

ASPECTOS TEÓRICOS E PRÁTICOS SOBRE A CORROSÃO DE REFRAATÓRIOS UTILIZADOS NA SIDERURGIA. CARACTERIZAÇÃO DE REFRAATÓRIOS *POST MORTEM*

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. Refratários magnésia-carbono e doloma-carbono *post mortem* foram caracterizados quanto às suas propriedades microestruturais, avaliando-se essas em relação ao mecanismo de corrosão. Foram investigados os tijolos refratários utilizados como revestimento da linha de escória em uma panela de aço. A análise *post mortem* mostra a interface de reação entre as superfícies de corrosão e do refratário íntegro, as fases formadas, como produtos da corrosão, a perda de carbono e a infiltração de escória na matriz do refratário. Em face dessa análise, é possível se compreender o mecanismo de corrosão. Aliando-se esse conhecimento com a prática operacional, pode-se estabelecer critérios para a seleção de refratários com maior vida útil.*

Palavras-chaves: refratários, corrosão, aciaria, microestrutura

INTRODUÇÃO

A relação entre as características, propriedades e corrosão de refratários é uma tarefa complexa, principalmente, devido à dificuldade de se simular em testes laboratoriais as condições que se encontram na prática industrial. O presente trabalho procura relacionar algumas observações encontradas na bibliografia sobre refratários utilizados na siderurgia, com as análises de refratários *post mortem* e a vida útil dos mesmos. Este trabalho é uma continuação de uma série de artigos publicados anteriormente sobre o tema^(1,2,3).

Mattila et al.⁽⁴⁾ realizaram testes de corrosão de refratários em forno rotativo, nos quais o incremento de teor de carbono de refratários MgO-C de 5% para 14% propiciou o aumento à resistência à corrosão. Os autores consideraram a perda de carbono como a principal causa do desgaste de refratários MgO-C, devido à infiltração de escória, favorecendo ao choque térmico e à remoção de agregados na zona infiltrada. Para refratários de doloma, a corrosão ocorre até a saturação da escória, sendo a alumina e a sílica os principais componentes da escória de panela que infiltram no tijolo, formando compostos de baixo ponto de fusão.

Lee e Zhang⁽⁵⁾ destacaram que em testes estacionários (teste do cadinho), a corrosão de refratários MgO-C se dá pela formação de eutéticos de baixo ponto de fusão, sendo a dissolução do grão de MgO determinada pela sua solubilidade na escória. Em testes dinâmicos (rotativos) a descarbonetação e formação de camada de magnesiowustita na face quente são mais importantes.

Jansson et al.^(6,7) investigaram a corrosão de refratários magnesianos e dolomíticos por meio de cilindros rotativos imersos em escórias fundidas. Eles encontraram maior desgaste com o aumento do tempo de exposição, temperatura e velocidade de rotação das amostras. Refratários com carbono apresentaram significativamente menor desgaste do que refratários sem carbono. O aumento de teor de MgO em refratários dolomíticos leva a uma menor corrosão, o mesmo ocorre com o aumento de teor de MgO na escória, sendo que os refratários puramente magnesianos foram mais resistentes que os dolomíticos. Calculando-se as energias de ativação do processo de dissolução, os autores propuseram que o passo determinante da corrosão é a transferência de massa através da camada de contorno de escória. O mecanismo de corrosão se dá pela infiltração da escória nos poros/trincas na zona descarbonetada, dissolução do refratário e dispersão dos grãos na escória.

Li et al.⁽⁸⁾ concluíram em seu trabalho que testes em fornos de indução podem levar ao aumento da corrosão da escória e oxidação do refratário, devido a interferência do campo eletromagnético. Os autores fizeram testes comparativos em fornos de aquecimento por resistência elétrica com refratários MgO-C de baixo teor de carbono.

Guo et al.⁽⁹⁾ testaram refratários para produção de aço inoxidável com sistemas de vácuo (VOD e AOD) por meio de testes em cilindros rotativos. Eles concluíram ser a reação $MgO + C$ a principal responsável pela perda de carbono e degradação

do tijolo, sendo a oxidação atmosférica e/ou redução por componentes da escória fatores secundários. Sob estas condições, não há formação de camada densa de magnésia, como no refino primário (BOF).

