondagem com serra copo de 2" de diâmetro; e
- acondicionamento do testemunho de sondagem em embalagens apropriadas e devidamente identificadas.

## 2.3 Preparação das Amostras para Caracterização Laboratorial

As amostras para os ensaios laboratoriais de caracterização das principais propriedades físico-químicas foram retiradas exatamente no núcleo de cada testemunho de sondagem para evitar uma possível contaminação pela ferramenta de corte da perfuratriz. Os testemunhos de sondagem foram documentados fotograficamente, inspecionados dimensional e visualmente e analisados em laboratório a fim de possibilitar a identificação dos principais mecanismos de desgaste atuando sobre o revestimento refratário do cadinho do Alto Forno # 2, conforme supracitado.

A caracterização das propriedades físico-químicas foi realizada em todos os testemunhos de sondagem preliminarmente na região de trabalho (Face Quente) e na face próxima à carcaça do cadinho, ou seja faciando a massa de socar (Face Fria). Numa segunda etapa foram preparadas amostradas das regiões intermediárias para análises laboratoriais complementares nos testemunhos de sondagem que apresentaram divergências nos resultados das análises entre as Faces Quente/Fria, nos testemunhos das regiões do cadinho onde o desgaste do revestimento refratário foi mais severo e/ou os testemunhos de sondagem que apresentavam traços de corrosão nas regiões intermediárias entre as Faces Quente/Fria,. As principais técnicas de análises laboratoriais empregadas foram:

- análise química elementar por Fluorescência de raios X (FRX);
- análise de fases mineralógicas por Difratomia de raios X (DRX);
- determinação da massa específica real (MER) por Picnometria de Hélio;
- Determinação da porosidade (PA) e da massa específica aparentes (MEA) pelo método de Archimedes;
- análise microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); e
- mapeamento elementar por Energia Dispersiva de raios X (EDS).

A Tabela 1 correlaciona resumidamente os principais mecanismos de desgaste com os seus efeitos sobre o revestimento refratário e as técnicas laboratoriais utilizadas para a sua caracterização.

**Tabela 1.** Principais mecanismos de desgaste em cadinho de alto forno, efeitos sobre o revestimento refratário e métodos de caracterização

<b>Mecanismo de desgaste</b>	<b>Efeitos sobre o revestimento</b>	<b>Técnicas laboratoriais</b>
Oxidação	Redução do teor de carbono fixo.	FRX, MEV/EDS
Ataque de zinco e álcalis	Deposição de Zn, K, Na e formação de fases de baixo ponto de fusão.	FRX, DRX MEV/EDS,.
Choque Térmico	Propagação de trincas, degradação das propriedades mecânicas e térmicas e aumento da porosidade aberta.	MEA, PA, MER
Ataque de escória	Difusão de cálcia	FRX, MEV/EDS
Penetração de gusa	Solidificação de ferro metálico e aumento da densidade real.	FRX, MER, MEV/EDS

### 3 RESULTADO E DISCUSSÃO

Em função do grande volume de amostras analisadas, neste trabalho estão reportados os principais resultados da caracterização físico-química das amostras dos testemunhos de sondagem.

#### 3.1 Caracterização Físico-Química dos Testemunhos de Sondagem

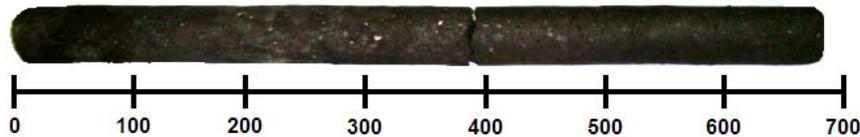
##### 3.1.1 Ângulo de 0°, Fiada G6, elevação + 6.500

Essa região localiza-se a aproximadamente 90° da região entre os furos de gusa, Figura 2. A Figura 3 apresenta a documentação fotográfica do testemunho de sondagem desta região, sendo que na análise visual não foi detectada nenhuma variação ao longo de todo o comprimento do testemunho.

