

## Placas de refratários aluminosos do sistema de válvula gaveta em panela de aciaria: avaliação e estudo de caso

### *(Refractory alumina plates used in the sliding gate valve system in steelmaking ladle: evaluation and case study)*

**B. B. de Sousa, R. T. da Cruz, R. O. Nunes, S. R. Bragança**

Universidade Federal do Rio Grande Sul, DEMAT, Av. Osvaldo Aranha, 99/711, Porto Alegre, RS 90035-190  
saulorb@ufrgs.br

#### Resumo

Os refratários utilizados em placas no sistema de válvula gaveta no controle do fluxo de aço são produtos de alta qualidade e apresentam grande relevância técnica e econômica, uma vez que demandam tempo para sua substituição, em intervalos de poucas corridas, além do custo intrínseco dos mesmos. No presente trabalho foi realizada a caracterização técnica e microestrutural desses refratários. Posteriormente, fez-se uma comparação entre diferentes tipos de refratários comerciais, incluindo sistemas de fechamento diferentes, considerando-se o desempenho na indústria. Finalizou-se com a caracterização do refratário *post mortem* e uma análise de falha. Verificou-se que o principal fenômeno que controla a vida útil do refratário de placa é o desgaste mecânico, no entanto, pode ocorrer o dano por choque térmico e mesmo a corrosão química pelo contato com a escória ou outro material de processo. A utilização de alumina tabular aumenta a vida útil das peças; de forma similar, aluminas de alta pureza também melhoraram o desempenho em serviço.

**Palavras-chave:** refratários, válvula gaveta, corrosão, desgaste, aciaria.

#### Abstract

*Refractories used in plates of the sliding gate valve system for control of steel flow are sophisticated devices. They are very important from a technical and economical point of view because of the idle time for replacement after few runs, in addition to the intrinsic cost of the piece. In the present work, it was carried out the technical and microstructural characterization of refractory. Subsequently, a comparison was made between different types of commercial refractories, including different closing systems, based on their performance in the industry. They were also investigated by post mortem refractory characterization and failure analysis. It was verified that the main phenomenon that controls the lifetime of refractory plate is the mechanical wear. However, it can also be influenced by thermal shock damage and even chemical corrosion due to contact with slag or other process material. The use of tabular alumina extends the lifetime of parts, similarly, high-purity alumina also improves the performance in service.*

**Keywords:** refractory, sliding gate valve plate, corrosion, wear, steelmaking.

## INTRODUÇÃO

O sistema de válvula gaveta em painéis de aciaria tem a função principal de controlar o fluxo de aço líquido da panela para o distribuidor, como mostrado na Fig. 1. As placas refratárias sofrem considerável desgaste em serviço, de modo que sua vida útil é um fator limitante para o bom funcionamento do conjunto, impactando diretamente no custo e produção de aço. O desempenho da placa de válvula gaveta pode ser medido pelo número de corridas que cada conjunto pode realizar (ciclo completo desde o recebimento do aço líquido do forno elétrico, até o vazamento no distribuidor). Dependendo do tipo, a placa deve ser substituída após 4 a 10 corridas. Em alguns casos de desgaste intenso, a troca pode ter que ser feita prematuramente, com apenas uma corrida. Os principais fatores que impactam na vida útil dessa peça são: a) o tipo

de aço produzido, principalmente o seu teor de cálcio (em alguns casos, considera-se o fator determinante da corrosão) [1]; b) o projeto da placa (comprimento do percurso da placa no mecanismo da válvula gaveta e diâmetro de orifício); e c) fatores operacionais, como tamanho de panela, temperatura, tempo de lingotamento, abertura parcial de válvula (fluxo de aço restrito), tempo de limpeza (uso moderado de oxigênio) e abertura livre (significa que não necessitou oxigênio à abertura).

O material refratário de placa deve suportar uma série de solicitações mecânicas e térmicas, as quais exigem um projeto relativamente complexo de suas propriedades. A resistência à corrosão química, a resistência ao choque térmico e a resistência à abrasão (deslizamento entre placas) e erosão (frente ao fluxo de aço) são considerados os principais fatores [2]. Por outro lado, a baixa molhabilidade pelo aço e escória líquidos, a resistência à oxidação e a elevada

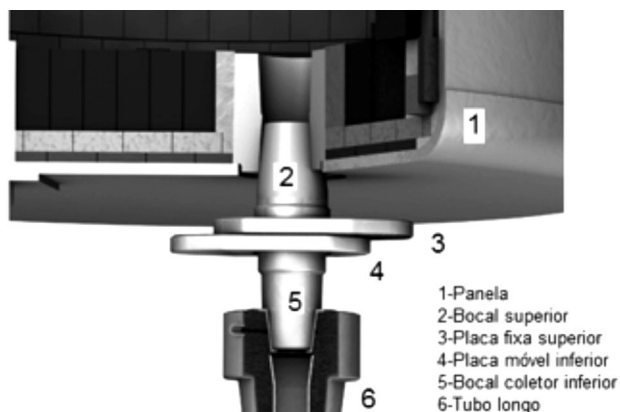


Figura 1: Sistema de válvula gaveta utilizado em panela de aço. Adaptado de <http://www.rhi-ag.com/>.

