

ASPECTOS TEÓRICOS E PRÁTICOS SOBRE A CORROSÃO DE REFRAATÓRIOS UTILIZADOS NA METALURGIA. CARACTERIZAÇÃO DE REFRAATÓRIOS COMERCIAIS

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. As propriedades físicas e microestruturais de refratários comerciais foram estudadas, considerando-se as diferenças entre elas e implicações com a qualidade e provável vida útil do refratário. Assim, investigou-se os diversos tipos de refratários utilizados como revestimento em uma panela de aço. Os refratários magnésia-C foram avaliados, destacando-se também as diferenças entre eles. Os materiais analisados mostraram características favoráveis a uma elevada resistência ao processo de corrosão, apresentando uma série de propriedades a serem escolhidas de acordo com a prática industrial.

Palavras-chaves: refratários, corrosão, aciaria, microestrutura

INTRODUÇÃO

Um fabricante de refratários pode optar por uma série de características ao se projetar um tijolo refratário. Por exemplo, pode-se variar a quantidade e o tipo de carbono (amorfo e/ou grafite), a distribuição de tamanho de partículas, a quantidade de partículas sinterizadas e/ou eletrofundidas, tipo de aditivos, como antioxidantes, ou até optar por não utilizar antioxidantes, e, ainda, escolher o sistema de ligação por piche e/ou resinas. Estas escolhas vão depender da adaptação necessária do refratário às características de processo e do local (linha de escória ou linha de

metal) no qual ele será utilizado, além da opção “estratégica” dos produtores, em concordância com a dos usuários de refratários. A seleção de refratários também considera a “tradição” de uso em determinada empresa, como a escolha de refratários moldados ou não moldados (Brosnan, 2004).

Para cada aciaria e, especificamente, em cada região da panela de aço, os técnicos da empresa fornecedora podem projetar a microestrutura dando ênfase a algum fator que aumente a resistência à corrosão (diminuição da molhagem, da descarbonetação, etc). Em alguns casos, pode-se priorizar a resistência ao choque térmico, pelo aumento da porosidade, grosso modo, em detrimento da resistência à corrosão. Em geral, produtores e consumidores de refratários trabalham em conjunto para o aumento de produção, uma vez que o custo dos refratários está associado à quantidade de aço produzido. As metas de produção variam em 5-15 kg refratários por tonelada de aço manufaturado.

Neste artigo foram examinadas as propriedades físicas e microestruturais de refratários comerciais. Investigaram-se os refratários magnésia-carbono utilizados como revestimento em uma panela de aço na linha de escória, sendo discutido o desempenho dos mesmos na prática industrial.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais refratários analisados neste trabalho são os tijolos novos (antes do uso) de magnésia carbono e doloma carbono utilizados em painéis para refino de aço. Eles podem ser descritos como tijolos constituídos por magnésia/doloma sinterizada e grãos eletrofundidos, carbono de 5-15%, agentes antioxidantes, ligados a piche e curados e/ou resinados e curados. Estes refratários são utilizados em diferentes aciarias, priorizando aqui a avaliação dos refratários utilizados para os tipos aço de maior quantidade de produção.

Os dados de caracterização dos refratários foram baseados nas normas técnicas ASTM (1996, 2004, 2006). Assim, procederam-se os ensaios de tenacidade à fratura, módulo de ruptura à flexão e à compressão, porosidade aparente, densidade aparente e absorção de água (querosene) e choque térmico.

