

PLACAS DE VÁLVULA GAVETA MAGNESIANAS PARA USO EM PANELAS NO LINGOTAMENTO DE AÇOS DE ALTA PUREZA

Clenice Moreira Galinari ¹
Adão Adélcio Campos ²

Resumo

Aços de elevada pureza têm sido cada vez mais solicitados no mercado brasileiro e internacional. Para obter esses aços com reduzido nível de inclusões, um refino com adição de cálcio geralmente é utilizado. Essa adição deixa um remanescente de cálcio no aço, que durante o lingotamento, forma fases de baixo ponto de fusão com a alumina e sílica presentes nas placas de válvula gaveta do sistema refratário. As placas, normalmente aluminosas, não resistem a uma única corrida em certas condições de cálcio e lingotamento. A alternativa é o uso de materiais não aluminosos, como a zircônia; no entanto, trata-se uma matéria-prima de alto custo, que requer um processo de fabricação complexo. O grande desafio para as Placas Magnesianas ou Básicas serem utilizadas em painéis, era a sua baixa resistência ao choque térmico devido à elevada expansão do MgO. Nesse trabalho é apresentado o desenvolvimento e aprimoramento de Placas Magnesianas para painéis, suas características e propriedades. Testes industriais extensos foram realizados na siderurgia brasileira com resultados satisfatórios, apresentando essas placas, o mesmo desempenho de placas com inserto de zircônia, e melhor custo benefício.

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

MAGNESIA SLIDE GATE PLATES USED IN STEEL LADLES FOR CLEANER STEELS CONTINUOUS CASTING

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 calcium has been widely used. That addition 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 magnesia or basic 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 Magnesia Slide Gate Plates, Basic Plates for ladles, including high capacity ladles, their characteristics and properties. Extensive industrial tests were performed in Brazilian Steel Industry with satisfactory results. Magnesia Plates showed the same performance of plates with zirconia insert, and better cost-benefit.

Keywords: Magnesia refractories; Slide gate plates; Continuous casting.

I INTRODUÇÃO

A produção de aços que seguem a Norma API (American Petroleum Institute) tem aumentado no Brasil e no mundo. 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 elevada pureza, e para obtê-la, reduzindo o nível de inclusões, principalmente de sulfetos, faz-se necessário o refino dos mesmos com

adições de liga Ca-Si [1]; assim são também 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,

¹Engenheira Metalurgista, Doutora, Pesquisadora Master, Magnesita Refratários, Contagem, MG, Brasil. E-mail: clenicem@magnesita.com

²Engenheiro de Materiais, Mestre, Assistente Técnico, Magnesita Refratários, Contagem, MG, Brasil. E-mail: adao.campos@magnesita.com

como resistência mecânica, resistência ao choque térmico, corrosão, erosão, oxidação e abrasão. A linha de refratários de válvula gaveta mais utilizada no lingotamento contínuo de aços é a Alumina-Zircônia-Carbono.

Na produção dos aços API, o refino com Ca-Si deixa um residual de cálcio no aço líquido. Quando este cálcio é acima de 25ppm, 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 provoca o desgaste das placas refratárias através de dois mecanismos principais [2].

O primeiro mecanismo, é pela formação de CaO através da combinação entre o cálcio e o oxigênio dissolvidos 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 ($< 1.400^\circ C$), as quais liquefazem na temperatura de lingotamento ($> 1.500^\circ C$). 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 $1.400^\circ C$.

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 ($1.440^\circ C$), 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 elevado devido ao preço da matéria-prima (zircônia) e ao complexo processo de fabricação que requerem [1].

Placas de Válvula Gaveta “Magnesianas”, também chamadas “Placas Básicas”, haviam sido desenvolvidas para Distribuidor (*Tundish*), 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 Painela, 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 $1.000^\circ C$, uma expansão térmica de 0,73%, um tijolo de magnésia apresenta 1,4% [5]. O grande desafio era obter uma Placa Magnésiana (Placa Básica), que não abrisse trincas catastróficas

durante o aquece-esfria da painela, ou seja, que apresentasse boa resistência ao choque térmico [6-8].

No presente trabalho, propõe-se uma nova alternativa para o lingotamento de aços API, com desempenho superior à linha Alumina-Zircônia-Carbono (< 1 corrida de aços API) e similar ou superior ao Inserto de Zircônia (4 corridas de aço API), com melhor custo-benefício. Para isso, foi estudada e desenvolvida uma linha de refratários para “Válvula Gaveta de Painela”, 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 Painelas 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: desempenho similar ao Inserto de Zircônia (4 corridas de aços API; ou superior a 4 corridas, considerando aços API e aços comuns), com manutenção da integridade estrutural, segurança operacional, e ótimo custo-benefício.

2 MATERIAIS 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 na fase de acabamento: as placas receberam acabamento mais completo (limpeza, coloração 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), Difratometria de raios-X, equipamento Panalytical Mod.X’Pert Pro (análise de fases mineralógicas), Leco TGA 601 (análise de carbono), ensaios

segundo as Normas ABNT 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).

