

## ESTUDO DE CORROSÃO DE REFRAATÁRIOS MgO-C

C. Fredericci, M.S. Menossi, J. B. Ferreira Neto, I. A. Cruz

(1) Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT

Av. Prof. Almeida Prado, 532 – 05508-901 – São Paulo – SP.

[catiaf@ipt.br](mailto:catiaf@ipt.br)

### RESUMO

*Embora o processo de corrosão de refratários seja muito estudado, ainda é um fenômeno complexo e não completamente entendido. Neste trabalho, estudou-se a corrosão de um refratário MgO-C (~12% em peso de C) por escória de aciaria, com a seguinte composição (em % em peso): 40 CaO, 21 Fe<sub>total</sub>, 12 SiO<sub>2</sub>, 9 MgO, 2 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, <0.5 TiO<sub>2</sub>, <0.5 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, <0.5 S e < 0.5 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. O teste foi realizado a 1700 °C por 3 horas. O desempenho do refratário foi analisado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Os resultados obtidos da análise microscópica foram comparados aos obtidos por simulação termodinâmica, utilizando o software FactSage® 6.2. Foi possível observar que apesar de o software não apresentar informações sobre as cinéticas dos produtos de reação entre escória/refratário, é uma ferramenta importante para o estudo de desgaste de materiais refratários. As reações na interface refratário-escória indicam a formação de MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.*

Palavras-chave: refratário, MgO-C, corrosão, simulação computacional.

## INTRODUÇÃO

Os refratários MgO-C têm sido intensivamente usados em aciarias, principalmente devido a sua refratariedade, excelente resistência a corrosão e ao choque térmico. De acordo com Quintela et al.<sup>(1)</sup>, embora o consumo específico de refratários tenha sido reduzido consideravelmente nas últimas décadas, os elevados custos com a sua manutenção e o potencial para ampliar a disponibilidade dos convertedores para a operação de refino primário dos aços têm se destacado como relevantes e prioritários, despertando ainda grande interesse nesse setor. Certamente um dos grandes desafios nesse campo é entender os mecanismos de desgastes desses materiais<sup>(1)</sup>.

Li et al.<sup>(2-4)</sup> publicaram uma série de artigos sobre o efeito do campo eletromagnético na corrosão de refratários MgO-C. Esse autores estudaram a corrosão de refratários MgO-C (6% de C) por escória com basicidade (CaO/SiO<sub>2</sub>) de aproximadamente 0,87, em fornos a indução e forno de resistência. A conclusão do trabalho foi que a fase espinélio formada na interface refratário/escória, após ensaio de corrosão, em forno a indução é MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e em forno de resistência é MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Em alta temperatura a força eletromagnética aumenta a difusão e penetração de íons Fe<sup>2+/3+</sup> formando MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> com pequena substituição de Mn<sup>(2-4)</sup>.

Alguns autores propõem uma metodologia para a avaliação do comportamento de corrosão de refratários com o uso de cálculos termodinâmicos<sup>(5,6)</sup>. Este tipo de simulação consiste na avaliação da mistura proporcional entre o refratário e um líquido, possibilitando avaliar a interação entre o refratário e a escória em diversas proporções, em função da taxa de reação (<A>), definida como <A> = (R) / [(S) + (R)], sendo (S) + (R) = 1 (R corresponde ao refratário e S à escória ou líquido estudado).

O objetivo desse trabalho foi avaliar a reação na interface refratário MgO-C/escória de aciaria com basicidade 3,3, em forno a indução, e confrontar os resultados com os obtidos por Li et al.<sup>(2-4)</sup>. Os dados experimentais também foram comparados com os obtidos a partir de simulação computacional.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Para o estudo de corrosão foram utilizados cadinhos de MgO-C, obtidos da usinagem de tijolos refratários doados pela Magnesita (impregnados com resina e com 12,5% de C) e escória de aciaria da Usiminas – Ipatinga – MG. A escória como recebida foi moída em moinho GyratGrinder, modelo 5000, Chempex. O pó resultante foi homogeneizado e classificado em peneira malha 200 *mesh*. Dez gramas desse material foram selecionados e analisados em um espectrômetro de fluorescência de Raios X, marca Philips, modelo PW 2404.