A análise por microscopia eletrônica de varredura foi realizada em MEV Jeol JSM-5800 e a microanálise química por microsonda de energia dispersada EDS –

Noran. As amostras foram obtidas por corte a seco e quando necessário, uso de óleo mineral como líquido refrigerante. O polimento foi igualmente realizado a seco, para evitar qualquer risco de hidratação, sendo as amostras mantidas em dessecador à vácuo. Este cuidado é fundamental principalmente para as amostras de doloma-C.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Avaliação das Características Tecnológicas dos Refratários

Os testes de caracterização tecnológica tiveram como objetivo verificar se os tijolos apresentavam parâmetros próximos aos especificados pelos fabricantes e, em alguns testes, como tenacidade e resistência ao choque térmico, fornecer maior conhecimento da estrutura dos tijolos. A Tabela 1 apresenta os dados de caracterização dos tijolos, cujos tipos são descritos abaixo:

- Mag 1: tijolo refratário de magnésia-carbono eletrofundida e de magnésia sinterizada, 9-12% de carbono, antioxidantes, ligado a piche e curado.
- Mag 2: Tijolo refratário de magnésia-carbono de magnésia sinterizada e grãos eletrofundidos, ligado a piche e curado, presença de grafita de alta pureza e de agentes antioxidantes. Aproximadamente 10% de carbono.
- Mag 3: Tijolo refratário de magnésia-carbono, com 16% de carbono, à base de magnésia sinterizada, grafita lamelar e magnésia eletrofundida, com adição de antioxidante, ligado à resina e curado.
- Mag 4 Tijolo magnesia-carbono ligado a piche, feito com blendas de magnésia fundida de alto grau de pureza com grafite em flocos.
- Mag 5: Tijolo refratário refratário de magnésia-carbono com magnésia eletrofundida, quimicamente ligado e curado, 10-13% de carbono.

A caracterização tecnológica mostrou que os refratários possuem qualidades compatíveis e otimizadas perante as condições de operação que se destinam. Não se verificou diferenças significativas entre os refratários analisados, como já indicava os dados da ficha técnica dos tijolos. Testes realizados em laboratório mostraram dados próximos aos fornecidos pelo fabricante. Notadamente, a resistência à compressão é menor para os tijolos ligados a piche, em comparação com os quimicamente ligados (resinados).

Tabela 1: Caracterização tecnológica de tijolos utilizados em linha de escória.

<i>Parâmetros</i>	<i>Mag1</i>	<i>Mag2</i>	<i>Mag3</i>	<i>Mag4</i>	<i>Mag5</i>
Abs. de querosene (%)	0,82	0,93			
Poros. aparente (%)	2,55	5,1*	2,5-5*	4*	2-5*
Dens. Ap. (g/cm ³)	3,0	3,04*	3*	3,02*	3*
Res. à compr. (MPa)	36	26*	30- 65*	30	40- 80*
Res. à flexão (MPa)	11	6			
K _{IC} (MPa m ^{1/2})	2,2				
Res. a flexão após 5 choq. térm. (MPa) **	1,2	1,3			

*dados do fabricante ** 5 ciclos de 15 minutos a 1200°C e 15 minutos ao ar

As principais solicitações mecânicas as quais ficam submetidos os revestimentos refratários são de compressão, sendo que as “resistências desses tijolos são mais que suficientes”, de acordo com a literatura (Segadães, 1997). As resistências à flexão são adequadas, ao passo que a tenacidade à fratura mostrou ser elevada, bem superior a materiais de construção como o concreto. O teste de resistência ao choque térmico mostra que mesmo baixa (~1,2 MPa) ainda há resistência mecânica após os ensaios, isto é relevante, considerando-se à severidade do teste, bem mais crítico do que as condições de serviço.

As análises de caracterização física à temperatura ambiente fornecem poucos subsídios para se explicar as diferenças de comportamento entre refratários, advindos de diferentes fornecedores. Mesmo dados de resistência mecânica a quente, quando fornecidos, são pouco úteis para se selecionar refratários. Isto se deve ao fato que é consenso na literatura que a principal característica de um refratário deva ser a resistência à corrosão (Janson, 2005; Lee, 1999, 2004). Assim, ressalta-se a importância da caracterização microestrutural de refratários, como forma de melhor compreender as propriedades deles frente à corrosão.

Caracterização dos refratários MgO-C da linha de escória

Atenção especial é dada aos refratários da linha de escória, por serem os refratários que sofrem mais corrosão. Além, da caracterização, realizou-se também uma análise comparativa de refratários advindos de diferentes fornecedores.