A resistência à corrosão (procedimento interno) 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.

A resistência ao choque térmico (procedimento interno, base NBR 13202) foi avaliada através de corpos de prova de tamanho (40x40x160)mm aquecidos à 1.200°C e submetidos ao resfriamento em placa refrigerada, com repetição até completar 20 ciclos térmicos.

Para cada propriedade avaliada, foram analisadas no mínimo três amostras.

Os testes industriais foram realizados em várias etapas. Inicialmente, eram testados cinco conjuntos (placa superior e inferior), ou seja, 10 placas de válvula gaveta. Se o resultado era promissor, passava-se para um número maior de placas: 20 conjuntos; depois 60 ou mais conjuntos.

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.

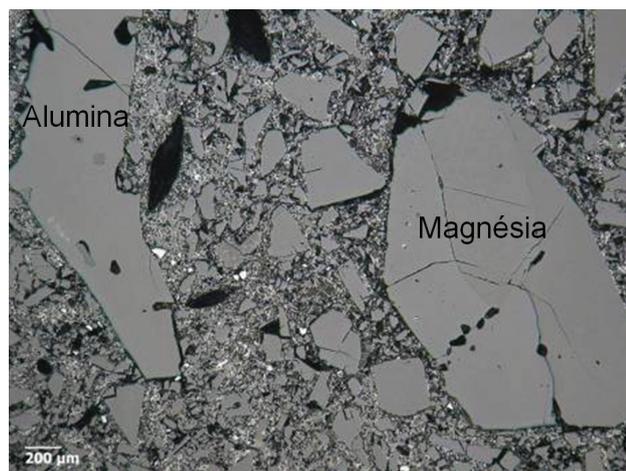


Figura 1. Microestrutura da Placa Magnésiana (Placa Básica). Aumento de 50X; barra de referência de 200 μm.

3.3 Propriedades

Os resultados de propriedades (valores médios e desvio padrão) são apresentados na Tabela 1. Tais valores são considerados ótimos para a aplicação de Placas de Válvula Gaveta.

Os resultados de resistência à corrosão são apresentados para duas composições selecionadas da Placa Magnésiana (B1 e B2) comparadas à Placa Aluminosa (A) mais utilizada nas aciarias brasileiras. Os resultados de desgaste da Placa Aluminosa e das Placas Magnésianas (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 Magnésianas B1 e B2 com desgaste mínimo na linha de metal e escória.

A Figura 3 apresenta dois corpos de prova cortados longitudinalmente após realização do ensaio de resistência ao choque térmico: 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, ou seja, apresenta maior resistência ao choque térmico.

3.4 Performance

As composições de Placas Magnésianas selecionadas (B1 e B2) foram testadas no lingotamento contínuo de duas usinas da Siderurgia Brasileira com características diferentes. Parâmetros operacionais dessas plantas são apresentados na Tabela 3.

As Figuras 4, 5 e 6 apresentam as Placas Magnésianas 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 Magnésiana (painel de grande porte) comparado a uma lapiseira.

Tabela 1. Propriedades da Placa Magnésiana

Propriedades	Placa Magnésiana
Densidade de Massa Aparente (g/cm ³)	3,14 ± 0,02
Porosidade Aparente (%)	5,16 ± 0,84
Resistência à Compressão a Temperatura Ambiente (MPa)	160 ± 22
Resistência à Flexão a Quente 1.400°C (MPa)	28 ± 4
Módulo Elástico (GPa)	60 ± 10

Tabela 2. Desgaste por Corrosão na Placa Aluminosa e Magnésiana

Placa	Linha de Metal	Linha Escória	Linha Escória
Aluminosa	5,4	59	8,78
Magnésiana	3,1	13	1,95



Figura 2. Amostras após teste de corrosão.

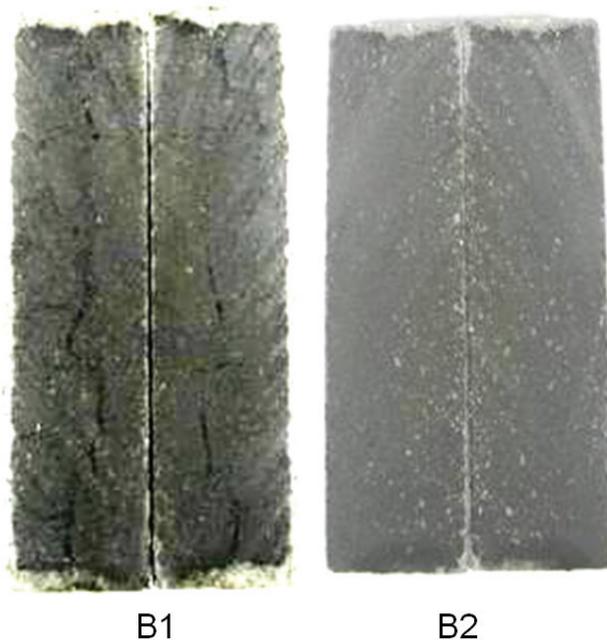


Figura 3. Amostras após teste de choque térmico.

