

ASPECTOS TEÓRICOS E PRÁTICOS SOBRE A CORROSÃO DE REFROTÁRIOS UTILIZADOS NA METALURGIA

S. R. Bragança

Universidade Federal do Rio Grande Sul – DEMAT/UFRGS

Av. Osvaldo Aranha 99/705 PoA-RS 90035-190

saulorb@ufrgs.br

RESUMO

Neste trabalho foi realizada uma revisão dos principais aspectos encontrados na literatura especializada sobre corrosão de refratários, avaliando-se a viabilidade de determinados ensaios e relacionando-se com resultados experimentais. O principal fator de desgaste dos refratários é considerado o ataque químico que o material sofre, porém ele é influenciado também por fatores térmicos e mecânicos, sendo muitas vezes fatores concomitantes. O aumento da vida útil dos refratários enfrenta a compreensão de fenômenos complexos e depende de fatores operacionais, cujo controle e quantificação são difíceis no dia-a-dia da empresa, além das propriedades físicas e químicas dos refratários. Na abordagem proposta, mostra-se dados da investigação do desgaste corrosivo de refratários MgO-C, incluindo-se dados de análise microestrutural, procurando-se relacionar os resultados experimentais com a perspectiva teórica da literatura.

Palavras-chaves: refratários, corrosão, aciaria, escórias

INTRODUÇÃO

O desgaste de refratários é em geral um processo que ocorre gradualmente, tendo como principal fator a corrosão química e, em alguns casos, é fortemente acelerado devido a danos em consequência das oscilações térmicas. De acordo com o tipo de refratário empregado e a região em que o mesmo se encontra, o grau de corrosão química pode variar bastante na degradação do material. Fenômenos

mecânicos também podem exercer considerável influência, como a erosão, abrasão e esforços de compressão, flexão e tração. Em geral, diz-se que a corrosão química inicia a degradação e as tensões térmicas e mecânicas levam à degradação final do tijolo ⁽¹⁾. A estrutura e as propriedades físicas do revestimento refratário são também fundamentais, assim como sua compatibilidade com as escórias.

A velocidade das reações de corrosão vai depender das propriedades e concentrações dos reagentes (refratário e escória) e da temperatura, sendo influenciada pela concentração de outras substâncias (impurezas) e pelas áreas das superfícies em contato. A taxa de reação vai depender da difusão dos reagentes, da velocidade da reação química e da velocidade de saída dos produtos da reação. Estes conceitos bastante conhecidos no estudo das reações químicas aplicam-se bem ao estudo dos refratários. No entanto, o que torna difícil de compreender o processo de corrosão é o mecanismo da corrosão, ou seja, a descrição detalhada da sequência de etapas que determinam o grau e a velocidade de degradação do refratário, do qual se descobre quais fatores são mais relevantes.

Para a análise dos refratários, utilizam-se amostras provenientes do revestimento após o uso industrial do mesmo (*post-mortem*) ou de testes de corrosão em laboratório. No primeiro caso, é difícil se conhecer com exatidão as condições do teste, como a composição química local, e no segundo, não se consegue simular plenamente as condições reais, como o perfil de temperatura através do revestimento. Esse contexto cria evidentemente algumas barreiras para compreensão dos fenômenos de corrosão.

Repetidas vezes, encontra-se na literatura, que a corrosão de materiais refratários é complexa. No presente estudo, procura-se mostrar os diversos aspectos envolvidos iniciando-se pela microestrutura e as propriedades físico-químicas do revestimento refratário, analisando-se as condições operacionais e propriedades das escórias, finalizando-se com as perspectivas futuras em relação à redução do desgaste de material refratário. Assim, serão apresentados exemplos teóricos da literatura, discutindo-se a aplicação prática dos mesmos. Os principais exemplos são da metalurgia secundária, principalmente de tijolos refratários magnésia-carbono e doloma-carbono.

Microestrutura dos refratários

A microestrutura de um tijolo refratário MgO-C curado consiste de partículas grandes ou agregados (maiores que 200 μm), partículas médias e pequenas (menores que 100 μm), que formam a matriz juntamente com um ligante (como resinas ou piche); poros e aditivos anti-oxidantes.

