



REFRATÁRIO BÁSICO ISENTO DE CROMO PARA DESGASEIFICADOR RH¹

Clenice Moreira Galinari²
Geraldo Eduardo Gonçalves³
Wagner Moulin Silva⁴
Eric Novaes de Almeida⁵
Antônio Carlos Sant'anna da Silva⁶

Resumo

Foi desenvolvido material refratário isento de cromo visando substituir tijolos cromo-magnesianos em áreas críticas do desgaseificador RH, tendo em vista a tendência mundial no sentido de abandonar o uso de cromo-magnesianos por motivos ambientais. Nesse trabalho, são apresentadas as propriedades comparativas do refratário básico isento de cromo recém desenvolvido, e do refratário religado à base de grãos eletrofundidos de magnésia-cromita usado tradicionalmente. Também são apresentados: os resultados obtidos com a utilização deste novo refratário no vaso inferior do desgaseificador RH de uma usina integrada brasileira em comparação com o material tradicional, e estudo post-mortem dos tijolos isentos de cromo. O refratário desenvolvido apresentou performance similar e/ou superior ao material tradicional.

Palavras-chave: Refratário; Isento de Cromo; Desgaseificador RH.

FREE CHROME BASIC REFRACTORY FOR RH DEGASSER

Abstract

Free chrome basic refractory was developed to substitute magnesia-chromite refractories in critical areas of the RH Degasser. Comparative properties of the free chrome basic refractory and traditional fused magnesia-chromite refractories are presented. Also are presented trial results done on Brazilian steelmaking plant in the lower vessel of the RH degasser showing similar or improved performance when compared with the traditional refractories. A post-mortem study of the free chrome basic refractory was made to understanding its behavior.

Key words: Refractory; Free Chrome; RH Degasser.

¹ Contribuição técnica ao 41º Seminário de Aciaria – Internacional, 23 a 26 de maio de 2010, Resende, RJ, Brasil.

² Doutorado em Metalurgia, Magnesita Refratários S.A.(MRSA)

³ PhD em Cerâmica, Magnesita Refratários S.A.

⁴ Mestrado em Cerâmica, Magnesita Refratários S.A.

⁵ Engenheiro Metalurgista, Magnesita Refratários S.A.

⁶ Engenheiro Metalurgista, CSN.



1 INTRODUÇÃO

A partir da década de 70, o processo do *refino secundário* expandiu e se consolidou em várias usinas ao redor do mundo.

Esse processo basicamente, consiste em ajustar a temperatura e a composição química do aço após o refino primário realizado no convertedor, ou no forno elétrico.

Os equipamentos para o refino secundário estão divididos em dois grupos:⁽¹⁾

I- Tratamento do aço sob vácuo.

Possui também dois tipos:

A - O tratamento é feito através da *sucção do aço da panela* para um vaso de degaseificação. (Ex: RH, DH,).

B - O tratamento é feito envolvendo *toda a panela em um sistema sob vácuo*. (Ex.: VAD)

II- Tratamento sem vácuo

Consiste em submeter o aço a aquecimento e borbulhamento de gases inertes.

(Ex: Forno Panela, IRUT)

Com a utilização destes tratamentos é possível obter baixos níveis dos elementos: Carbono (≤ 30 ppm), Enxofre (≤ 30 ppm), Fósforo (≤ 40 ppm), Nitrogênio (≤ 30 ppm), Oxigênio (≤ 10 ppm), Hidrogênio (≤ 2 ppm).

Além do tratamento visando o ajuste químico e a temperatura do aço pelo refino secundário conforme mencionado anteriormente, a demanda de aços ultra baixo carbono aumentou, e a descarburização do aço com o monóxido de carbono tornou-se uma operação adicional ao refino secundário.

Por outro lado, é sabido que os principais gases presentes no aço são o Nitrogênio, Oxigênio e Hidrogênio, já que os gases inertes como o Argônio são insolúveis.

Em geral, o Oxigênio é removido do aço através do processo de desoxidação que emprega elementos desoxidantes como Silício e Alumínio, com injeção de gases para a flotação das inclusões.

Nitrogênio e Hidrogênio são removidos do aço pelo processo de degaseificação.