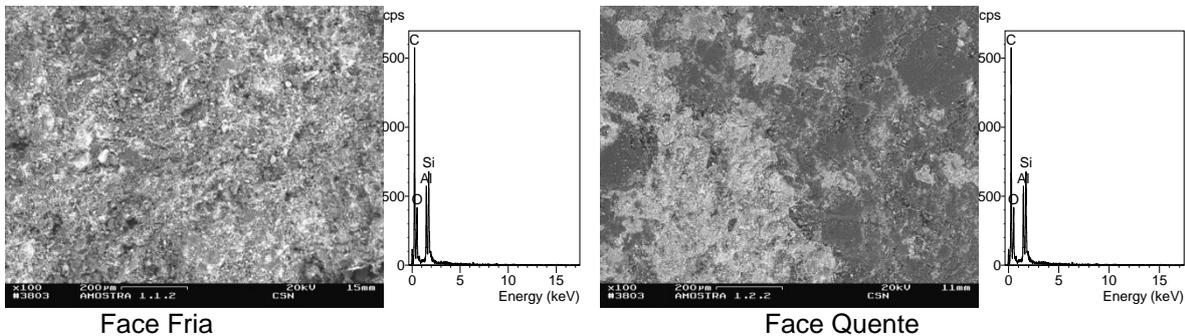
A Figura 4 apresenta a microestrutura e os espectros de energia dispersiva de raios X das faces fria e quente dos testemunhos de sondagem. Os espectros de EDS sinalizam que as faces fria e quente apresentam os mesmos elementos químicos. Os

elementos Al e Si são decorrentes da presença de  $Al_2O_3$  e SiC; evidenciados pela análise de fases por DRX (Figura 5); dispersos na microestrutura dos blocos de carbono supermicroporo, esses compostos são adicionados durante o processo de fabricação dos blocos de carbono com o objetivo aumentar a resistência a erosão pelo fluxo de gusa líquido.

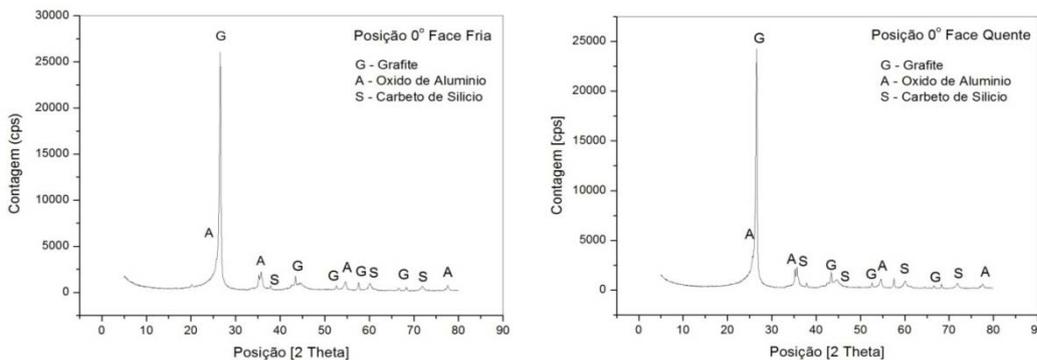
Os valores das massas específicas real e aparente e da porosidade aparente das faces fria e quente dos testemunhos de sondagem (Tabela 2), são similares, corroborando os resultados das análises MEV/EDS/DRX. Esses resultados encontram-se de acordo com a Folha de Dados Técnicos do produto, confirmando a boa condição do material, sem degradação.



**Figura 3.** Documentação Fotográfica do testemunho de sondagem do bloco de carbono do cadinho do testemunho de sondagem referente ao ângulo de  $0^\circ$ , fiada G6, elevação + 6.500.



**Figura 4.** Microestrutura e espectros de composição elemental (MEV/EDS) dos testemunhos de sondagem (bloco de carbono supermicroporo).



**Figura 5.** Difratogramas dos testemunhos de sondagem (bloco de carbono supermicroporo).

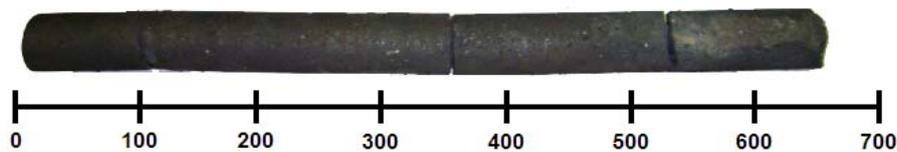
**Tabela 2.** Principais propriedades físicas dos testemunhos de sondagem (bloco de carbono supermicroporo)