A Figura 1 mostra a análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV - Jeol JSM-5800) e a Tabela 1 a microanálise química (microsonda de energia dispersada EDS - Noran) de um tijolo MgO-C ligado a piche e curado. Os aspectos mais relevantes da microestrutura como a distribuição de tamanho de partículas, a composição das fases agregados e matriz, a fase ligante e a presença de aditivos são discutidos a seguir.

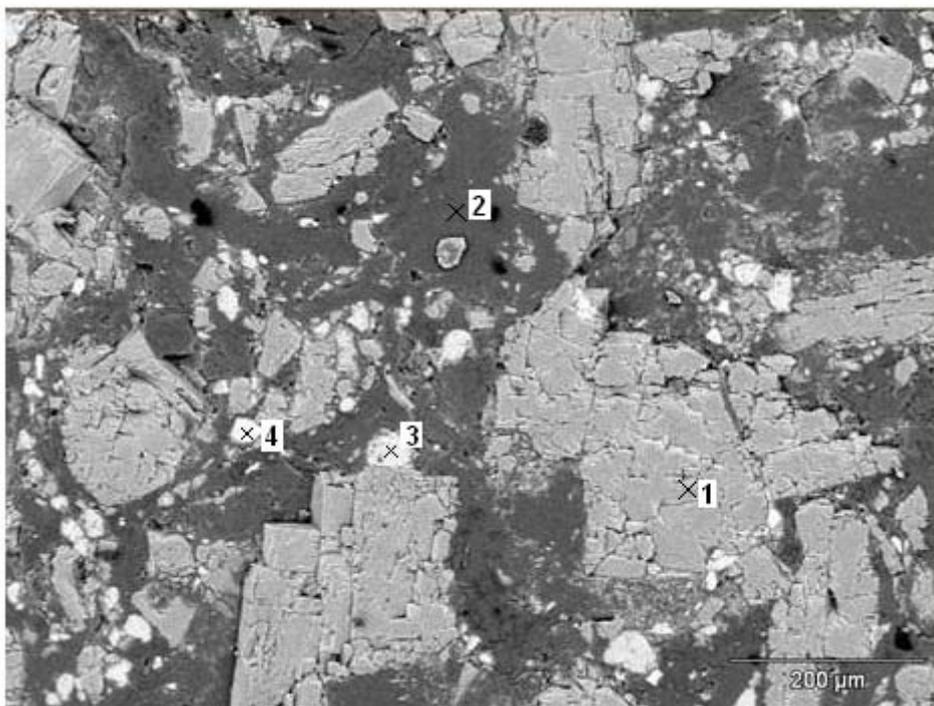


Figura 1: Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura de um Tijolo refratário *in natura* mostrando a distribuição de tamanhos das partículas de magnésia: (1) Agregado de magnésia (grãos eletrofundidos), (2) Matriz ligante de piche, (3 e 4) Presença de antioxidantes.

Tabela 1: Composição química em microsonda EDS dos tijolos refratários de MgO-C com antioxidantes (composição química em porcentagem de peso). Pontos de análise referentes à Figura 1.

Pontos EDS / %	C	O	Mg	Al	Si
1		39,70	60,30		
2	100				
3		47,07		52,93	
4		53,26			46,74

Os agregados, cuja dimensão pode chegar à escala de milímetros, são os componentes que apresentam maior resistência à fluência e à corrosão. Esta fração grosseira é ainda observada mesmo em caso de corrosão severa. Isto é consequência da maior resistência à dissolução, característica intrínseca à menor área de contato exposta ao meio (menor razão de área superficial por volume). Em geral, quanto maior a pureza e menor a porosidade do agregado, maior será a resistência à corrosão.

É importante destacar também que os agregados são formados por partículas pequenas e/ou grãos policristalinos, cuja ligação é formada no processo de calcinação à morte e sinterização ou eletrofusão da matéria-prima. A ligação direta entre grãos (monogrãos ou cristalitos) proveria alta resistência à corrosão. No entanto, as impurezas ou adições intencionais (Fe_xO_y , SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , Cr_2O_3) formam as chamadas segundas fases, como silicatos, responsáveis pela ligações entre grãos (e partículas) em menores temperaturas. Atenção especial se dá à razão CaO/SiO_2 que determina a natureza do minerais que podem se formar. Procura-se manter a razão $\text{CaO}/\text{SiO}_2 > 2$ para se obter fases mais refratárias como silicatos dicálcico e tricálcico nos agregados. Porém, fatores complexos e difíceis de prever como a formação de soluções sólidas (silicatos de Ca, Fe, Mg) e mesmo o grau de solubilidade do CaO e Fe_xO_y nos cristalitos de MgO , complicam essas generalizações, pois alteram a razão CaO/SiO_2 , levando à formação de líquidos nos interstícios^(2,3,4).