A análise microestrutural do tijolo Mag3 apresentada nas Figuras 1 e 2 mostra uma quantidade significativa de partículas eletrofundidas de elevada resistência à corrosão. Chama a atenção também uma ampla distribuição de carbono ao longo de toda microestrutura e a presença em grande quantidade de antioxidantes. No entanto, os agregados, em geral, apresentam repetidamente a presença de impurezas. Estas, conforme a análise em EDS (Figura 2 e Tabela 2), são ricas principalmente em Ca e Si, possivelmente, vindo a formar um silicato de menor refratariedade em relação à magnésia. Por outro lado, impurezas de elementos mais fusíveis (alcalinos) não foram encontradas.

Com teores mais baixos de magnésia (composição do tijolo: MgO 78,0-82,0%, C total 13,5-16,5%, outros máximo 7,0%), a opção do fabricante foi ressaltar a resistência à oxidação pela presença de antioxidante e garantir uma baixa molhabilidade da escória, com teores elevados de carbono. Esta opção pode ser boa em operações contínuas, mas, se o processo apresentar repetidas paradas com tempos longos de aquecimento da panela, possivelmente, aumentando a perda de carbono, de modo a expor mais os agregados e a matriz (esta neste caso mais porosa com a perda de muito carbono) ao contato direto com a escória, é possível que o desempenho deste tijolo seja comprometido. Isto limitaria o número de corridas em que ele possa permanecer em uso, sem que a perda de espessura comprometa a segurança operacional.

Face ao discutido anteriormente, é importante ressaltar novamente as diferentes escolhas em relação às propriedades que se quer atribuir a um refratário. Assim, além de se conhecer as características de um tijolo refratário é preciso conhecer características intrínsecas ao processo no qual o refratário será utilizado. A partir deste preceito, nascem os protótipos e destes as formulações capazes de prover alto desempenho a um custo mais competitivo. Este está diretamente ligado à preparação e pureza das matérias-primas, incluindo-se o beneficiamento, temperatura de calcinação e/ou eletro fusão.

A Figura 2b mostra que as impurezas descritas no ponto 1 da Tabela 2 tendem a ficar no espaço intergranular, ocupando os contornos de grão, tipicamente o comportamento de um material de menor ponto de fusão e menor viscosidade em relação a fase magnésia. De acordo com as recomendações da literatura, deve-se utilizar a razão $Ca/Si > 2$ (Brosnan, 2004), o que determina a refratariedade da fase

formada, embora de menor fundência que a magnésia, ela não deve amolecer em serviço. Assim, espera-se a formação de um silicato de alta refratariedade, de acordo com a proporção mostrada na Tabela 2 (Lee, 1999).

