

REFRATÁRIOS AO CARBONO PARA SIDERURGIA – UMA BREVE REVISÃO

Ana Paula Fonseca dos Santos Nedochetko

Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais-USP/IFSC-IQSC-EESC e
professora do IFSP Cubatão

Samuel Márcio Toffoli

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Escola Politécnica da
USP

RESUMO: Os materiais refratários contendo carbono têm sido objeto de grande interesse nos últimos anos, uma vez que são amplamente utilizados na indústria siderúrgica devido às suas excelentes propriedades tecnológicas, tais como resistência ao choque térmico e ao ataque de escória. Assim o entendimento de como se forma sua microestrutura e dos mecanismos de corrosão que se estabelecem quando os refratários encontram-se em uso torna-se cada vez mais necessário e podem contribuir para o aumento das campanhas, com melhores relações entre a produção de aço e o consumo de refratário. A característica de alguns desses materiais de formar novas fases quando em altas temperaturas e seu comportamento quando em contato com metal fundido e escória são de grande importância para aprimorar seu uso e a tecnologia de produção tanto do material refratário, quanto do metal produzido. Neste trabalho apresenta-se uma breve revisão dos estudos, clássicos e mais recentes, que investigam os refratários para siderurgia contendo carbono, incluindo uma breve discussão sobre seus principais mecanismos de corrosão.

Palavras-chave: refratário, carbono, escória.

ABSTRACT: Carbon-containing refractory materials have been of great interest in recent years as they are widely used in the steel industry because of their excellent technological properties such as thermal shock resistance and slag attack. Thus the understanding of how its microstructure is formed and the mechanisms of corrosion that are established when the refractories are in use becomes more and more necessary and can contribute

to the increase of the campaigns, with better relations between the production of steel and the consumption of refractory. The characteristic of some of these materials to form new phases when at high temperatures and their behavior when in contact with molten metal and slag are of great importance to improve their use and the production technology of both the refractory material and the metal produced. This paper presents a brief review of the classical and recent studies investigating refractories for carbon-containing steel, including a brief discussion of their main corrosion mechanisms.

Keywords: refractory, carbon, slag.

INTRODUÇÃO

Este trabalho apresenta uma breve revisão da literatura técnica recente sobre refratários ao carbono, destinados principalmente ao uso em processos siderúrgicos. Após a introdução, é apresentada uma classificação dos refratários de uma maneira geral e também dos refratários ao carbono, apresentando, a seguir a utilização desse tipo de refratário e, por fim, uma discussão dos mecanismos de corrosão em uso.

Refratários são materiais que apresentam suficiente estabilidade física e química capaz de torná-los elementos estruturais, mesmo quando sujeitos a altas temperaturas, sendo utilizados em muitos processos industriais. Além das altas temperaturas, os materiais refratários trabalham sob outras condições que podem comprometer seu desempenho, como por exemplo, tensões mecânicas, choques térmicos, erosão e corrosão por gases quentes e materiais fundidos tais como metais, escórias ou vidros. Atualmente, a produção de metais, cimento, vidro, derivados do petróleo, cerâmicas e tantos outros materiais é totalmente dependente da utilização de refratários ⁽¹⁻⁷⁾.

A partir da Revolução Industrial, em pouco mais de um século, a produção de aço mundial saltou de menos de um milhão para as atuais 1,29 bilhões de toneladas / ano. O Brasil, em meados da década de 1960, produzia 2,6 milhões de toneladas de aço. Hoje, o país produz aproximadamente 41 milhões de toneladas de aço / ano e 450 mil toneladas de refratários / ano ^(3,5).

O aumento da produção de aço está relacionado ao desenvolvimento da tecnologia siderúrgica, que levou à concomitante evolução da pesquisa no setor de

refratários, visando melhora da eficiência, qualidade e desempenho dos mesmos, uma vez que aproximadamente 70% do refratário produzido é consumido na produção do ferro e aço ⁽⁸⁾. O resultado dos desenvolvimentos alcançados nessa área pode ser comprovado nos dados apresentados por Silva ⁽⁹⁾, mostrando a quantificação da evolução do consumo específico de refratários na indústria siderúrgica mundial entre 1970 e 1999 (Tabela I), a contribuição do refratário no custo de produção (Tabela II) e o desempenho do refratário na siderurgia brasileira (Tabela III).

Deve ser destacado que apesar de o custo direto do refratário por tonelada de metal produzido poder ser considerado pequeno, quando este tipo de componente falha, sua importância é revelada, daí a constante preocupação em melhorar o desempenho tecnológico desse tipo de material.

Tabela I – Consumo específico de refratários na Indústria Siderúrgica mundial⁽⁹⁾.

Ano	Consumo Específico (kg/ton aço)		
	EUA	Japão	Brasil
1970	29	27	-
1975	25	20	-
1980	19	16	28
1985	18	14	22
1990	14	12	15
1995	11	10	12
1999	10	9	11

Tabela II – Influência do desenvolvimento tecnológico da Indústria de Refratários brasileira no setor siderúrgico⁽⁹⁾.

Setor Siderúrgico	Unidade	1985	1998	Variação (%)
Produção de Aço	Milhões de toneladas	19,7	25,8	+ 31
Consumo Refratário	Milhares de toneladas	424	283	- 33
Preço Médio	US\$ / tonelada	820	824	+1
Gastos com Refratários – Usinas Siderúrgicas	US\$ Milhões	347	233	- 33
Custo específico com Refratários	US\$ / tonelada	17,6	9	- 49

Tabela III – Evolução no desempenho dos refratários utilizados na siderurgia brasileira⁽⁹⁾.