O uso de antioxidantes tem mostrado ser uma forma efetiva de se prolongar a permanência do carbono na microestrutura. Os mais utilizados e estudados são os pós metálicos de Al e Si, seguidos dos carbetos e dos nitretos^(10,11,12). Outros aditivos vêm sendo testados, como nanofolhas de óxido-grafite⁽¹³⁾ e grafite expandido⁽¹⁴⁾, obtendo-se um aumento na tenacidade à fratura e resistência ao choque térmico.

Na literatura há o consenso que após a penetração da escória, a corrosão ocorre na parte mais fraca da microestrutura, ou seja, na fase ligante mais porosa e constituída de partículas mais finas – a matriz^(15,5).

Brosnan⁽¹⁵⁾ propõe três estágios para explicar a corrosão. No estágio I, a corrosão ocorre na superfície imediata da face quente, com uma penetração < 0,1mm pela escória. Se a temperatura é mantida abaixo da temperatura em que os produtos da corrosão ficam líquidos, a corrosão será muito lenta ou insignificante. O início da corrosão ocorre pelo estágio I, mas é no estágio II que ocorre ampla penetração de escória, rompimento parcial na face quente entre agregados e matriz, de modo que as partículas são erodidas imiscuindo-se na escória. A penetração é auxiliada pela sucção capilar, em que poros < 10µm arrastam o líquido para dentro do tijolo, atingindo até 2 mm da espessura do mesmo. A zona impregnada de escória apresenta uma expansão térmica diferente da zona sã, o que pode levar a ruptura em ciclos térmicos (chamado trincamento por densificação), recomeça-se assim o ciclo de corrosão (estágio I e estágio II). Em caso de taxas relativamente lentas de corrosão e quando o trincamento por densificação não ocorrer, ou mesmo próximo ao final da vida útil do revestimento, a corrosão chega ao estágio III. Neste, a escória parece ser a única fase, provavelmente em consequência da elevada viscosidade da mesma em consequência da dissolução do refratário, mas ainda aparece alguma coerência entre os componentes da microestrutura. No entanto, a ligação na região da face quente é mínima, atingindo-se forte degradação cerca de 2 a 4 mm atrás da superfície.

Lee e Zhang⁽¹⁶⁾ afirmam que os primeiros componentes do sólido a se dissolverem são aqueles de maior solubilidade, como partículas pequenas de menor raio de curvatura e protuberâncias de formato angular. Eles possuem maior taxa de dissolução devido à maior área superficial específica. O refratário após sofrer

dissolução em consequência da corrosão, apresenta o arredondamento de suas partículas, como ilustra a Figura 1.

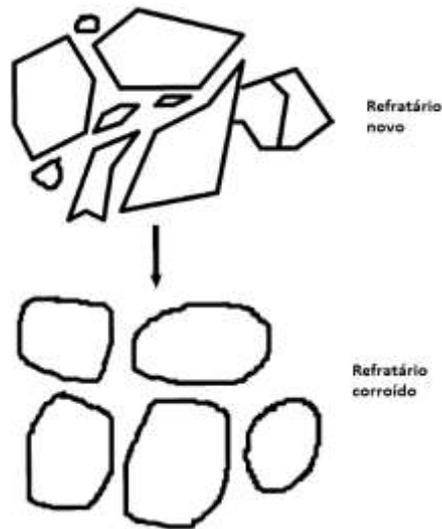


Figura 1: Arredondamento das partículas angulares após corrosão.⁽¹⁶⁾

Na prática industrial foi constatado que um refratário novo que possui partículas e agregados de formato mais esférico, apresentou um desempenho muito superior em relação a outro com partículas angulares⁽¹⁷⁾. A microestrutura desses refratários é mostrada na Figura 2, na qual se observa partículas muito mais protuberantes no produto A, em relação ao B. Este refino da microestrutura mostrado no produto B, com uma melhor dispersão de tamanhos de partículas, contribui ao aumento da tenacidade à fratura e da resistência ao choque térmico, além de propiciar uma maior resistência à dissolução dos agregados, em consequência de sua menor área superficial.

