UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

LUIS GUSTAVO GOMES PEREIRA

Estudo comparativo da corrosão de agregados de MgO, com diferentes microestruturas e purezas, por escória de aciaria LD.

Lorena
2019

LUIS GUSTAVO GOMES PEREIRA

Estudo comparativo da corrosão de agregados de MgO, com diferentes microestruturas e purezas, por escória de aciaria LD.

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais na área de materiais convencionais e avançados.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Vernilli Júnior

Versão Corrigida

Lorena
2019

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Pereira, Luis Gustavo Gomes

Estudo comparativo da corrosão de agregados de MgO, com diferentes microestruturas e purezas, por escória de aciaria LD / Luis Gustavo Gomes Pereira; orientador Fernando Vernilli - Versão Corrigida. - Lorena, 2019.

78 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais na Área de Materiais Convencionais e Avançados) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2019

1. Magnésia. 2. Corrosão. 3. Cup-test. 4. Escória de aciaria ld. I. Título. II. Vernilli, Fernando, orient.

Dedico este trabalho aos meus pais,
Vera e Fernando, à minha tia Rita e
aos meus irmãos Yves e Yan.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente aos Deuses por estarem sempre ao meu lado propiciando energia e força para a execução das tarefas do cotidiano e por iluminarem meus caminhos até aqui.

À minha família pelos bons exemplos de vida e pelo grande apoio neste ciclo de formação acadêmica.

Aos meus orientadores acadêmicos Prof. Dr. Fernando Vernilli Jr. e Prof^a. Maria Cristina Grasselli pela paciência e pelos ensinamentos que me passaram ao longo dos anos.

Aos funcionários e amigos de toda a Escola de Engenharia de Lorena – EEL-USP, especialmente aos que trabalham no DEMAR por toda a ajuda durante a elaboração deste trabalho e de tantos outros os quais participei.

Aos integrantes da República Hospício pela amizade e pela parceria nesta trajetória.

À Companhia Siderúrgica Nacional – CSN por todo o suporte na utilização dos laboratórios e em especial aos técnicos Thiago Nicolau e Gustavo Pereira, pois sem o empenho deles este trabalho não poderia ter sido realizado.

À CAPES pelo fomento da minha bolsa de estudos e à FACTE pelo suporte na aquisição de materiais de laboratório.

À Togni Materiais Refratários S/A pela doação dos materiais que foram utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

PEREIRA, L. G. G. **Estudo comparativo da corrosão de agregados de MgO, com diferentes microestruturas e purezas, por escória de aciaria LD.** 2019. 78 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2018.

Em virtude da demanda cada vez maior por materiais de alta qualidade, o avanço das tecnologias aplicadas na produção de aço vem acompanhado pelo avanço na fabricação de revestimentos refratários de alto desempenho e que atendam às solicitações de processo sem interferir nas propriedades finais do material produzido. Os refratários de magnésia-carbono são atualmente os materiais mais utilizados em equipamentos siderúrgicos tanto de transporte como de refino do aço, sendo de extrema importância o conhecimento da qualidade das matérias primas utilizadas na confecção destes materiais. O presente trabalho tem como objetivo estudar como ocorre a corrosão da magnésia (eletrofundida e sinterizada) por escória de aciaria LD em ensaios de corrosão estáticos (*cup-test*) porém com algumas modificações ao ensaio convencional, chamado assim de *cup-test* modificado. A magnésia foi caracterizada por ensaios de caracterização química (fluorescência de raios X), mineralógica (difratometria de raios X) e microestrutural (microscopia eletrônica de varredura com análise da energia dispersiva de raios X). A análise química mostrou que as principais impurezas do material eram de cálcio (CaO) e sílica (SiO₂) e a análise microestrutural mostrou que estas impurezas se concentram nos contornos de grão dos agregados eletrofundidos e dispersos por todo o material nos sinterizados, sendo encontrado apenas periclásio como fase mineralógica. Os maiores tamanhos médios de grãos foram encontrados na amostra ME3 e os menores na ME1. A escória utilizada é proveniente do conversor (BOF), com alta concentração de FeO. As análises após os ensaios de *cup-test* modificado mostraram que o ataque aos agregados se deu principalmente pela infiltração de fases contendo ferro pelos contornos de grão, arrastando-os para o banho e dissolvendo o MgO na escória. Dentre os eletrofundidos, podemos estimar a ordem de desempenho da seguinte maneira: ME3>ME2>ME1. Considerando os sinterizados, a ordem de desempenho é tal que: MS3>MS1>MS2.