[Figure 1: Gate valve system used in steel ladle. Adapted from <http://www.rhi-ag.com/>.]

resistência mecânica à quente (incluindo-se a resistência à abrasão/erosão à quente) são algumas das propriedades necessárias ao bom desempenho de placa. A otimização das propriedades citadas depende da composição, das fases presentes e da microestrutura. Neste último parâmetro, salienta-se a qualidade dos agregados, do tipo de ligação (carbono, carbono/fase amorfa e cerâmica) e a presença de aditivos (ligantes, antioxidantes, etc.).

As placas refratárias são produzidas principalmente por quatro tipos de materiais: MgO-C, espinélio-C (MgO. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C), ZrO<sub>2</sub>-C e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C, cujas propriedades podem ser vistas na Tabela I. Destaca-se também a utilização de placas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-C [3] e de Sialon [4]. As placas de MgO-C são quimicamente mais resistentes às escórias mais básicas, mas apresentam menor resistência ao choque térmico devido à sua maior expansão térmica [5]. Placas de MgO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C apresentam maior resistência ao dano por choque térmico em relação às de MgO-C, devido à redução da expansão térmica na matriz refratária sem diminuir significativamente a resistência à corrosão por escória básica. Usualmente, para aços com cálcio, consegue-se melhor desempenho com as placas de magnésia-carbono [1]. As placas de ZrO<sub>2</sub> apresentam alta resistência à erosão/abrasão e baixa dilatação, porém, tem custo muito elevado. As de alumina

possuem uma dilatação inferior a ZrO<sub>2</sub>, mas reagem com escórias básicas que contenham CaO, formando fases de baixo ponto de fusão (principalmente aluminatos de cálcio), o que reduz sua vida útil. Existe ainda a utilização de placas feitas de alumina contendo inserto de zircônia no orifício de placa. Não obstante, essas placas têm custo elevado devido ao preço da matéria-prima (zircônia) e ao complexo processo de fabricação, justificando seu uso somente para aços de alta pureza e com residual de cálcio elevado [6]. A resistência de ZrO<sub>2</sub> frente ao CaO é explicada pela formação de solução sólida ZrO<sub>2</sub>-CaO com ponto de fusão em ~2100 °C [7]. Este autor destaca o melhor desempenho de MgO-C (para aços de Ca elevado) em relação a ZrO<sub>2</sub>, devido à baixa resistência à quente desta quando associada ao FeO, principalmente, em aços de baixo carbono (tipicamente aços de oxigênio livre elevado, de 20 a 60 ppm). Em geral, dependendo da condição de choque térmico, corrosão e erosão, um ou outro material resulta em um melhor desempenho.

Há dois mecanismos de corrosão pelo cálcio em placas aluminosas [6]. No primeiro, considera-se a reação do CaO (advindo da escória, cálcio e oxigênio dissolvidos no aço e ainda oxigênio do ar) com o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub> da placa refratária, formando compostos líquidos na temperatura de processo, como maienita (12CaO.7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), anortita (CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>) e gelenita (2CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.SiO<sub>2</sub>). No segundo, o fluxo de aço gera uma região de pressão negativa na placa superior (principalmente na condição de abertura parcial da válvula) de modo que o vapor de Ca converge nesse local, reduzindo o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e o SiO<sub>2</sub> do refratário, o que pode desestabilizar a estrutura da matriz ([Ca]<sub>vapor</sub>+SiO<sub>2</sub>→Si+2CaO; [Ca]<sub>vapor</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>→2Al+3CaO).

As placas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C devem ser produzidas a partir de materiais de alta confiabilidade. Além de placas de válvula gaveta (panela e distribuidor), tem-se aplicação em tampão, tubo longo e tubo submerso, e ainda usos mais conhecidos como tijolos de revestimento (e segurança) e diversos materiais não moldados (concretos, massas de reparo, etc.). Os refratários aluminosos são produzidos com agregados de alumina e matriz composta por alumina, grafite, ligante e aditivos antioxidantes, como Al e Si metálicos. Os aditivos produzem fases cerâmicas como AlN, Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, SiC e Sialon-β que, dependendo das condições termodinâmicas e do

Tabela I - Propriedades dos materiais refratários usados em placas de válvula gaveta [5].

[Table I - Properties of refractory materials used in the gate valve plates [5].]