As regiões críticas do Degaseificador RH com relação aos refratários são: a região do Snorkel e a região do Vaso Inferior.

Os principais mecanismos de desgaste para estas regiões são:⁽²⁾

- corrosão: provocada pelo ataque da escória;
- erosão: causada pela movimentação da carga líquida;
- *Spalling* térmico, mecânico e estrutural: causados respectivamente pela mudança de temperatura, limpeza do cascão e infiltração de escória através da superfície do refratário; e
- *Stress* termomecânico: causado pela deformação da estrutura metálica do Snorkel.

Entretanto, as condições operacionais do processo têm também uma importância primordial no desgaste do refratário:

- temperatura do processo;
- tempo de tratamento;
- número de corridas por seqüenciais;
- número de corridas por dia;
- intervalo entre seqüências;
- intervalo entre corridas;
- composição química da escória;
- tipo do aço fabricado; e



- outras.

Tradicionalmente, os Desgaseificadores RH são revestidos com refratários de magnésia-cromita religado nas regiões críticas do vaso inferior e snorkel. Estes refratários são fabricados à base de grãos eletrofundidos de magnésia-cromita e queimados em temperaturas da ordem de 1.800°C, objetivando desenvolver ligações diretas, o que confere ao refratário, elevado Módulo de Ruptura à quente e excelente resistência a corrosão por escórias.

Entretanto, existe uma tendência mundial no sentido de abandonar a linha de refratários magnésia-cromita religados, devido à formação em uso, de compostos de cromo hexavalentes que são solúveis em água, o que gera um problema ambiental relacionado à disposição do refratário após o uso.

Os compostos de cromo hexavalentes tradicionais são formados principalmente em fornos rotativos de cimento, onde as condições termodinâmicas e cinéticas são favoráveis. Para a formação de CaCrO_4 , Na_2CrO_4 e K_2CrO_4 é necessário que a relação CaO/SiO_2 molar seja acima de 3 e estejam presentes “álcalis livres”.

O refratário básico isento de cromo apresenta como fator fundamental, a ausência de cromo hexavalente. O produto apresentado nesse trabalho foi desenvolvido, testado, e vem apresentando excelentes resultados em uma usina integrada brasileira (Planta A), com campanhas iguais ou superiores ao magnésia-cromita religado.

2 RESULTADO DE COMPOSIÇÃO E PROPRIEDADES DO REFRAATÁRIO BÁSICO ISENTO DE CROMO E DO REFRAATÁRIO DE MAGNÉSIA-CROMITA RELIGADO

Na Tabela 1 encontram-se os resultados de propriedades para o novo produto refratário isento de cromo e para o produto tradicional à base de grãos eletrofundidos de magnésia-cromita.

Tabela 1. Comparação de propriedades entre o refratário básico isento de cromo e o refratário de magnésia-cromita religado

Parâmetros	Básico isento de cromo	Magnésia-Cromita Religado
Tipo de ligação	Direta	Direta
DMA; g/cm^3	3,00	3,3
P.A; %	14,5	12
RCTA; MPa	90	100
M. Elasticidade; GPa	75	85,0
MRQ; MPa		
1485 °C - 3 horas	5	5,0
Permeabilidade; cD	13	45
Análise Química: %		
SiO_2	0,27	1
Al_2O_3		4,12
Cr_2O_3		18,1
Fe_2O_3	0,43	7,58
CaO	1,04	0,67
MgO	95,16	68,53
ZrO_2	3,1	

Fonte: MRSA.



3 RESULTADO DO ESTUDO POST-MORTEM DO REFRAATÁRIO BÁSICO ISENTO DE CROMO USADO NO VASO INFERIOR DO DESGASEIFICADOR RH

Foram estudadas duas amostras do refratário básico isento de cromo usadas respectivamente nas fiadas 4 de subida e descida, do vaso inferior do Desgaseificador RH da Planta A.

Macroscopicamente, as amostras apresentaram conforme a Figura 1, uma região esbranquiçada, densa, devido à infiltração de escória líquida e transformação do Fe^{+3} (originalmente amarelo no tijolo original) para Fe^{+2} (branco). Ocorreu também a formação de trincas paralelas à face quente, também proveniente da infiltração da escória que forma camadas densificadas de coeficiente de expansão térmica diferente do tijolo original, e provoca a formação das trincas.