Palavras chave: MgO. Magnésia-carbono. Refratário. Corrosão. Escória de aciaria LD. *Cup-test*.

ABSTRACT

PEREIRA, L. G. G. **Comparative study of corrosion of MgO aggregates with different microstructures and purities by LD steelmaking slag.** 2019. 78 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2018.

High quality materials are increasingly desired by consumers, and advances in technologies of steelmaking processes are closely linked to manufacturing suitable high performance refractories which do not interfere in the final properties of materials produced. Magnesia-carbon refractories are widely used in several steelmaking plants, both for transportation and refining processes which makes the knowledge of the quality of raw materials is essential for manufacturing high quality refractories. In this work, the approach is the study of how the corrosion behavior of magnesia aggregates (sinterized and electrofused) by LD steelmaking slag occurs using a modified crucible testing. The magnesia aggregates were characterized by X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The XRF analysis shows that the main impurities of magnesia grains is CaO and SiO₂ and the SEM analysis showed their impurities are concentrate on grain boundary in electrofused magnesia, while it is found throughout the sinterized magnesia aggregates. The major phase found both magnesia aggregates is periclase. The largest grain sizes were found in ME3 samples, while the smaller sizes in ME1. The slag used comes from converter (BOF) and has high concentration of FeO. The corrosion tests showed that the attack on magnesia aggregates occurred, mainly by the infiltrating of iron compounds in the grain boundary, dragging the grains to the bath and dissolving them into slag. Among the electrofused, the performance could be estimated in ME3>ME2>ME1. The performance for sinterized would be as follows MS3>MS1>MS2.

Keywords: MgO. Magnesia-carbon. Refractory. Corrosion. LD steelmaking slag. Cup-test.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Agregado de MgO eletrofundido. ME=magnésia eletrofundida; IP=Impurezas.....	18
Figura 2 - Diagrama de fases pseudo-ternário MgO-CaO-SiO ₂	19
Figura 3 - Estrutura cristalina do grafite.	25
Figura 4 - Microestrutura de um refratário de MC sem a adição de aditivos antioxidantes após ensaio de corrosão rotativo por escória de basicidade C/S=1,38.....	27
Figura 5 - Estágio 1 de corrosão em refratários.	30
Figura 6 - Estágio 2 de corrosão em refratários.	30
Figura 7 - Estágio 3 de corrosão em refratários.	31
Figura 8 - Modelo esquemático típico de um refratário após <i>cup-test</i>	32
Figura 9 - Esquema de um ensaio de finger-test.	33
Figura 10 - Fluxograma do procedimento experimental da caracterização do MgO.	35
Figura 11 - Esquema do cadinho pronto para <i>cup-test</i> modificado.	37
Figura 12 - Cadinhos utilizados nos ensaios de <i>cup-test</i> modificado: grafite (a); MgO-C (b).....	38
Figura 13 - Corte longitudinal no cadinho após ensaio de <i>cup-test</i> modificado (a); amostra preparada para MEV/EDS (b).	39
Figura 14 - Difratoograma de raios X da escória.....	40
Figura 15 - Gráfico do refinamento feito pelo <i>software High Score Plus</i> que utiliza o método de Rietveld.	41
Figura 16 - Valores de basicidade binária encontrados para os diferentes tipos de agregados analisados.	44
Figura 17 - Difratoogramas das amostras da fração grossa (G) do material.....	45
Figura 18 - Micrografia da amostra ME1, onde ME representa a magnésia eletrofundida.	46
Figura 19 - Detalhes dos grãos da amostra ME1.....	47
Figura 20 - Deslocamento dos picos das amostras eletrofundidas.	48
Figura 21 - Micrografia da amostra ME2, onde. ME representa a magnésia eletrofundida.	49