Equipamento	1980 / 1985	1995 / 2000	Aumento de desempenho
LD / BOF	500 corridas	3.000 – 7.500 corridas	6 – 15 vezes
Panela de aço	30 corridas	80 – 150 corridas	3 – 5 vezes
Carro torpedo	100.000 ton	400.000 – 500.000 ton	4 – 5 vezes
Alto-forno	8 anos	15 – 20 anos	2 – 3 vezes
Alto-forno / área de corrida	30.000 ton	100.000 – 120.000 ton	3 – 4 vezes

CLASSIFICAÇÃO DOS REFRATÁRIOS

Segundo Ewais ⁽¹⁾, os refratários são classificados primariamente com base nas suas composições químicas e se são conformados ou não. Numa extensão menor, esses materiais podem ser classificados quanto às suas aplicações ou quanto ao processo de fabricação.

De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) a classificação dos refratários está descrita na norma NBR 10237, onde esses são divididos em conformados e não-conformados, conforme os critérios considerados relevantes sob o ponto de vista de fabricação, identificação, comercialização e aplicação dos mesmos. Os refratários também são classificados quanto a sua natureza química, e essa classificação é mostrada na referida norma.

Segundo a norma NBR 10237 da ABNT, os materiais refratários podem ser classificados quanto:

- a) à forma:
 - conformados:
 - formatos padronizados
 - formatos especiais
 - não-conformados:
 - argamassas
 - concretos densos e isolantes
 - massas de socar
 - massas plásticas

- massas de projeção
- massas granuladas secas
- b) ao processo de fabricação:
 - conformados:
 - queimados
 - impregnados
 - quimicamente ligados
 - eletrofundidos
 - ligados (curados ou não) a piche, a alcatrão, a resinas
 - não-conformados.
- c) ao processo de conformação:
 - classe:
 - prensados
 - extrudados
 - moldados manualmente (por socagem)
 - moldados por colagem
 - moldados por vibração
 - moldados por vertimento
 - eletrofundidos
- d) à natureza química e mineralógica dos constituintes:
 - ácidos:
 - silicosos ou de sílica
 - silicoaluminosos ou de sílica-alumina
 - básicos:
 - magnesianos ou de magnésia
 - magnesianos-cromíticos ou de magnésia-cromita
 - cromomagnesianos ou de cromita-magnésia
 - dolomíticos ou de dolomita
 - de magnésia-carbono
 - neutros:
 - aluminosos ou de alumina
 - de alumina-carbono

- de alumina-carbeto-carbono, de silício carbono
 - aluminosos-cromíticos ou de alumina-cromita
 - cromíticos ou de cromita
 - de carbono
 - grafiticos ou de grafita
- especiais:
- de carbeto de silício
 - de cordierita
 - de mulita
- e) ao grau de densidade (massa específica aparente).
- f) à resistência ao ataque por ácidos (H₂SO₄ ou HCl).

Uma classificação padrão pode ser feita com respeito à sua constituição química e microestrutural⁽¹⁰⁻¹²⁾, conforme resume a Tabela IV.

Tabela IV – Classificação geral dos produtos refratários⁽¹⁰⁻¹²⁾.

Produtos	Conteúdo do principal constituinte
Alta alumina – grupo 1	$56\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3$
Alta alumina – grupo 2	$45\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 < 56\%$
Aluminosos	$30\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 < 45\%$
Sílico–aluminosos	$10\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 < 30\%$ e $\text{SiO}_2 < 85\%$
Silicosos	$85\% \leq \text{SiO}_2 < 93\%$
Básicos : Magnésia	$80\% \leq \text{MgO}$
Magnésia – cromo	$55\% \leq \text{MgO} < 80\%$
Cromo – magnésia	$25\% \leq \text{MgO} < 55\%$
Cromita	$25\% \leq \text{Cr}_2\text{O}_3$ e $\text{MgO} \leq 25\%$
Forsterita	MgSiO ₄ , principalmente
Dolomita	CaCO ₃ - MgCO ₃ , principalmente
Produtos Especiais	Produtos contendo carbono, zircônio, nitretos, boretos, etc.

Os principais refratários utilizados industrialmente têm em sua composição óxidos à base de silício, alumínio, magnésio, cálcio, cromo e zircônio. Recentemente, a combinação desses óxidos com carbono, vem sendo muito utilizada, principalmente na indústria siderúrgica ^(1,2,4,5,7,10-13), pois refratários contendo carbono não são molhados

por silicatos líquidos (escória) e metais fundidos, o que justifica seu extenso uso na fabricação de ferro e aço.

REFRATÁRIOS À BASE DE CARBONO

Após a Segunda Guerra Mundial, a necessidade de melhorar a qualidade dos produtos levou os pesquisadores a procurar um refratário que fosse mais adequado às severas características de operação encontradas na indústria do aço. Com isso, descobriu-se que o carbono, adicionado a alguns tipos de refratários, pode trazer grandes benefícios. O carbono utilizado como matéria prima para esses refratários pode ser natural ou não, tal como grafite natural, piche, coque de petróleo e grafite artificial. Em função da estrutura e característica química da grafite utilizada como matéria prima adicionada ao refratário, ela transfere suas propriedades ao material, mesmo que em grau inferior. Essas propriedades físico-químicas, bastante interessantes, tais como sua baixa molhabilidade por materiais fundidos, excelente resistência ao choque térmico, alta condutividade térmica e elétrica, além do baixo coeficiente de expansão térmica, tornam os refratários à base de carbono capazes de serem aproveitados num vasto campo de aplicações. Contudo, naturalmente esses materiais contendo carbono são limitados pela atmosfera de utilização do refratário, a qual não deve ser rica em oxigênio, desse modo evitando a oxidação do carbono ^(1,2,6-8,14-35).

