

IDENTIFICAÇÃO E AVALIAÇÃO DOS MECANISMOS DE ATAQUE DA ESCÓRIA $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ EM TIJOLOS REFRAATÓRIOS DE MgO-C ¹

Rafael Mello Trommer²
Álvaro Nievesberg Lima³
Juliane Vicenzi⁴
Saulo Roca Bragança⁵
Carlos Pérez Bergmann⁶

Resumo

O presente trabalho tem como objetivo identificar e caracterizar os mecanismos responsáveis pelo desgaste dos tijolos refratários de magnésia-carbono de uma panela de aciaria, devido ao ataque da escória $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$. Para avaliar o ataque da escória sobre os tijolos refratários, inicialmente foram retiradas amostras dos tijolos situados na linha de escória antes (*in natura*) e após o seu contato com a escória (*post mortem*). A partir disto, realizaram-se análises mineralógicas por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e lâminas petrográficas das amostras retiradas. A região da interface escória / refratário dos tijolos após seu uso foi separada e posteriormente preparada uma lâmina petrográfica para análise em microscópio ótico de luz transmitida. Estas mesmas lâminas foram examinadas no microscópio eletrônico de varredura a fim de se observar a sua microestrutura bem como o ataque da escória. A partir desta análise, foi identificado que ocorre a infiltração da escória na matriz entre os grãos do tijolo refratário, como principal meio de degradação do tijolo. Isto ocasiona o arranque dos grãos e provoca a diminuição da espessura do tijolo e o tempo de vida útil. Na análise por difração de raios X, observou-se que o tijolo *post mortem* apresenta, além das fases já existentes *in natura*, novas fases como a alumina, o silicato de cálcio e a ghlenita devido à reação com a escória ($\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$).

Palavras-chave: Tijolos refratários de MgO-C ; Ataque da escória; Microestrutura.

EVALUATION OF ATTACK MECHANISM OF $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ SLAG TO MgO-C REFRACTORARY BRICKS

Abstract

The present work aims to identify the responsible mechanisms for the consuming of magnesia-carbon refractory bricks of a metallurgical ladle, due to the attack of the $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ slag. To evaluate the attack of the slag on the refractory bricks, samples of the bricks in the slag line had been initially removed before (*in natura*) and after its contact with the slag (*post mortem*). Diffraction X-rays analyses, scanning electronic microscopy and thin sections for petrography analyses had been performed. The region of the refractory interface slag/bricks were also investigated in optic microscope of transmitted light in order to observe its microstructure as well as the attack of the slag. It was identified that the infiltration of the slag in the matrix occurs entering grains boundary of the refractory brick, and it is the main factor of degradation of the brick. This causes the pull out of the grains and provokes the reduction of the thickness of the brick and decreases its useful life. In the analysis of mineralogical phases, it was observed that the *post mortem* brick presents, beyond the existing phases already found in *natura*, new phases such as alumina, calcium silicate and ghlenite due to reaction with the slag.

Key-words: MgO-C refractory bricks; Slag attack; Microstructure.

¹ Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

² Engenheiro de Materiais

³ Engenheiro de Materiais

⁴ Mestre em Ciência e Tecnologia dos Materiais

⁵ Doutor em Ciência e Tecnologia dos Materiais

⁶ Doutor em Engenharia de Materiais

INTRODUÇÃO

Embora o desgaste de tijolos refratários seja inerente ao processo de produção de aço, procura-se sempre reduzir ao máximo este desgaste a fim de prolongar a vida útil dos refratários e assim minimizar custos. Conforme o tipo de refratário empregado e principalmente a região em que o mesmo encontra-se na panela, a corrosão química devido ao ataque da escória pode ser o fator determinante da degradação do material. Por exemplo, em refratários de linha de escória, a composição das escórias passa a ser crítica. Além disso, fatores térmicos como temperatura, gradientes térmicos, dilatação térmica e termoclase podem ser agravantes, mas normalmente não são decisivos na degradação do material, pois a corrosão química ocorre em consequência da diferença entre composição da escória e a composição de equilíbrio. Fenômenos mecânicos também exercem forte influência no desgaste dos tijolos refratários, como a erosão e esforços de compressão, flexão e tração. Neste caso, a estrutura e as propriedades físicas do tijolo refratário são fundamentais.