Figura 22 - Detalhes dos grãos da amostra ME2, onde. ME representa a magnésia eletrofundida.....	50
Figura 23 - Micrografia da amostra ME3.....	51
Figura 24 - Detalhes dos contornos de grão de uma amostra ME3.....	52
Figura 25 – Micrografias das amostras sinterizadas (MS1, MS2 e MS3).	53
Figura 26 - Micrografias da amostra ME1 após ensaio de corrosão a 1600°C por 2h.....	54
Figura 27 - Diagrama de fases pseudo-quaternário CaO-SiO ₂ -MgO-FeO.....	55
Figura 28 - Diagrama de fases pseudo-ternário CaMgSiO ₄ -FeO-CaSiO ₃	55
Figura 29 - Diagrama de fases pseudo-binário Ca ₂ FeSi ₂ O ₇ -Ca ₂ MgSi ₂ O ₇	56
Figura 30 - Detalhe de um agregado de MgO que sofreu um alto grau de corrosão (a); (b) aumento de 300x da área do retângulo vermelho (b).	58
Figura 31 - Micrografia da amostra ME1 após ensaio de corrosão, com aumento de 1500x.....	58
Figura 32 - Teores dos compostos encontrados por EDS dos pontos indicados na Figura 31.	59
Figura 33 - Micrografias da amostra ME2 após ensaio de corrosão a 1600°C por 2h.....	60
Figura 34 - Micrografias da amostra ME3 após ensaio de corrosão a 1600°C por 2h.....	63
Figura 35 - Micrografia da amostra ME3 após ensaio de corrosão a 1600°C por 2h. Detalhe dos pontos onde foram realizadas as análises por EDS.	64
Figura 36 - Micrografias da amostra MS1 após ensaio de corrosão a 1600°C por 2h.....	65
Figura 37 - Teores dos compostos encontrados por EDS dos pontos indicados na Figura 36(d).	66
Figura 38 – Mapeamento elementar de uma região da amostra MS1 após ensaio de corrosão aumentada em 1000x.	67
Figura 39 - Micrografias da amostra MS2 após ensaio de corrosão a 1600°C por 2h.....	68
Figura 40 – Mapeamento elementar da região da Figura 39(d) com ampliação de 2000x.....	70
Figura 41 - Micrografias da amostra MS3 após ensaio de corrosão a 1600°C por 2h.....	71

Figura 42 - Mapeamento elementar de uma região da amostra MS3 após ensaio de corrosão ampliada 2000x.....	72
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Relação entre a razão CaO/SiO ₂ com as fases formadas e as temperaturas de formação de líquido nos agregados de MgO.	24
Tabela 2 - Identificação dos agregados estudados.....	34
Tabela 3 - Composição química da escória utilizada nos ensaios de corrosão. ...	40
Tabela 4 - Resultados da análise qualitativa e quantitativa de difratometria de raios X da escoria.	41
Tabela 5 - Análise química dos agregados de MgO.	43
Tabela 6 - Resultados das análises das micrografias das amostras eletrofundidas.	52
Tabela 7 - Análise química por EDS em %massa dos pontos indicados na Figura 31.....	58
Tabela 8 - Análise química por EDS em %massa da Figura 33(b).	61
Tabela 9 - Análise química por EDS em %massa da Figura 26(d).	62
Tabela 10 - Análise química por EDS em %massa da Figura 34(d).	64
Tabela 11 - Análise química por EDS em %massa dos pontos indicados na Figura 35.....	65
Tabela 12 - Análise química por EDS em %massa da Figura 36(d).	66
Tabela 13 - Análise química por EDS em %massa da Figura 39(b)	69
Tabela 14 - Resumo dos resultados obtidos neste estudo.	73

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	17
1.1 Objetivo.....	20
1.2 Justificativa.....	20
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
2.1 Refratários de magnésia-carbono.....	22
2.2 Magnésia.....	23
2.3 Carbono/Grafite	24
2.4 Mecanismos de desgaste em refratários MgO-C.....	25
2.4.1 Oxidação	25
2.4.2 Corrosão.....	27
2.5 Ensaio de corrosão para refratários MgO-C	31
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
3.1 Etapa A – Caracterização das matérias primas como recebidas	34
3.1.1 MgO	34
3.1.2 Escória	36
3.2 Etapa B – Ensaio de corrosão e caracterização após os ensaios	36
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1 Etapa A – Como recebido	40
4.1.1 Escória	40
4.1.2 MgO	43
4.2 Etapa B – Ensaio de corrosão e caracterização após os ensaios.	54
4.2.1 Amostra ME1.....	54
4.2.2 Amostra ME2.....	60
4.2.3 Amostra ME3.....	63