Classificação dos Refratários à base de Carbono

Muitos tipos de refratários à base de carbono/grafite são produzidos. Aqueles que são utilizados na indústria siderúrgica estão listados na Tabela V⁽¹⁰⁾, conforme sua aplicação.

Tabela V – Refratários que contêm grafite⁽¹⁰⁾.

Tipo	Aplicação
Chamote – alta alumina e grafite	Fundição de peças de aço – nas válvulas gaveta e bocais dos moldes.
Piche ou ligados a resina $Al_2O_3 - SiO_2 - SiC - C$	Carros torpedo.
$Al_2O_3 - C$	Fundição contínua de peças de aço – nas válvulas gaveta, bocais e moldes.
$Zr_2O - C$	Fundição contínua de peças de aço – nas válvulas gaveta, bocais e moldes.
$MgO - C$	Fundição contínua de peças de aço – nas válvulas gaveta, bocais e moldes. Coversores e tijolos das paredes de fornalhas tipo EAF e BOF, painéis de aço.

Os refratários à base de carbono são divididos em dois grupos: básicos e não básicos. Entre os refratários básicos (contendo magnésia e/ou dolomita), o mais conhecido e estudado é o baseado no sistema $MgO-C$, cujas principais propriedades são a alta resistência mecânica e térmica, alta refratariedade, boa resistência à penetração de escória e ao choque térmico^(14-16,23-26,36). Os refratários não básicos são divididos em ligados, ou não, a argila. Desses, devem ser destacados os não ligados a argila (Al_2O_3-C , $Al_2O_3-SiC-C$, ZrO_2-C , $ZrO_2-CaO-C$, $Al_2O_3-ZrO_2-C$, $Al_2O_3-SiC-C-SiO_2-ZrO_2$ e $Al_2O_3-SiO_2-C$ e Al_2O_3 -espinélio- C e $SiC-C$), principalmente Al_2O_3-C e $Al_2O_3-SiC-C$ ^(14-16,26-29), devido à sua grande utilização na indústria siderúrgica. Os tijolos de Al_2O_3-C são caracterizados por apresentar ótima resistência à corrosão por escória e ao choque térmico, além de ótima estabilidade estrutural⁽²⁷⁻²⁹⁾.

O desenvolvimento recente de uma nova classe de refratários à base de carbono, visando aproveitar o alto desempenho dos tijolos de $MgO-C$ e Al_2O_3-C , vem apresentando bons resultados na indústria siderúrgica. Esse material ainda recente é obtido através da prensagem de magnésia, alumina e grafita e/ou piche, com a auxílio de resina fenólica como ligante^(30,31,38).

Adição de Anti-Oxidantes

Em função da facilidade apresentada pelo carbono de sofrer oxidação em presença de oxigênio, a adição de anti-oxidantes tem sido objeto de estudo para muitos pesquisadores^(19,22-24,32-37), uma vez que esses materiais reagem preferencialmente ao carbono, diminuindo sua taxa de oxidação. Os anti-oxidantes mais utilizados em refratários são: pós metálicos (Al, Mg, Si, ou ligas metálicas), carbetos (SiC, B₄C), boretos (ZrB₂, CaB₂) ou combinações destes. Conforme estudos de Luz e Pandolfelli⁽³²⁾ e Zhang e Lee⁽³⁴⁾, a seleção do anti-oxidante mais adequado ao uso depende do material que compõem a matriz do refratário.

A utilização de anti-oxidantes como aditivos dos refratários básicos (especialmente os de MgO-C), além de prevenir a oxidação da grafite, auxilia no aumento da resistência mecânica a quente do material^(15,28).

Refratários MgO–C

A utilização dos refratários MgO-C é comum em fornos elétricos e nas panelas de aço, onde o contato com o metal fundido e a escória é inevitável. Seu uso está associado à sua alta refratariedade, boa resistência à corrosão por escórias básicas e baixa taxa de desgaste.

Os refratários MgO-C são fabricados utilizando-se como matérias primas a magnésia, sinterizada ou eletrofundida, grafita lamelar (10 a 35%), ligante orgânico (alcatrão, piche ou resina fenólica) e aditivos anti-oxidantes na forma de pós metálicos, tais como silício, alumínio ou misturas de ambos^(6,14,15,23-25,32-37).

Lee e Zhang⁽⁶⁾, assim como Calafiore e colaboradores⁽³⁷⁾ investigaram os mecanismos de corrosão dos refratários que contêm carbono, principalmente o MgO-C. Em outro artigo, Zhang e Lee⁽³⁴⁾ discutem a influência do teor e tipo do anti-oxidante na taxa de oxidação do carbono e de dissolução do MgO em escória ácida, explicando o comportamento desse tipo de refratário básico.

Por outro lado, Khalil e co-autores⁽³⁰⁾ descrevem restrições ao uso de tijolos de MgO-C quando são utilizados na calha de vazamento do metal durante a produção de aço baixo carbono: além de ocorrer o seqüestro do carbono do refratário, a alta

condutividade térmica do MgO-C provoca a diminuição da temperatura do aço fundido, causando problemas durante a fundição contínua.

Refratários Al_2O_3-C e $Al_2O_3-SiC-C$

Os refratários não básicos à base de alumina e carbono são produzidos com alumina (calcinada, tabular ou eletrofundida), carbono na forma de grafite, ligante (geralmente resina fenólica) e aditivos anti-oxidantes, tal como nos refratários de MgO-C.

Os refratários de $Al_2O_3-SiC-C$ são utilizados na indústria do ferro / aço nos altos-fornos, nas calhas e nos carros torpedo. Sua utilização vem sendo estudada por muitos pesquisadores ^(6,9,16,24,28,29,32,36,), principalmente no que diz respeito a garantir melhor desempenho quando sujeito a choque térmico^(44,45) e em relação à resistência ao ataque por escória.

