

**IBAPE-XII COBREAP - CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE
AVALIAÇÕES E PERÍCIAS, BELO HORIZONTE/MG**

**MECANISMOS DE DESGASTE DO REVESTIMENTO REFRAATÁRIO DE
CADINHO DE ALTO FORNO**

**WEAR MECHANISMS OF THE BLAST FURNACE HEARTH REFRACTORY
LINING**

Paskocimas, Carlos Alberto ⁽¹⁾

PHD em Físico-Química

Pesquisador FAPESP

E-Mail: paskocimas@lic.ufscar.br.

Souza, Iêdo Alves de ⁽²⁾

Eng.º Civil, M.Sc.

CREA/PE: 16.700 D

E-Mail: iedo@posgrad.iq.unesp.br

Silva, Sidiney Nascimento ⁽³⁾

Eng.º Civil, Ph.D.

Marques, Oscar Rosa ⁽⁴⁾

Eng.º Civil, Esp.

Longo, Elson ⁽⁵⁾

Químico, Ph.D.

Jr., Fernando Vernilli ⁽⁶⁾

Químico, M.Sc.

Cilense, Mário ⁽⁷⁾

Físico, Ph.D.

Varela, José Arana ⁽⁸⁾

Físico, Ph.D.

^{(1), (3),(4),(5)}Rod. Washington Luís, Km 235, C.P.: 676, CEP: 13.565-905, são Carlos-SP.

Fone: (16) 260 8214

^{(2), (6),(7),(8)}Rua Professor francisco Degni, s/nº, C.P.: 355, CEP: 14.800-900, Araraquara-SP.

Fone: (16) 201 6637

Resumo: Baseado nos resultados de testes laboratoriais comparativos, utilizando dois materiais de carbono de diferentes concepções, foram identificados os diversos mecanismos de reação e posterior destruição do revestimento refratário do cadinho do Alto Forno. A partir do entendimento desses mecanismos de desgaste atuando sobre o revestimento do cadinho, discute-se a adoção de algumas medidas práticas operacionais com o objetivo de prolongar a campanha do Alto Forno.

Palavras-chave: Mecanismo de Desgaste, Cadinho, Alto Forno.

Abstract: Based on the laboratorial comparative tests results, using by two refractory carbon materials from different conceptions, were identified the several wear mechanisms of the Blast Furnace Hearth refractory lining. From this understanding, it was possible to take some operation countermeasures in order to prolong the CSN blast furnace campaigns.

Key words: Wear Mechanism, Hearth, Blast Furnace.

1 – INTRODUÇÃO

É consenso mundial que o desgaste do revestimento refratário do cadinho é o principal motivo de encerramento da campanha dos Altos Fornos^(1,3,4).

Nos últimos anos, devido à necessidade de aumento de produtividade, exigiu-se, dentre outras providências, o aumento da temperatura do gusa líquido. Isso acarretou uma aceleração do desgaste do revestimento refratário, devido principalmente a duas causas⁽³⁾:

A velocidade do fluxo de líquidos no cadinho foi aumentada significativamente, como decorrência dos altos níveis de produção. Consequentemente, o desgaste tipo “pata de elefante”, na área dos furos de gusa, foi acelerado. Em adição, as altas taxas de injeção de finos de carvão - 120-200kg/tonelada de gusa - reduziram a permeabilidade do “homem morto” e aumentaram o seu tamanho. Como resultado final, o fluxo de gusa tornou-se mais turbulento, acelerando ainda mais o desgaste do revestimento e a ocorrência de “zonas frágeis” que originam-se no interior das paredes refratárias de carbono.

Enquanto as publicações são fartas em resultados de testes comparativos de materiais refratários para cadinho e o seu desempenho em serviço, muito pouca informação é encontrada nesses artigos sobre os mecanismos de reação e posterior destruição desses materiais. É necessário, portanto, entender os mecanismos de desgaste desses refratários para prolongar a campanha dos Altos Fornos.

2 – MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 - Materiais

Para avaliar o papel de cada uma das diferentes propriedades dos refratários de carbono frente às diferentes solicitações do cadinho do Alto Forno, foram selecionados para esse estudo dois materiais refratários de carbono, de concepções diferentes:

- Refratário de carbono curado convencionalmente, à base de antracito (80% de antracito), caracterizado por partículas de carbono com baixo grau de cristalização e partículas de grafite (20%), ligadas por uma matriz de carbono amorfo, de elevada permeabilidade e alto teor de cinzas; e
- Refratário de carbono supermicroporo, com dupla densificação por meio de ciclos de impregnação com piche sob vácuo e coqueificação, com adição de SiC, Al₂O₃ e Si à microestrutura carbonácea, caracterizado por partículas de grafite (50%) com alto grau de cristalização e partículas de carbono com baixo grau de cristalização (50% de antracito), ligadas por uma matriz de carbono amorfo (alcatrão), de baixa permeabilidade e baixo teor de cinzas.

2.2 – Testes Comparativos

2.2.1 - Resistência à Oxidação

A resistência à oxidação foi medida por intermédio da determinação da perda de massa de corpos de prova cúbicos, de 40mm de aresta, submetidos a 5 ciclos de aquecimento a 1100°C x 3 horas, sob atmosfera oxidante e resfriados ao ar durante 15 minutos.

2.2.2 - Resistência ao Choque Térmico

Corpos de prova de 160x40x40mm foram aquecidos até 1100°C, sob atmosfera redutora, a uma taxa de 125°C/hora e mantidos a essa temperatura durante 3 horas. Após esse patamar de encharque, os corpos de prova foram bruscamente resfriados, por intermédio de imersão em um banho de óleo. Esse ciclo foi repetido 20 vezes. Após o 10.^o e o 20.^o ciclos de choque térmico, a degradação da resistência mecânica dos corpos de prova foi avaliada por intermédio de ensaios de resistência à flexão, conforme norma ABNT-NBR-6113/90.

2.2.3 - Desintegração por Monóxido de Carbono

Corpos de prova de 160x40x40mm foram submetidos a ataque de CO de acordo com a norma ASTM-C-288/78. Ensaios de resistência à flexão em 3 pontos, conforme norma ABNT-NBR- 6113/90, também foram realizados visando a medir a degradação da resistência mecânica decorrente do ataque de CO.

2.2.4 - Ataque de Vapor Alcalino

O método de ensaio de ataque de vapor alcalino empregado, consistiu em submeter corpos de prova cilíndricos de Ø 15 x 15mm, usinados, a um fluxo unidirecional de vapor metálico de potássio, a temperatura e pressão constantes. O forno, a pressão atmosférica, foi aquecido até a temperatura de 1000°C, e mantido a essa temperatura durante 16 horas.

Durante o período de teste, os corpos de prova foram submetidos à ação do vapor de potássio, em uma atmosfera rica em CO, simulando as condições operacionais do Alto Forno, produzidos de acordo com a seguinte reação:



Após o ataque alcalino foram caracterizadas a composição mineralógica e a distribuição de tamanho de poro dos corpos de prova. Em adição, foram realizadas microanálises e determinada a absorção de potássio (% K₂O).

2.2.5 - Ataque Alcalino Via Fase Líquida

Corpos de prova de 160x40x40mm foram submetidos a ataque alcalino via fase líquida mediante contato direto com carbonato de potássio. Durante o período de teste, os corpos de prova foram submetidos à ação do carbonato de potássio líquido, em uma atmosfera rica em CO, simulando as condições operacionais do revestimento do cadinho próximo à isoterma de 800°C.

Após o ataque alcalino líquido, foram caracterizadas a composição mineralógica e a distribuição de tamanho de poros dos corpos de prova. Em adição, foram realizadas microanálises e determinada a absorção de potássio (% K₂O). A degradação da resistência mecânica dos corpos de prova provocada pelo ataque alcalino também foi avaliada por intermédio de ensaios de resistência à flexão em três pontos, conforme norma ABNT-NBR-6113/90.