Segadães⁽¹⁾ define escórias como misturas de óxidos em fusão que se formam à superfície dos banhos de metais líquidos. A escória de aciaria é um subproduto da produção do aço. Este material é, portanto resultado da agregação de diversos elementos que não interessam estar presentes no aço. Tem como características marcantes ser composta de muitos óxidos, como CaO e MgO e ser expansível, devido às reações químicas desses óxidos. As limitações encontradas no material são basicamente: heterogeneidade; alto teor de cal livre e a ausência de atividade hidráulica. Dentre as funções da escória durante a produção do aço pode-se destacar a proteção do aço contra a oxidação, proteção do aço contra a absorção de nitrogênio e hidrogênio, diminuir a perda de calor do aço, absorver as inclusões, etc.

Durante muitos anos, refratários de magnésia-carbono têm sido intensamente usados em aciarias, principalmente devido a sua alta refratariedade, excelente resistência à corrosão e choque térmico. Estas propriedades estão associadas a sua condutividade térmica, baixa expansão térmica e baixa molhabilidade do grafite.⁽²⁾ Os tijolos refratários de MgO-C são basicamente compostos de pequenos grãos de magnésia (50 - 500µm), agregados de magnésia (1 - 7 mm) e flocos de grafite (50 - 500 µm em comprimento) ligados a uma resina ou então piche. Normalmente, em tijolos comerciais a quantidade de magnésia fica em torno de 80 a 93 % em peso, enquanto que o grafite varia entre 7 a 20% em peso e os antioxidantes quando adicionados podem chegar até 8% em peso. O uso do grafite em tijolos refratários é motivado principalmente pelo aumento da resistência à penetração da escória, devido a baixa molhabilidade pela escória que confere ao grafite e alta estabilidade química perante à escória. Além disto, a alta condutividade térmica e baixa expansão térmica aumentam a resistência ao choque térmico.

Segundo Jansson, Brabie, e Jönsson,⁽³⁾ a corrosão dos refratários situados na região que fica em contato com a escória resulta de 3 mecanismos primários. O primeiro é a dissolução ou difusão do material refratário, no caso a magnésia, para a escória líquida. Outro mecanismo é a penetração da escória no refratário e que causa efeitos mecânicos e químicos. Segadães⁽¹⁾ cita que a corrosão química dos tijolos refratários começa pela penetração da escória através dos poros, seguido pela remoção da matriz e que faz com que os grãos fiquem soltos e posteriormente sejam

arrancados dos refratários. O outro mecanismo é a erosão, que está associada à movimentação de gases e escória.

Dependendo do tipo de refratário e escória em contato, a velocidade de corrosão poderá ser diminuída através da redução da superfície exposta à escória (pela diminuição da rugosidade e porosidade do refratário) ou então pela diminuição da temperatura da escória.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a análise em microscópio de luz transmitida, foram preparadas lâminas petrográficas com as amostras relativas a um tijolo novo (*in natura*) e outra relativa ao tijolo após seu uso (*post mortem*). A preparação das lâminas consta, inicialmente, do corte (Struers Discoplan-TS) da parte do corpo-de-prova que se deseja observar, com posterior colagem em uma lâmina de vidro. A amostra é novamente cortada e desgastada até a obtenção de lâminas de aproximadamente 30 µm. A etapa final desta preparação consta do polimento em uma politriz com suspensão de alumina em água (Struers Abramin). Após estas etapas, as lâminas petrográficas são analisadas em um microscópio ótico de luz transmitida (fotomicroscópio Leitz Aristomet).

Estas mesmas lâminas foram recobertas com ouro para as tornarem condutoras e então utilizadas para a análise no microscópio eletrônico de varredura (Jeol JSM-5800 com detectores de elétrons secundários). Também foi possível a análise das amostras através do sistema de microsonda de energia dispersada EDS (Noran).