Propriedades Físicas	FDT	Face Fria	Face Quente
Massa Específica Aparente [ $g \cdot cm^{-3}$ ]	1,71	1,70	1,69
Massa Específica Real [ $g \cdot cm^{-3}$ ]	2,11	2,09	2,10
Porosidade Aparente [%]	16	17	17

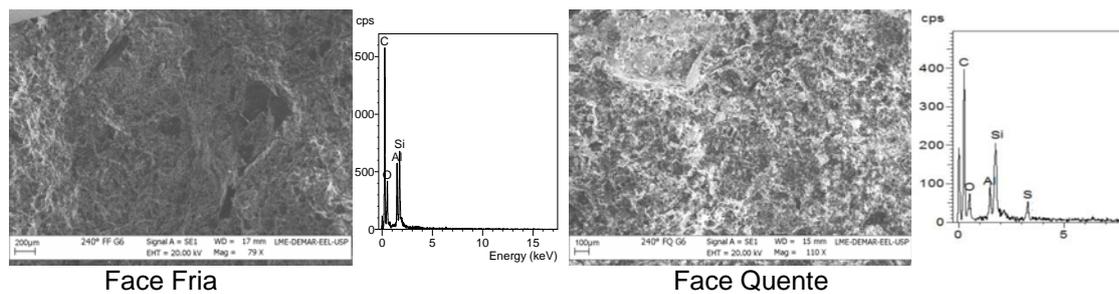
### 3.1.2 Ângulo de 240°, Fiada G5, elevação + 6.150

Essa região localiza-se a aproximadamente 30° da região entre os furos de gusa, Figura 2. A Figura 6 apresenta a documentação fotográfica do testemunho de sondagem desta região, sendo que na análise visual foi detectada uma variação de tonalidade localizada na face quente do testemunho.

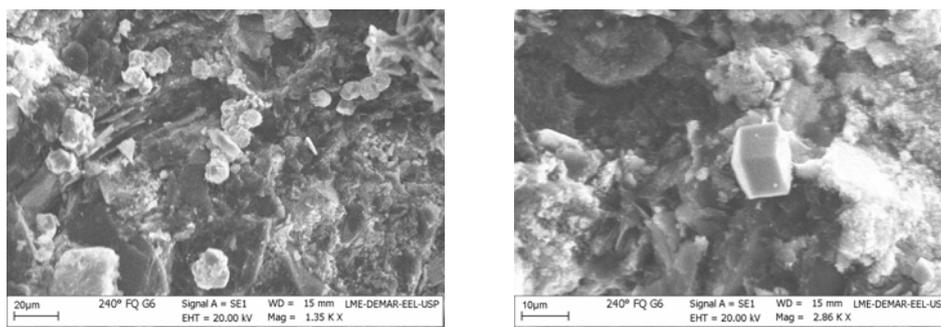
A Figura 7 apresenta a imagem da microestrutura e os espectros de energia dispersiva de raios X das faces fria e quente dos testemunhos de sondagem, sendo que foi detectada a presença de enxofre na face quente. Numa análise mais detalhada da microestrutura (Figura 8), foi possível observar cristais romboédricos de enxofre depositados na microestrutura do bloco de carbono. Estes resultados sinalizam que os vapores de enxofre gerados no interior do Alto Forno percolaram pela porosidade aberta do revestimento refratário e condensaram na isoterma próxima de 450°C.



**Figura 6.** Documentação fotográfica do testemunho de sondagem dos bloco de carbono referente ao ângulo de 240°, Fiada G5, elevação + 6.150.

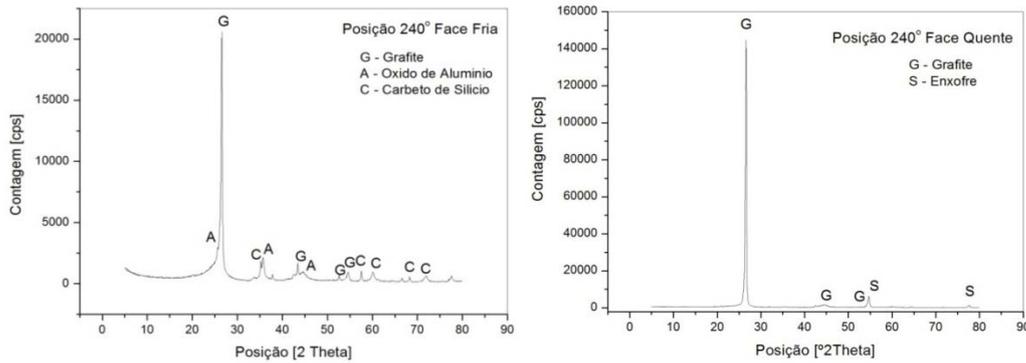


**Figura 7.** Microestrutura e espectros de energia dispersiva da composição elemental obtidos por MEV-EDS.



**Figura 8.** Fase clara presente na microestrutura e em detalhe o cristal romboédrico de enxofre na fase clara da face quente do testemunho de sondagem.