4.2.4 Amostra MS1	65
4.2.5 Amostra MS2	68
4.2.6 Amostra MS3	71
5 CONCLUSÕES.....	74
REFERÊNCIAS	75

1 INTRODUÇÃO

Cada vez mais, ao longo das últimas décadas, os processos siderúrgicos exigem condições operacionais extremas (químicas, térmicas e mecânicas) e materiais de alta performance para atender a produtividade e a limpidez do aço produzido. Atualmente, o processo mais utilizado para a produção de aço é o processo de conversão a oxigênio chamado de processo LD. Esse processo é realizado em equipamentos chamados de conversores e consiste basicamente em um sopro de oxigênio sobre o gusa a fim de oxidar as impurezas e principalmente o carbono presentes no metal. Essas impurezas, após oxidadas, constituem a escória. No processo LD é interessante que esta escória seja básica, pois além de neutralizar os óxidos ácidos formados, protegendo o revestimento refratário, acelera as reações de refino.

Os refratários de magnésia-carbono (MgO-C) são utilizados na siderurgia desde meados da década de 80 (ALVAREZ; CRIADO; BAUDIN, 1992; WATANABE; TAKEUCHI, 1981) e ainda hoje revestem diversos equipamentos como conversores LD, fornos elétricos a arco (EAF) e panelas de aciaria (BAHTLI et al., 2018; HASHEMI; NEMATÍ; FAGHIHI-SANI, 2006; MAHATO; BEHERA, 2016). O êxito na utilização destes materiais se deu ao solucionar o problema dos refratários básicos tradicionais, que era a baixa resistência ao choque térmico, combinando essa propriedade com a resistência à corrosão por escórias básicas. Além dessas propriedades, são também importantes sua alta refratariedade, elevada condutividade térmica, baixa molhabilidade por escória, etc (DE LA TORRE; VALLE; DE AZA, 2006; LASQUIBAR; RIBERA, 1989).

Estes refratários são constituídos basicamente de partículas finas de MgO (magnésia) (~50-500µm), chamadas de finos, partículas grossas (agregados) de magnésia (~1-7mm), flocos de grafite natural (~50-500µm de comprimento) e antioxidantes metálicos, ligados a piche ou resina. Em geral, a proporção mássica de magnésia varia de 80 a 93%, o grafite varia de 7 a 20% e os antioxidantes podem variar de 0 a 8% (BAUDÍN; ALVAREZ; MOORE, 1999).

O carbono que constitui os refratários MgO-C (MC) pode ser empregado na forma de sólidos (grafite, negro de fumo) ou como ligante (piche ou resina polimérica). O grafite tem a função de conferir aos tijolos refratários maior

condutividade térmica, menor expansão térmica e menor molhabilidade por escória e metal líquido (ALVAREZ; CRIADO; BAUDIN, 1992).

A magnésia dos refratários MC pode ser obtida a partir da magnesita (MgCO_3) ou da água do mar (via MgCl_2), sendo comercializados de duas maneiras: eletrofundidos ou sinterizados. Se comparados aos sinterizados, os agregados eletrofundidos são mais densos, possuem baixa porosidade intra e intergranular e cristais maiores de periclásio. Por esses motivos, as reações entre a escória e os agregados eletrofundidos são menos intensas, o que aumenta o desempenho dos refratários que possuem este tipo de agregado.

Segundo alguns autores, a resistência à corrosão e à oxidação dos revestimentos do sistema MC varia de acordo com o tipo de magnésia que é empregado: MgO eletrofundido > MgO sinterizado (BENAVIDEZ et al., 2014, 2015; LEITE; LUZ; PANDOLFELLI, 2014). Essa corrosão dos agregados acontece preferencialmente nos contornos de grãos, portanto, quanto menor o tamanho dos cristais, maior será sua área superficial e maior a reatividade no processo de corrosão (YAMAGUCHI, 1997). Em geral, o tamanho médio dos cristais de periclásio encontrados na magnésia eletrofundida são maiores do que aqueles encontrados na magnésia sinterizada.

A pureza dos agregados afeta de maneira significativa as propriedades a quentes dos refratários. A Figura 1 mostra que as impurezas se concentram principalmente nos contornos de grão, no caso da magnésia eletrofundida e são normalmente fases à base de CaO e SiO_2 .