Fórmula química (tipo de placa)		MgO-C	MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C	ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C
Composição	MgO	89,5	23,7	-	-
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,4	75,3	-	95,5
	ZrO <sub>2</sub>	-	-	94,5	-
	C	3,9	-	-	-
Porosidade aparente (%)		4,8	6,9	5,3	3,12
Módulo de ruptura a 25 °C (MPa)		25	22	12	23
Módulo de ruptura a 1400 °C (MPa)		44	39	9	38
Expansão térmica linear a 1500 °C (%)		1,94	1,30	1,05	1,20

formato de fases, podem aumentar a resistência à quente do material e, simultaneamente, aumentar a resistência ao choque térmico [8]. Aditivos em escala nanométrica vêm sendo investigados e mesmo utilizados, como a alumina em estrutura de folhas ou whiskers, espinélio ( $MgAl_2O_4$ ) e nanotubos de carbono, os quais propiciam melhores propriedades físicas e termomecânicas [9].

As placas aluminosas de ligação cerâmica são as mais utilizadas dentre as placas cerâmicas e consistem basicamente de agregados de alumina e de mulita, com matriz mulítica, sendo duplamente impregnadas com alcatrão após a queima [2]. Mais recentemente, foram desenvolvidas as placas de alta alumina com ligação de carbono (resina fenólica), com agregados de alumina sinterizada ou fundida e de zircônia-mulita (eletrofundida) [2]. O carbono, presente em muitas composições de materiais refratários, tem como funções minimizar a penetração de escória, por diminuir a molhabilidade, e aumentar a resistência ao choque térmico, pelo aumento da condutividade térmica [10]. Os ligantes mais modernos utilizados são as resinas fenólicas, as quais contribuem à formação de carbono residual e apresentam a vantagem de não serem tóxicas, como o piche e o alcatrão. Aditivos metálicos podem ser utilizados para se aumentar o grau de grafitização do carbono provenientes das resinas após a queima [11].

No presente artigo, analisaram-se dois produtos de composição aluminosa de diferentes fornecedores, mas que variaram em algumas propriedades de acordo com os critérios escolhidos pelos fabricantes. Procurou-se explicá-los a partir da sua caracterização química, física e microestrutural, bem como seu desempenho em serviço. A análise de uma placa que saiu antes de atingir a vida útil média foi realizada, explicando-se o porquê de sua retirada, inserindo-se no contexto do presente trabalho como estudo de caso.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Placas refratárias de diferentes fornecedores utilizadas no sistema de válvula gaveta foram analisadas neste trabalho, sendo uma produzida no Brasil e outra importada. A composição das placas é mostrada na Tabela II, de acordo com os dados fornecidos pelos fabricantes. A placa A contém como diferencial a presença de ligação tipo carbono-silício sendo duas vezes impregnada com piche e coqueificada. A placa B de composição do sistema alumina-zircônia-carbono é também impregnada com piche e coqueificada. Em princípio, as placas possuíram propriedades semelhantes, considerando-se porosidade e resistência mecânica a frio [12], o que é esperado, em consequência da presença do mesmo tipo de ligante.

A avaliação de fases presentes foi realizada por difração de raios X, DRX (difratômetro Phillips, X'Pert MPD). A microestrutura foi analisada em microscópio eletrônico de varredura, MEV (Hitachi, TM3000), e espectroscopia por energia dispersiva de raios X, EDS (Oxford Instruments, SwiftED3000). Para esta análise, as amostras foram colocadas

Tabela II - Composição química e características técnicas das placas A e B.

[Table II - Chemical composition and technical characteristics of the plates A and B.]

Válvula gaveta	A	B
$Al_2O_3$ (%)	93,1	84-88
C (%)	7,7	6-9
$SiO_2$ (%)	6	-
$ZrO_2$ (%)	-	1,5-3,5
Densidade aparente ( $g/cm^3$ )	3,07	3,22-3,34
Porosidade aparente (%)	5	2-8
Resistência à compressão (MPa)	-	150-330
Resistência à flexão (MPa)	32,0	-
Resistência à flexão a quente, 1400 °C x 30 min (MPa)		mín. 14

sobre um suporte de alumínio previamente preparado com uma fita adesiva de carbono. As amostras foram obtidas por corte a seco e o polimento foi igualmente realizado a seco, com lixas de grana crescente (de 100 a 1200). A avaliação de uma placa usada (*post mortem*) foi realizada por meio da análise em difração de raios X com o objetivo de se verificar a formação de fases de corrosão. Amostras foram retiradas da superfície interna do canal: da superfície; e a uma distância radial de aproximadamente 2 mm (placa B). Outra amostra da região mais externa (afastada do canal) foi igualmente retirada para análise comparativa, mas não apresentou diferença em relação ao difratograma da placa nova. A resistência mecânica à flexão e a absorção de água foram ensaiadas de acordo com as normas NBR 6113 [13] e 6220 [14], respectivamente.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### *Análise das placas dos fabricantes A e B*

A Fig. 2 mostra duas placas refratárias provenientes de diferentes empresas. Nota-se que elas apresentaram design bastante diferenciado. O refratário A, por ser de maior tamanho, teoricamente apresentaria ganhos em termos de maior percurso de deslizamento entre placas, impactando no controle do fluxo de aço, o que levaria a diminuição de tensões termomecânicas e melhor distribuição térmica, sendo que o aquecimento do jato de aço poderia se distribuir por uma maior região da placa. Esta característica pode ser importante, principalmente quando se trabalha com o bloqueio parcial do fluxo de aço. A peça do fornecedor B possuiu menor tamanho, cumprindo a mesma função com menor quantidade de matéria-prima.