2.2.6 - Ataque Alcalino Sob Gradiente de Temperatura

A fim de investigar com maior profundidade o fenômeno da condensação dos vapores alcalinos no revestimento refratário do cadinho de Alto Forno e determinar a sua isoterma

característica, foi realizado um novo tipo de ensaio de ataque alcalino, sob gradiente de temperatura, conforme ilustrado esquematicamente na Figura 1.

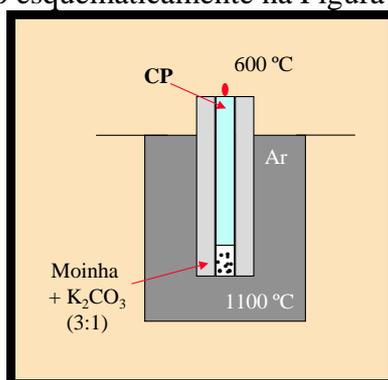


Figura 1 – Montagem Esquemática dos Ensaios de Ataque Alcalino Sob Gradiente de Temperatura.

Após o ensaio, o corpo de prova foi seccionado a cada 20mm, ao longo da sua altura, correspondendo às diferentes zonas de temperatura entre 1100 e $600\text{ }^\circ\text{C}$, de acordo com a sua localização. As diversas seções dos corpos de prova foram caracterizadas em termos de absorção de potássio ($\%K_2O$). A absorção de potássio foi correlacionada às correspondentes temperaturas.

2.2.7 – Degradação da Resistência Mecânica com o Ataque Alcalino

Corpos de prova de $160 \times 40 \times 40\text{ mm}$ foram submetidos ao ataque de vapor de potássio, sob atmosfera de CO , a temperatura de $1000\text{ }^\circ\text{C}$, durante 16 horas. Os corpos de prova foram envolvidos numa mistura de coque metalúrgico fino (moinha) e carbonato de potássio, numa proporção de 3:1 em peso. A degradação da resistência mecânica provocada pelo ataque de vapor de potássio foi avaliada por intermédio de ensaios de resistência à flexão em três pontos, conforme norma ABNT-NBR- 6113/90.

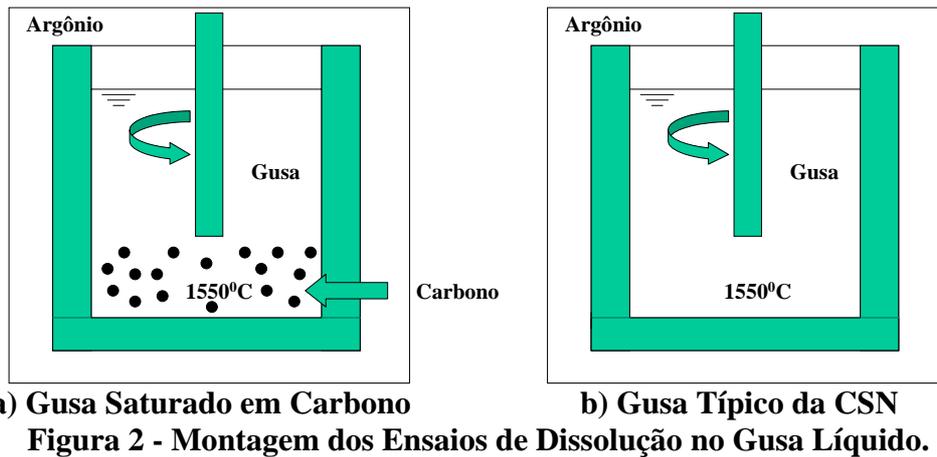
2.2.8 - Dissolução no Gusa Líquido

2.2.8.1 - Influência da Saturação do Gusa Líquido em Carbono

Ensaio de dissolução dos refratários de carbono no gusa líquido foram realizados, utilizando-se diferentes condições em termos de concentração de carbono no banho:

- i - Gusa líquido com composição típica dos Altos Fornos # 2 e 3 da CSN, com teor de carbono de aproximadamente 4,2 %;
- ii - Gusa líquido saturado em carbono, mediante adição de carvão ativado ao banho, numa proporção em peso de 1:16.

Nesses ensaios, hastes cilíndricas refratárias de carbono antracítico e de grafite de $\varnothing 15 \times 120\text{ mm}$, foram imersas num cadinho contendo gusa líquido a $1550\text{ }^\circ\text{C}$, durante 8 horas, sob atmosfera de argônio (vazão de 10 l/min e $1,5\text{ Kg/cm}^2$ de pressão), conforme mostrado esquematicamente na Figura 2.



2.2. 8.2 - Influência do Fluxo de Líquidos

Para avaliar o efeito do fluxo de líquidos no cadinho sobre a dissolução do revestimento refratário, foram realizados ensaios comparativos, com (200RPM) e sem rotação, conforme ilustrado na Figura 2. Após os ensaios, a área corroída/erodida da seção transversal das hastes refratárias de carbono foi medida por intermédio de análise de imagem.

As concentrações de carbono no banho de gusa líquido, antes e após os ensaios, foram determinadas mediante análises químicas.

Em adição, exames microscópicos das paredes do cadinho foram realizados para investigar em detalhe o fenômeno da penetração do gusa líquido e dissolução do carbono do revestimento.

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 – Testes Comparativos

3.1.1 - Oxidação

A Figura 3 ilustra a perda de massa e o aspecto dos corpos de prova com os ciclos de oxidação a 1100°C durante 3 horas com resfriamento ao ar por 15 minutos. O resultado superior do refratário supermicroporo mostra o efeito positivo da baixa permeabilidade da microestrutura sobre a resistência à oxidação. Em adição, a reatividade do carbono depende da sua estrutura⁽⁷⁾. Em grafites com baixo grau de cristalização, sítios ativos adicionais para a oxidação são fornecidos por vacâncias, deslocamentos e outras imperfeições na rede cristalina.

Análises termo-diferenciais ajudaram a entender o desempenho superior do refratário supermicroporo.

De acordo com os picos exotérmicos das análises termo-diferenciais, a temperatura inicial de oxidação do refratário supermicroporo, de 569,2°C, é superior àquela do refratário antracítico, de 539,2°C. Esse fato está diretamente associado ao seu maior grau de cristalização. Tais resultados encontram-se de acordo com os estudos realizados por Spreij et al⁽⁴⁾, os quais verificaram que materiais à base de antracito oxidam-se a temperaturas inferiores, quando comparados aos materiais grafíticos. De acordo com Yamaguchi e Zhang⁽⁸⁾, o grau de cristalização, decorrente das diferentes estruturas das duas classes de carbono, resultam em diferenças significativas na resistência à oxidação. O refratário antracítico tem um baixo grau de cristalização. Esse carbono fracamente cristalizado ou

amorfo, possui uma estrutura desordenada, com um grande número de defeitos. Esses defeitos atuam como centros ativos, acelerando a oxidação do carbono.

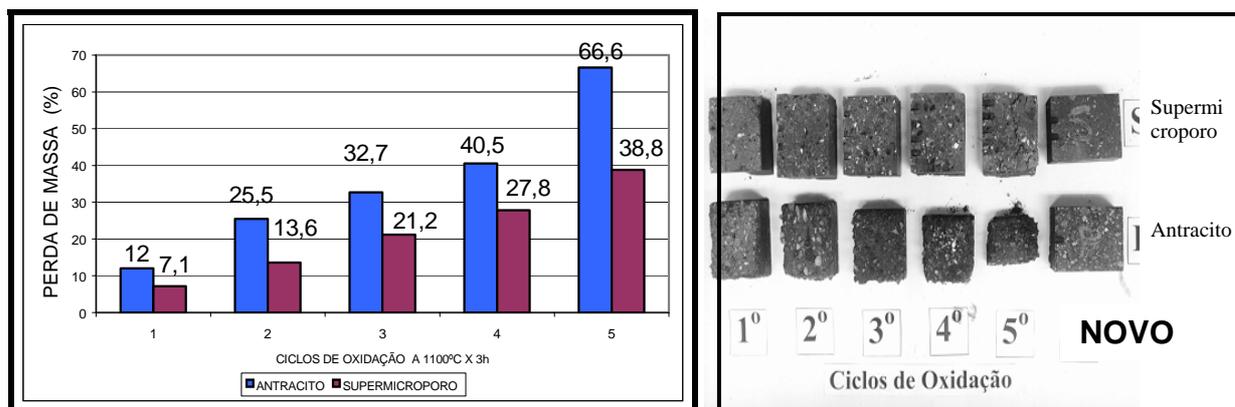


Figura 3 – Perda de Massa (%) e Aspecto dos Refratários de Carbono Antracítico e Supermicroporo com os Ciclos de Oxidação (1100°C X 3 horas; Resfriamento ao ar: 15 minutos).