Os refratários de Al_2O_3-C ^(6,26-29), são utilizados na indústria siderúrgica, predominantemente em partes que ficam submersas, tais como a entrada do vazadouro e a cobertura da calha. Também são encontrados nos processos de produção contínua de peças de aço (fundição), nas calhas de derramamento e nas válvulas gavetas ^(26,27,33). Embora esses materiais apresentem boas propriedades térmicas, químicas e mecânicas, desgastam-se por oxidação e com a constante troca da linha metal/escória ^(33,40,41,43).

No trabalho de Lee e Zhang⁽⁶⁾, é referenciada a investigação feita por Chikano quanto ao efeito da adição de SiC nos refratários Al_2O_3-C em relação à resistência ao ataque por escória, em atmosfera oxidante e redutora. Como resultado, obteve-se que a adição de 4 a 12% de SiC aos tijolos Al_2O_3-C , aumenta significativamente a resistência ao ataque por escória. Neste mesmo artigo ⁽⁶⁾, é citado o trabalho de outros pesquisadores, quanto à composição ideal e porosidade dos refratários $Al_2O_3-SiC-C$. Eles chegam à conclusão que o teor ideal de C está na faixa dos 15% e que o aumento da porosidade, aliado a teores maiores do que 12% de SiC, levam a um pior desempenho do material. Assim, os tijolos $Al_2O_3-SiC-C$ são extensivamente utilizados nos pré-tratamentos (dessulfurização, defosforização, etc) do metal a quente, onde a composição da escória é bastante agressiva.

Refratários Al_2O_3 - MgO - C (“AMC”) e MgO - Al_2O_3 - C (“MAC”)

Os refratários AMC e MAC^(30,31,38) vêm apresentando ótimo comportamento na indústria metalúrgica, principalmente na produção de aço, podendo ser utilizados na linha de escória e nas calhas de vazamento, onde ocorre o impacto do aço fundido. Tais resultados são garantidos em função:

- da formação *in-situ* do espinélio $MgAl_2O_4$, que é responsável pela expansão volumétrica verificada na microestrutura ^(30,31,39,40,42-59);
- da não ocorrência de abertura das juntas entre tijolos e camadas refratárias, evitando a penetração de metal líquido e de escória, pois a expansão causada pela formação do espinélio favorece o fechamento dessas juntas;
- da baixa condutividade térmica;
- da alta resistência ao impacto; e
- da melhor resistência ao choque térmico apresentada pelos refratários que contêm grafite.

Khalil e colaboradores⁽³⁰⁾, baseados no trabalho de Nandy e colaboradores⁽³¹⁾, estudaram as melhores composições dos tijolos AMC ligados a resina. Observaram a influência do teor de MgO na taxa de expansão dos tijolos acima dos $1300^\circ C$ e verificaram que o aumento no teor de MgO leva à diminuição da resistência ao choque térmico, devido à sua alta condutividade térmica.

CORROSÃO DOS REFRAATÓRIOS AO CARBONO

Refratários contendo carbono não são molhados por metais fundidos e silicatos líquidos, o que justifica seu extenso uso na fabricação de ferro e aço. Entenda-se por silicatos líquidos a escória fundida presente nos processos siderúrgicos. A característica de baixa molhabilidade da grafite dá uma indicação quanto à resistência à penetração, mas não quanto ao ataque ou corrosão. Muitos pesquisadores têm estudado o comportamento dos refratários em diferentes condições / ambientes para elucidar os mecanismos de corrosão. ^(6,8,21,22,28,30,31,34,35,40-59).

Lee e Zhang ⁽⁶⁾ explicam genericamente o mecanismo de corrosão dos refratários ao carbono. Khana e colaboradores ⁽⁸⁾ descrevem a influência do carbono quando o refratário está em contacto com o ferro líquido. Yamaguchi ⁽²²⁾ faz estudo o efeito da adição de antioxidantes nas propriedades dos refratários ao carbono, principalmente a resistência à corrosão. Georges e co-autores ⁽²⁸⁾ descrevem a importância da adição de SiC para a proteção dos refratários ao carbono. Khalil e colaboradores ⁽³⁰⁾ e Nandy e co-autores ⁽³¹⁾ em seus artigos descrevem a corrosão dos refratários AMC e MAC. Zhang e Lee ⁽³⁴⁾ e Gokce e colaboradores ⁽³⁵⁾ pesquisaram a influência dos aditivos na resistência à corrosão dos refratários MgO-C. Muitos outros estudaram os mecanismos de corrosão que atuam nos diversos refratários ao carbono ⁽⁴⁰⁻⁵⁹⁾.

Muitos métodos têm sido utilizados para simular o ambiente / condições de trabalho a que os refratários são submetidos. Cada teste tem suas vantagens e limitações. Conforme estudo de Lee e Zhang ⁽⁶⁾, esses testes são divididos em estáticos, onde não há a tentativa de simular o movimento do fluido corrosivo, e, dinâmicos, onde o fluido corrosivo está em movimento em relação ao refratário.

Testes de corrosão estáticos:

- *drop test* – ou teste da gota, onde uma quantidade de escória é depositada sobre o refratário e é aquecida e mantida nesta temperatura por tempo suficiente para que a escória molhe e reaja com o refratário;
- *finger test* – ou de imersão, onde um corpo de prova cilíndrico de material refratário é imerso em escória fundida por tempo determinado para que ocorra interação entre o meio corrosivo e o refratário;
- *brick test* – ou teste do cadinho, onde um bloco de refratário é escavado para formar um cadinho onde será depositada a escória. O conjunto deve ser aquecido a altas temperaturas para promover a interação escória-refratário;
- *induction furnace test* – teste em forno de indução. Corpos de prova do refratário são colocados dentro do forno de indução, juntamente com a escória e metal. O conjunto é aquecido e a temperatura, seu gradiente de temperatura e a atmosfera podem ser controlados.