A Fig. 3 apresenta o resultado da análise de DRX comparativa entre as placas A e B. A placa A apresentou principalmente coríndon e carbono, sendo que estas duas fases foram em comum com a placa B (possivelmente com pequenos picos referentes à badeleíta não indicados na figura). Além da alumina e do carbono, a placa A apresentou





Figura 2: Placas dos fornecedores A e B.  
[Figure 2: Plates from suppliers A and B.]

também o silício metálico em sua composição. Comumente empregado como antioxidante, o Si pode vir a formar o SiC ao reagir com o grafite, ou carbono proveniente do piche, contribuindo ao aumento da resistência mecânica à quente [15]. Observa-se no difratograma da placa B a presença das fases principais carbono e coríndon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), mas também a presença de badeleíta ( $\text{ZrO}_2$ ). Em relação aos outros compostos, os resultados das análises de DRX corroboraram com a composição química da folha de dados das duas placas. A região analisada, afastada do orifício do canal, não apresentou alterações significativas de composição com o uso, de modo que essas fases devem perdurar durante a vida útil da placa.

A prática industrial revelou que a peça do fornecedor A apresentou vida útil de 6 corridas (valor restrito por segurança operacional, mas apresentando possibilidade de maior vida útil, chegando em teste a 8 corridas), enquanto a do fornecedor B teve duração máxima significativamente

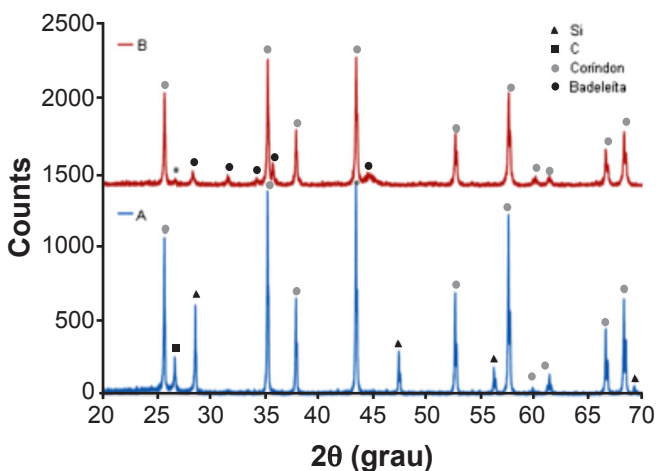


Figura 3: Difratomogramas de raios X das válvulas gaveta placa A e placa B.  
[Figure 3: X-ray diffraction patterns of the gate valve plate A and plate B.]

menor de 4 corridas. Baseando-se no melhor desempenho da placa A e nas diferenças na composição das placas, pôde-se concluir que o melhor desempenho da placa A se deveu à presença de silício metálico na composição. Esse aditivo contribui ao fechamento da porosidade, o que aumenta a resistência à oxidação, mantém o carbono na microestrutura, garantindo, assim, menor molhabilidade e maiores difusão térmica e resistência à corrosão e ao choque térmico (além do potencial para uma maior resistência a quente da peça, devido à formação de SiC [15]). O teor de  $\text{ZrO}_2$  na placa B não estaria contribuindo ao melhor desempenho desse material, possivelmente por se tratar de aço baixo teor de Ca. A zircônia de granulometria fina distribuída na