3.1.2 - Erosão / Dissolução Pelo Fluxo de Líquidos

3.1.2.1 - Influência do Fluxo de Líquidos

A parede do cadinho é normalmente protegida por um cascão formado na sua superfície, durante a operação. Entretanto, quando o fluxo de gusa líquido torna-se muito turbulento, as seções do refratário são erodidas e removidas, o que leva a um desgaste tipo anelar.

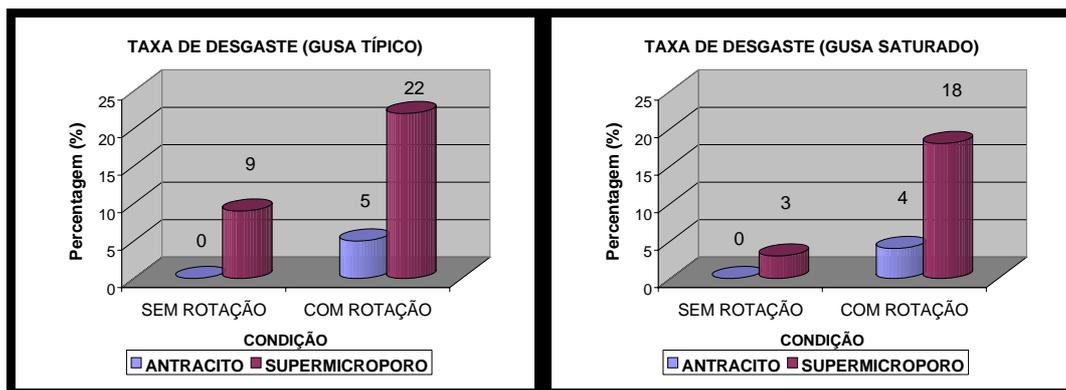
A Figura 4.a ilustra a taxa de desgaste de hastes refratárias de carbono antracítico e de grafite submetidas à ação do gusa líquido.

Esses resultados mostram a existência de dois mecanismos distintos, responsáveis pelo desgaste do revestimento refratário do cadinho, decorrente da ação do gusa líquido:

- Sob condições de fluxo turbulento, o desgaste é governado essencialmente pela ação erosiva do banho de gusa (efeito mecânico), contra as paredes do cadinho;
- No caso do banho “estagnado”, o desgaste é controlado pela dissolução do carbono no metal líquido (efeito termoquímico).

As concentrações de carbono no banho de gusa, antes e após esses testes comparativos, conforme ilustrado na Figura 5, confirmaram a severidade do efeito do fluxo turbulento de gusa líquido sobre o desgaste do revestimento. De acordo com esses resultados, o grafite apresenta maior solubilidade no gusa líquido do que o carbono antracítico. O carbono grafítico superficial tem três ligações: duas do tipo σ e uma do tipo π . Por outro lado, o carbono amorfo é constituído de três ligações do tipo σ . Dessa forma a dissolução do carbono grafítico é mais fácil, uma vez que exige a quebra de uma ligação do tipo π , enquanto que o carbono amorfo, constituído essencialmente de ligações do tipo σ , envolve uma quantidade de energia maior para rompimento da ligação.

Ensaios de dissolução em gusa líquido de diversos materiais de carbono, realizados por Bauer et al⁽¹⁸⁾, indicaram a mesma tendência.



4.a) Gusa Típico da CSN

4.b) Gusa Saturado em Carbono

Figura 4 – Taxa de Desgaste de Hastes Refratárias de Carbono Antracítico e de Grafite, Submetidas à Ação de Gusa Líquido a 1550°C, Com Diferentes Concentrações de Carbono, Durante 8 Horas, Sob Atmosfera de Argônio.

É evidente, a partir desses resultados, a importância, do ponto de vista operacional, de se controlar o fluxo de gusa periférico ao longo da parede do cadinho, responsável pelo desgaste anelar. Em termos práticos, com um maior comprimento do furo de gusa, o metal é vazado a partir de uma região mais afastada das paredes laterais, reduzindo o fluxo periférico contra o revestimento refratário do cadinho. Esse efeito foi confirmado por Shimomura et al⁽⁵⁾, os quais utilizaram testes a frio em moldes de acrílico. Resultados industriais do Alto Forno # 3 da Usina de Kakogawa da Kobe Steel, Japão, mostraram que à medida que o comprimento do furo de gusa aumentava, a temperatura da parede, logo abaixo das seções do furo de gusa, rapidamente eram diminuídas.

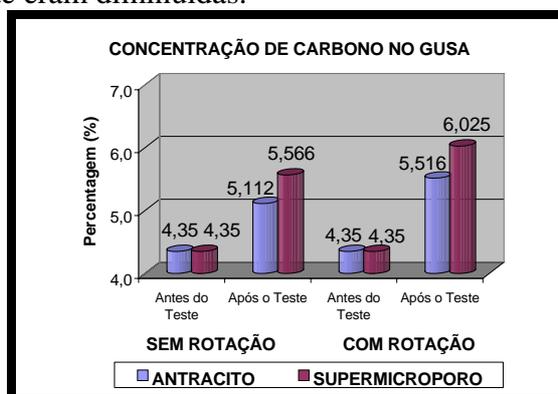
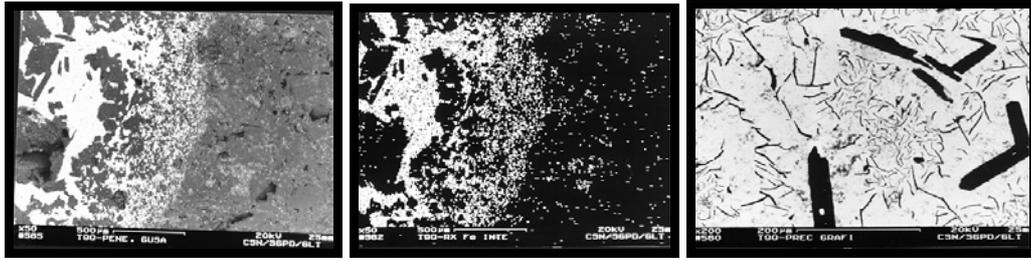


Figura 5 – Concentração de Carbono no Banho de Gusa, Antes e Após os Testes Comparativos de Resistência ao Fluxo de Líquidos.

Se a região central do poço é ocupada pelo “homem morto” assentado na soleira, o gusa líquido tem de fluir no canal formado entre a parede e o “homem morto”, e esse movimento causa a erosão da parede entre o furo de gusa e a soleira. É geralmente admitido que a relação profundidade do poço / diâmetro do cadinho deve ser ao redor de 20%. Exames microscópicos das paredes e fundo dos cadinhos refratários, evidenciaram o mecanismo de dissolução do carbono no banho de gusa líquido, conforme ilustrado na Figura 6.



a) Imagem SE b) Raios-X de Fe (50X) c) Precipitação de Grafite(200X)

Figura 6 – Micrografia da Parede do Cadinho Refratário Antracítico Após os Testes de Dissolução em Gusa Líquido a 1550°C Durante 8 Horas, Sob Atmosfera de Argônio.