Os tijolos refratários de magnésia-carbono foram posteriormente caracterizados quanto à resistência mecânica a compressão (ASTM C 133 – 97), absorção de água, porosidade aparente, densidade aparente (ASTM C 20 – 92). Desta forma, para o ensaio de resistência mecânica a compressão foram cortadas seis amostras de dimensões aproximadas de 51 mm x 51 mm x 51 mm, obtidas a partir de 6 tijolos diferentes. Uma vez que as faces superiores e inferiores das amostras não estavam suficientemente paralelas para efetuar o a caracterização por resistência à compressão, uma das faces de cada amostra foi lixada até ficar paralela à face oposta. As amostras dos tijolos refratários foram secas na estufa a 110°C por aproximadamente 24 horas. Os corpos de prova foram então submetidos ao ensaio de compressão, com a força sendo aplicada no sentido de conformação do tijolo com uma taxa de compressão de 40KN/min. Para a avaliação da absorção de água, porosidade aparente e densidade aparente foram cortados seis corpos de prova de aproximadamente 25 mm x 25 mm x 25 mm, obtidos a partir de seis tijolos diferentes. As amostras foram secas na estufa a 110°C durante 24 horas e depois foi medido o peso seco na balança com precisão de 0,001g. As amostras foram colocadas em água, fervidas por duas horas e então mantidas imersas por 24 horas. Após isso, foram colocadas em um cesto imerso em água, de modo a medir o peso suspenso (método de Arquimedes). Concluída essa operação, as amostras foram secas levemente com um pano de algodão e então pesadas ao ar, para obtenção do peso saturado.

A análise das fases presentes nos tijolos refratários após a sua utilização em escala industrial, foi por difração de raios X (Philips - model X'Pert MPD) na interface entre a escória e o refratário, conforme mostra a Figura 1.a. Desta forma, uma amostra da escória (indicação 1 da Figura 1b) foi separada do restante do tijolo e então realizada a análise por difração de raios-X para identificar as fases mineralógicas.

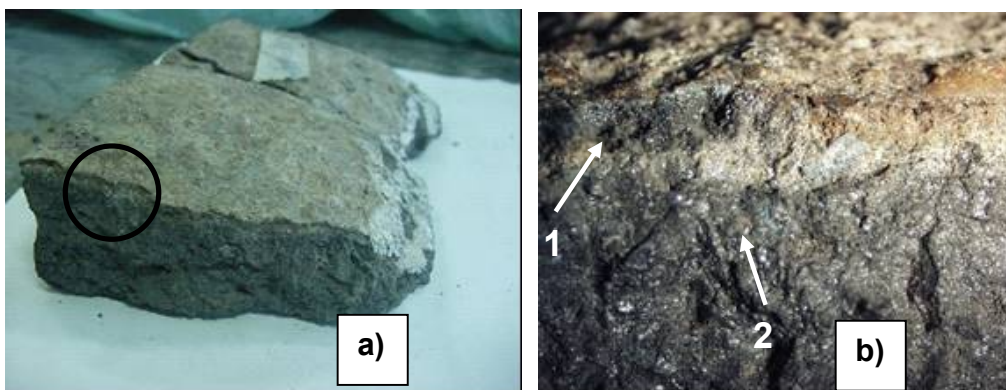


Figura 1. (a) Região de interface escória/ refratário a ser analisada com lâmina petrográfica, difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. (b) Detalhe da região de interface escória /refratário.

Posteriormente, a região mais escura, correspondente ao tijolo refratário de MgO-C (indicação 2 da Figura 1b) também foi removida e analisada por difração de raios-X.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Observando-se a difração de raios X da região correspondente ao tijolo de MgO-C, pode-se observar que ele é constituído basicamente de espinélio ($MgAl_2O_4$), carbono (C), forsterita (Mg_2SiO_4) e periclásio (MgO). A Figura 2 mostra a difração de raios X da região que compreende o tijolo refratário.

A presença das fases carbono e periclásio justifica-se pelo tipo de tijolo refratário estudado (magnésia – carbono). Já as fases espinélio e forsterita são formadas pela adição de antioxidantes como silício e alumínio.