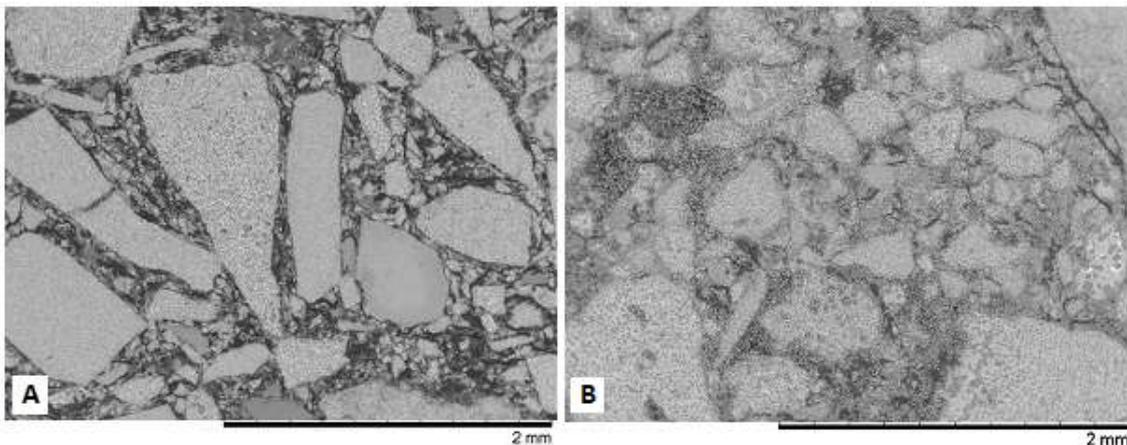


Figura 2: MEV de refratários dolomíticos, mostrando partículas mais arredondadas em B.⁽¹⁷⁾

A formação de espinélio *in situ*, provou ser um meio efetivo de se aumentar a ligação cerâmica e a resistência à corrosão, devido ao desenvolvimento de uma matriz espinelizada⁽¹⁸⁾. A formação dessa matriz é mostrada na Figura 3.

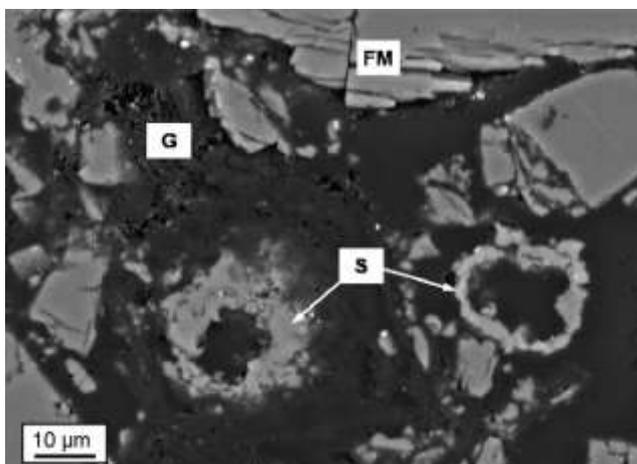


Figura 3: Microestrutura mostrando a formação de espinélio (S) ao redor de um sítio de Al. Magnésia fundida (FM) e grafite (G).⁽¹⁸⁾

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais refratários analisados neste trabalho são os tijolos *post mortem* (após o uso) de magnésia-carbono e doloma-carbono, utilizados em painéis para o refino de aço. Analisou-se também um refratário dolomítico novo. Eles podem ser descritos como tijolos constituídos por magnésia/doloma sinterizada e grãos eletrofundidos, teor de carbono de ~10%, 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.