A Figura 1a mostra uma foto do cadinho utilizado, cujas dimensões são de 90,56 cm de diâmetro interno, 80,48 mm de altura interna e 25,27 mm de espessura de parede.

Utilizou-se um forno a indução, como mostra a Figura 1b. Foi colocado um termopar de Pt-Rh em uma região que o possibilitasse ter contato com o cadinho refratário para o controle de temperatura. A temperatura medida a partir do termopar foi comparada com as medidas de temperaturas obtidas de um pirômetro ótico. O cadinho refratário contendo 400 g de escória foi colocado dentro do cadinho de grafita do forno a indução, que foi empregado como suscepter para permitir o aquecimento do cadinho e, conseqüente, fusão da escória. A potência utilizada no ensaio foi de 10 kW para atingir a temperatura desejada (1700 °C). Após a fusão dos 400 g de escória, mais 400 g foram adicionadas e mantidas na temperatura de 1700 °C por 3 h. Durante aquecimento do forno observou-se liberação de fumos, devido à decomposição da resina dos refratários.

Amostras foram cortadas na linha de escória com disco de diamante, as quais foram impregnadas com resina, para evitar arrancamento de grãos, lixadas com lixas de SiC e polidas com pasta de diamante. Essas amostras foram analisadas em estereomicroscópio marca Zeiss, modelo Citoval, para determinar a espessura da camada corroída. As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro para análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando-se o equipamento JEOL 6300, acoplado a um sistema de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), sistema Noran. Foram realizadas análises de EDS qualitativas e semiquantitativas, com o intuito de conhecer o mecanismo de corrosão na interface refratário/escória.

O estudo termodinâmico foi efetuado com auxílio de simulação empregando software *FactSage* 6.2 com base de dados *FToxid-SlagA*, *FTOxid-MeO-A* e *FTSPINA*, utilizando a metodologia descrita nas referências [5,6].

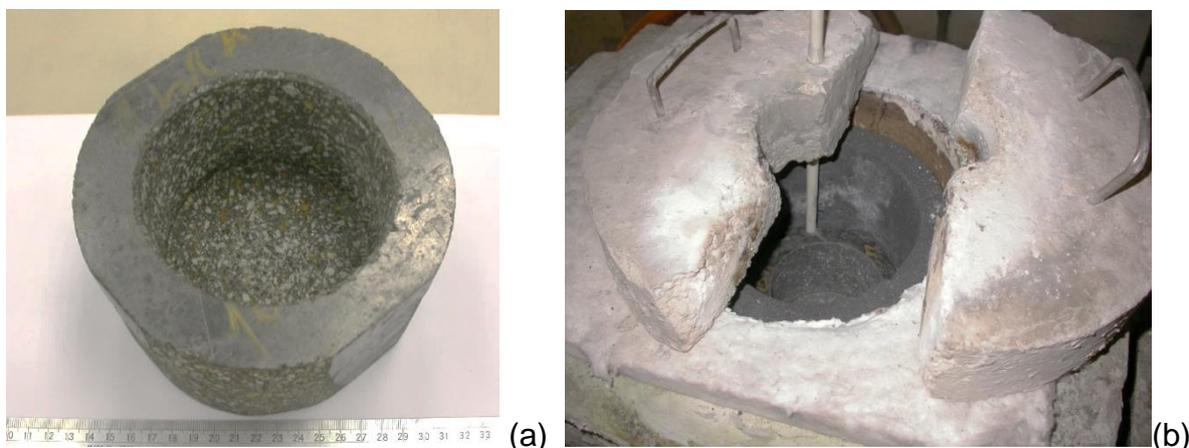


Figura 1. (a) cadinho refratário MgO-C e (b) montagem do forno a indução.