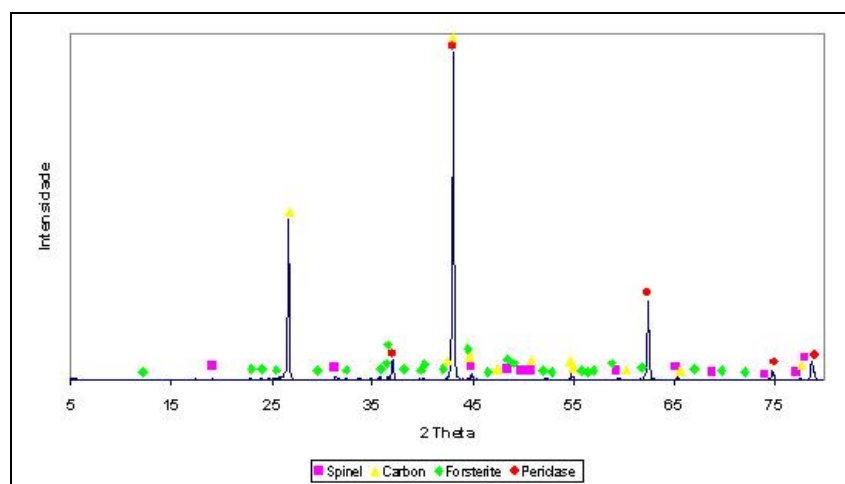


Figura 2. Análise mineralógica do tijolo refratário *in natura*.

A partir da análise mineralógica da região selecionada, constata-se que a escória é constituída basicamente de alumina (Al_2O_3), silicato de cálcio (Ca_2SiO_4), gelenita ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) e periclásio (MgO). A análise por difração de raios-X da região correspondente à escória é mostrada na Figura 3.

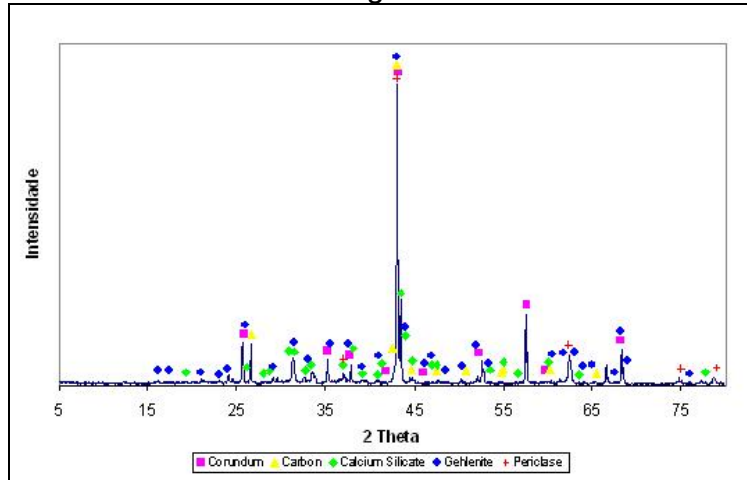


Figura 3. Análise mineralógica da região correspondente à escória nos tijolos refratários após fim da vida útil.

As difrações de raios X confirmam que existe uma região formada por uma mistura de fases que compreendem o tijolo refratário e a escória, pois existem fases presentes que não constavam na análise do tijolo refratário antes do seu uso, como silicato de cálcio (Ca_2SiO_4) e gelenita ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) que estão associadas às fases presentes na escória formada por SiO_2 - CaO - Al_2O_3 - MgO .

A análise com lâmina petrográfica permitiu analisar a microestrutura dos tijolos refratários novos e aqueles utilizados que entraram em contato com a escória. Foi possível identificar nos minerais presentes a sua forma e distribuição nos refratários, bem como sua interação com a escória. Observando a Figura 4 percebe-se que os tijolos são constituídos tanto de grãos sinterizados como eletrofundidos. Os grãos possuem tamanho de ~ 1 mm, e são mostrados em detalhe na Figura 5a) grão eletrofundido e 5b) grão sinterizado.

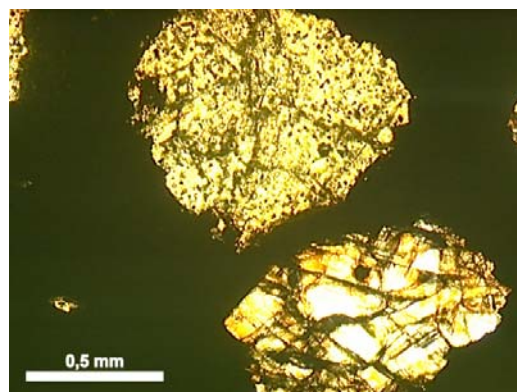


Figura 4. Lâmina petrográfica mostrando os dois tipos de grãos presentes na matriz (região escura) do tijolo refratário. Aumento de 5X.