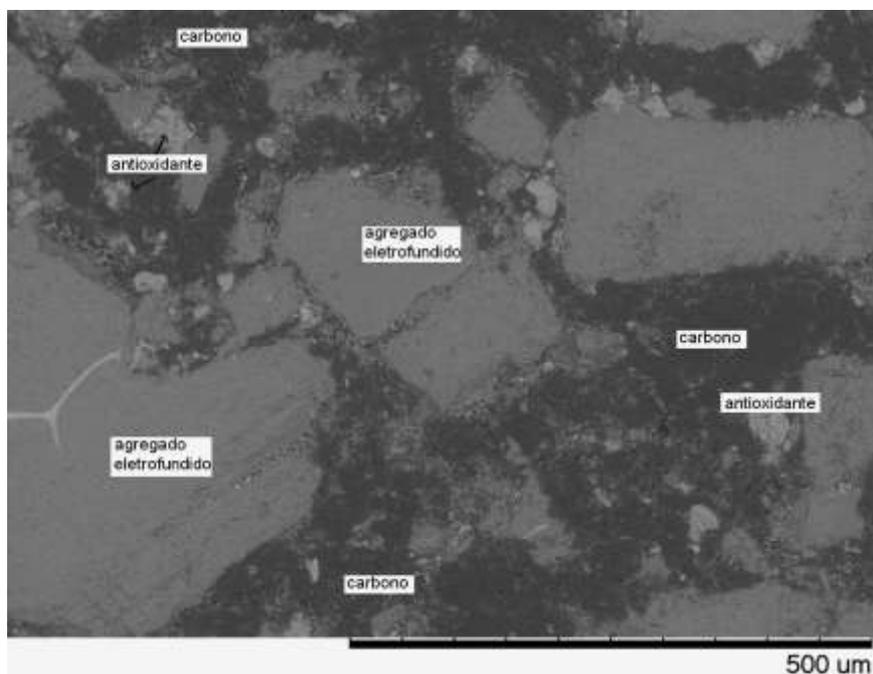


Figura 1: Tijolo MgO-C da linha de escória Mag3.

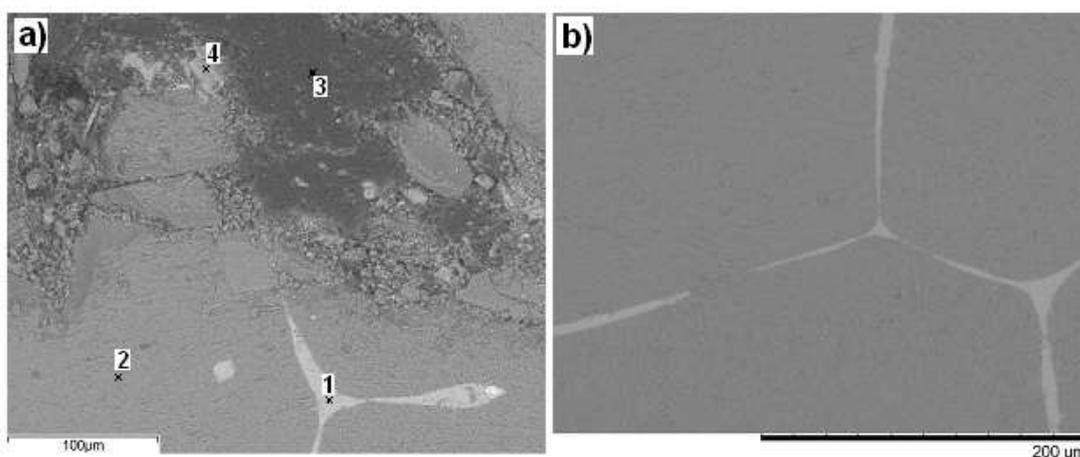


Figura 2: a) Pontos e áreas de análise via EDS do tijolo MgO-C da linha de escória Mag3 (Tabela IV). b) Detalhe das impurezas no contorno de grão no agregado.

A análise em EDS mostra (Figura 2 e Tabela 2):

1. Impurezas dentro do agregado
2. Agregado, com baixo teor de impurezas
3. Carbono, como grafite
4. Antioxidante, Al.

Tabela 2: Análise EDS de acordo com os pontos indicados na Figura 6. Tijolo MgO-C linha de escória Mag3.

Elementos (%)	1	2	3	4
Mg	17,5	42,1	6,4	6,5
O	42,0	41,0	17,3	17,0
C	14,0	15,4	75,5	40,0
Al	0,4			36,0
Si	9,3	0,1	0,2	0,3
Ca	16,8	0,4	0,1	0,2
outros	P 0,4	1,0		

A microestrutura do tijolo Mag4 apresentada nas Figuras 3 e 4 mostra um refratário com agregados e fase carbono bem dispersos em toda microestrutura. As impurezas igualmente estão presentes, mas notadamente em menor grau em relação ao tijolo anterior (Mag3). Pode-se observar também a presença de grãos eletrofundidos sem nenhuma impureza. Isto confirma as informações do fabricante de ser um tijolo de alta pureza e de 100% de grãos eletrofundidos. Cabe salientar que a escolha dessas características leva a um tijolo de custo mais elevado.