A análise de fases por difratometria de raios X (Figura 9), confirma a presença de enxofre na face quente do testemunho de sondagem, sendo que as fases  $Al_2O_3$  e SiC não foram detectadas na face quente. Novamente, os valores das massas específicas real e aparente e da porosidade aparente das faces fria e quente dos testemunhos de sondagem referentes ao ângulo de 240°, fiada G5, elevação + 6.150 (Tabela 3), são similares, apesar da presença de enxofre na região da face quente.



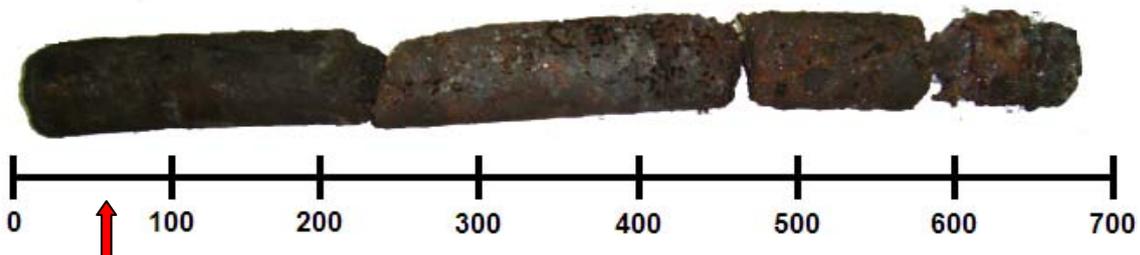
**Figura 9.** Difratogramas dos testemunhos de sondagem referente.

**Tabela 3.** Principais propriedades físicas dos testemunhos de sondagem

Propriedades Físicas	FDT	Face Fria	Face Quente
Massa Específica Aparente [g.cm <sup>-3</sup> ]	1,71	1,70	1,69
Massa Específica Real [g.cm <sup>-3</sup> ]	2,11	2,12	2,10
Porosidade Aparente [%]	16	16	15

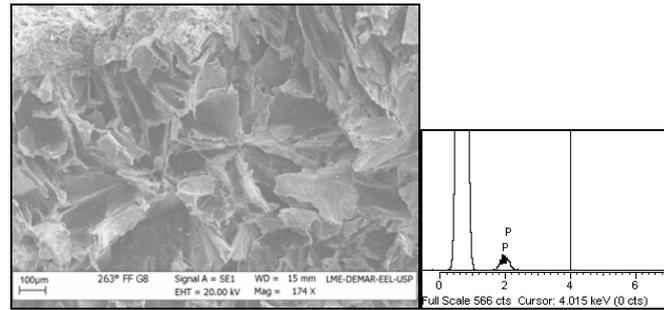
### 3.1.3 Ângulo de 263°, Fiada G8, elevação + 7.100.

Essa região localiza-se na região entre os furos de gusa (Figura 2). A espessura total remanescente dos testemunhos de sondagem referentes ao ângulo de 263°, fiada G8, elevação + 7.100, foi inferior a 50 mm. Dessa forma, em função da reduzida espessura residual não haverá distinção entre as faces fria e quente nos resultados das diversas caracterizações relativos ao testemunho como um todo. A Figura 10 apresenta a documentação fotográfica do testemunho de sondagem, apesar do testemunho possuir quase 700 mm de comprimento, apenas 50 mm são do bloco de carbono, sendo que o restante pertencem a massa utilização para fechamento do furo de gusa após o vazamento, utilizada também para criar uma camada de proteção do furo de gusa, “cogumelo”, bem como aumentar a profundidade do furo de gusa