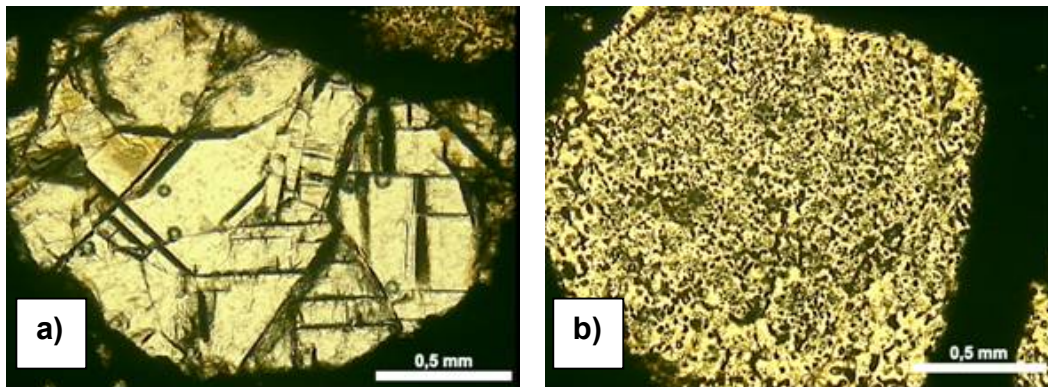


Figura 5. Detalhe dos grãos eletrofundidos e sinterizados do tijolo refratário magnésia-carbono. Aumento de 5X.

As imagens por microscopia eletrônica de varredura confirmam a presença nos tijolos de MgO-C de grãos eletrofundidos e sinterizados, sendo que estes são ligados a piche. Além disto, são adicionados anti-oxidantes de Al e Si. Este refratário possui boa distribuição de tamanho de partículas, sendo os grãos maiores superiores a 1 mm. A diferença entre a morfologia das partículas de grãos eletrofundidos e grão sinterizados pode ser claramente vista na Figura 6. Uma maior porosidade pode ser observada nas partículas de pó sinterizado, característica de poros arredondados. Enquanto as partículas de grãos eletrofundidos apresentam maior porosidade de contorno de grão.

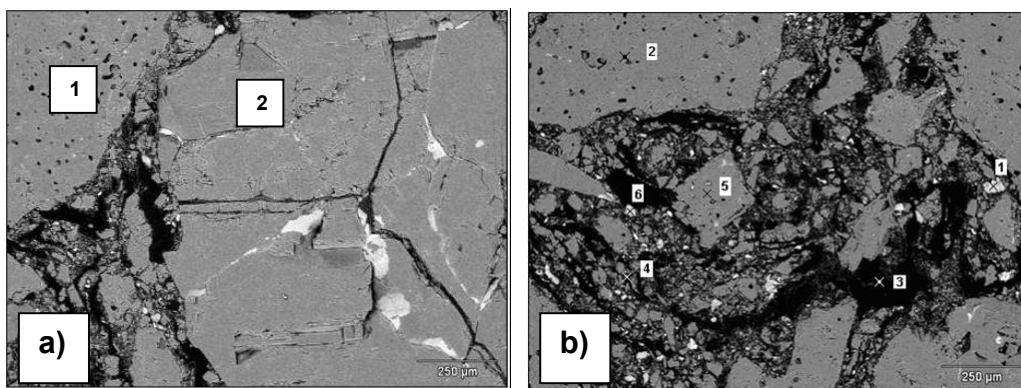


Figura 6. a) Tijolo refratário novo mostrando os grãos sinterizados (1) e grãos eletrofundidos (2). b) distribuição dos grãos em diferentes tamanhos e presença de antioxidantes.

A análise por microsonda EDS mostrada na Tabela 1 confirma a composição dos tijolos refratários de magnésia-carbono, bem como a presença de antioxidantes. Os pontos 2-4-5 (região mais clara) compreendem os grãos de magnésia. Já o ponto 3 (região mais escura) se refere a matriz de carbono, enquanto que os pontos 1-6 confirmam a existência de antioxidantes nos tijolos refratários.