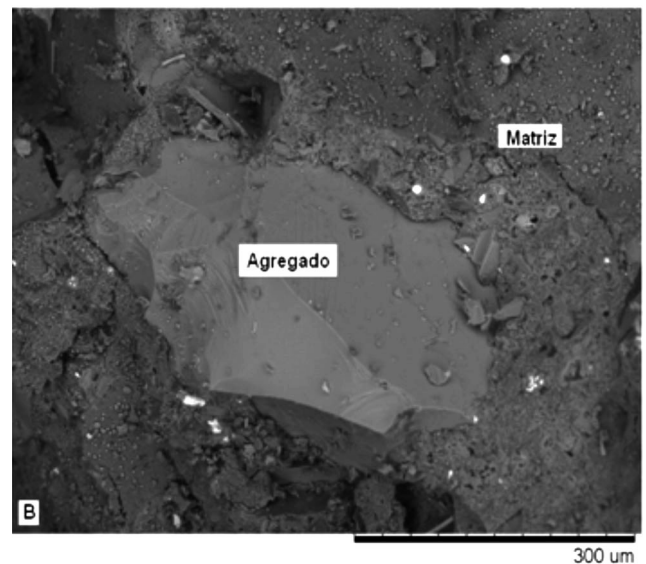
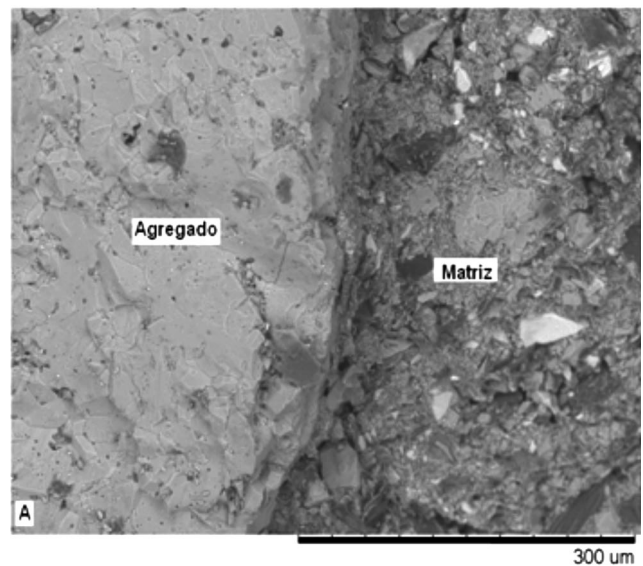
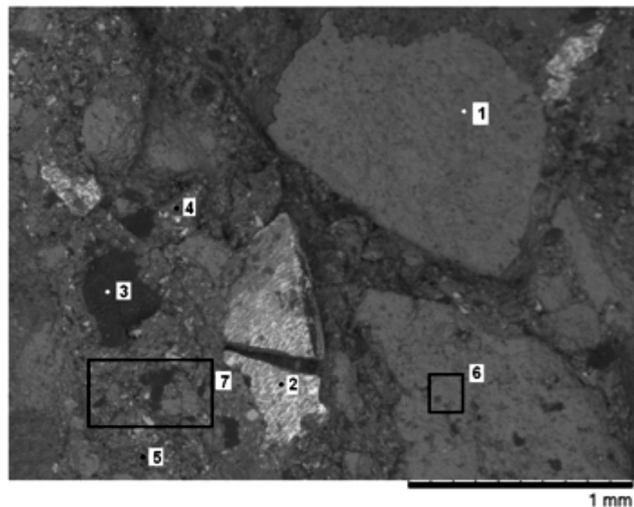


Figura 4: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das placas A e B. O agregado em destaque em A é tipicamente alumina tabular, enquanto em B é um agregado sinterizado.

[Figure 4: SEM micrographs of the plates A and B. The highlighted aggregate in A is typical tabular alumina, while in B is sintered aggregate.]



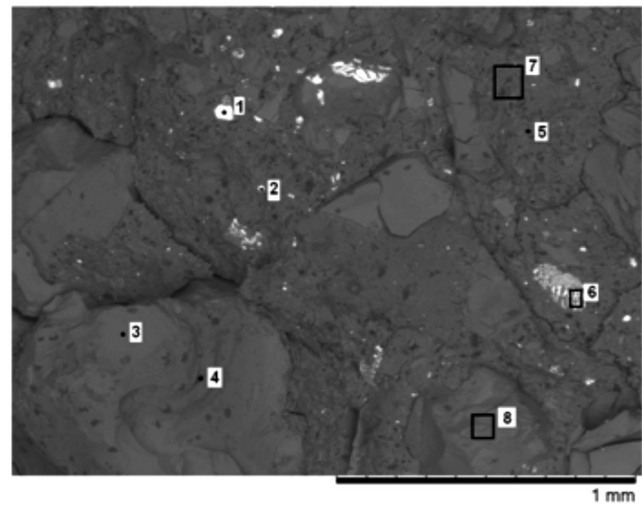
Elemento / (%)	1	2	3	4	5	6	7
Oxigênio	38,35	54,32	15,01	35,68	31,60	40,47	31,66
Alumínio	22,17	31,40	9,27	10,89	7,58	22,34	12,36
Carbono	37,88	9,71	70,76	43,49	56,69	35,32	50,51
Zircônio		3,22		1,04			
Silício	1,59	0,84	4,60	6,89	3,35	1,88	5,19
Sódio		0,50	0,35	1,73	0,77		0,28
Cálcio				0,35			

Figura 5: Análise em MEV-EDS da placa A: agregados: 1, 6; matriz: 5, 7; grafite: 3; impurezas: 2, 4.

[Figure 5: Analysis by SEM-EDS of plate A: aggregates: 1, 6; matrix: 5, 7; graphite: 3; impurities: 2, 4.]

microestrutura gera um aumento da tenacidade à fratura e da resistência ao choque térmico, por meio do mecanismo de microtrincamento, em decorrência da transformação polimórfica da zircônia [16]. Não é, entretanto, utilizada por esse motivo em refratários do sistema  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ -C. Ressalva-se apenas, que além dessas considerações, houve diferença significativa de design entre as peças. Observando-se as imagens ao MEV na Fig. 4, nota-se uma clara diferença entre as microestruturas das placas A e B. O melhor desempenho da placa A seria uma consequência da adição de alumina tabular, a qual propicia uma maior resistência à corrosão e à erosão.