Testes de corrosão dinâmicos:

- *rotating finger test* – um corpo de prova cilíndrico de material refratário é imerso em escória fundida por tempo determinado, permanecendo numa velocidade contínua de rotação. Teste desenvolvido por fabricantes de refratários para a indústria do vidro, pois simula os fluxos de calor nos tanques de fabricação de vidro;
- *rotary slag test* – é o mais comum dos testes, onde a escória é fundida por chama oxidante em tambor cilíndrico contendo corpos de prova do material refratário que são girados em relação ao eixo horizontal.

MECANISMOS DE CORROSÃO DOS REFRAATÓRIOS AO CARBONO

A corrosão dos refratários óxidos por escórias envolve, basicamente, a penetração da fase líquida e a dissolução do óxido. O processo de dissolução pode ser direto ou indireto. Este último envolve a formação de um ou mais produtos de reação na interface agregado/escória ⁽⁶⁰⁾. Esses produtos são importantes, pois agem como barreira para um posterior ataque. Lee e Zhang ⁽⁶¹⁾ em seu trabalho estudam a importância de usar os diagramas de equilíbrio de fases para prever os produtos de reação que podem ser formados e que atuarão como barreira para a continuidade do processo de corrosão.

O principal aspecto a ser estudado para entendimento da corrosão química dos refratários óxidos está no estudo do ataque do agregado refratário pela escória.

As características já descritas para os refratários que contêm carbono e sua crescente utilização na indústria do ferro e aço justificam o entendimento, ainda que superficial, dos mecanismos de corrosão que estão envolvidos na degradação dos principais refratários desta classe. O esquema geral que explica esse mecanismo de corrosão está descrito na Figura 1. Alguns desses estágios ocorrem simultaneamente:

- Formação da camada descarbonetada, devido à oxidação da grafite e/ou piche do refratário, principalmente pelo FeO da escória ou pela atmosfera oxidante da fornalha;

- Infiltração da escória na camada descarbonetada e erosão dos grãos de óxido pela penetração da escória somada à alta temperatura que afeta os silicatos que atuam como ligantes, além da dissolução dos grãos de óxido na escória e no aço fundido;
- Redução dos grãos de óxido pela reação com carbono à alta temperatura (~1600°C).

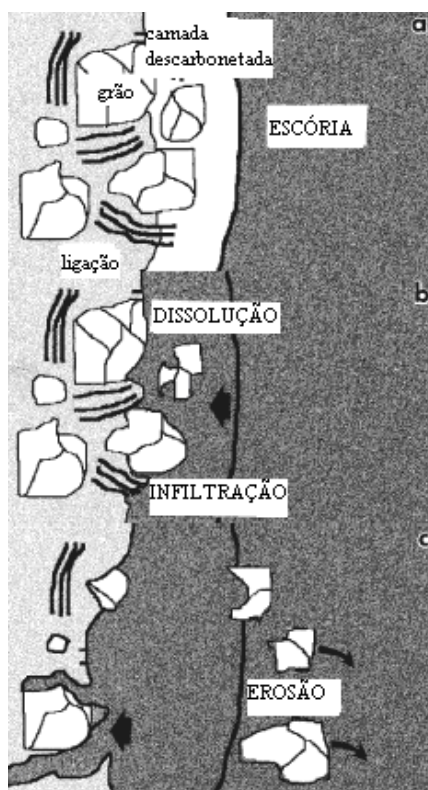


Figura 1: Esquema geral do mecanismo de corrosão de refratários óxido-carbono (adaptado de Zhang e Lee⁽⁶⁾).

Refratários MgO–C

O mecanismo de corrosão para os tijolos de MgO-C tem sido estudado^(34,35,40). Zhang e Lee⁽³⁴⁾ e Gokce e colaboradores⁽³⁵⁾ pesquisaram a influência dos aditivos (metais, carbetos e boretos) na resistência à corrosão dos refratários MgO-C. Jansson e colaboradores⁽⁴⁰⁾ detalharam o processo de corrosão desse tipo de refratário quando

em contato com escória líquida do tipo $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ a diferentes temperaturas. Os resultados experimentais obtidos por esses pesquisadores mostram que a taxa de corrosão aumenta com o aumento da temperatura e decresce com a saturação da escória por magnésia, além de reforçar a hipótese de que a difusão do óxido de magnésio através da escória controla o processo de corrosão. Esse processo pode ser visualizado na Figura 2, onde é mostrada a dissolução do MgO da matriz, seguida pela penetração da escória nos poros e contornos de grão, levando à dispersão dos grãos de MgO na escória. Esse processo se repete até a saturação da escória pela magnésia.

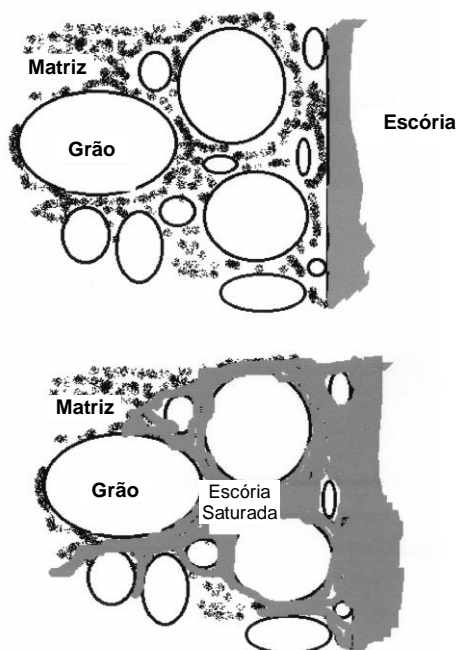


Figura 2: Esquema de dissolução da matriz de MgO em presença de escória (adaptado de Zhang e Lee⁽³⁴⁾).