Landy⁽²⁾ conclui que as impurezas do grão de MgO devem ser menores que 2,5% e para os refratários de maior qualidade, para aplicações em painéis para aço

e BOF devem ser <1%. A razão CaO/SiO₂ preferencialmente >3. O percentual total de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ de 0,1-0,2% e preferencialmente B₂O₃ < 0,01%. Para outras aplicações essas especificações mudam.

O tamanho de cristalito também é importante, pois maiores tamanhos significam a redução da área superficial e menores quantidades de fases secundárias. Encontram-se produtos refratários com óxido de magnésio sintético, queimado à morte, com cristalitos de 100-200µm. Porém, melhores resultados em termos de resistência à corrosão são obtidos com refratários que contém ao menos parte dos chamados grãos (eletro)fundidos cujo tamanho de cristalito pode chegar a milímetros e os grãos individuais de MgO podem ser compostos por fragmentos de monocristais de MgO ⁽⁵⁾. A Figura 2 mostra uma comparação entre as características de agregados de MgO sinterizados e eletrofundidos, onde observa-se a maior porosidade inter e intragranular dos primeiros.

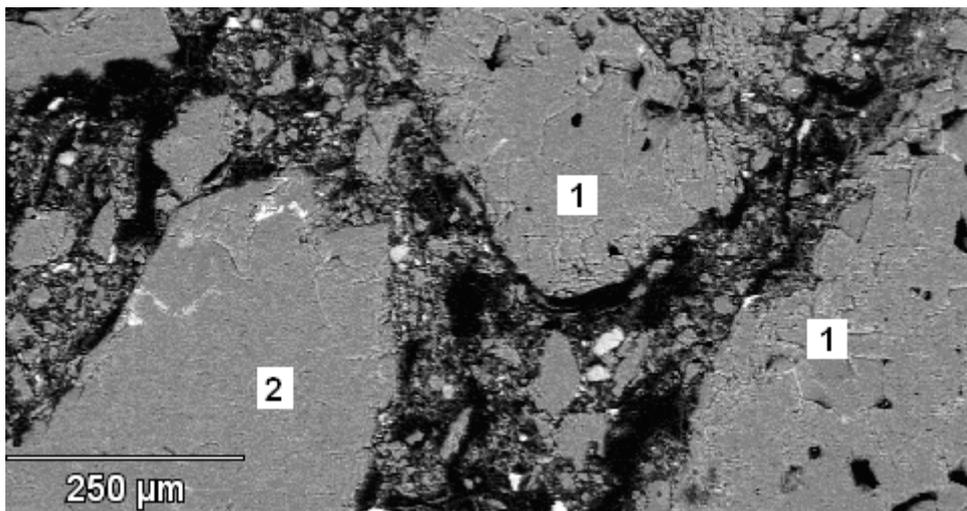


Figura 2: Imagem obtida em MEV. Tijolo refratário *in natura* mostrando agregados sinterizados (1) e eletrofundidos (2).

A Figura 3 mostra em detalhe um agregado sinterizado. Em relação à corrosão, observa-se que a quantidade de porosidade conectada é acentuada, o que significa uma menor resistência à penetração de escória e, por conseguinte, menor resistência à dissolução. A porosidade em formato esférico é fechada e isolada e por este motivo não favorece tanto à corrosão como a conectada, embora signifique

igualmente o aumento de área superficial, assim que a frente de corrosão chegar ao poro. Por outro lado, poros fechados diminuem a fragilidade do agregado.