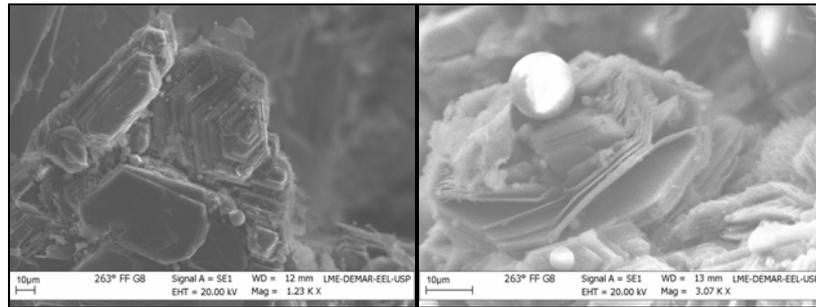


**Figura 10.** Documentação fotográfica do testemunho de sondagem dos bloco de carbono referente ao ângulo de 263°, Fiada G8, elevação + 7.100.

As análises microestruturas revelaram a presença dos mais diversos tipos de mecanismos de degradação do revestimento refratário, tais como a infiltração de fósforo, zinco, escória e gusa. A Figura 11 mostra a imagem da microestrutura e o espectro de energia dispersiva da composição elementar obtidos por MEV-EDS do testemunho de sondagem, revelando a deposição de fósforo sobre o refratário de carbono. A Figura 12 revela a microestrutura degradada pela deposição de zinco sobre e entre as lamelas hexagonais de grafite presente no refratário.

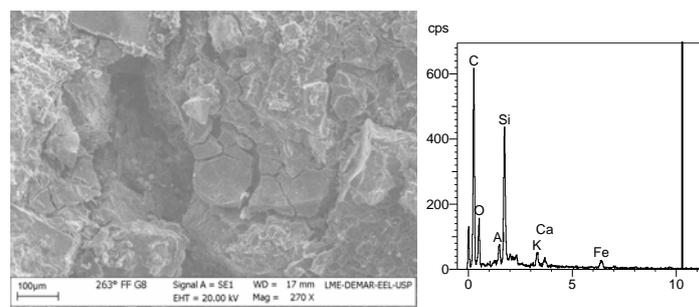


**Figura 11.** Imagem da microestrutura e espectros de energia dispersiva da composição elementar obtidos por MEV-EDS do testemunho de sondagem evidenciando a presença de fósforo.

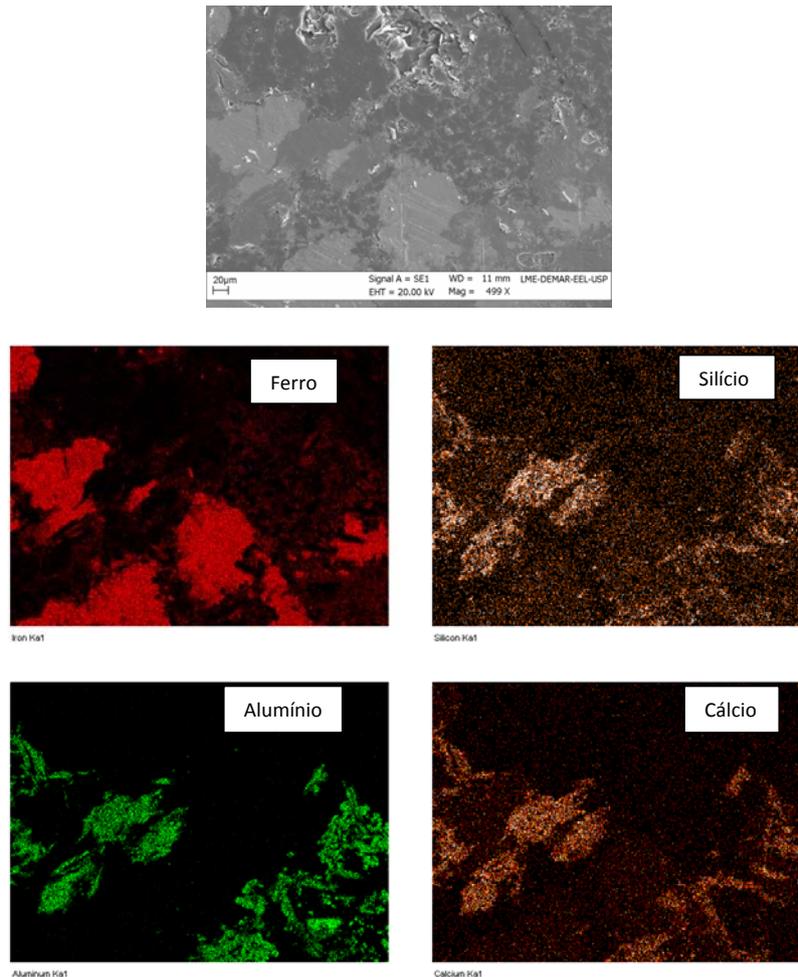


**Figura 12.** Imagem da microestrutura e espectros de energia dispersiva da composição elementar obtidos por MEV-EDS do testemunho de sondagem evidenciando a deposição de zinco metálico na superfície e entre as lamelas hexagonais de grafite.