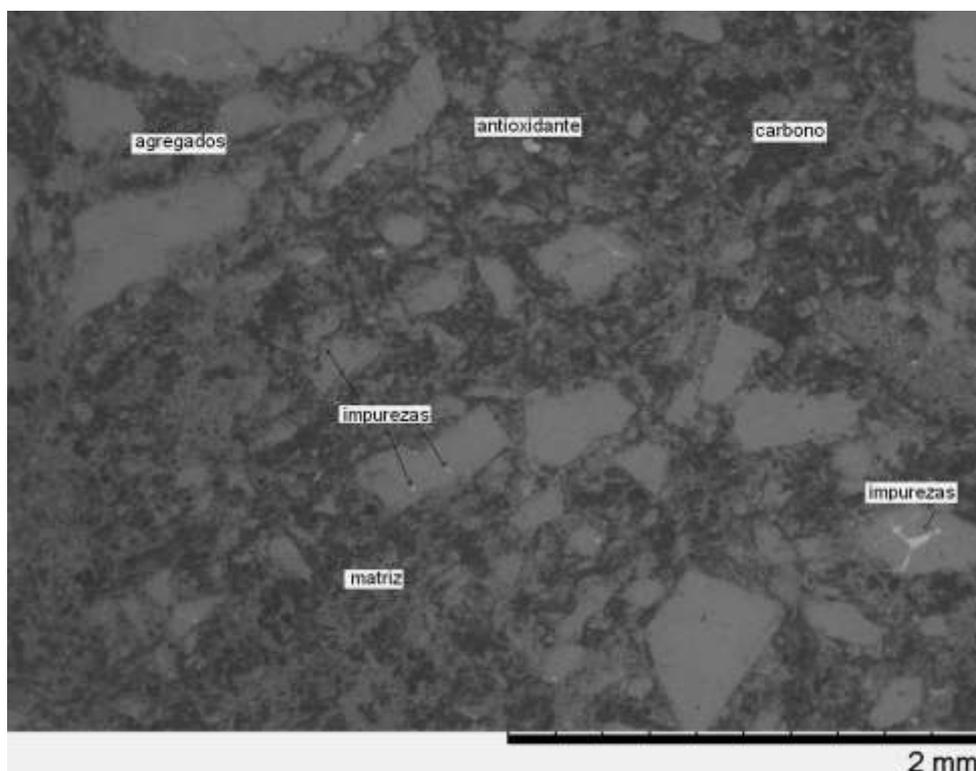


Figura 3: Tijolo MgO-C da linha de escória Mag4.