A análise por microscopia foi realizada no Microscópio Eletrônico de Varredura - MEV (Hitachi, TM3000). Para esta análise, as amostras foram colocadas 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), sendo as amostras mantidas em dessecador à vácuo. Este cuidado é fundamental principalmente para as amostras de doloma-C.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Caracterização dos refratários *post mortem*

As Figuras 4A e B mostram aspectos relevantes sobre a corrosão de um refratário. Na interface de corrosão, encontra-se uma zona onde predomina a escória e outra o refratário. Neste, ocorre a penetração de escória, dissolvendo inicialmente a matriz: a Figura 4B mostra um agregado envolvido pela escória. Na fase escória, encontram-se agregados que foram removidos do refratário. Este mecanismo está de acordo com o modelo proposto na literatura de degradação de refratários: oxidação do carbono, aumento da molhagem do refratário pela escória, penetração na porosidade (e capilaridade), dissolução das fases mais finas (matriz), enfraquecimento da ligação entre matriz e agregados e remoção destes.

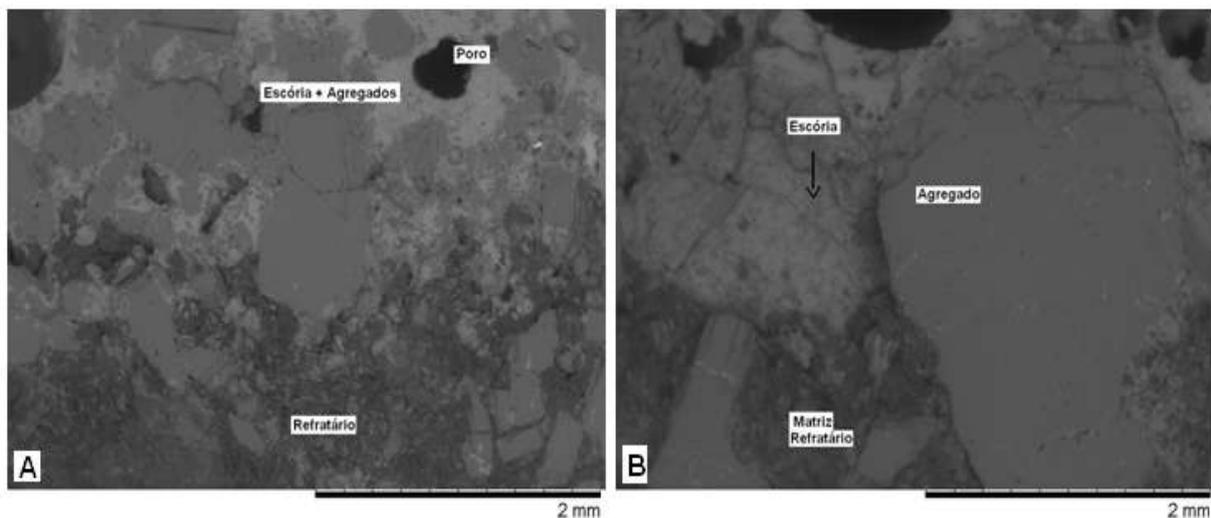


Figura 4: MEV refratário MgO-C. Frente de corrosão. Observam-se agregados dentro da zona de escória e a dissolução preferencial da matriz.

A penetração de escória e frente de corrosão do refratário pode ser representada esquematicamente, como proposto no trabalho de Lee e Zhang⁽⁵⁾, apresentado na Figura 5. Esta mostra que a análise de um refratário que sofre forte degradação durante sua vida útil, em geral perdendo mais que metade de sua espessura inicial, pode ser feita, dividindo-se o mesmo em camadas limítrofes ou regiões de ataque. A caracterização da zona alterada pode explicar o mecanismo de reação, mostrando a presença de espécies de rápida difusão como Mn, Fe e Ca, formando novas fases, distintas das fases presentes no refratário inalterado⁽⁵⁾. De acordo com as

denominações na Figura 5, parte do refratário se mantém inalterado, sendo responsável pela resistência estrutural do revestimento, já que a matriz ainda possui a capacidade de ligação das partículas. As Figuras 4A e B mostram, em suas partes inferiores, o refratário relativamente inalterado.



Figura 5: Várias regiões em um refratário corroído. Adaptado⁽⁵⁾.