Refratários $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$

Mukai, Toguri e Yoshitomi⁽⁴¹⁾ estudaram a corrosão na interface escória/metal nos refratários alumina-grafite através de testes de imersão, com a utilização da técnica de difração de raios X, a altas temperaturas. Um mecanismo de corrosão local foi descrito. Nele ocorre a dissolução da alumina e da grafite na escória e na fase metálica, respectivamente, ciclicamente.

Chan e co-autores⁽⁵⁷⁾ estudam a influência dos aditivos nos refratários $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$, comparando-os com os MgO-C .

Refratários $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-C}$ (AMC) e $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ (MAC)

Ganesh e colaboradores⁽⁴²⁾ descrevem, em seu trabalho, o mecanismo de corrosão dos refratários AMC (alumina – magnésia – carbono). Para entender esse mecanismo devemos lembrar que essas composições, em altas temperaturas, levam à formação de espinélio de alumínio e magnésio “in situ”. Este processo é chamado de espinelização^(30,31,39,50) e é totalmente responsável pelo comportamento do refratário quando em presença de escória do tipo $\text{CaO-MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO/Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. O processo de corrosão se dá quando o CaO da escória reage com a alumina do refratário, tornando a escória rica em alumina, levando à precipitação de $\text{CaO-2 Al}_2\text{O}_3$ (CA_2) e $\text{CaO-6 Al}_2\text{O}_3$ (CA_6) na face quente, mais próxima da escória. O espinélio do refratário reage com o MnO e $\text{FeO/Fe}_2\text{O}_3$ formando espinélios complexos. Na parte mais interna do refratário (mais afastada do contato com a escória), à medida em que o CaO e a Al_2O_3 vão sendo consumidos para formar as fases CA_2 e CA_6 , o aumento relativo do teor de sílica leva à formação de uma escória com viscosidade mais alta, limitando sua penetração e, com isso, desacelerando o processo de corrosão, conforme pode ser visualizado no esboço da Figura 3.

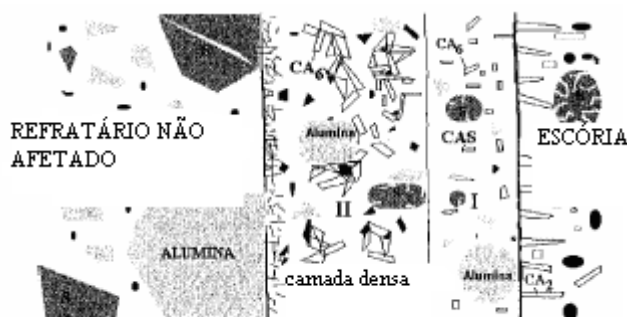


Figura 3: Esquema do mecanismo de corrosão de refratário AMC, em presença de escória (adaptado de Korgul e Lee⁽⁵⁶⁾).

CONCLUSÕES

Foi apresentada uma breve revisão do estado da arte sobre refratários para siderurgia contendo carbono, incluindo uma breve discussão sobre seus mecanismos de corrosão. Com esse estudo observa-se que a compreensão dos mecanismos de corrosão envolvendo refratários ao carbono, em presença de diferentes tipos de escória, leva ao melhor desempenho desses materiais, aumentando sua vida útil e melhorando a produtividade da indústria siderúrgica. O entendimento do comportamento dos materiais que apresentam a característica de formar espinélio *in situ* deve ser cada vez maior, pois a presença do processo de espinelização tem mostrado resultar em ganho de eficiência dos refratários que apresentam tal característica. Também se mostra interessante o desenvolvimento e otimização do uso de antioxidantes, pois estes têm se mostrado imprescindíveis na composição dos refratários ao carbono, intensamente utilizados na indústria siderúrgica.

REFERÊNCIAS

1. E.M.M. Ewais, Journal of the Ceramic Society of Japan 112, 10 (2004) 517-532. Car. Carbon Based Refractories.
2. W.E. Lee, R.E. Moore, Journal of Am. Ceram. Soc. 81, 6 (1998) 1385-1410. Evolution of in Situ Refractories in the 20th Century.
3. Siderurgia em Foco, 6 (2007) – Instituto Brasileiro de Siderurgia - www.ibs.org.br.
4. C. Pascoal, V.C. Pandolfelli, Cerâmica 46, 298 (2000). Bauxitas Refratárias: Composição química, fases e propriedades – Parte I.
5. <http://www.cmdmc.com.br/pesquisa/refratarios/>
6. W. E. Lee, S. Zhang, International Materials Reviews 44, 3 (1999) 77-104. Melt corrosion of oxide-carbon refractories.
7. A.P.F.S. Nedochetko, A.C. da Cruz, S.M. Toffoli, Anais do 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau, SC (2006). Estudo sobre a Utilização de Resíduo Rico em Alumina para a Fabricação de Refratários Contendo Carbono.