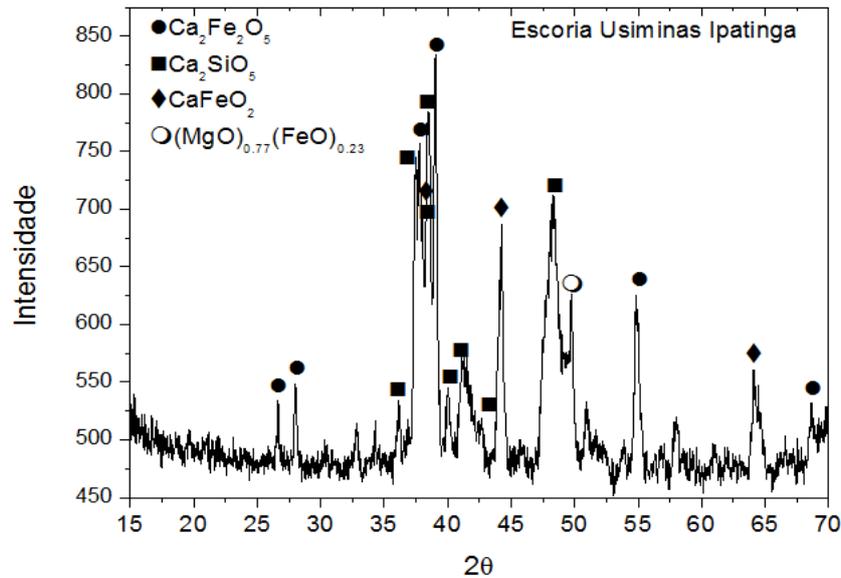
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta a composição da escória. Na determinação da composição por fluorescência de raios X é possível determinar o teor de Fe total ou o Fe total transformado em óxido. Como a escória de aciaria apresenta geralmente em torno de 57% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e 43% de FeO, o Fe total determinado na análise de FRX foi transformado em 17% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e 13% de FeO.

**Tabela 1.** Composição química (em porcentagem em peso) da escória de aciaria utilizada (teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e FeO estimados com base no  $\text{Fe}_{\text{total}}$ ).  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  apresentam teores inferiores a 0,5%.

CaO	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	FeO	$\text{SiO}_2$	MgO	MnO	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
40	17	13	12	9	4	2	2

A Figura 2 apresenta o difratograma de raios X da escória. As fases determinadas por difração de raios X são Iarnita ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_5$ ),  $(\text{MgO})_{0.77}(\text{FeO})_{0.23}$ ,  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  e  $\text{CaFeO}_2$ . Essas últimas, indicam a presença de ferro tanto no estado de oxidação 3 ( $\text{Fe}^{3+}$ ) quanto 2 ( $\text{Fe}^{2+}$ ), respectivamente.



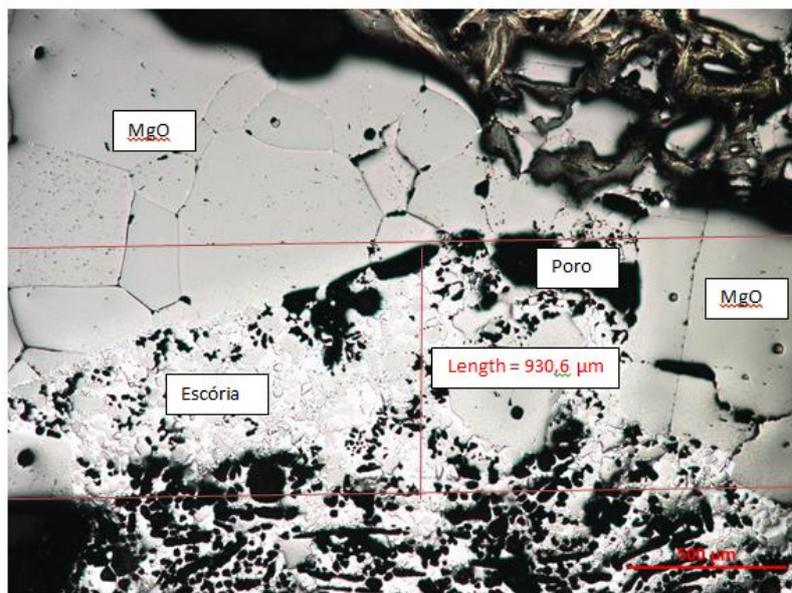
**Figura 2.** Difratoograma da escória de aciaria da Usiminas – Ipatinga - MG.