Figura 1. Refratário Básico Isento de Cromo usado no Vaso Inferior (lado de descida) do Desgaseificador RH da Planta A. Amostra após corte.

Nas Tabelas 2 e 3 estão os resultados dos testes a que foram submetidas as faces dos tijolos da região de subida e descida (após corte úmido em serra de diamante).



Tabela 2. Resultados da Fiada 4 na região de subida. Refratário básico isento de cromo

	F. QUENTE 1 110 a 130	F. QUENTE 2 80 a 110	F. INTERM. 40 a 80	FACE FRIA 0 a 40
DISTÂNCIA DA FACE FRIA (mm)	110 a 130	80 a 110	40 a 80	0 a 40
COLORAÇÃO	ESBRANQUIÇADO		NORMAL	NORMAL
TRINCAS PARALELAS A FACE FRIA	SIM	SIM	NÃO	NÃO
PROPRIEDADES FÍSICAS				
D.M.A. (g/cm ³)	3,45	3,30	3,06	3,02
POROSIDADE APARENTE (%)	4,47	4,47	12,19	13,37
MÓDULO DE ELASTICIDADE (GPa)	52	74	53	52
DRX	MgO FeO.Al ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄ ou MF Fe ₂ O ₃ ZrO ₂ .CaO	MgO FeO.Al ₂ O ₃ βC ₂ S C ₃ MS ₂ ZrO ₂ .CaO	MgO ZrO ₂ cúbica ZrO ₂ .CaO βC ₂ S C ₃ MS ₂ CMS	MgO ZrO ₂ cúbica ZrO ₂ .CaO βC ₂ S
ANÁLISE QUÍMICA - PHILIPS - MagiX PRO (%)				
P.F.	-0,21	0,08	0,09	0,06
SiO ₂	0,65	2,51	0,74	0,29
TiO ₂	0,23	0,18	0,08	0,02
Al ₂ O ₃	2,33	1,15	0,08	0,03
Cr ₂ O ₃	0,10	0,03	0,03	0,05
Fe ₂ O ₃	29,21	0,79	0,47	0,51
MnO	0,80	0,13	0,12	0,12
CaO	2,35	4,75	1,60	1,00
MgO	58,62	86,54	93,07	94,94
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00
K ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00
P ₂ O ₅	0,02	0,04	0,01	0,00
ZrO ₂	2,26	3,73	3,79	2,91
SO ₃	0,02	0,02	0,02	0,02
CLORETOS	0,00	0,00	0,00	0,00
FLUORETOS	3,40	0,13	0,00	0,11
CARBONO TOTAL	0,00	0,00	0,00	0,00
REL. MOLAR CaO / SiO ₂	3,85	2,02	2,32	3,69

Tabela 3. Resultados da Fiada 4 na região de descida. Refratário básico isento de Cromo