O excesso de carbono dissolvido no gusa penetrado no bloco refratário de carbono, precipita na forma de grafite, confirmando o efeito termoquímico sobre o desgaste do revestimento do cadinho.

As partículas compostas da fase grafite são as mais vulneráveis à dissolução no gusa líquido. Por outro lado, a matriz do refratário, constituída de carbono de baixo grau de cristalização, é dissolvida em menor intensidade. Esses resultados explicam a menor taxa de desgaste dos refratários antracíticos, de menor grau de cristalização, nos testes de erosão pelo fluxo de gusa líquido, quando comparados aos refratários de grafite, de maior participação da fase gráfitica.

Testes comparativos realizados por Miwa e Yamamoto⁽⁶⁾ também confirmaram a maior vulnerabilidade dos refratários gráfiticos à dissolução pelo gusa líquido em relação aos refratários antracíticos.

3.1.2.2 - Influência da Saturação do Gusa em Carbono (Empacotamento do “Homem Morto”)

A concentração de carbono no gusa no nível da *raceway* é da ordem de 2.5-3.5%⁽¹⁹⁾. O gusa vazado é saturado em carbono. Portanto, a diferença na concentração de carbono é proveniente da dissolução do coque e dos refratários de carbono do revestimento. O valor de saturação depende da temperatura e do teor de silício⁽¹⁹⁾.

A Figura 4.b ilustra a taxa de desgaste das hastes refratárias de carbono antracítico e de grafite, submetidas à ação de gusa líquido, “estagnado” e turbulento, com diferentes concentrações de carbono.

Conforme esperado, o efeito da concentração de carbono do gusa líquido sobre a taxa de desgaste é mais sensível no caso de um banho de gusa “estagnado”, onde o mecanismo de erosão do refratário é governado especialmente pela dissolução do carbono no gusa líquido. Para a condição de fluxo turbulento, o efeito de dissolução do carbono é desprezível, sendo a taxa de desgaste controlada pelo efeito mecânico da erosão do fluxo de líquidos contra as paredes.

As altas taxas de injeção de finos de carvão nas ventaneiras do Alto Forno (PCI), reduzem a permeabilidade do “homem morto”. Isso resulta em dois efeitos indesejáveis sobre o desgaste do revestimento do cadinho:

- Reduz o volume de gusa percolando o “homem morto”. Portanto, um maior aporte de carbono, proveniente do revestimento, é necessário para a saturação do metal. Como consequência, aumenta-se o efeito de dissolução nas regiões de gusa “estagnado”.
- Aumenta a velocidade do fluxo de líquidos periférico. O gusa líquido tem de fluir no canal formado entre a parede e o “homem morto”. Como resultado final, tem-se uma aceleração da erosão das paredes refratárias.

Fica claro, a partir desses resultados, a importância do ponto de vista operacional, de se controlar a permeabilidade do “homem morto”. Como medida prática, a seleção e uso de coque graúdo, de alta resistência à degradação, é uma forma muito eficaz de se aumentar a permeabilidade do cadinho e, por conseguinte, reduzir a taxa de desgaste do revestimento do cadinho.

3.1.3 - Ataque de Álcalis – Testes Comparativos

Diversos estudos *post mortem* dos cadinhos de Altos Fornos^(15, 16, 17) registraram a ocorrência de uma zona rica em álcalis, na região intermediária do revestimento, entre as faces quente e fria. Para elucidar as causas que concorrem para a ocorrência desses depósitos alcalinos no interior do revestimento, responsáveis pela formação da “zona frágil”, foram realizados testes de ataque de vapor alcalino nos refratários de carbono antracítico e supermicroporo, sob gradiente de temperatura. A Figura 7 ilustra a concentração de K₂O nos corpos de prova em função da temperatura.

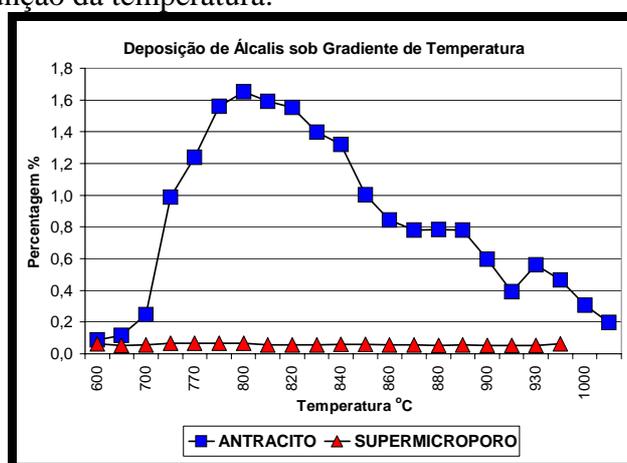


Figura 7 – Concentração de K₂O nos Corpos de Prova de Refratários de Carbono Antracítico e Supermicroporo Submetidos a Ataque de Vapor Alcalino Sob Gradiente de Temperatura.

Fica claro, no caso dos refratários de carbono antracíticos, de elevada permeabilidade e alto teor de cinzas, que os depósitos de álcalis são formados essencialmente na região próxima à isoterma de 800°C. Baseado nesses resultados, propõe-se a seguinte reação para explicar o fenômeno de acumulação de álcalis no revestimento do cadinho, próximo à isoterma de 800°C:

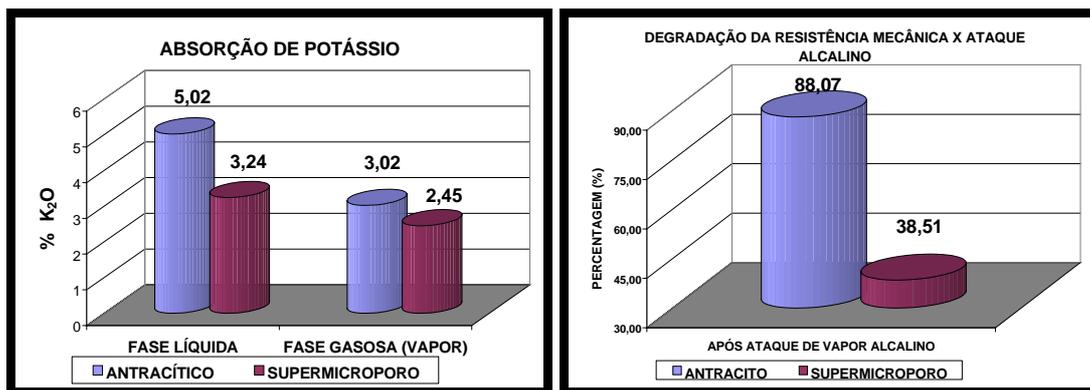


De acordo com a literatura⁽²⁾ é especialmente através da sílica livre que ocorre a incorporação dos álcalis. Assim, os baixos teores de cinzas dos refratários supermicroporo e, por conseguinte, as suas baixas concentrações de sílica, explicam a baixa absorção de potássio. Destaca-se, que a sua baixa permeabilidade também contribui para esse fato.

De acordo com esses resultados, o revestimento refratário do cadinho de Alto Forno estaria submetido a dois diferentes tipos de ataque alcalino:

- Ataque via fase líquida, na região do revestimento ao redor da isoterma de 800°C; e
- Ataque de vapor alcalino, nas regiões do revestimento com temperaturas superiores a 800°C.

A Figura 8.a apresenta a absorção de álcalis dos refratários de carbono nos testes de ataque de vapor de potássio e de carbonato de potássio líquido.



a) Absorção de Potássio (%K₂O)

b) Degradação da Resistência Mec.

Figura 8 – Absorção de Potássio (%K₂O) e Degradação da Resistência Mecânica dos Refratários de Carbono Antracítico e Supermicroporo Atacados Durante 16 Horas por Vapor Metálico de Potássio e por Carbonato de Potássio Líquido.

Observa-se que a absorção de potássio é superior no caso do ataque alcalino via fase líquida. Análises dos corpos de prova, após ataque de vapor alcalino de potássio e de carbonato de potássio líquido, utilizando difração de raios-X e microscopia eletrônica, revelaram a presença de fases alumino-silicatos de potássio, em ambos os casos.