A análise em MEV/EDS é apresentada na Figura 6 e Tabela 1. Os pontos 1 e 2 mostram baixos teores de carbono e teores mais elevados de Ca e Al. Por ser uma zona de escória, poder-se-ia esperar maiores teores de Si, mas em uma análise pontual, este componente de escória pode variar bastante. No ponto 3 e área 7, observa-se que a composição do agregado varia muito pouco em relação à de um tijolo novo. As áreas 4 e 5 mostram um teor significativo de carbono. Assim, a análise química em EDS identifica as seguintes regiões:

- Pontos 1 e 2: Escória
- Ponto 3 e área 7: Agregado.
- Áreas 4 e 5: pouca alteração
- Área 6: zona de transição

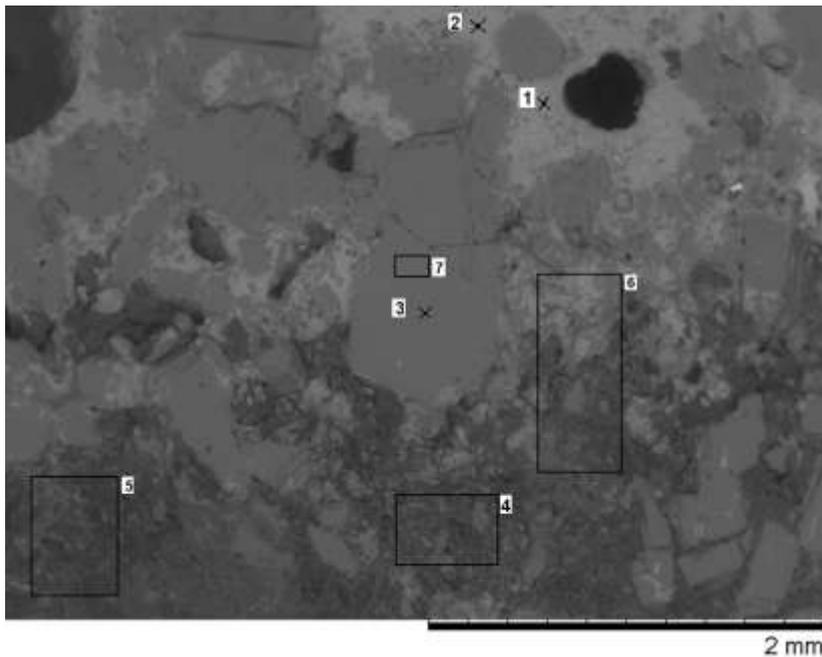


Figura 6: MEV/EDS de refratário MgO-C. Tijolo corroído de linha de escória (análises das áreas na Tabela 1).

Tabela 1: Análise EDS de acordo com os pontos indicados na Figura 6. Tijolo corroído de linha de escória.

Elementos (%)	1	2	3	Área 4	Área 5	Área 6	Área 7
Mg	5,5	6,3	44,0	8,0	5,51	11,24	44,67
O	45,4	45,3	42,6	32,5	28,81	43,66	43,77
C	7,0	6,9	11,4	49,2	57,37	27,59	7,81
Al	14,5	14,8		0,6	0,45	3,31	
Si	1,2	1,3		0,4	0,38	1,03	
Ca	22,4	21,0	0,5	3,6	3,34	8,27	0,99
Fe	0,5	0,5	0,3	0,6	0,52	1,07	0,33
Outros	Ti 3,5	Ti 1,5 F 2,6	Br 1,2	S 2,2 K 2,9	S 1,8 K 1,8	Ti 0,5 S 2,0 K 1,3	Br 2,4

É interessante notar na Tabela 1 que enquanto o agregado permanece relativamente inalterado (Ponto 3 e área 7), a matriz apresenta maior contaminação (áreas 4 e 5), possivelmente pela penetração de vapores e mesmo de líquido na capilaridade. A área 6 mostra exatamente uma zona de transição, com uma composição intermediária, entre a escória e a matriz.

Como se pode observar através das Figuras 4 e 6, a resistência à infiltração da escória no tijolo é principalmente devido à presença das partículas maiores e agregados de magnésia. Como dito anteriormente, a infiltração da escória se dá

preferencialmente pela matriz de carbono devido ao alto ponto de fusão do grão de periclásio. Portanto, os agregados criam uma “frente” de resistência à penetração. Assim, a qualidade, quantidade, distribuição de tamanho e principalmente o empacotamento, criando uma rede de contato mútuo, a qual deve dificultar a remoção dos mesmos, são fatores primordiais à resistência à corrosão.