	F.QUENTE 1 140 a 160	F.QUENTE 2 120 a 140	F.INTERM. 1 80 a 120	F.INTERM. 2 40 a 80	FACE FRIA 0 a 40
DISTÂNCIA DA FACE FRIA (mm)	140 a 160	120 a 140	80 a 120	40 a 80	0 a 40
COLORAÇÃO	ESBRANQUIÇADO			NORMAL	NORMAL
TRINCAS PARALELAS A FACE FRIA	SIM	SIM	SIM	NÃO	NÃO
PROPRIEDADES FÍSICAS					
D.M.A. (g/cm ³)	3,45	3,26	3,14	3,00	3,00
POROSIDADE APARENTE (%)	6,20	5,54	8,94	15,21	15,01
MÓDULO DE ELASTICIDADE (GPa)	124	95	100,0	69,0	84,0
DRX	MgO FeO.Al ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄ ou MF Fe ₂ O ₃	MgO FeO.Al ₂ O ₃ βC ₂ S C ₃ MS ₂ ZrO ₂ .CaO	MgO ZrO ₂ cúbica ZrO ₂ .CaO βC ₂ S C ₃ MS ₂ FeO.Al ₂ O ₃	MgO ZrO ₂ cúbica ZrO ₂ .CaO βC ₂ S	MgO ZrO ₂ cúbica ZrO ₂ .CaO βC ₂ S
ANÁLISE QUÍMICA - PHILIPS - MagiX PRO (%)					
P.F.	-0,37	0,06	0,06	0,08	0,12
SiO ₂	0,45	2,03	2,08	0,25	0,24
TiO ₂	0,18	0,17	0,18	0,01	0,01
Al ₂ O ₃	2,26	2,16	1,03	0,00	0,00
Cr ₂ O ₃	0,05	0,02	0,01	0,01	0,01
Fe ₂ O ₃	32,46	0,68	0,46	0,48	0,53
MnO	1,01	0,12	0,12	0,12	0,13
CaO	1,94	5,44	4,31	1,02	1,01
MgO	57,28	86,97	89,66	95,84	96,37
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
P ₂ O ₅	0,02	0,08	0,03	0,00	0,00
ZrO ₂	0,65	2,28	2,09	2,22	1,61
SO ₃	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01
CLORETOS	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FLUORETOS	3,69	0,03	0,01	0,03	0,08
CARBONO TOTAL	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
REL. MOLAR CaO / SiO ₂	4,61	2,87	2,22	4,36	4,49

A análise dos resultados das Tabelas 2 e 3 indica que:

- Ocorreu uma infiltração normal de escória líquida (principalmente CaO e SiO₂ e em menor extensão Fe₂O₃ e Al₂O₃) com maior intensidade na amostra de



descida, conduzindo a uma densificação dessas faces, diminuição da porosidade (PA) e aumento da densidade (DMA), e conseqüentemente, gerando trincas paralelas à face quente.

- Esta infiltração é normal também nos refratários de magnésia-cromita religado. Uma infiltração muito intensa conduziria à destruição prematura do refratário.
- A presença de elevado teor de Fe_2O_3 na face quente, é devido à injeção de oxigênio através da lança para o aquecimento do aço, mas por outro lado, provoca sua oxidação.
- O elevado teor de MnO na face quente, provavelmente é devido à adição de ligas para ajuste da composição química do aço.
- O teor de fluoretos encontrado, sugere a adição de compostos contendo flúor em alguma etapa do processo, ou proveniente de alguma matéria prima. Os compostos contendo flúor em conjunto com as impurezas da escória e ligas, formam um sistema com temperatura inicial de formação de líquido muito baixa, e devido ao gradiente térmico existente no forno (diferenças entre as temperaturas da face quente e fria), a fase líquida do sistema migra facilmente da face quente para a face fria, densificando o refratário e provocando seu desgaste por corrosão química na face quente e “*spalling* mecânico” na região densificada. Este fenômeno está intimamente ligado à quantidade de fase líquida presente no sistema. Estes distúrbios ou flutuações nas condições operacionais do equipamento, em geral, são responsáveis pelo desgaste prematuro do refratário.

A análise ceramográfica das amostras usadas nos lados de subida e descida, apresentaram microestruturas de desgaste muito similares na interface escória e face quente, com uma camada de 5mm de escória e refratário.

A Figura 2 apresenta a microestrutura da interface escória/face quente da amostra usada na descida, somente para uma camada de 2,5 mm de escória e refratário.