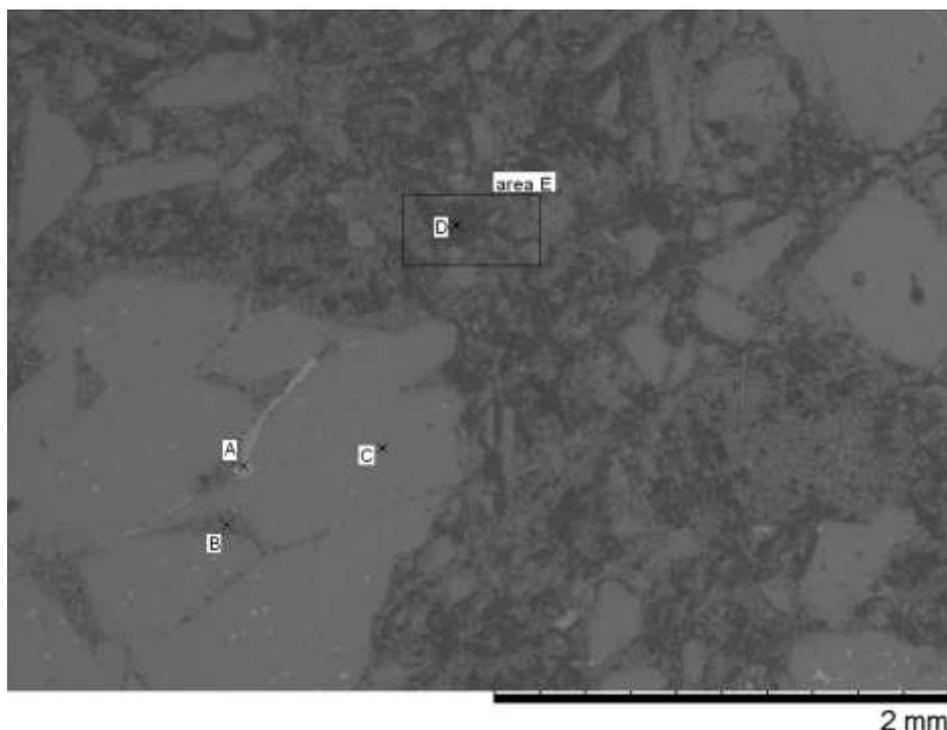


Figura 4: Pontos e áreas de análise via EDS do tijolo MgO-C da linha de escória Mag4 (Tabela 3).

A análise em EDS, Figura 4 e Tabela 3, mostra:

- a. Impureza dentro do agregado, como um silicato de cálcio
- b. Impureza dentro do agregado, rica em alumínio
- c. Agregado, com baixo teor de impurezas
- d. Grafite
- e. Área envolvendo matriz e agregados, mostrando baixo teor de impurezas

Tabela 3: Análise EDS de acordo com os pontos indicados na Figura 8. Tijolo MgO-C linha de escória Mag4.

Elementos/%	A	B	C	D	Área E
Mg	20,6	20,8	39,9	6,3	14,1
O	46,4	38,8	42,6	18,8	30,9
C	14,1	29,2	16,7	73,9	53,1
Al		10,1	0,3		0,8
Si	8,7	0,3	0,2	0,1	0,3
Ca	9,5	0,6	0,3	0,3	0,5
Outros	Br 0,7	Ti 0,2		Br 0,6	Fe 0,1

Discussão sobre o desempenho dos refratários da linha de escória na prática industrial

Os dois tijolos descritos anteriormente tiveram desempenhos bastante parecidos na prática industrial. Portanto, apesar do tijolo Mag4 possuir maior pureza das matérias-primas, outros aspectos microestruturais fizeram-no ter a mesma vida útil do tijolo Mag3, considerando o número de corridas e espessura residual dos tijolos. Os testes foram realizados em longos períodos, minimizando-se as variações de processo. Um terceiro tijolo foi testado, denominado Mag5, o qual apresentou melhor desempenho que os anteriores. Este tijolo apresenta propriedades similares ao tijolo Mag4, em termos de pureza de matérias-primas, porosidade e uso de 100% de magnésia eletrofundida, porém em vez de piche a ligação é por resina. Além deste fator, a microestrutura do Mag5 apresenta uma maior continuidade da fase carbono, com partículas de grafite de tamanho grande (Figura 5ab). Salienta-se ainda que este refratário não possui antioxidantes. Outra questão importante é a pureza do grafite, que se mostrou elevada, conforme a análise via EDS (Figura 6 e Tabela 4). Estas escolhas foram acertadas para a utilização deste refratário para esta aciaria, uma vez que sua vida útil foi maior que os tijolos testados anteriormente.