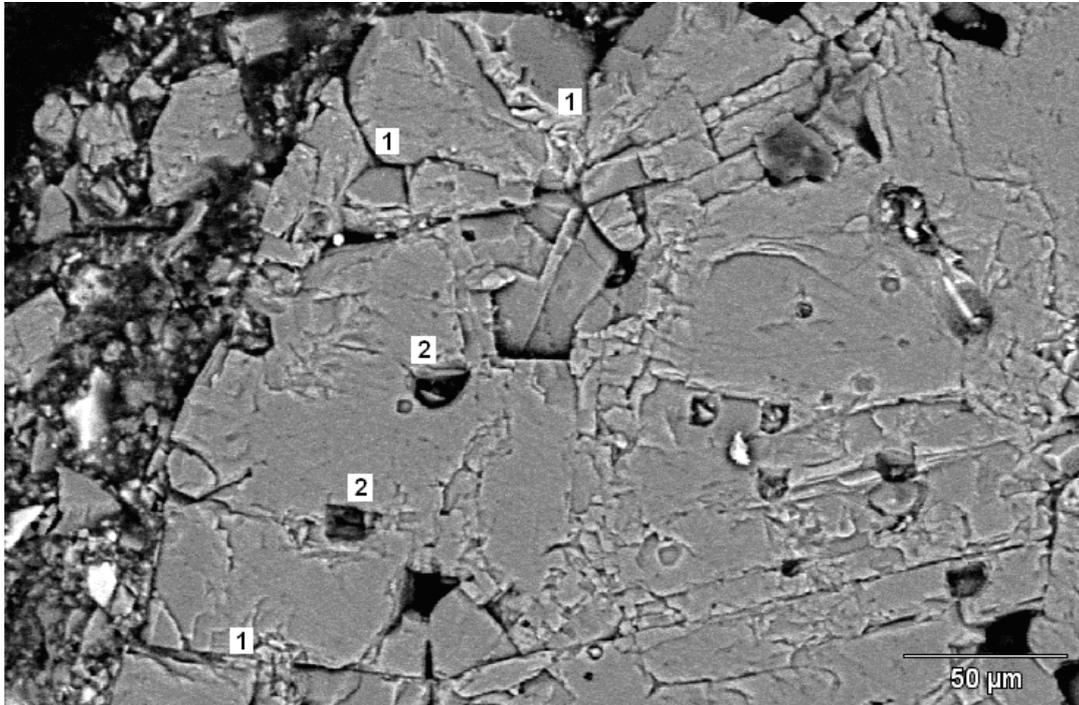


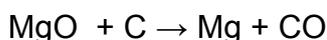
Figura 3: Imagem obtida em MEV. Tijolo refratário *in natura* mostrando detalhe de agregado sinterizado. (1) poros abertos, (2) poros fechados.

A matriz é formada por partículas bem menores que os agregados e apresenta normalmente mais impurezas, como óxidos diversos e silicatos (principalmente os de ferro e de cálcio), além de considerável maior porosidade que os agregados, sendo por isso a região que sofre maior corrosão ⁽⁵⁾. Normalmente, a corrosão química dos tijolos refratários começa pela penetração da escória através dos poros e, em casos de corrosão severa da matriz, ocorre a remoção/dissolução da matriz, de modo que os agregados fiquem soltos e posteriormente são erodidos do refratário ^(5,6,7).

As partículas menores com menor raio de curvatura e formatos irregulares apresentam, intrinsecamente, maior taxa de solubilidade na escória. No entanto, não é possível modificar esse sistema, pois tal fração de tamanho de partículas é necessária ao melhor empacotamento, ou seja, ao preenchimento do espaço entre agregados, e a própria ligação do conjunto.

O carbono presente na matriz vem de uma ou mais fonte, seja na forma amorfa como negro de fumo e carbono pirolítico, este derivado do piche ou de resinas ligantes, ou na forma cristalina de flocos de grafites, podendo este ser classificado também como parte do sistema agregado. Os estudos realizados não chegaram a uma conclusão definitiva sobre qual forma o carbono é mais efetivo ⁽³⁾. No entanto, o grafite apresenta maior resistência à oxidação e promove maior condutividade térmica que o carbono amorfo. Estudos recentes mostram dados de redução da oxidação com o aumento de teor de grafite ⁽⁸⁾. A função do carbono/grafite é principalmente evitar a molhabilidade pela escória e aumentar a condutividade térmica. O aumento desta apresenta duas consequências: maior resistência ao choque térmico e o abaixamento da temperatura da escória, aumentando a viscosidade e diminuindo a penetração. Cuidados devem ser tomados com as impurezas no grafite e com as cinzas geradas, pois podem contribuir para formação de eutéticos ⁽³⁾.