A Figura 7 mostra a infiltração de escória na microestrutura, de modo a contornar as partículas/agregados. Pode-se atribuir estas infiltrações às microtrincas formadas na face quente, além da dissolução da matriz. Portanto, a corrosão pode estar associada também às tensões térmicas. Não se pode precisar se as trincas mostradas na Figura 7 estavam presentes durante a operação ou se formaram no resfriamento. Entretanto, sabe-se que panelas de aço são submetidas a ciclos térmicos, inclusive com o resfriamento à temperatura ambiente, para troca de peças refratárias (plugue, sede de válvula ou plugue, etc) ou reparos. Analisando-se a composição química via EDS destas infiltrações, observa-se que a composição química das mesmas é similar à das escórias utilizadas no refino secundário.

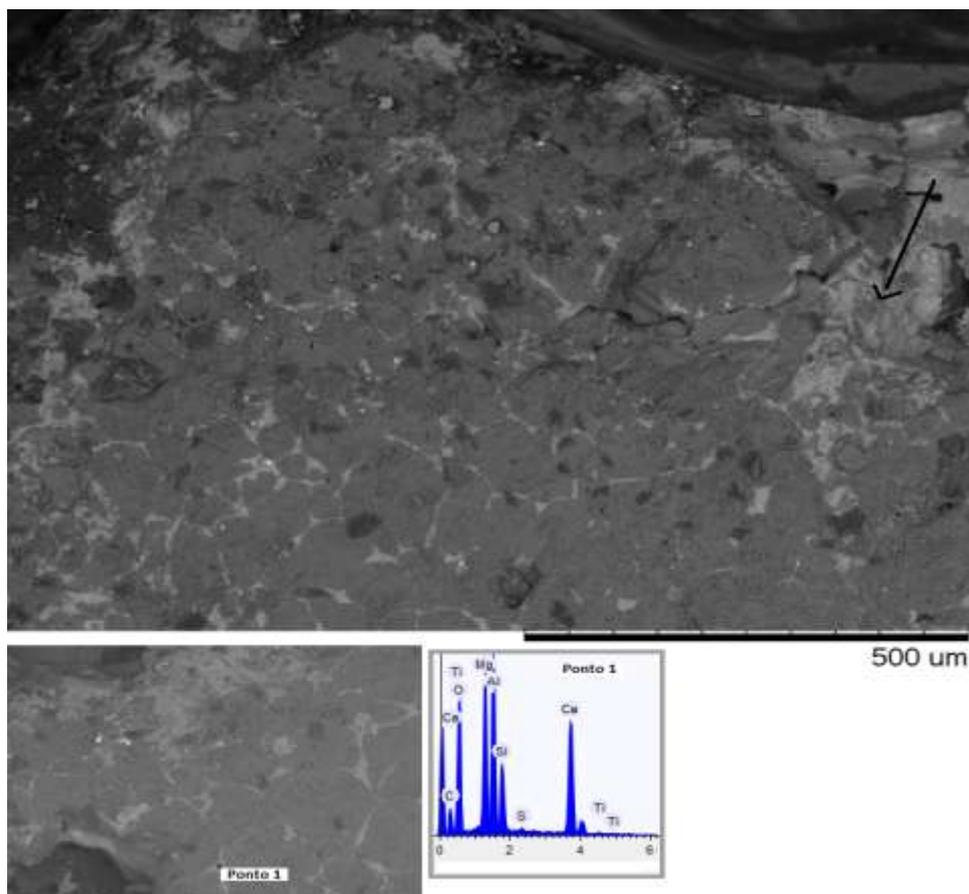


Figura 7: MEV/EDS de refratário MgO-C, mostrando infiltração na face quente do tijolo.

Caracterização de um refratário novo

A Figura 8 mostra a microestrutura de um refratário que bateu recorde de vida útil em operação, em aciaria. Observa-se um bom empacotamento (preenchimento da microestrutura), resultante de uma prensagem eficiente, com a distribuição das cargas de compactação em diversos pontos das partículas (Figura 8A). De um modo geral, as partículas e agregados apresentam formato arredondados (Figura 8B).