8. R. Khanna, B. Rodgers, F. McCarthy, V. Sahajwalla, *Metallurgical, and Materials Transactions B.* **37** (2006) 623-632. Dissolution of Carbon from Alumina – Carbon Mixtures into Liquid Iron: Influence of Carbonaceous Materials.
9. G.F.B.F. Silva, L.R.M. Bittencourt, *II Encontro de Refrataristas e Usuários de Refratários, Vitória, ES* (2002) 104-122. Refratários para Carro Torpedo: Evolução & Tendências .
10. D.R. Ullmann, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemical.* 5th Ed., VCH Publishers, Inc., Weinheim, Alemanha (1985), Volume A23 (1-49).
11. American Foundrymen's Society, *Refractories Manual* , 2th Edition ., Inc.Des Plaines, Illinois (1994) 1-109.
12. F.H. Norton, *Refractories* . 4th Edition . McGraw-Hill Book Company, New York (1968) 27-35 e 315-356.
13. V.A. Perepelitsyn, E.E. Grishenkov, *Refractories and Industrial Ceramics* **45**, 5 (2004) 324-326. Scientific Research and Developments – A Classification of Refractories: Properties.
14. J. Staron, *Chemike Listy* **86**, 8 (1992) 605-610. Carbon and periclase-carbon refractories.
15. A.P.F.S. Nedochetko, *Dissertação de Mestrado, UFSCar, São Carlos* (1994). Caracterização Termomecânica e Métodos de Avaliação da Curva R em Refratários de MgO-C.
16. C.H.V. Cruz, *Associação Brasileira de Metais, ABM, São Paulo* (1982). Refratários para Equipamentos Siderúrgicos.
17. S.I. Borovic, N.V. Pykhova, G.A. Lysova, T.V. Yarushina, *Refractories and Industrial Ceramics* **44**, 6 (2003) 383-385. Natural graphites used as additions and their effect on the performance of carbon-containing refractories.
18. R.S. Takhautdinov, A.D. Nosov, V.G. Ovsyannikov, O.F. Shatilov, V.V. Smertin, T.V. Yarushina, *Refractories and Industrial Ceramics* **43** 1-2 (2002) 3-5. Towards increasing endurance of carbon-containing refractories for converter steel-making technology.
19. V.A. Perepelitsyn, V.G. Sivash, *Refractories and Industrial Ceramics* **44**, 3 (2003) 165-168. Theoretically predicted relative wear resistance in oxide-carbon refractories.
20. N. Schmitt, A. Burr, Y. Berthaud, J. Poirier, *Mechanics of Materials* **34**, 11 (2002) 725-747. Micromechanics applied to the thermal shock behavior of refractory ceramics.

21. S. Zhang, W.E. Lee, *British Ceramic Transactions* **101** 1 (2002) 1-8. Carbon containing castables: current status and future prospects.
22. A. Yamagushi, *Int. J. Appl. Ceram Technol.* **4**, 6 (2007) 490-495. Self-repairing function in the carbon-containing refractory.
23. A. Watanabe, H. Takahashi, T. Matsuki et al., 1st Inter. Conf. on Refractories, Tokyo (1983) 125-134. Effects of Metallic Elements Addition on the properties of Magnesia Carbon Bricks.
24. A. Brown, G.R. Stein, *Refractories Journal*, **2** (1983). The properties of ceramic graphite bodies.
25. P.T. Troell, *Ceramic Industry* **145** (1995) 41-45. Evolution of magnesia-carbon refractories.
26. W.S. Resende, M.R. Stoll, S.M. Justus, R.M. Andrade, E. Longo, J.B. Baldo, E.R. Leite, C.A. Paskocimas, L.E.B. Soledade, J.E. Gomes, J.A, Varela, *Journal of the European Ceramic Society* **20** (2000) 1419-1427. Key futures of alumina / magnesia / graphite refractories for steel ladle lining.
27. R. Jhunjhunwala, M.M. Sahu, R.K. Koley, *UNITECR 97* **1-3** (1997) 821-829. Advances in alumina carbon refractories.
28. A. Georges, C. Gleitzer, C. Guénard, P. Tassot, *La Revue de Métallurgie – CIT* (1988) 153-164. Mechanisms of the oxidation of alumina – graphite – SiC – type refractories.
29. L.A. Angolenko, G.D. Semchenko, S.V. Tishchenko, O.V. Stepanyuk, *Refractories and Industrial Ceramics* **48**, 5 (2007) 368-372. Properties of materials of the system Al_2O_3 – SiC – C after firing in a reducing atmosphere.
30. N.M. Khalil, A.G.M. Othman, M.M.S. Wahsh, H El-Didamony, *Am. Ceram. Soc. Bull* **85**, 4 (2006) 31-35. AMC, MAC Refractories for steelmaking.
31. S.K. Nandy, P.K. Roy Choudhury, D.P. Chakraborti, *Ceramic Bulletin* **79**, 7 (2000) 67-70. Resin-bonded Al_2O_3 – MgO – C bricks for steel ladle..
32. LUZ, A.P. Luz, V.C. Pandolfelli, *Cerâmica* **53** (2007) 334-344. Artigo Revisão: Atuação do antioxidantes em refratários contendo carbono.
33. M.N. Khezrabadi, J. Javadpour, H.R. Rezaie, R. Naghizadeh, *J. Mater. Sci.* **41** (2006) 3027-3032. The effect of additives on the properties and microstructure of Al_2O_3 – C refractories.