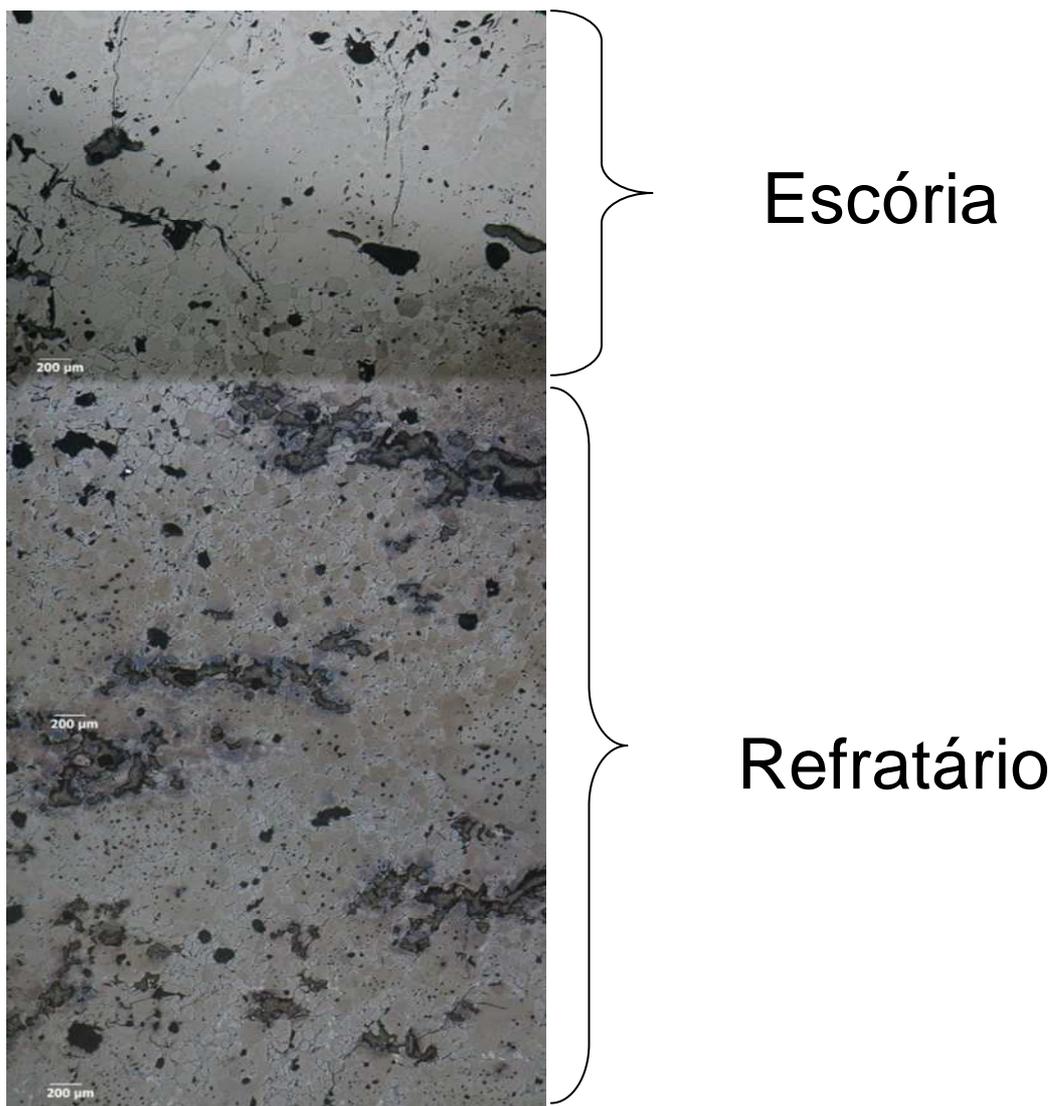


Figura 2 – Microestrutura da interface escória/face quente da amostra usada na fiada 4, de descida, no Vaso Inferior do Desgaseificador RH.

Na Figura 2 pode se observar três regiões distintas:

- Região 1: consiste de uma mistura de escória e refratário.
- Região 2: é uma região do refratário com pouca infiltração de escória. A operação foi aparentemente normal, uma vez que não ocorreu crescimento acentuado dos cristais de periclásio nesta região.
- Região 3: microestrutura normal do tijolo.

A identificação das fases mineralógicas minoritárias neste sistema é de difícil identificação por microscopia óptica; mas facilitada com a ajuda de microscopia eletrônica/microsonda.

4 RESULTADO DO TESTE E IMPLEMENTAÇÃO DO PRODUTO ISENTO DE CROMO NUMA USINA INTEGRADA BRASILEIRA (PLANTA A)

O refratário básico isento de cromo foi inicialmente colocado na região do cilindro inferior do vaso, no lado oposto à região de impacto do aço líquido. Posteriormente, este produto foi aplicado na região de impacto.