A elevada reatividade dos álcalis com a sílica e a alumina, presentes nas cinzas do grafite, resulta na formação das fases caliofilita e leucita. A formação dessas fases foi confirmada em vários experimentos laboratoriais de ataque alcalino em refratários de carbono encontrados na literatura^(9, 10, 11).

A Figura 8.b apresenta a degradação da resistência à flexão dos refratários de carbono antracítico e supermicroporo com o ataque alcalino. Como resultado final do microtrincamento, decorrente da termoclase estrutural, as propriedades mecânicas do material são degradadas, dando origem às “zonas frágeis” no revestimento do cadinho. Ressalta-se que a degradação decorrente do ataque alcalino via fase líquida não foi possível de ser medido em função do comprometimento da geometria dos corpos de prova.

Baseado nesses resultados, verifica-se a importância de se especificar refratários de carbono de baixo teor de cinzas e baixa permeabilidade para prevenir a corrosão alcalina e a formação de “zona frágil” no revestimento do cadinho de Alto Forno.

3.1.4 - Desintegração por CO

A dissociação do monóxido de carbono em carbono e dióxido de carbono, a denominada reação de Boudouard ($2\text{CO}_{(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)} + \text{C}_{(s)}$), foi estudada por mais de um século. Os ceramistas se preocupam com essa reação por causa do carbono depositado sobre as impurezas de ferro dos refratários, que leva ao dano do revestimento.

Avaliações da degradação da resistência mecânica dos corpos de prova de refratários de carbono antracítico e supermicroporo após o ataque de CO foram realizadas conforme ilustra a figura 9.

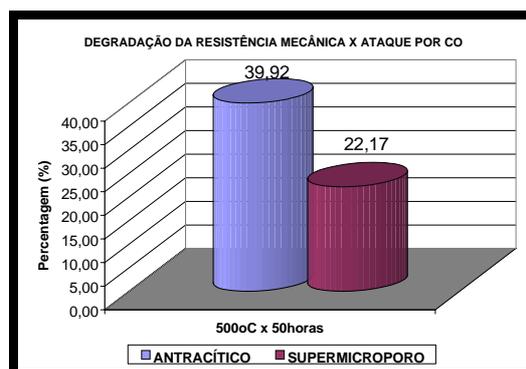


Figura 9 – Degradação da Resistência Mecânica de Refratários de Carbono Antracítico e Supermicroporo com o Ataque de CO a 500°C, Durante 50 Horas.

Observa-se que os refratários de carbono antracítico, com alto teor de cinzas, ricas em óxido de ferro, são mais suscetíveis à desintegração pelo monóxido de carbono. Esses resultados estão de acordo com o mecanismo proposto por Xu e Brown⁽¹²⁾, que associaram a dissociação do monóxido de carbono, aos efeitos catalíticos dos sítios de ferro atômico decorrentes da redução do óxido de ferro presente nas cinzas do carbono.

3.1.5 - Penetração de Gusa

Os refratários de carbono do cadinho entram diretamente em contato com o banho de gusa líquido, quando o cascão de proteção, normalmente aderido à face quente do revestimento, se desprende. Várias razões são mencionadas na literatura⁽¹³⁻¹⁴⁾ para que essa penetração de gusa no revestimento deva ser evitada:

- Geração de tensões no revestimento, causadas pelas diferenças em termos de expansão térmica entre o revestimento penetrado por gusa e o revestimento original; e
- Dissolução do carbono no gusa líquido.

Exames microscópicos, associados ao mapeamento de raios-X de Fe, dos cadinhos refratários de carbono antracítico e supermicroporo, submetidos à ação de um fluxo turbulento de gusa líquido, confirmaram o fenômeno da penetração de gusa no revestimento e dissolução do carbono, conforme ilustra a Figura 6.

O processo de solidificação do gusa líquido envolve uma contração volumétrica da ordem de 8%, gerando tensões sobre o revestimento. Como consequência, ocorre a propagação de trincas, paralelas à face quente.

Com o avanço do desgaste das paredes, a isoterma de 1150°C, de solidificação do gusa, desloca-se em direção à face fria. As trincas finas abertas são então ocupadas pelos veios de gusa (*fingers*).

De acordo com modelamento matemático⁽⁴⁾, o diâmetro mínimo de poro, que será penetrado, teoricamente, pelo gusa, quando a pressão ferrostática, decorrente da altura da coluna de metal no cadinho, for igual ou superior à pressão capilar, é da ordem de 10µm.

Entretanto, os exames microscópicos realizados nos cadinhos refratários, ilustrados na Figura 6, cuja pressão da coluna ferrostática era desprezível (altura do banho de cerca de 50mm), indicaram, todavia, que o gusa estava presente em poros com diâmetros da ordem de 1µm. Testemunhos de sondagem da área do cadinho, de vários Altos Fornos, também confirmaram esse fato⁽⁴⁾. Esses resultados reforçam a idéia de que a penetração do gusa na porosidade aberta do revestimento não é apenas decorrente apenas do efeito mecânico da pressão da coluna ferrostática. A penetração depende também dos efeitos termoquímicos, que

envolvem a solubilidade do carbono no banho de gusa líquido, conforme comprovado anteriormente.

Do ponto de vista prático, a utilização de refratários de carbono de alta condutividade térmica favorece a formação de cascões, que aderem à face quente do revestimento e impedem o seu contato direto com o gusa líquido, minimizando assim os problemas de erosão e dissolução do carbono pelo banho metálico. Em contrapartida, esses materiais refratários de carbono, de alta condutividade térmica, têm alto grau de cristalização, normalmente partículas de grafite ligadas por uma matriz gráfica, que apresentam maior solubilidade no gusa líquido. Dessa forma, os desvios operacionais, tais como, variação brusca de temperatura, desconexão térmica entre o revestimento refratário e o sistema de refrigeração etc., responsáveis pelo desprendimento desse cascão de proteção, devem ser cuidadosamente monitorados.

3.1.6 – Choque Térmico

Os resultados dos ensaios de choque térmico realizados em corpos de prova de refratários de carbono antracítico e supermicroporo, evidenciaram a excelente resistência desses materiais a tensões térmicas (Figura10).

A variação máxima de temperatura medida em um Alto Forno foi da ordem de $150^{\circ}\text{C}/\text{minuto}^{(20)}$, nas regiões da rampa e cuba inferior. Na região do cadinho, as perdas térmicas através das paredes são 9-10 vezes inferiores àquelas das regiões da rampa e cuba inferior⁽²¹⁾. Isso significa que as tensões térmicas na região do cadinho são baixas.

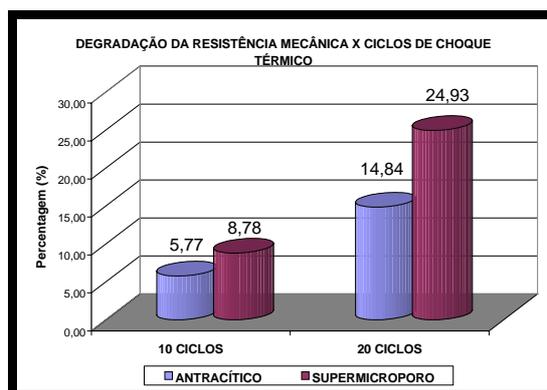


Figura 10 – Degradação da Resistência Mecânica dos Corpos de Prova de Refratários de Carbono Antracítico e Supermicroporo submetidos a Ciclos de Choque Térmico.

Apesar do pequeno número de corpos de prova envolvidos e a sua representatividade estatística, observa-se que mesmo sob gradientes de temperatura extremamente severos (1100°C), inimagináveis para a região do cadinho de um Alto Forno, a degradação da resistência mecânica após 10 ciclos de choque térmico, foi de apenas $-5,44$ e $-8,51\%$, para os refratários de carbono antracítico e supermicroporo, respectivamente. Novamente confirma-se a excelente resistência ao choque térmico dos materiais refratários à base de carbono, de elevada condutividade térmica e baixo coeficiente de expansão.