A Figura 3 apresenta uma das micrografias, obtidas a partir de estereomicroscópio, mostrando a região da interface da linha de escória. A Tabela 2 apresenta as dimensões da espessura da parede do cadinho antes e após o ensaio a 1700 °C/3h. A espessura final foi determinada como a diferença entre a medida inicial (25,27 mm) e a medida da dimensão da corrosão (média de 0,79 mm). A partir das micrografias obtidas é possível observar a penetração da escória na matriz e a erosão de grãos de MgO. Isto se deve à reação entre os grãos de MgO, principalmente os mais finos da matriz, com a escória. A reatividade entre esses materiais ficará mais evidente nas análises de microscopia eletrônica de varredura, apresentadas a seguir. Quintela et al.<sup>(7)</sup> obtiveram valores da ordem de 9% de corrosão, no estudo de corrosão de refratário MgO-C (~15% de C) utilizando forno a indução.

**Tabela 2.** Espessura da parede do cadinho refratário MgO-C antes e após ensaio de resistência à corrosão (valores obtidos por estereomicroscópio).

Antes do Ensaio (mm)	Após Ensaio (mm)	Total Corroído (mm) <sup>(*)</sup>	%
25,27	24,48	0,79	3,13

(\*) média de dois valores.



**Figura 3.** Micrografia da interface refratário/escória após ensaio a 1700 °C/3h.

As Figuras 4a e 4c apresentam micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, no modo elétrons secundários, da interface refratário/escória, e o ponto 1 representa o local onde foram realizadas análises de EDS.

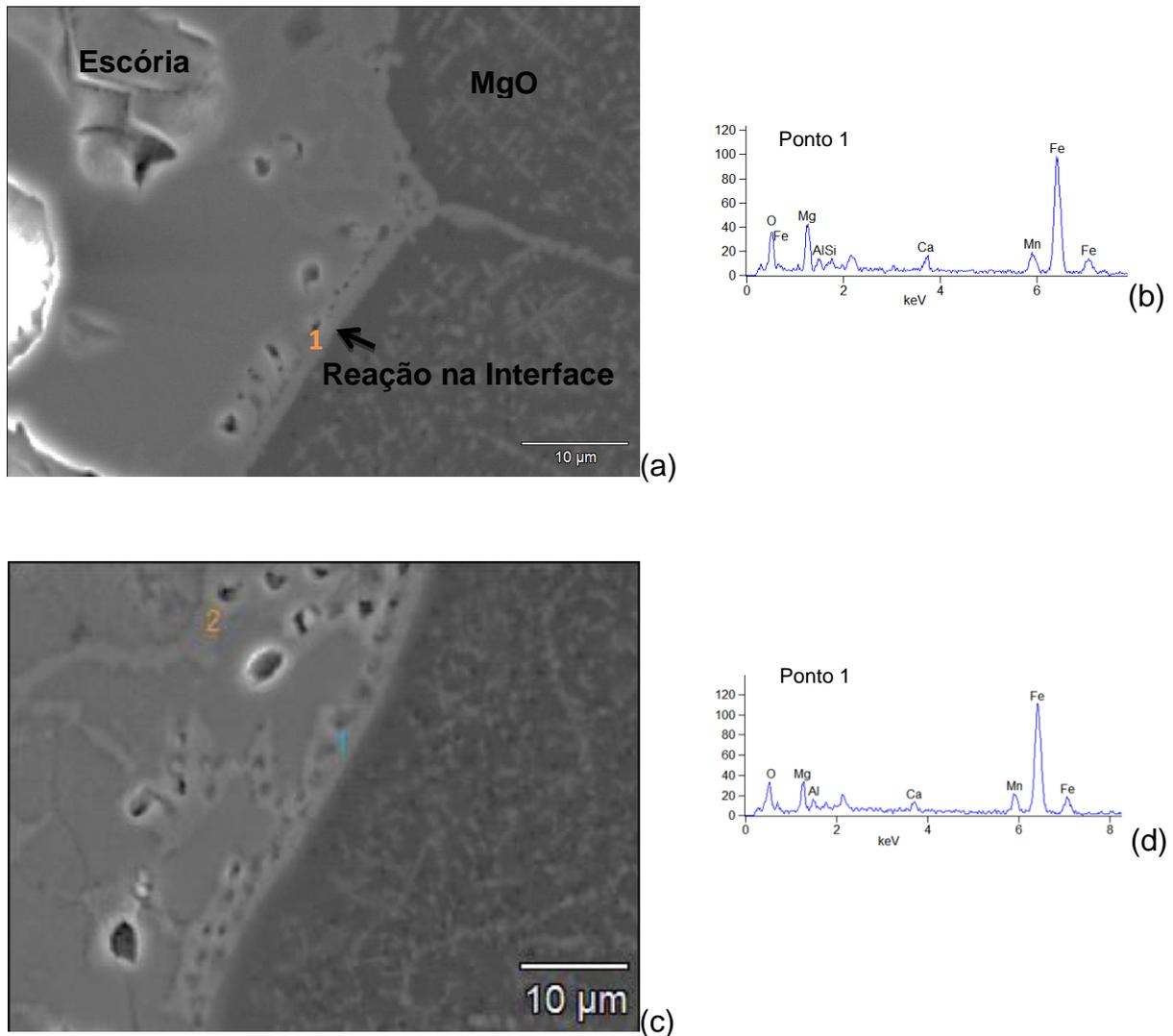
A Tabela 3 apresenta a composição química referente ao ponto 1 da Figura 4a e ao ponto 1 da Figura 4c.