A análise química via EDS (Figs. 5 e 6) mostra uma pureza consideravelmente maior nos agregados que constituíram a placa A (ponto 1 e área 6, Fig. 5), apresentando teores bem menores de sílica que na placa B (pontos 3 e 4, área 8, Fig. 6). A matriz de A mostra valores de sílica (ponto 5 e área 7, Fig. 5) um pouco menores que da placa B, mas naquela a adição foi intencional (Tabela II). Portanto, a sílica presente na placa B pode ser considerada como um maior teor de impureza. O teor de sílica da placa B, por não ser fornecido pelo fabricante e ter aparecido reiteradamente na análise por EDS, foi analisado por espectrômetro de emissão atômica de plasma-ICP, tendo como resultado o valor de 12,5%. A ausência na placa B de uma fase com sílica na Fig. 3, como a mulita, significa que a sílica se encontrou dispersa na microestrutura, possivelmente como impureza. Sabe-se que a sílica amorfa pode ser utilizada como forma



Elemento / (%)	1	2	3	4	5	6	7	8
Oxigênio	39,30	41,91	39,80	45,13	40,93	44,29	42,98	36,73
Alumínio	19,17	22,10	20,85	23,20	18,03	22,35	21,55	21,47
Carbono	33,73	26,99	30,96	20,93	34,40	26,42	28,16	31,82
Zircônio		1,14	0,30				0,91	
Silício	7,28	7,31	7,74	10,05	6,25	6,26	6,58	9,55
Sódio	0,40	0,53	0,35	0,57	0,39	0,39	0,21	0,42
Outros	0,11			0,11		0,29		
	(S)			(K)		(Fe)		

Figura 6: Análise em MEV-EDS da placa B: agregados: 3, 4 e 8; matriz: 5, 7; impurezas: 1, 2 e 6.

[Figure 6: Analysis by SEM-EDS of plate B: aggregates: 3, 4 and 8; matrix: 5, 7; impurities: 1, 2 and 6.]

de diminuir a expansão térmica da alumina e formar mulita em temperatura elevada. Esta pode propiciar um melhor intertravamento da microestrutura, porém pode diminuir a resistência a quente na formação de compostos de menor temperatura de fusão [17]. Na Fig. 5, a análise do ponto 2 mostrou claramente um agregado com aspecto de cor clara, mas com composição predominantemente de alumina e um teor razoável de zircônia (esse material aparece em caráter eventual na microestrutura). O ponto 4 representa uma partícula cuja composição por EDS é de um material de menor refratariedade. Nesta mesma linha de análise, na Fig. 6 têm-se diversas composições de impurezas como os pontos 1, 2 e 6.

O fato de um material mais nobre apresentar maior vida útil significa uma maior resistência à erosão ao fluxo de aço, como resultado também de sua maior refratariedade. Possivelmente, tem-se também uma maior resistência à corrosão química, seja frente aos constituintes do aço, ou por contato com escória. Como é conhecido, as placas magnesianas apresentam melhores resultados para aços de alto teor de Ca em relação às placas aluminosas, as quais possuem significativa maior resistência à erosão frente às magnesianas, o que prova a importância da resistência à corrosão [6]. Para aços comuns, tanto o aumento da resistência à erosão, quanto o aumento da resistência à corrosão (alumina tabular e/ou alumina de alta pureza), foram favoráveis ao aumento da vida útil no presente estudo, na comparação dos materiais em teste industrial.



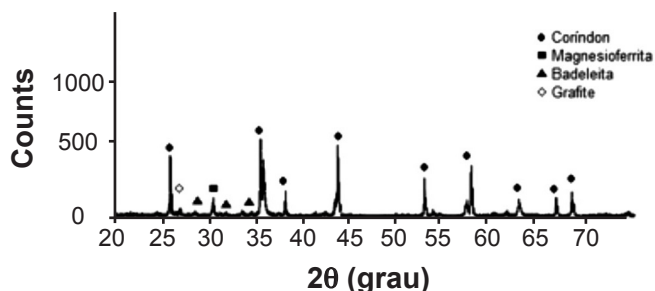


Figura 7: Difratoograma de raios X da placa B usada (*post mortem*). Amostras retiradas da região do canal da placa (superfície + ~2 mm).

[Figure 7: X-ray diffraction pattern of the used plate (*post mortem*). Samples removed from the plate channel region (surface + ~2 mm).]