Tabela 1. Análise por microsonda EDS dos tijolos refratários de magnésia-carbono.

<i>EDS</i>	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>Ca</i>	<i>Fe</i>
1		47,1		52,9			
2		39,6	59,6			0,82	
3	100						
4		43,5	43,2		13,2		
5		39,4	58,7			0,82	1,04
6		47,1		52,9			

Após utilização dos refratários na panela, é possível identificar a infiltração da escória. A lamina petrográfica mostrada na Figura 7 apresenta a penetração da escória (região indicada na figura) no tijolo refratário, onde ocorre o ataque desta escória à matriz, com o posterior destacamento dos grãos sinterizados e eletrofundidos.

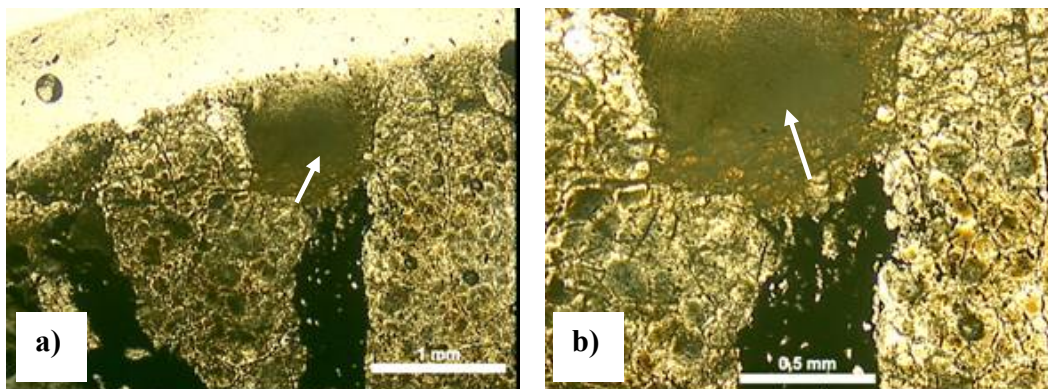


Figura 7. Lamina petrográfica mostrando o ataque da escória à matriz do tijolo refratário. a) aumento de 2,5X e b) aumento de 5X.

A microscopia eletrônica de varredura do refratário após sua utilização é mostrada na Figura 8. A matriz cuja análise química por microsonda EDS (Tabela 2) é representada pelo ponto 3 mostra a forte redução da quantidade de carbono e ausência de antioxidantes. O que contrasta com a análise da matriz do mesmo material novo (ponto 3 Figura 6.b).

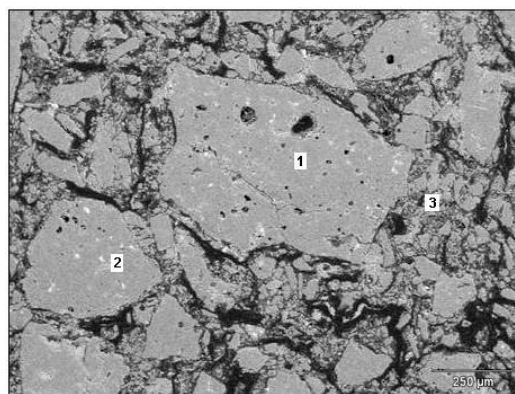


Figura 8. Tijolo refratário de magnésia-carbono após a sua utilização. Percebe-se a acentuada redução de carbono na matriz.

A redução do carbono significa uma maior molhabilidade do refratário por parte de fases líquidas como as escórias. Isto é fator primordial para ocorrência de reação química, o que pode explicar o ataque da escória no tijolo, mostrado na Figura 9. Salienta-se que a análise macroscópica do tijolo mostra a zona de contato da escória bastante degradada, enquanto a zona oposta pode estar razoavelmente preservada, inclusive com a presença de carbono. Portanto, um tijolo, após o uso, apresenta-se bastante heterogêneo.

Tabela 2. Análise por microsonda EDS dos tijolos refratários de magnésia-carbono após a sua utilização.