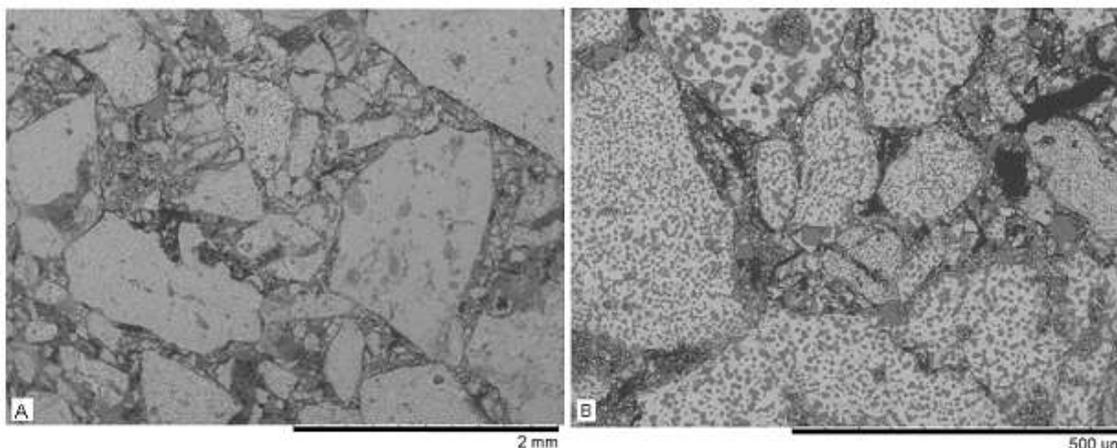


Figura 8: MEV refratário doloma-C. A: bom empacotamento de partículas; B: partículas arredondadas.

CONCLUSÕES

Devido às múltiplas escolhas que se pode optar na confecção de um refratário, como ligante de resina/piche, distribuição granulométrica, tipos de aditivos, etc., a determinação de qual fator resultará em um ganho real de vida útil é uma tarefa muito difícil. Na realidade, pode ser mais de um fator determinante e, em geral, agindo concomitantemente com diversos parâmetros, os quais dependem de fatores operacionais e ao tipo de usina.

A análise do refratário *post mortem* não resolve plenamente a questão acima, mas fornece importantes subsídios. O mecanismo de corrosão mostra a infiltração de escória, dissolução das menores partículas e remoção dos agregados. Nota-se que estes formam uma barreira à penetração. É elementar se retardar a oxidação do carbono, para minimizar a molhagem do refratário. Assim, o uso de aditivos e sua eficiência podem ser comprovados pela análise microestrutural. O mesmo pode-se dizer da importância da pureza das partículas, de modo a diminuir a dissolução. Por fim, deve-se priorizar a otimização da distribuição de tamanho de partículas e do

empacotamento das mesmas, a fim de se criar uma rede de contatos, aumentando a resistência à remoção dos agregados.

De acordo com as informações encontradas na bibliografia, como é difícil impedir o contato da escória, a perda de carbono e, conseqüentemente, a sucção da escória pela porosidade, a resistência à corrosão vai depender da resistência à dissolução, que por sua vez depende da pureza dos grãos e da composição da escória. Para sistemas que usam vácuo (AOD) com forte agitação, a qual tende a dissolver as interfaces sólidas que se formam entre refratário e escória, o aprimoramento do refratário via redução da capilaridade, meios de se manter o carbono e aditivos espinélios em escala nanométrica, tornam-se os fatores importantes, para o aumento da vida útil do refratário.