Esses resultados indicam que os refratários de carbono novos são capazes de suportar as flutuações de temperatura do cadinho do Alto Forno, mesmo sob as condições de operação mais severas possíveis. Baseado nessa constatação, acredita-se que as tensões térmicas, atuando isoladamente, não seriam responsáveis pela fragilização do revestimento. Entretanto, durante a operação coexistem simultaneamente tensões térmicas e corrosão. O efeito conjugado das tensões térmicas e corrosão podem levar ao trincamento do revestimento.

4 - MECANISMOS DE DESGASTE PROPOSTOS

Estudos *post mortem* do cadinho dos Altos Fornos # 2 e 3 da CSN revelaram o perfil de desgaste típico ilustrado na Figura 11. Conforme pode ser observado, existem 6 camadas distintas ao longo da espessura do revestimento, da face quente para a face fria:

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 ligeiramente alteradas.
6. Camada inalterada: os blocos de carbono preservaram as suas propriedades físico-químicas originais.

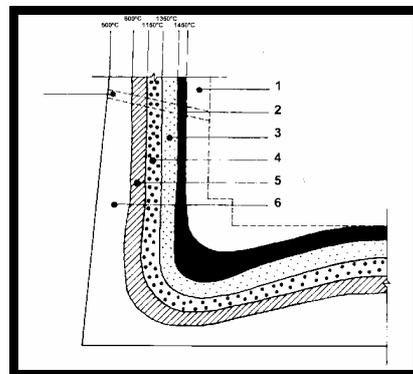
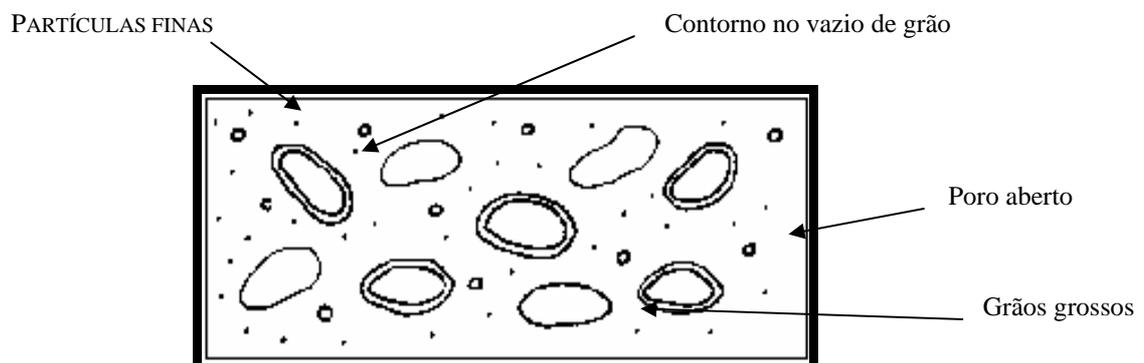


Figura 11 – Perfil de Desgaste Típico de Cadinho de Alto Forno.

4.1 - Mecanismo de Erosão e Dissolução do Carbono no Gusa Líquido

Estágio 1 – O gusa penetra na porosidade aberta e nos vazios existentes no contorno de grão.

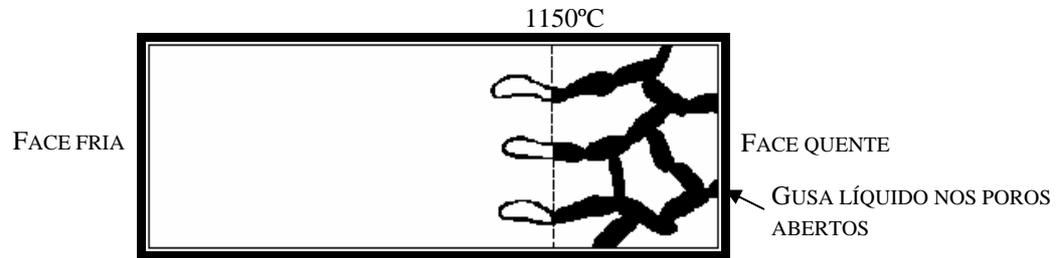


Estágio 2 – Os grãos grossos de carbono grafítico são dissolvidos no gusa líquido, enquanto que a matriz ligante, de carbono de baixo grau de cristalização, é atacada em menor intensidade. O excesso de carbono dissolvido do revestimento, precipita-se na forma de grafite.

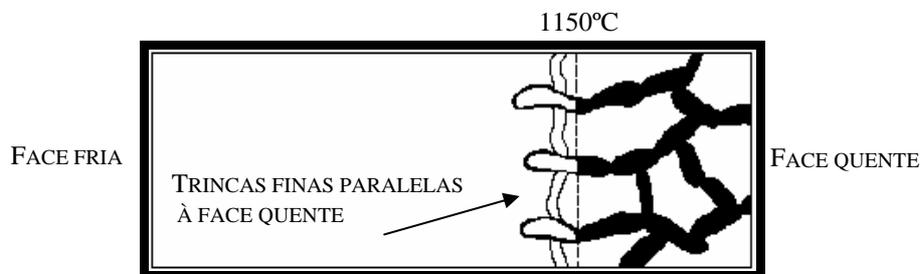
Estágio 3 – O revestimento é progressivamente desgastado pelo fluxo de líquidos no cadinho.

4.2 - Mecanismo de Formação da Camada Penetrada por Gusa

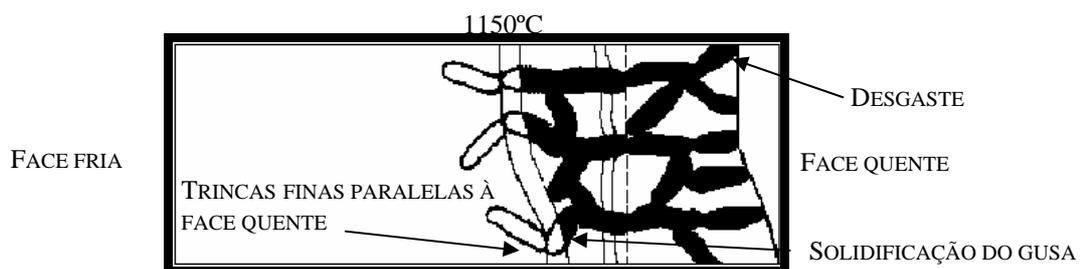
Estágio 1 – O gusa líquido penetra nos poros do bloco de carbono. A dissolução do carbono ocorre simultaneamente à penetração do gusa líquido.



Estágio 2 – Solidificação do gusa na isoterma de 1150°C, com contração volumétrica e propagação de trincas, que aumentam o volume de vazios a ser preenchido pelo gusa líquido, numa próxima etapa.



Estágio 3 – À medida que o desgaste do bloco de carbono avança, a isoterma de 1150°C desloca-se em direção à sua face fria. A penetração do gusa líquido no revestimento é gradual e progressiva, com propagação de trincas paralelas à face quente, que reproduzem o perfil de desgaste do cadinho.