A Figura 13 mostra a infiltração de escória e gusa na microestrutura do testemunho de sondagem referente ao ângulo de 263°, fiada G8, elevação +7.100. A imagem da microestrutura associada ao mapeamento de raios X dos elementos C, Fe, Si, Al e Ca (Figura 14), confirma o fenômeno da infiltração de escória na microestrutura do bloco de carbono. As regiões onde coexistem os elementos Si, Fe, Ca e Al, indicam os sítios com infiltração de escória.



**Figura 13.** Microestrutura e espectros de Raios - X da composição elementar obtidos por MEV-EDS do testemunho de sondagem referente ao ângulo de 263°, fiada G8, elevação +7.100.



**Figura 14.** Microestrutura e mapeamento de raios X dos elementos Fe, Si, Al e Ca do testemunho de sondagem referente ao ângulo de 263°, fiada G8, elevação + 7.100, evidenciando a infiltração de metal e escória.

Os resultados das análises de massa específica real e aparente e porosidade aparente (Tabela 4), apresentaram uma grande dispersão, provavelmente, em função da variação da concentração dos agentes de degradação presentes na amostra.

**Tabela 4.** Principais propriedades físicas do testemunho de sondagem referente ao ângulo de 263°, fiada G8, elevação + 7.100

Propriedades Físicas	FDT	Face Fria	Face Quente
Massa Específica Aparente [g.cm-3]	1,71	1,8	2,1
Massa Específica Real [g.cm-3]	2,11	2,10	2,10
Porosidade Aparente [%]	16	16	17

#### 4 CONCLUSÃO

O estudo *post mortem* do revestimento refratário do cadinho do AF#2 CSN constatou que os blocos de carbono remanescentes das paredes laterais do cadinho, entre os ângulos de 0° e 180°, região mais afastada dos furos de gusa, encontram-se em bom estado de conservação. Os resultados dos conjuntos de análises efetuados comprovaram que tanto a face quente quanto a face fria do

refratário, preservam suas propriedades físico-químicas originais, sendo que esta região não foi reparada na reforma parcial.

Já a região compreendida entre os furos de gusa, apresentou diferenças de propriedades físico-químicas entre a região de face quente e de face fria dos refratários analisados, com severo estado de degradação, sendo que esta região foi reparada tendo seus blocos de carbono substituídos. Esta região, por estar em regime de maior turbulência em função do vazamento das corridas do AF#2, apresenta maior desgaste físico e maior degradação pelos mecanismos de ataque químico, apresentando, degradação por deposição de zinco e fósforo e infiltração de gusa e escória.

A presença de zinco, fósforo e enxofre esta associada à qualidade da matéria prima, principalmente nos agentes redutores.

## REFERÊNCIAS

- 1 ARATANI, K. et al. Aachen Colloquium, Blast Furnace Refractories, 1982.
- 2 TAMURA, S. et al “Wear of Blast Furnace Hearth Refractories“. American Ceramic Bulletin, Vol.65, nº 7, p.1065-1072, 1986.
- 3 SILVA, S. N. Deposição química de titânio em refratários de carbono de cadinho de alto forno para prevenção contra corrosão. 1998. 425 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1998.
- 4 VERNILLI, F. Deposição Química de Cério e Zircônio em Refratários de Carbono para Prevenção Contra Corrosão em Cadinhos de Alto Forno. 2003. 98 f. Tese (Doutorado em Química). Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.
- 5 SILVA, 2000, SILVA, S. N. et al. Mecanismo de formação da camada penetrada por gusa e zonal frágil em cadinho de Alto Forno. In: Seminário de Redução de Minério de Ferro, 31, 2000, São Paulo. Anais, São Paulo: ABM, 2000. CD-ROM.