É interessante notar que do ponto de vista termodinâmico o uso do carbono constitui um paradoxo, já que esse promove a redução da magnésia:



No entanto, o vapor de magnésio ao atingir uma zona de maior pressão parcial de oxigênio reage com este formando uma zona densa de magnésia, a qual previne a penetração de escória ⁽²⁾.

Nos tijolos não queimados a ligação entre os componentes é dada pela presença de ligantes inorgânicos, como ácido fosfórico e sulfatos e fosfatos solúveis, e ligantes orgânicos como o piche e resinas, entre estas principalmente as resinas fenólicas ⁽²⁾. Alguns estudos mostraram que os tijolos resinados apresentaram a formação da zona densa de magnésia mais próxima da face quente do que os ligados por piche, o que levaria a menores níveis de corrosão. No entanto, na presença de 10% de grafite, essa diferença de comportamento na corrosão desaparece ⁽³⁾.

Diversos estudos apontam para a perda de carbono como o primeiro passo à corrosão, uma vez que a molhabilidade do refratário pela escória aumenta ^(1,3,9). Na análise de um tijolo MgO-C *post mortem*, observa-se a ausência de carbono na região mais próxima a face quente (Figura 4).

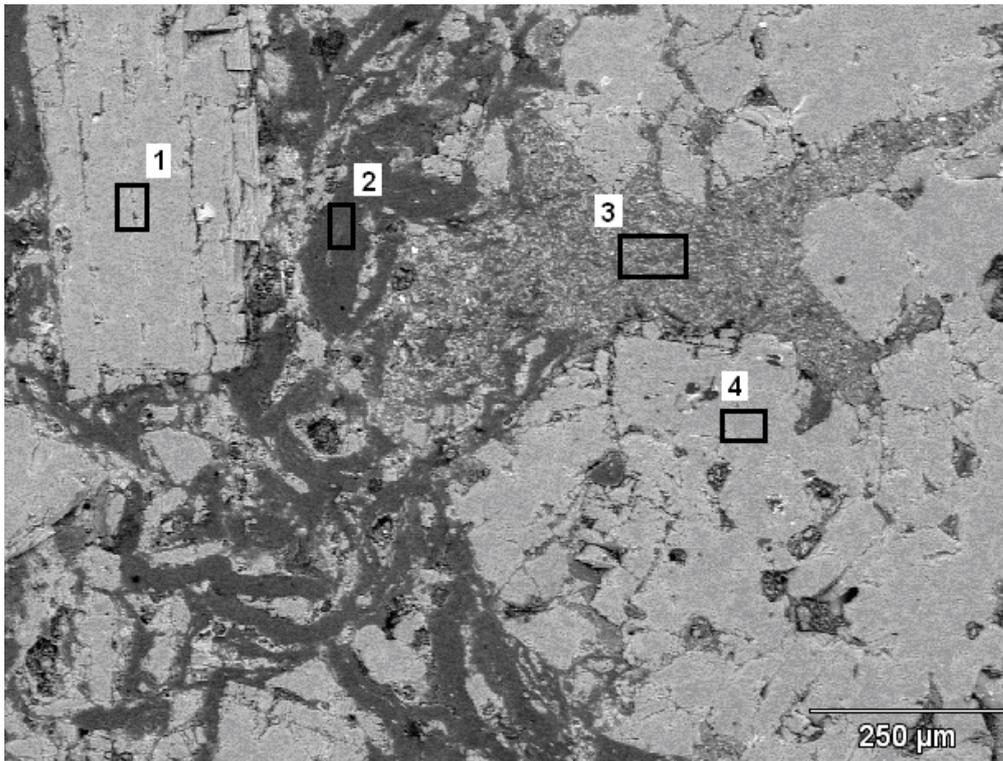


Figura 4: Imagem obtida em MEV. Tijolo refratário *post mortem*. (1, 4) agregados de MgO, (2) Matriz com carbono residual, (3) Matriz sem carbono.

Tabela 2: Composição química em microsonda EDS dos tijolos refratários de MgO-C com antioxidantes (composição química em porcentagem de peso). Áreas de análise referentes à Figura 4.