**Tabela 3.** Composição química do ponto 1 (Figura 4b) e ponto 1 (Figura 5b), em porcentagem atômica.

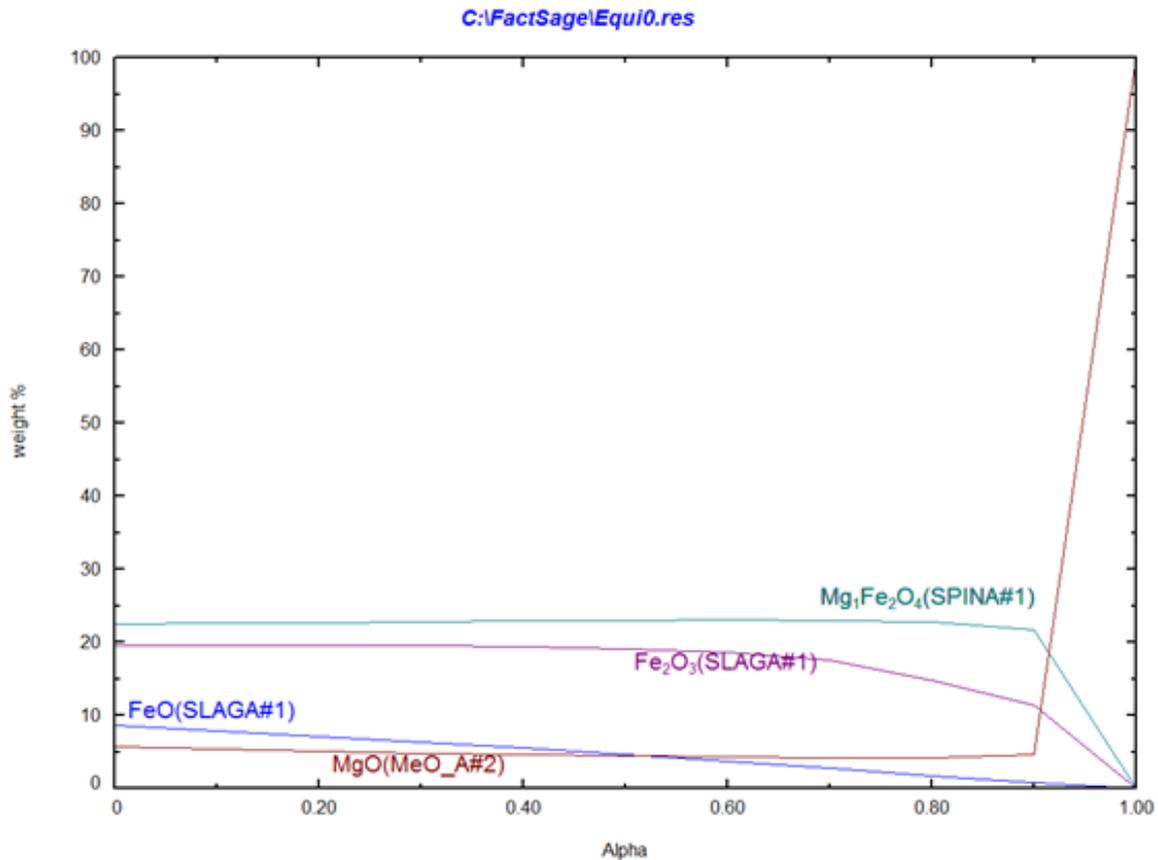
Ponto	O	Mg	Al	Ca	Mn	Fe
1 (Figura 4b)	54,23	13,57	2,90	1,60	3,44	22,88
1 (Figura 5b)	50,30	12,22	3,54	1,54	4,52	27,87