REFERÊNCIAS

1. Bragança, S.R., Corrosão de Refratários Utilizados na Siderurgia. Parte 1: Propriedades Microestruturais, Cerâmica v. 58, p. 280-285, 2012.
2. Bragança, S.R., Corrosão de Refratários Utilizados na Siderurgia. Parte 2: Propriedades Físicas dos Refratários e Fatores Operacionais, Cerâmica v. 58 p. 459-464, 2012.
3. Bragança, S.R., Corrosão de Refratários Utilizados na Siderurgia. Parte 3: Caracterização de refratários comerciais, Cerâmica, v.59, p. 39-46, 2013.
4. 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.
5. Lee, W.E., Zhang, S., Direct and Indirect slag corrosion of oxide and oxide-c refractories. VII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004.
6. Jansson, S., Brabie, V., Jönsson, P., Corrosion mechanism and kinetic behaviour of MgO-C refractory material in contact with CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO slag, Scandinavian Journal of Metallurgy, v. 34, p. 283-292, 2005.
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. Li, X.; Zhu, B.; Wang, T. Effect of electromagnetic field on slag corrosion resistance of low carbon MgO-C refractories Ceramics International v. 38, p. 2105-2109, 2012.
9. Guo, M.; Parada, S.; Jones, P.T.; Van Dyck, J.; Boydens, E.; Durinck, D.; Blanpain, B.; Wollants, P.; Degradation mechanisms of magnesia-carbon refractories by high-alumina stainless steel slags under vacuum Ceramics International v. 33, p. 1007-1018, 2007.
10. Luz, A. P.; Pandolfelli, V. C. Artigo Revisão: Atuação dos antioxidantes em refratários contendo carbono, Cerâmica v.53, p. 334-344, 2007.

11. Sadrnezhaad, S. K.; Nemati, Z. A.; Mahshid, S.; Hosseini, S.; Hashemi B. Effect of Al Antioxidant on the Rate of Oxidation of Carbon in MgO–C Refractory, *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 90, n. 2, p. 509–515, 2007.
12. Sadrnezhaad, S. K.; Mahshid, S.; Hashemi, B.; Nemati, Z. A., Oxidation Mechanism of C in MgO–C Refractory Bricks, *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 89, n. 4, p. 1308–1316, 2006.
13. Zhu,T.; Lin, Y.; Luo, M.; Sang, S.; Wang,Q.; Zhao,L.; Li,Y.; Li, S., Microstructure and mechanical properties of MgO–C refractories containing graphite oxide nanosheets (GONs), *in press*, 2013.
14. Zhu,T.; Li, Y.; Jin, S.; Sang, S.; Wang, Q.; Zhao, L.; Li, Y.; Li, S., Microstructure and mechanical properties of MgO–C refractories containing expanded graphite, *Ceramics International*, *in press*, 2013.
15. D.A. Brosnan, Corrosion of refractories, In: *Refractories Handbook*, edited by Schacht, C.A., Marcel Dekker INC., New York, EUA (2004) 39.
16. Lee, W.E Zhang, S., Melt corrosion of oxide and oxide–carbon refractories *International Materials Reviews* V. 44 N. 3, 77-104, 1999.
17. Marques, L.R. Avaliação técnica e microestrutural entre tijolos dolomíticos de alto desempenho para a indústria siderúrgica, *Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul*, 2012
18. Bavand-Vandchali, M.; Golestani-Fard, F. ; Sarpoolaky, H.; Rezaie, H.R.; Aneziris, C.G., The influence of in situ spinel formation on microstructure and phase evolution of MgO–C refractories, *Journal of the European Ceramic Society*, V. 28, p. 563–569, 2008.

CORROSION OF REFRACTORIES USED IN STEEL METALLURGY. CHARACTERIZATION OF POST MORTEM REFRACTORIES

ABSTRACT

In this study, the main aspects found in the literature about refractories corrosion were reviewed, evaluating the feasibility of certain tests and relating them with experimental results. The microstructural properties of magnesia-C and doloma-C post mortem refractories were characterized, evaluating them according to the corrosion mechanism. It was investigated the refractory bricks used as lining of slag line in a steel ladle. The post mortem analysis showed the surface interface of reaction between the corroded and the intact refractory, the phases formed as products of corrosion, the carbon loss and the infiltration of slag in the refractory matrix. Based on this analysis, it is possible to understand the corrosion mechanism. Combining this knowledge with up to operational practice, we can establish criteria for the selection of refractories with longer life.

Key-words: refractory, corrosion, steelmaking, microstructure.