Áreas EDS / %	C	O	Mg	Al	Si	Ca	Fe
1		39,70	60,30				
2	26,80	72,11	1,09				
3		47,47	9,90	24,57	16,00	0,62	1,44
4		39,63	59,92				0,46

Os antioxidantes são utilizados para atenuar a oxidação do carbono, o que levaria a perda do efeito de redução da molhabilidade da escória. Os mais utilizados são os pós metálicos de Al, Mg e Si. Resumidamente, estes apresentam os seguintes efeitos: redução do CO, o que inibe a oxidação; formação de fases cerâmicas; como $MgAl_2O_4$, aumentando a resistência a quente; facilitar a formação

da camada densa de magnésia; fases condensadas, protegendo os flocos de grafites e fechando os poros à penetração de oxigênio. Outros aditivos como os boretos reduzem a oxidação do carbono pela formação de fases líquidas, mas podem, por esse motivo, diminuir a resistência à corrosão e a resistência mecânica a quente. Para alguns autores a presença de SiC ou Si₃N₄ reduz a corrosão, embora alguns estudos mostrem dados contrários ⁽³⁾. O SiC foi o primeiro aditivo utilizado sendo posteriormente suplantado pelos pós metálicos ⁽²⁾. Interessante notar que os antioxidantes não atuam diretamente para diminuir a pressão parcial de oxigênio, mas formam fases que criam barreiras à penetração, fechando a porosidade ⁽¹⁰⁾. Este preceito teórico está de acordo com o mostrado na Figura 4 na região 3, cuja composição se aproxima a de uma fase formado pelos anti-oxidantes (uma escória teria valores de cálcio bem mais elevados) e, notadamente, fecha a porosidade.

Os demais aspectos ligados a corrosão dos refratários, como as propriedades físico-químicas dos refratários, características das escórias e condições operacionais, serão abordadas na segunda parte deste trabalho.

Referências Bibliográficas

1. Mattila, R.A., Vatanen, J.P. Harkki, J.J., Chemical wearing mechanism of refractory materials in a steel ladle slag line, *Scandinavian Journal of Metallurgy*, v.31, 241-245, 2002.
2. Landy, R.A., Magnesia Refractories, In: *Refractories Handbook*, edited by Schacht, C.A., Marcel Dekker INC., New York, 2004.
3. Lee, W.E Zhang, S., Melt corrosion of oxide and oxide-carbon refractories *International Materials Reviews* V. 44 N. 3, 77-104, 1999.
4. Lee, W.E Zhang, S., Direct and Indirect slag corrosion of oxide and oxide-carbon refractories. VII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004.
5. Brosnan, D.A. "Corrosion of refractories", In: *Refractories Handbook*, edited by Schacht, C.A., Marcel Dekker INC., New York, 2004.
6. Segadães, A.M., *Refratários*. Universidade de Aveiro, 1997.
7. Jansson, S., Brabie, V., Jönsson, P., Corrosion mechanism of commercial doloma refractories in contact with CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO slag. *Ironmaking and Steelmaking*, v.5 n.2, p. 99-107, 2008.

8. Hashemi, B., Nemati, Z.A., Faghihi-Sani, M.A., Effects of resin and graphite content on density and oxidation behavior of MgO-C refractory bricks *Ceramics International* 32, 313–319, 2006.
9. Akhurt, S., Leigh, H.D., Corrosion of mgO-C ladle refractories, *Am. Ceram. Soc. Bulletin*, v. 82, n. 5, 2003.
10. Lee, W.E., Moore, R.E., Evolution of in situ refractories in the 20th century, *J.Am. Ceram. Soc.*, v.81 n.6, 1385-1410, 1998.

THEORETICAL AND PRACTICAL ASPECTS ABOUT CORROSION OF REFRACTORIES USED IN STEEL METALLURGY

ABSTRACT

In this study, it was reviewed the main aspects found in the literature about refractories corrosion, evaluating the feasibility of certain tests and relating them with experimental results. The main factor of refractories wear is considered the chemical attack that the material suffers, but it is also influenced by thermal and mechanical factors, often concomitant factors. Increased life of refractories faces the understanding of complex phenomenon and depends on operational factors, which control is difficult in day-to-day steel company process. In addition it must be considered the physical and chemical properties of refractories. In the proposed approach, research data of corrosive wear of MgO-C refractories, including data of microstructural analysis, are relate to the theoretical fundamentals found in literature.

Key-words: refractories, corrosion, steelmaking, slags.