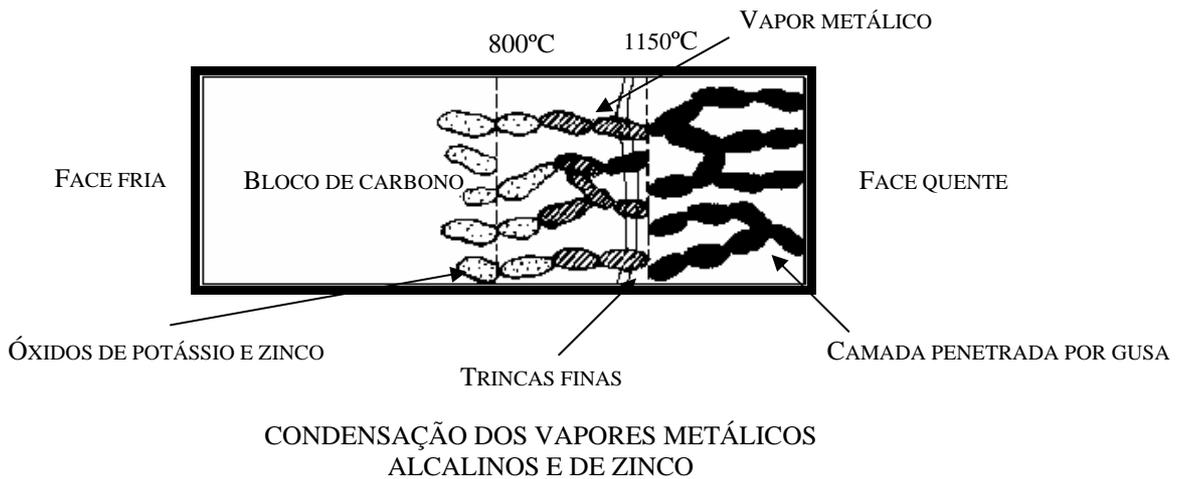


4.3 - Mecanismo de Formação da Zona Frágil

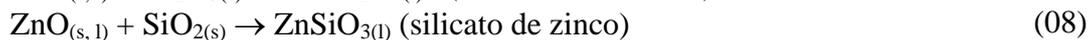
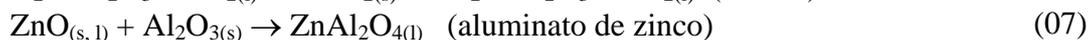
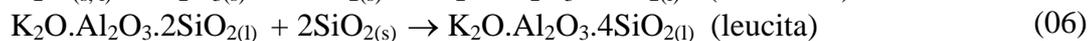
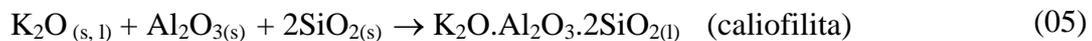
Estágio 1 – Os vapores metálicos de potássio e zinco penetram no revestimento através da porosidade aberta dos refratários.

Estágio 2 – Os vapores metálicos de potássio e zinco são reoxidados e depositam-se no revestimento mediante condensação, próximo à isoterma de 800°C:



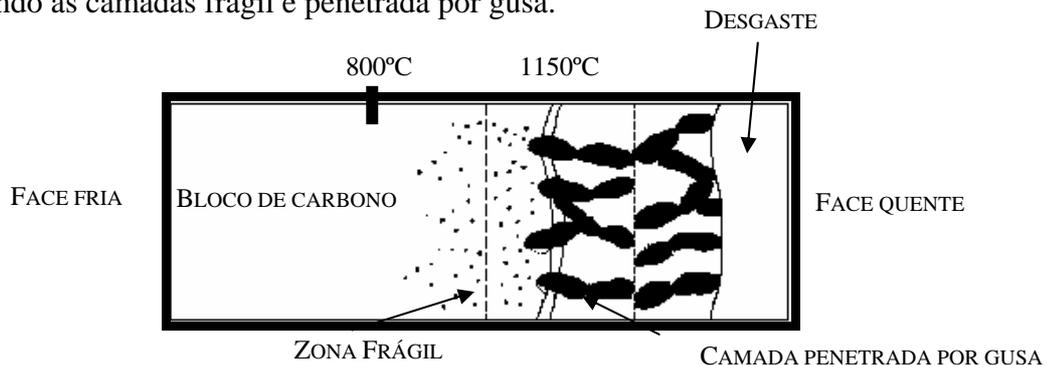


Estágio 3 – Os álcalis e o zinco reagem com a alumina e a sílica, presentes nas cinzas do grafite, formando fases líquidas de alumino-silicatos de potássio e zinco:



Estágio 4 – O elevado volume de fase líquida formado na porosidade aberta, próximo à isoterma de 800°C, provoca o colapso da microestrutura do material por *spalling* estrutural, resultando na sua completa desintegração, tornando-o pulverulento.

Estágio 5 – A descontinuidade térmica provocada pela fragilização do revestimento prejudica a transferência de calor do cadinho para o sistema de refrigeração e reduz o gradiente de temperatura no bloco de carbono, junto à face quente. Aumenta-se a temperatura da face quente do bloco de carbono e acelera-se a sua taxa de desgaste.. Em adição, a isoterma de 1150°C desloca-se em direção à face fria, aumentando a penetração do gusa líquido, aproximando as camadas frágil e penetrada por gusa.



4.4 - Camadas Inalterada e Levemente Alterada

Conforme discutido anteriormente, todos os mecanismos de desgaste atuando sobre o revestimento do cadinho ocorre a temperaturas superiores a 500°C. Portanto, toda a extensão do revestimento situado abaixo da isoterma de 500°C, preserva as suas propriedades físico-químicas originais, encontrando-se inalterada.

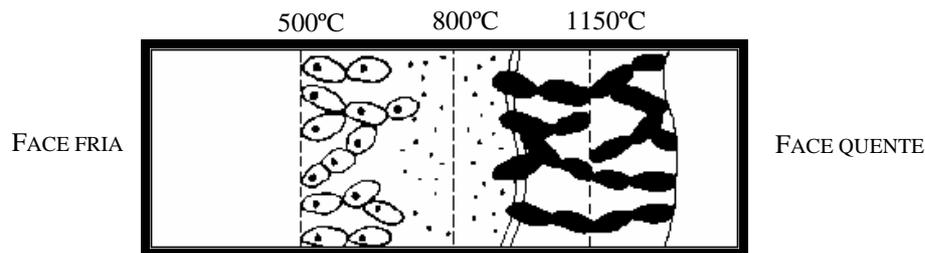
Entretanto, a zona do revestimento compreendida entre a isoterma de 500°C e a zona frágil, pode ter as suas propriedades físico-químicas ligeiramente alteradas, devido aos mecanismos de oxidação e desintegração por CO.

4.4.1 - Mecanismo de Oxidação

Estágio 1 – O oxigênio penetra por intermédio da porosidade aberta do revestimento.

Estágio 2 – O oxigênio é adsorvido nas paredes dos poros e reage com o carbono a temperaturas superiores a 500°C, formando CO.

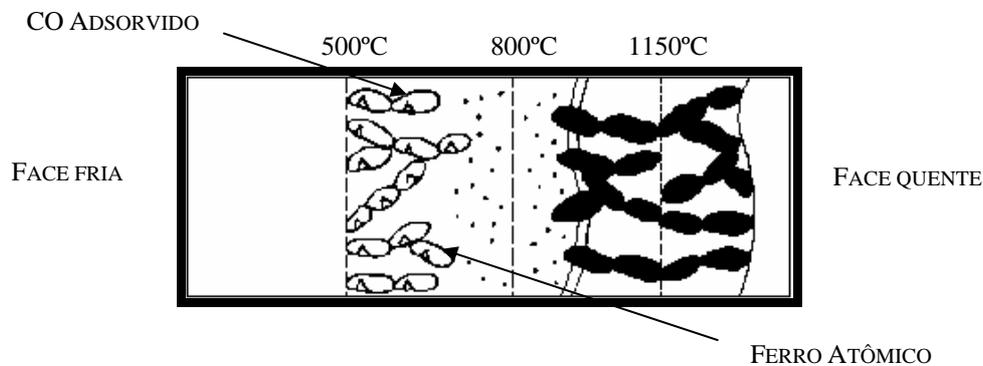
Estágio 3 – O monóxido de carbono é desorvido das paredes do poro.



4.4.2 - Mecanismo de Desintegração por CO

Estágio 1 – O monóxido de carbono penetra a porosidade aberta do revestimento.

Estágio 2 – O monóxido de carbono reduz o óxido de ferro presente nas cinzas do grafite.