A relação entre os elementos Mg:Fe:O é de aproximadamente 1:2:4, que é a relação da fase  $MgFe_2O_4$  (espinélio), indicado nos estudos de Li et al.<sup>(2-4)</sup> como responsável pela corrosão de refratários MgO-C com escórias, em fornos a indução. A simulação termodinâmica utilizando o *FactSage* a partir do procedimento descrito em [5,6] mostra a possível formação dessa fase na interface refratário/escória a 1700 °C (Figura 5). Nesta figura, o parâmetro <A> representa o avanço da reação.

De acordo com a Figura 5, a 1700 °C haverá a reação entre FeO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> da escória com o MgO do refratário. Na interface refratário/escória ( $0,99 < A < 1$ ) inicia-se a reação entre FeO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MgO, com a formação de MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (espinélio). É possível observar que a partir de  $\langle A \rangle = 0$  (apenas escória), o teor de FeO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vai diminuindo principalmente próximo a região na interface com o refratário ( $\langle A \rangle = 1$ ) devido à reatividade com MgO para a formação da fase espinélio.



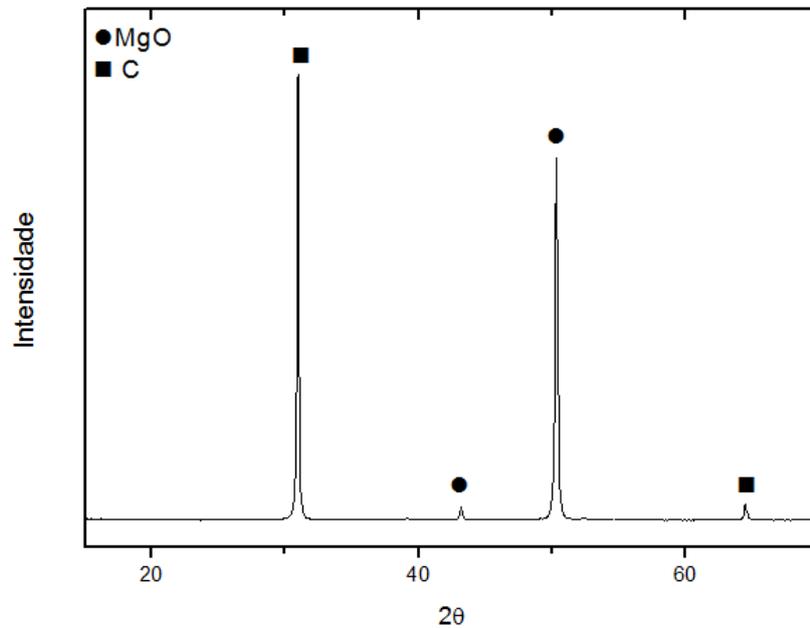
**Figura 4.** (a) e (c) Imagens de elétrons secundários, obtidas por MEV, da interface escória refratário, (b) e (d) espectros de EDS dos pontos 1 nas figuras (a) e (c), respectivamente.



**Figura 5.** Interação entre escória e grãos de MgO de refratário MgO-C. Porcentagem em peso das fases formadas em função do avanço de reação  $\alpha$  a 1700 °C, obtida a partir de simulação no software *FactSage* 6.2.