#### Caracterização comparativa entre placa nova e usada

A Fig. 7 mostra a análise da placa usada (*post mortem*) da região mais interna (canal). Observaram-se as fases coríndon, grafite e badeleíta ( $ZrO_2$ ), também encontradas na placa nova, Fig. 3, e a presença de magnesioferrita ( $MgFe_2O_4$ ). Esta fase indicou reação entre o óxido de ferro e o óxido de magnésio, sendo o primeiro advindo possivelmente da oxidação do ferro metálico (após lingotamento) e/ou da escória, e o segundo proveniente da escória (e/ou do revestimento refratário). É interessante destacar a ausência de compostos característicos da corrosão entre escória e a placa como os aluminatos de cálcio, os quais possuem baixa temperatura de fusão e são comumente encontrados na corrosão de refratários aluminosos [18]. A ausência de compostos formados a partir de componentes da estrutura da placa ( $Al_2O_3$ ) indica somente uma reação na face exterior (magnesioferrita), provavelmente sem grandes consequências à estrutura da peça, desde que sua infiltração seja pequena.

Esses resultados sugerem que o principal fator de desgaste desta placa seja o mecanismo de erosão. Entretanto, deve-se salientar que a presença de reações de corrosão pode não estar evidente, mas de alguma forma elas podem ter contribuído para o enfraquecimento da superfície de contato da peça. Ressalva-se que este estudo descrito neste item foi realizado com placas em condições normais de operação, ou seja, quando não houve visualmente a presença de escória aderida na placa (o estudo sobre interação entre placa e escória é analisado em outro trabalho [19]). A dificuldade da seleção de materiais para placas ocorre justamente devido à diversidade de fatores que podem determinar a sua vida útil, variando-se as causas em diferentes corridas. Exemplo desses fatores podem ser encontrados em [20].

#### Estudo de caso: placa retirada após uma corrida

Procurou-se verificar a origem de falha ou dano em uma placa que apresentou desgaste severo no canal de vazamento após uma única corrida, sendo a mesma retirada de operação



Figura 8: Placa BF com desgaste severo após uma corrida. Em destaque região retirada da placa para análise.

[Figure 8: BF plate with severe wear after one run. Highlight: region of the plate for analysis.]

(denominada 'placa BF'). Por meio de análise de difração por raios X e medidas de resistência mecânica e absorção de água da placa foi possível identificar as fases e analisar problemas estruturais que explicassem a corrosão/desgaste da placa BF. A Fig. 8 mostra o aspecto da placa retirada de operação para análise, na qual se observa um intenso desgaste e aumento do diâmetro do canal (bem maior em relação ao material novo, Fig. 2). A análise de DRX foi realizada com a amostra retirada da região da superfície do canal (Fig. 8), sendo a mesma apresentada na Fig. 9. Observou-se a presença de quatro fases distintas (coríndon, magnesioferrita, grafite e óxido de zircônio). Com exceção da fase magnesioferrita as outras três fases também foram identificadas na análise de DRX da placa nova (Fig. 3) e placa usada (Fig. 7). A fase de magnesioferrita  $[(Mg,Fe)(Cr,Al)_2O_4]$  possui elevado ponto de fusão (~2000 °C) e, provavelmente, foi oriunda de reação com a areia de vedação utilizada para o fechamento do canal da placa [21]. A presença da fase magnesioferrita na superfície da válvula gaveta sugeriu a reação em alta

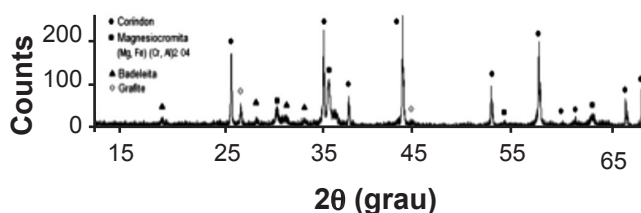


Figura 9: Difratoograma de raios X da placa BF. Amostra retirada da região indicada na Fig. 8.

[Figure 9: X-ray diffraction pattern of BF plate. Sample from region indicated in Fig. 8.]

temperatura, envolvendo a areia de vedação e a superfície do canal da válvula. Além disso, é muito provável que esta reação tenha ocorrido em consequência da não abertura livre da válvula com a necessidade de utilização do maçarico de oxigênio, proporcionando energia suficiente para a fusão da areia e sua reação com a superfície da placa, fato que potencializou o desgaste do canal de placa.

A resistência mecânica à flexão da placa BF foi  $15,5 \pm 0,4$  MPa enquanto a resistência média da placa nova foi  $19,1 \pm 1,8$  MPa. Com base nestes resultados, pôde-se supor que não houve uma relação direta entre resistência mecânica e desgaste da placa. A resistência de  $15,5$  MPa é suficientemente alta para garantir a integridade da placa e indicou uma boa resistência de ligação entre matriz e particulado. A absorção de água da placa BF foi de  $0,83\%$  enquanto a absorção da placa nova foi de  $0,81\%$ . Este resultado corroborou com a análise da resistência mecânica, considerando-se que a porosidade aberta das placas refratárias foi similar. Embora os refratários não devam necessariamente ser projetados para suportarem as condições de exceção como aquelas descritas acima, o uso de oxigênio, mesmo que ocasional, implica no desgaste do refratário, o qual é menor para refratários mais nobres.