<i>EDS</i>	<i>O</i>	<i>Mg</i>	<i>Si</i>	<i>Ca</i>	<i>Fe</i>
1	39,7	60,3			
2	39,9	56,6	1,7		1,7
3	42,2	38,1	12,6	7,0	

Na Figura 9 foi analisada a zona de interface entre tijolo-escória. Observa-se a penetração da escória no interior do tijolo, contornando as partícula grandes de MgO e reagindo com a matriz. Interessante notar que co-existem em um tijolo zonas que se conservam inalteradas (ponto 6 na Figura 9), que contrastam com zonas completamente tomadas pela escória, inclusive com a ausência de MgO (ponto 1 na Figura 9).

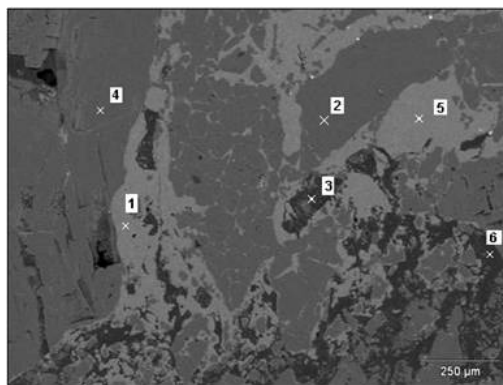


Figura 9. Tijolo refratário de magnésia-carbono após a sua utilização. Percebe-se o ataque químico da escória na matriz.

A análise química com a microsonda EDS (Tabela 3) nos pontos demonstrados na Figura 9 mostra o ataque químico da escória nos tijolos refratários. Os pontos 1-3-5 identificam a escória infiltrada na matriz, envolvendo os grãos de magnésia identificados nos pontos 2-4. Este ataque ocorre preferencialmente na matriz, principalmente devido à existência de poros e trincas. Jansson⁽³⁾ também cita em seu trabalho a infiltração da escória através da porosidade existente nos tijolos refratários. Desta forma, cálcio, alumínio e silício provenientes da escória penetram através destes poros e trincas, o que faz com que os grãos de magnésia sejam posteriormente removidos dos refratários.

Tabela 3. Análise por microsonda EDS dos tijolos refratários de magnésia-carbono após a sua utilização, mostrando a presença de alumínio, sílica e cálcio associados a escória.

<i>EDS</i>	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>Ca</i>	<i>Fe</i>
1		38,8		15,3	9,3	36,6	
2		39,7	60,3				
3		43,6		14,6	18,2	8,7	14,9
4		39,7	60,3				
5		39,0	4,7	8,9	12,2	35,0	
6	97,0	2,0	1,14			0,51	

Como mencionado anteriormente, bem como na literatura, a porosidade é uma das responsáveis pela infiltração da escória no tijolo refratário. Observando a caracterização dos tijolos refratários de MgO-C antes de seu uso demonstrada na Tabela 4, percebe-se que eles apresentam um certo grau de porosidade aberta, podendo esta aumentar no decorrer do uso. Além disto, a oxidação do carbono presente na matriz também contribui para o aumento da porosidade durante a vida útil dos tijolos refratários, o que leva a um aumento da infiltração da escória e conseqüentemente um ataque químico maior.

Tabela 4. Caracterização dos tijolos refratários de magnésia-carbono antes de seu uso

Resistência a compressão (MPa)	25,3
Absorção de água (%)	1,31
Porosidade aparente (%)	3,95
Densidade aparente (g/cm ³)	2,89

CONCLUSÃO

- A presença de porosidade aberta e conectada na matriz apresenta potencial para penetração da escória nos tijolos refratários de MgO-C através destes poros existentes;
- A perda de C dos tijolos em uso significa o aumento da molhabilidade dos refratários pela escória – fator primordial ao ataque químico. Este deve-se ao gradiente de concentração de MgO entre tijolo e escória, bem como condições termodinâmicas favoráveis ao ataque.
- O ataque químico da escória se dá preferencialmente na matriz, onde após este ataque os grãos sinterizados e eletrofundidos são removidos do refratário;

Agradecimentos

Os autores ficam gratos ao CNPQ - Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 Segadães, A.M. Refractários. Aveiro: Tipave, 1997.
- 2 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*, 2005.
- 3 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.