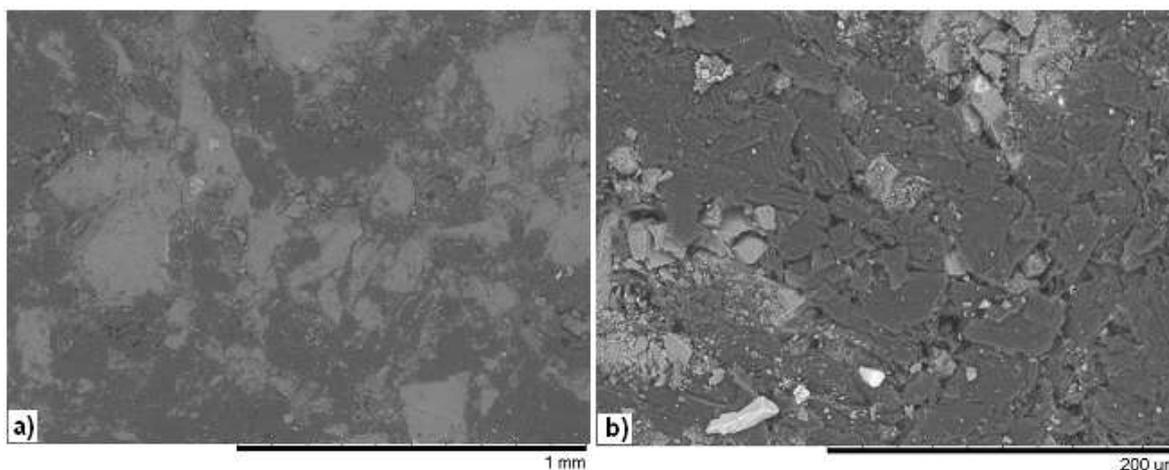


Figura 5: Tijolo MgO-C da linha de escória Mag5. a) aspecto geral da microestrutura. b) detalhe de grãos de grafite.

Tabela 4: Análise EDS de acordo com os pontos indicados na Figura 10. Tijolo MgO-C linha de escória Mag5.

Elementos/ %	1	2	3	Área 4	Área 5	Área 6
Mg	2,9	44,6	14,5	9,8	10,5	40,1
O	9,4	40,5	41,1	22,6	23,0	39,8
C	87,5	14,0	13,2	66,1	65,0	18,6
Al	0,2	0,4	3,0		0,4	0,5
Si			8,8	0,2	0,2	0,3
Ca		0,4	19,5	0,6	1,1	0,7

A análise em EDS mostra (Figura 10 e Tabela 4):

1. Grafite com baixo teor de impurezas
2. Agregado, com baixo teor de impurezas
3. Impurezas dentro da porosidade fechada em um agregado
4. Área da matriz, com magnésia e carbono, baixo teor de impurezas.
5. Área da matriz, novamente o teor de impurezas é baixo, embora levemente superior em Ca e Al, comparando-se com a área anterior.
6. Área em um agregado, baixo teor de impurezas

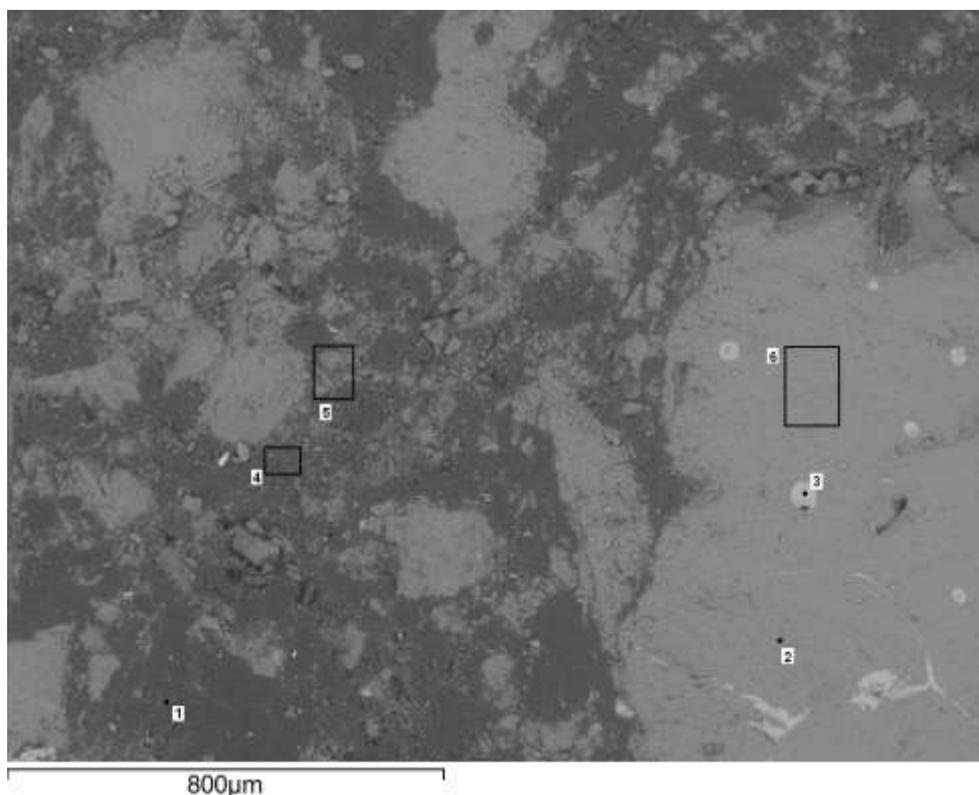


Figura 6: Pontos e áreas de análise via EDS do tijolo MgO-C da linha de escória Mag5 (Tabela 4).