## CONCLUSÕES

A caracterização por difratometria de raios X de duas placas de refratários comerciais mostrou a presença de fases de compostos semelhantes (carbono e óxido de alumínio) e distintas (Si na placa A, e  $ZrO_2$  na placa B). A análise em MEV/EDS mostrou diferenças significativas dos constituintes de ambas, como a presença de alumina tabular e uma menor quantidade de impurezas na placa A. Estes fatores foram considerados responsáveis pelo melhor desempenho da placa A em teste na planta industrial. O melhor desempenho de uma placa com agregados de elevada pureza (placa A com alumina tabular e de composição mais pura) prova importância da seleção e utilização de aluminas de alta qualidade, como forma de aumentar a vida útil de placas, pelo aumento da resistência química e da resistência à erosão. A análise de uma placa usada (*post mortem*, visualmente sem presença residual de escória) mostrou seu desgaste como consequência da erosão direta com o fluxo de aço. A ausência de fases características de corrosão não significou que reações químicas de corrosão não possam ter ocorrido e contribuído à perda de resistência do material (elas podem ter sido removidas pela ação erosiva do fluxo de aço). A análise de uma placa que sofreu desgaste severo (saindo de operação em uma única corrida) não apresentou diferenças significativas nos valores de resistência mecânica e também de porosidade aberta (absorção de água) que justificassem sua retirada de operação. No entanto, a presença da fase

magnesiocromita na superfície sugeriu a reação em alta temperatura envolvendo a areia de vedação e a superfície do canal da placa. A grande energia oriunda do maçarico de oxigênio, utilizada na operação de abertura e limpeza dessa válvula, pode ter proporcionado seu elevado desgaste na região do canal da placa.

## REFERÊNCIAS

- [1] Z.D. Nascimento, “Efeito do cálcio no desgaste das placas refratárias de válvula gaveta de distribuidor no processo de lingotamento contínuo”, Diss. Mestrado, Univ. Fed. Ouro Preto (2007).
- [2] G. Banerjee, P. Bajoria, S. Kumar, S.K. Shrivastava, J. Chaudhuri, *Tehran Int. Conf. Refractories* (2004) 208-215.
- [3] M. Labadie, M. L. Dignani, S. Camelli, *J. Mater. Res. Technol.* **1**, 2 (2012) 103-108.
- [4] J.P. Bitouzet, F. Goulven, J. Schoennahl, *Key Eng. Mater.* **132-136** (1997) 1794-1797.
- [5] K. Akamine, *Taikabutsu Overseas* **18**, 1 (2008) 22-27.
- [6] C.M. Galinari, A.A. Campos, *Tecnol. Metal. Mater. Miner.* **11**, 1 (2014) 82-87.
- [7] U. Hintzen, *J. Eur. Ceramic. Soc.* **1** (2001) 337-344.
- [8] B. Zhu, Y. Zhu, X. Lin, F. Zhao, *Ceram. Int.* **39** (2013) 6069-6076.
- [9] V. Rongos, C.G. Aneziris, *Ceram. Int.* **38** (2012) 919-927.
- [10] A.M. Segadães, *Refratários*, Univ. Aveiro (1997) 65.
- [11] C.S. Bitencourt, V.C. Pandolfelli, *Cerâmica* **59**, 349 (2013) 1-26.
- [12] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, *Introduction to ceramics*, New York: John Wiley Sons (1976).
- [13] ABNT - Assoc. Brasil. Normas Téc., NBR 6113, “Materiais refratários densos conformados - determinação da resistência à flexão à temperatura ambiente” (1997).
- [14] ABNT - Assoc. Brasil. Normas Téc., NBR 6220, “Materiais refratários densos conformados - determinação da densidade de massa aparente, porosidade aparente, absorção e densidade aparente da parte sólida” (1997).
- [15] H. Fan, Y. Li, S. Sang, *Mater. Sci. Eng. A* **528** (2011) 3177-3185.
- [16] C.A. Schacht, *Refractories handbook*, Marcel Dekker, New York (2004).
- [17] S.K. Patra, “Effect of specially formulated graphite on the thermo-mechanical properties of  $Al_2O_3$ -C slide gate plate refractory”, Bachelor Thesis, Nat. Inst. Techn. Rourkela, India (2014) 9.
- [18] W.E Lee, S. Zhang, *In. Mater. Rev.* **44**, 3 (1999) 77-104.
- [19] B.B. de Sousa, S.R. Bragança, *Cerâmica*, *in press*.
- [20] R.O. Nunes, “Aplicação da probabilidade para aumentar a vida útil de placas refratárias utilizadas em válvula gaveta em uma aciaria semi-integrada”, *Trab. Concl. Curso*, Univ. Vale Rio Sinos, RS (2012).
- [21] R.T. da Cruz, G.F. Pelisser, W.V. Bielefeldt, S.R. Bragança, *Mater. Res.* **19**, 2 (2016) 408-412.  
(*Rec. 29/06/2016, Rev. 28/07/2016, Ac. 02/10/2016*)