Tabela 3. Parâmetros operacionais de 2 usinas brasileiras

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

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

4 DISCUSSÃO

Após conclusão do estudo com as primeiras formulações de Placa Magnesianas (Placa Básica), uma delas foi testada em Cliente pela primeira vez no Brasil, em painela 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 foram então desenvolvidas, sendo também testadas em Clientes (B1, B2).

A composição química final resultou numa combinação de magnésia, alumina, carbono e aditivos. A combinação das matérias-primas e processo de fabricação das composições B1 e B2 proporcionaram uma microestrutura harmoniosa e propriedades muito interessantes:



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



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



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

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 Aluminosa 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]

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 Magnesiana

REFERÊNCIAS

- 1 Pascual J, Shoff JE, Bauer C, Wiesel M, Tate S. Calcium corrosion of a zirconia slide gate refractory. In: AISTech 2012 Conference Proceedings; 2012; Atlanta, EUA. Warrendale: Association for Iron & Steel Technology; 2012. p. 2807-14.
- 2 Nascimento ZD, Morais AA, Cardoso AV, Freitas CR, Furtado HS, Cé JC *et al.* Effect of calcium on the wear of slide gate plate in continuous casting. In: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração. 37º Seminário de Aciaria - Internacional; 2006; Porto Alegre, Brasil. São Paulo: ABM; 2006.
- 3 Hintzen U. Behavior of slide gate refractories subjected to CaSi treated steel. *Journal of the European Ceramic Society.* 2001;1:337-344.
- 4 Tsuda M, Shinagawa H, Kamada R, Hiraga Y, Hara T. Countermeasures for increasing sequence of continuous casting. *Journal of the Technical Association of Refractories.* 2000;51(6):344-353.
- 5 Andoh T, Ariga K, Goto K, Haguchi H, Hasebe E, Hayase M *et al.* *Refractories Handbook.* Tóquio: Ed. TAR – The Technical Association of Refractories; 1998.
- 6 Akamine K. MgO-C sliding nozzle plate for casting calcium-alloy-treated steel. *Taikabutsu Overseas.* 1998;18(1):22-27.
- 7 Wakita T, Kawamura T, Fushimi T, Ito K, Kubo Y, Kawahigashi S. Development of magnesia spinel slide gate plate for Ca-treated steel. In: Unitecr Congress. 2005; Orlando, EUA. US Unitecr Executive Board; 1995. v. 2, p. 40-47.
- 8 Ohmaru Z, Uchida Y, Wakita T, Yoshitomi J. Thermal shock resistance of the high durable slide gate plate for the Ca treatment steel. In: Unitecr Congress. 2011; Kyoto, Japão. US Unitecr Executive Board; 2011. Paper 2-A-11.
- 9 Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6220-ABNT/MB 67: Materiais refratários densos conformados – Determinação do volume aparente, densidade de massa aparente, absorção e densidade aparente da parte sólida. Rio de Janeiro: ABNT; 2011.
- 10 Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6224-ABNT/MB 71: Materiais refratários densos conformados – Determinação da resistência à compressão a temperatura ambiente. Rio de Janeiro: ABNT; 2001.

(B2), foram excelentes: a placa apresentou trincas finas e bem direcionadas, similares às trincas que ocorrem nas Placas Aluminosas (Linha Alumina-Zircônia-Carbono) e apresentou o mesmo desempenho da Placa com Inseto de Zircônia. Foram realizados testes industriais de longa duração utilizando mais de 200 placas. O objetivo de desempenho foi atingido com um material de melhor custo-benefício.

5 CONCLUSÃO

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

Uma nova alternativa para o lingotamento de aços de elevada pureza, tratados com Ca-Si (Aços API) foi desenvolvida, testada e aprovada em testes industriais de longa duração: um refratário magnésiano (básico) para placas de válvula gaveta que permite o lingotamento em painéis de elevada capacidade, com desempenho similar ao inserto de zircônia, integridade estrutural, segurança operacional e ótimo custo-benefício.

Agradecimentos

À Krosaki Harima Corporation pela contribuição técnica.

- 11 Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 14641: Materiais refratários densos conformados – Determinação da velocidade ultra-sônica. Rio de Janeiro: ABNT; 2001.
- 12 International Organization for Standardization. ISO 5013:1985: Refractory products – Determination of modulus of rupture at elevated temperatures. Geneva: ISO; 1985.
- 13 Sengupta U, Tiwari J. Development of high performance magnesia-spinel-carbon slide gate plates for Ca-Si treated steel. In: Unitecr Congress. 2007; Dresden, Germany. Dresden: The German Refractories Association; 2007. p. 212-215.

Recebido em: 10/11/2013

Aceito em: 27/02/2014