34. S. Zhang, W.E. Lee, *Journal of the European Ceramic Society* **21** (2001) 2393-2405. Influence of additives on corrosion resistance and corroded microstructures of MgO-C refractories..
35. A.S. Gokce, C. Gurcan, S. Ozgen, S. Aydin, *Ceramics International* **34** (2008) 323-330. The effect of antioxidants on the oxidation behaviour of magnesia-carbon refractory bricks.
36. E.V. Krivokorytov, N.A. Makarov, N.V. Kononov, B.I. Polyak, *Refractories and Industrial Ceramics* **40**, 11-12 (1999) 529-533. Effect of antioxidants on the properties of unfired carbon-bearing refractories..
37. S. M. Calafiore, A.L. Cavalieri, A.G. Tomba Martinez, *Oxidacion de refractarios de MgO-C de uso siderurgico. Anais do 50° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau , SC* (2006).
38. M. Chen, N. Wang, W. Liu, *Materials Letters* **61** (2007) 3388-3390. Preparation and properties of alumina-magnesia precast block for ladle lining.
39. M. Bavand-Vandchali, F. Golestani-Fard, H. Sarpoolaky, H.R. Rezaie, C.G. Aneziris, *Journal of the European Ceramic Society* **28** (2008) 563-569. The influence of in situ spinel formation on microstructure and phase evolution of MgO-C refractories. .
40. S. Jansson, V. Brabie, P. Jönsson, *Scand J. Metallurgy* **34**, 5 (2000) 283-292. Corrosion mechanism and kinetic behaviour of MgO-C refractory material in contact with CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO slag.
41. K. Mukai, J.M. Toguri, J. Yoshitomi, *Canadian Metallurgical Quarterly* **25**, 4 (1986) 265-275. Corrosion of alumina graphite refractories at the slag metal interface.
42. I. Ganesh, S. Bhattacharjee, B.P. Saha, R. Johnson, K. Rajeshwari, R. Sengupta, M.V. Raman Rao, Y.R. Mahajan, *Ceramics International* **28** (2002) 245-253. An efficient MgAl₂O₄ spinel additive for improved slag erosion and penetration resistance of high – Al₂O₃ and MgO – C refractories..
43. L. Y. Zhao, V. Sahaiwalla, *ISJI International* **43**, 1 (2003) 1-6. Interfacial phenomena during wetting of graphite/alumina mixture by liquid iron.
44. A.P. Luz, S. Ribeiro, V.C. Pandolfelli, *Cerâmica* **54** (2008) 174-183. Artigo revisão: Uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários.

45. M.A. Quintela, T.M.F. Melo, I.J. Lage, V.C. Pandolfelli, J.A. Rodrigues, *Cerâmica* **47**, 304 (2001) 174-179. Análise da resistência ao choque térmico de refratários contendo carbono.
46. S.M. Justus, S.N. Silva, F. Vernilli Jr., A. Mazine, R. G. Toledo, R. M. Andrade, O. R. Marques, E. Longo, J. P. Baldo, J. A. Varela, *Ceramics International* **31** (2005) 897-904. Post mortem study of $Al_2O_3/SiC/C/MgAl_2O_4$ ceramic lining used in torpedo cars.
47. H. Sarpoolaky, S. Zhang, W.E. Lee, *Journal of the European Ceramic Society* **23** (2003) 293-300. Corrosion of high alumina and near stoichiometric spinels in iron-containing silicates slags..
48. J. Poirier, F. Qafssaoui, J.P. Ildefonse, M.L. Bouchetou, *Journal of the European Ceramic Society* **28** (2008) 1557-1568. Analysis and interpretation of refractory microstructures in studies of corrosion mechanisms by liquid oxides.
49. W.E. Lee, D.D. Jayaseelan, S. Zhang, *Journal of the European Ceramic Society* **28** (2008) 1517-1525. Solid-liquid interactions: The key to microstructural evolution in ceramics.
50. Y. Ko, *Journal of Am. Ceram. Soc.* **83**, 9 (2000) 2333-2335. Influence of the characteristics of spinel on the slag resistance of Al_2O_3 -MgO and Al_2O_3 spinel castables..
51. A.D. Mazzoni, M.A. Sainz, A. Caballero, E.F. Aglietti, *Materials Chemistry and Physics* **78** (2002) 30-37. Formation and sintering of spinels ($MgAl_2O_4$) in reducing atmospheres.
52. G. Z. Ruan, N. Li, *Ironmaking & Steelmaking* **31**, 4 (2004) 342-344. Carbon pickup of interstitial free steel from Al_2O_3 -C refractories
53. J. Poirier, M.A. Guiban, P. Blumenfeld, M. Boher, P. Bourrier, . *Revue de Metallurgie-Cahiers D Informations Techniques* **97**, 10 (2000) 1145. Contribution of refractories to the steel quality and cleanliness
54. N.V. Pitak, R.M. Fedoruk, A.G. Khoruzhii, L.M. Degtyareva, L.K. Savina, E.V. Poltarak, *Refractories and Industrial Ceramics* **39**, 11-12 (1998) 422-427. Differentiated use of refractories in blast furnace linings.
55. P. Korgul, D.R. Wilson, W.E. Lee, *Journal of the European Ceramic Society* **17** (1997) 77-84. Microstructural Analysis of Corroded Alumina-Spinel Castable Refractories.
56. C.F. Chang, B.B. Argent, W.E. Lee, *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 12 (1998) 3177-3188. Influence of Additives on Slag Resistance of Al_2O_3 - SiO_2 - SiC -C Refractory Bond Phases under Reduction Atmosphere.

57. E. Blond, N. Schmitt, F. Hild, P. Blumenfeld, J. Poirier, . J. Am. Ceram. Soc. **90**, 1 (2007) 154-162. Effect of Slag Impregnation on Thermal Degradations in Refractories.
58. K. Gotto, B.B. Argent, W.E. Lee, J. Am. Ceram. Soc. **80**, 2 (1997) 461-471. Corrosion of MgO-MgAl₂O₄ Spinel Refractory Bricks by Calcium Aluminosilicate Slag.
59. S. Zhang, H.R. Rezaie, H. Sarpoolaky, W.E. Lee, J. Am. Ceram. Soc. **83**, 4 (2000) 897-903. Alumina Dissolution into Silicate Slag.
60. W.E. Lee; S. Zhang; B.B. Argent, J. Am. Ceram. Soc., **85**, 12 (2002) 2911-2918. Complex phase equilibria in refractories design and use
61. W. E. Lee; S. Zhang, International Materials Reviews **45**, 2 (2000) 41-58. Use of phase diagrams in studies of refractories corrosion.