Para efetuar a comparação de resultados, foi utilizada uma equação matemática que correlaciona algumas variáveis de processo com a taxa de desgaste dos refratários. Desse modo, foi possível avaliar o comportamento do material numa mesma base. Pela Figura 3 pode-se observar que o novo produto isento de cromo apresentou taxa de desgaste inferior à prevista para o material tradicional (magnésia-cromita religado). Após avaliação dos testes, o refratário básico isento de cromo foi implementado na “Planta A” para uso normal, à partir do início de 2009.

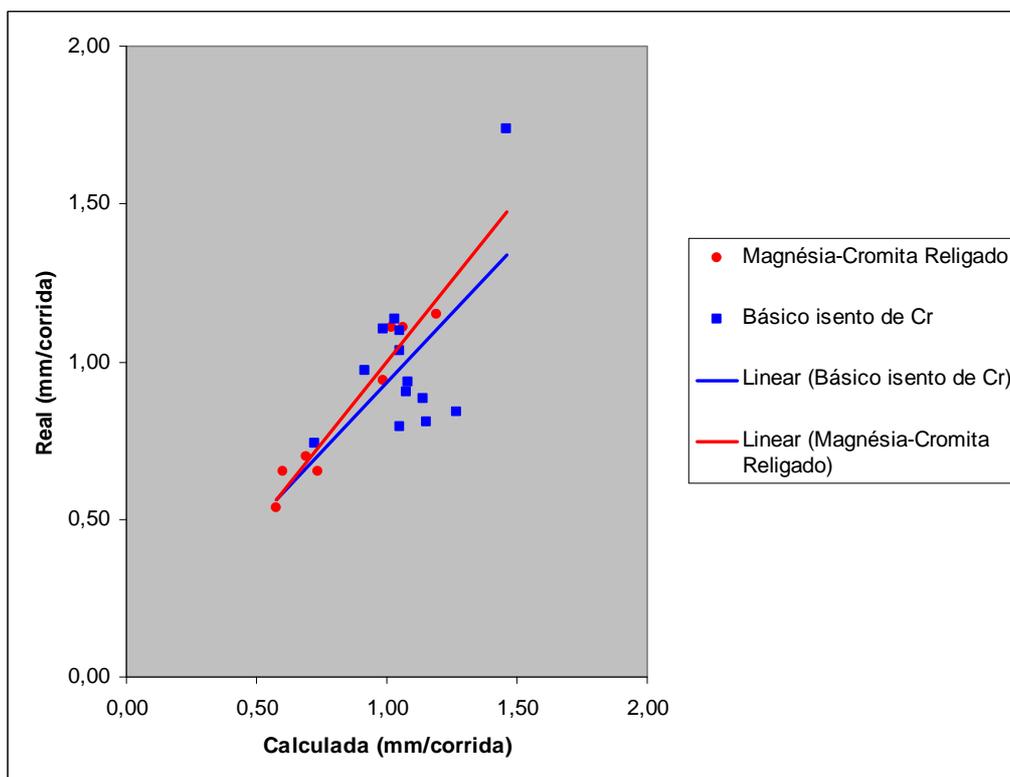


Figura 3 – Comparação entre a Taxa de Desgaste do Refratário Tradicional e Isento de Cromo.

5 CONCLUSÃO

Foi desenvolvido “refratário básico isento de cromo” para utilização em regiões críticas do Desgaseificador RH, tendo em vista a tendência mundial de abandonar o uso de refratários cromo-magnesianos por questões ambientais relacionadas aos compostos de cromo hexavalentes.

O refratário desenvolvido apresentou propriedades e comportamento compatíveis com o uso em Desgaseificador RH, e resultados de performance similar e/ou superior ao material tradicional em uma usina integrada brasileira.

REFERÊNCIAS

- 1 OLIVEIRA S.P; BRANT P.O.R.C. Refratários para Refino Secundário (RH, AOD e VOR). Curso de Refratários para Siderurgia – Alfar – Embu, São Paulo, Brasil, Setembro 1994 – 20 páginas.
- 2 LIMA W.A. Tecnologia em Refratários com Foco em Refino Secundário RH – Março 2009 – Comunicação Privada.