CONCLUSÕES

Devido às múltiplas escolhas existentes na confecção de um refratário, como o uso de matérias-primas mais puras e eletrofundidas (consequentemente mais caras), podendo-se ainda variar a distribuição de tamanho de partículas, o tipo de carbono, o sistema de ligação, etc, fazem com que a determinação de qual fator é mais relevante ao aumento da resistência à corrosão ser uma tarefa complexa. Muitas vezes, mais de um fator é determinante, atuando sinergicamente com outros parâmetros e dependendo de variáveis como temperatura, tempo de contato e atmosfera do processo, peculiares a uma determinada usina e a cada tipo de aço produzido.

Testes de corrosão em laboratório, a caracterização de materiais post-mortem e modelos de simulação podem contribuir encurtando caminhos à solução, além de oferecer opções de testes sem risco industrial. No entanto, eles ainda estão longe de resolver plenamente o problema, como se pode ver na literatura especializada, mencionada no presente trabalho. Assim, é fundamental a relação fornecedor-consumidor no desenvolvimento de uma estratégia conjunta de aprimoramento dos materiais refratários, já que a performance desses dependem fortemente das condições experimentais em sua aplicação industrial.

A caracterização da microestrutura de refratários, como realizada neste trabalho, relacionando-se com o desempenho do tijolo no uso industrial, pode ser bastante importante à compreensão do tema, fornecendo subsídios a uma melhor escolha dos diversos parâmetros na manufatura e uso de refratários.

REFERÊNCIAS

- D.A. Brosnan, Corrosion of refractories, In: Refractories Handbook, edited by Schacht, C.A., Marcel Dekker INC., New York, EUA (2004) 39.
- ASTM C133-97, Standard test methods for cold crushing strength and modulus of rupture of refractories, ASTM – American Society for Testing and Materials, USA, Book of Standards v. 15.01, 2003.
- ASTM C20-00, Standard test methods for apparent porosity, liquid absorption, apparent specific gravity, and bulk density of burned refractory brick and shape by

boiling water, ASTM – American Society for Testing and Materials, USA, Book of Standards, v. 15.01, 2005.

ASTM C1171. Standard Test Method for Quantitatively Measuring the Effect of Thermal Shock and Thermal Cycling on Refractories. ASTM – American Society for Testing and Materials, USA, Book of Standards Volume: 15.01, 1996.

A.M. Segadães, Refractários. Universidade de Aveiro, Portugal (1997) 65.

S. Jansson, V. Brabie, P. Jönsson, Scandinavian Journal of Metallurgy, **34** (2005) 283–292.

W.E Lee, S. Zhang, International Materials Reviews **44**, 3 (1999) 77-104.

W.E Lee, S. Zhang, VII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy (2004) 309-319.

THEORETICAL AND PRACTICAL ASPECTS ABOUT CORROSION OF REFRACTORIES USED IN STEEL METALLURGY. PART 3: CHARACTERIZATION OF COMMERCIAL REFRACTORIES

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 physical properties and microstructure of commercial refractories were analyzed, considering the differences between them and the quality implications and probable life of the refractory. Thus, it was studied the various types of refractories used as lining on steel ladle. Magnesita-carbon and doloma-carbon refractories were analyzed, highlighting the differences between them. The examined refractory showed characteristics favoring high resistance to corrosion process, presenting a series of properties to be selected in accordance with industry practice.

Key-words: refractory, corrosion, steelmaking, microstructure