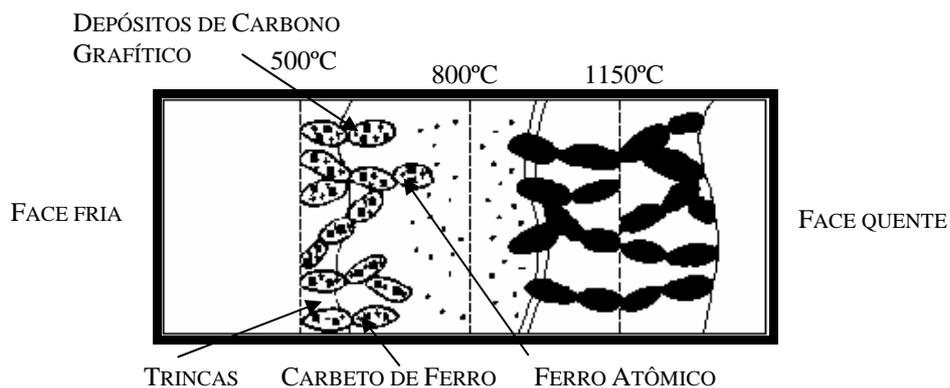


Estágio 3 – O CO é adsorvido na superfície porosa do sítio de ferro atômico.

Estágio 4 – Decomposição das moléculas de CO adsorvidas com formação de carbetos de ferro, liberação de oxigênio e dióxido de carbono e deposição de carbono grafítico.



Estágio 5 – Os depósitos de carbono formados geram tensões na microestrutura, resultando na propagação de trincas e/ou desintegração do revestimento.



5 – CONCLUSÕES

A partir do entendimento dos diversos mecanismos de desgaste atuando sobre o revestimento do cadinho identificados nesse estudo, foi possível especificar refratários mais adequados para a Reforma Geral do Alto Forno # 3 da CSN, planejada para maio de 2000. Por outro lado, o conhecimento desses diversos mecanismos, resultou na adoção de medidas práticas operacionais, visando ao prolongamento das atuais campanhas dos Altos Fornos # 2 e # 3.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CSN, UFSCar, UNESP, FAPESP, PADCT, RHAE, CNPq e FINEP/PRONEX pela colaboração na realização do trabalho.

CURRICULUM VITAE RESUMIDO DOS AUTORES:

Paskocimas, Carlos Alberto ⁽¹⁾
Souza, Iêdo Alves de ⁽²⁾
Silva, Sidiney Nascimento ⁽³⁾
Marques, Oscar Rosa ⁽⁴⁾
Longo, Elson ⁽⁵⁾
Jr., Fernando Vernilli ⁽⁶⁾
Cilense, Mário ⁽⁷⁾
Varela, José Arana ⁽⁸⁾

(1) Membro da ABM, Químico, Ph.D., Professor Titular do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.

(2) Membro do IBAPE-MA, Eng.º Civil, M.Sc., Aluno de Doutorado do Departamento de Físico-Química do Instituto de Química de Araraquara da Universidade Estadual Paulista, Professor Adjunto do departamento de Engenharia Civil da Universidade Estadual do Maranhão e do CEFET-MA.

(3) Membro da ABM, Eng.º Civil, Ph.D., Engenheiro Especialista da Gerência de Distribuição e Dessulfuração de Gusa da Companhia Siderúrgica Nacional.

(4) Membro da ABM, Eng.º Civil, Gerente de Distribuição e Dessulfuração de Gusa da Companhia Siderúrgica Nacional.

(5) Membro da ABM, Químico, Ph.D., Professor Titular do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.

(6) Membro da ABM, Químico, M.Sc., Aluno de Doutorado do Instituto de Química de Araraquara da Universidade Estadual Paulista.

(7) Membro da ABM, Físico, Ph.D., Professor Titular do Departamento de Físico-Química do Instituto de Química de Araraquara da Universidade Estadual Paulista.

(8) Membro da ABM, Físico, Ph.D., Professor Titular do Departamento de Físico-Química do Instituto de Química de Araraquara da Universidade Estadual Paulista.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - UENAKA, T et al - "Refractory Technology for Extending the Life of Blast Furnaces". p.185-191. (1)
- 2 - BOLD, D. A. e EVANS, N. T. - "O Uso de Areia Ferruginosas Titaníferas y Carbones Sub-Bijuminosos em Siderurgia Basada en Reduccion Directa: Neozelandia". Revista Latina-Americana de Siderurgia, vol.185, p.77-87, 1975. (3)
- 3 - SCHOENNAHT, J. et al - "A Decade of Development with the Ceramic Cup for Blast Furnace Hearth Linings". p.192-199. (5)
- 4 - SPREIJ, M. et al - "A Quantitative Selection of Blast Furnace Hearth Refractories". UNITECR'95 p.167-175, 1995. (10)
- 5 - MICHIO, M. e YAMAMOTO, T. - "Recent Progress in Carbon Block Characteristics for Blast Furnace Hearths". Taikabutsu Overseas, Vol.2, nº 1, p.42-50. (23)
- 6 - ONOYE, T. et al - "Examination on Fluid Stage Region of Iron in a Blast Furnace Hearth by the Tracer Method". Transactions ISIJ, Vol. 23, 1983. (29)
- 7 - ISHIKAWA, M et al - "High Temperature Oxidation Behavior of Carbon and SiC in Monolithic Refractories". Taikabutsu Overseas, Vol. 14, nº 3, p. 49-55. (33)
- 8 - YAMAGUCHI, A. e ZHANG, S. - "Behaviours of Various Kinds of Carbon in Carbon-Containing Refractories". 2nd International Symposium on Advances in Refractories for the Metallurgical Industry, Montreal, 1996. (36)
- 9 - CHOW, C. K. e LU, W. K. - "Degradation of Coke in the Blast Furnace Due to Alkali Vapours". AIMI, Vol. 38, p. 201-205, 1979. (48)
- 10 - MORTI, G. e STARZACHER - Aachen Colloquium, Blast Furnace Refractories, 1982. (51)
- 11 - ARATANI, K. et al - Aachen Colloquium, Blast Furnace Refractories, 1982. (52)
- 12 - HALM, L. e SCHOENDOERFERR, M. J. - "Alkali Reaction in Blast Furnace Stack Lining as Compared to the Causes of Scaffold Formation - Alkalis in Blast Furnace". Hamilton, p. 8-1 a 8-29, 1973. (54)
- 13 - PODGURSKI, H. H. et al - "Preparation Stability and Adsorptive Properties of Carbides of Iron". Journal American Ceramic Society, Vol. 72, p. 5382- 5388, 1950. (61)
- 14 - UENAKA, T. et al - "Refractory Technology for Expending the Life of Blast Furnaces". Proceedings of 45th Ironmaking Conference, Vol. 45, p. 185-191. (64)
- 15 - TIJHUIS, G. J. e BLEIJENDAAL, N. G. J. - "BF Cooling and Refractory Technology". Steel Times International, p. 26-27, 1995. (69)
- 16 - HIRAGUSHI, K. et al - "A New Approach to Blast Furnace Stack Linings". Iron and Steel Engineer. p. 47-53, 1978.
- 17 - CAMPBELL, J. P. e STANDISH, N. - "Diagnosing Blast Furnace Hearth Conditions". Iron & Steelmaker, Vol. 11, nº 9, p. 39-45, 1984. (73)
- 18 - BAUER, J. M. et al - "Ceramic Cup in the Hearth of Blast Furnace". Ironmaking Conference Proceedings, p. 27-36, 1988.
- 19 - TAMURA, S. et al - "Wear of Blast Furnace Hearth Refractories". American Ceramic Bulletin, Vol.65, nº 7, p.1065-1072, 1986.
- 20 - BISWAS, A. K. - "Principles of Blast Furnace Iron Making". University of Queensland, Brisbane, Australia, p.1-13, 1982.
- 21 - MIWA, M. e YAMAMOTO, T. - "Recent Progress in Carbon block Characteristics for Blast Furnace Hearth". Taikabutsu Overseas, Vol. 2, nº 1, p. 42-50, 1982.