Geralmente uma técnica utilizada para determinar as fases formadas da reação entre refratário e escória é a difração de raios X de uma amostra retirada da interface. Houve a tentativa de raspar a interface após os ensaios de corrosão e analisar o material resultante. No entanto, os padrões de difração de raios X indicam a presença de C e MgO (Figura 6). Desta forma, não foi possível detectar outras fases cristalinas além daquelas presentes no refratário MgO-C original, devido à fina camada de produto da reação formado na interface. Li et al.<sup>(2-4)</sup> apresentam os difratogramas de difração de raios X do produto da interface do refratário MgO-C com escória com índice de basicidade de 0,87 obtidos nos ensaios realizados a 1600 °C/3h. No entanto, nesse trabalho foi utilizada escória com basicidade mais elevada (CaO/SiO<sub>2</sub>), e portanto mais alcalina, provocando menor desgaste no refratário e dificultando a análise do produto de reação na interface MgO-C/escória,

por difração de raios X. Talvez seja necessário realizar ensaios de corrosão com patamar de tempo maior, para obtenção de uma maior quantidade de produto da reação.



**Figura 6.** Difratograma de raios X de uma amostra retirada da interface MgO-C/escória de aciaria após ensaio a 1700 °C/3h.

## CONCLUSÃO

Os resultados obtidos por EDS, na interface do refratário/escória, indicam a formação de uma fase  $MgFe_2O_4$ , assim como a simulação computacional. Os resultados mostram que o mecanismo de corrosão do refratário MgO-C pela escória de aciaria com a composição estudada deve-se a oxidação do C na interface do refratário com a escória, possibilitando a reação de  $Fe_2O_3/FeO$  com os grãos de magnésia, principalmente os mais finos da matriz, formando um espinélio de ferro e magnésio. Os resultados mostram que simulação computacional, a partir do software *FactSage*, é uma ferramenta útil nos estudos de mecanismo de corrosão de refratários.

## AGRADECIMENTOS

À Usiminas – Ipatinga – MG pela doação da escória e à Magnesita pela doação dos refratários MgO-C.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Quintela, M.A., Pessoa, C.A., Kokke, M.M. – Caracterização de tijolos refratários MgO-C para convertedor – *XXXVIII Seminário de Aciaria* – Belo Horizonte – MG –, 510-519, 2007.
- [2] Li, X.C., Wang, T.X., Zhu, B.Q – Effect of electromagnetic field on the slag resistance of MgO-C refractories – Symposium 16: Innovation in Refractories and Traditional Ceramics – *Materials Science and Engineering*, 18, 1-4, 2011.
- [3] Li, X.C., Zhu, B.Q., Wang, T.X. - Effect of electromagnetic field on the slag corrosion resistance of low MgO-C refractories – *Ceramics International*, 38, 2105-2109, 2012.
- [4] Li, X.C., Zhu, B.Q., Wang, T.X. - Electromagnetic field effects on the formation of MgO dense layer in low MgO-C refractories – *Ceramics International*, 38, 2883-2887, 2012.
- [5] Luz, A.P., Pandolfelli, V.C. – Simulação termodinâmica e sua aplicação na avaliação do desempenho de materiais refratários – *Cerâmica*, 57, 294-304, 2011.
- [6] Berjonneau, P., et al. – The development of a thermodynamic model for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO refractory castable corrosion by secondary metallurgy steel ladle slags, - *Ceram. International*, 35, 2, 623-635, 2009.
- [7] Quintela, M.A., Pessoa, C.A., Salgado, A.P. – Mecanismo de desgaste de refratários de MgO-C para convertedor – *XXXIX Seminário de Aciaria*, Curitiba – PR, maio, 1-9, 2008.

## STUDY OF CORROSION OF REFRACTORY MgO-C

Although the process of corrosion of refractories is well studied, it is still a complex and not fully understood phenomenon. In this work we have studied the corrosion of MgO-C refractory (~ 12 wt% C) for steel slag, with the following composition (in wt%): 40 CaO , 21 Fe<sub>total</sub> , 12 SiO<sub>2</sub> , 9 MgO, 2 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, < 0.5 TiO<sub>2</sub>, < 0.5 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, < 0.5 S and < 0.5 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. The test was performed at 1700 °C for 3 hours. The performance of the refractory was analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). The results of microscopic analysis were compared to those obtained by thermodynamic simulation using the *FactSage*® 6.2 software. It was observed that although the software does not provide information on the kinetics of the reaction products between slag/refractory, is an important tool for the study of wear of refractory materials. The reaction in the slag/ refractory interface indicates the formation of MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Key-words: refractory, MgO-C, corrosion, computational simulation.