Figura 1 - Agregado de MgO eletrofundido. ME=magnésia eletrofundida; IP=Impurezas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Pelo diagrama de fases ternário do sistema MgO-CaO-SiO_2 , (Figura 2) a temperatura de formação de fase líquida é uma função da razão CaO/SiO_2 (C/S). Quando a razão $\text{C/S}=1$ e a quantidade de magnésia é muito baixa, representado pela linha verde na Figura 2, as composições estarão onde se encontram os eutéticos de menor temperatura do sistema (1320 a 1387°C). Por outro lado, com uma razão $\text{C/S} \geq 2$ os eutéticos estão situados a temperaturas mais elevadas (1790 a 1850°C) (linha amarela e linha vermelha) (SCHACHT, 2004).

Figura 2 - Diagrama de fases pseudo-ternário MgO-CaO-SiO_2 .

Fonte: Adaptado de (ALLIBERT; EISENHUTTENLEUTE, 1995).

O óxido de boro, B_2O_3 , pode estar presente como impureza nos agregados de MgO e mesmo em baixos teores (0,02% em massa) poderá aumentar a taxa de corrosão do refratário em virtude da formação de fase líquida (LEE; ZHANG, 2004). Essa impureza é mais facilmente encontrada em agregados de MgO produzidos a partir da água do mar (ZHANG; LEE, 2000).

A temperatura de trabalho de placas siderúrgicas é em média de 1650°C, portanto, o ponto de fusão das impurezas que constituem as matérias primas empregadas na confecção dos refratários influencia diretamente na resistência à corrosão deste revestimento. Além da perda da camada de refratário na face de trabalho, a corrosão por meio da dissolução do agregado de MgO somado a sua saturação na escória também pode fazer com que inclusões indesejadas deste composto sejam encontrados no aço. Inclusões de óxidos não-metálicos no aço são extremamente deletérias para as propriedades deste metal, levando à queda da resistência mecânica, diminuição da ductilidade do metal e aumentando o risco de falha mecânica (SRIDHAR; CRAMB, 2000).

Em suma, visando aumentar a resistência à corrosão dos refratários de MC, deve-se utilizar como matéria prima uma maior quantidade de magnésia eletrofundida, com maior tamanho de cristais de periclásio, baixo teor de impurezas, alta relação CaO/SiO_2 e baixo teor de B_2O_3 .

No entanto, a comparação entre os mecanismos e a resistência ao desgaste, por escória, de magnésia com diferentes concentrações de impurezas, obtidos por diferentes métodos (sinterizados e eletrofundidos) não é reportado na literatura, sendo um estudo mais aprofundado sobre os mecanismos de desgaste e a resistência ao desgaste da magnésia fundamental para prolongar a vida útil dos refratários de MC e diminuir a quantidade de inclusões no metal.

1.1 Objetivo

Determinar como ocorre a corrosão de agregados de MgO, sinterizados e eletrofundidos com diferentes microestruturas e purezas, em contato com escória de aciaria LD, por meio de testes de corrosão estático modificado (*cup-test* modificado).

1.2 Justificativa

Atualmente a campanha de uma placa de aciaria que utiliza refratários magnesiados a base de carbono é em torno de 120 campanhas. Portanto, visando aumentar o desempenho destes materiais, é importante conhecer como ocorre a corrosão dos agregados de MgO, pois a vida útil destes refratários de MgO-C,

empregados em diversos equipamentos siderúrgicos, está diretamente ligada com a qualidade da magnésia utilizada para a fabricação destes tijolos. A concentração das impurezas presentes nesta matéria prima afeta de maneira significativa a resistência à corrosão do revestimento, sendo os estudos propostos neste trabalho importantes para o desenvolvimento de tijolos mais resistentes aos ataques químicos sofridos nos processos siderúrgicos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Refratários de magnésia-carbono

Segundo a *American Society for Testing and Materials* (ASTM), os refratários de magnésia são definidos como: materiais refratários queimados constituídos predominantemente de óxido de magnésio (MgO) cristalino. Em geral todo material refratário é constituído de quatro elementos estruturais majoritários (SCHACHT, 2004):

- a) Os blocos primários que constituem o corpo do refratário são chamados de agregados; são componentes que têm um tamanho maior que 200 μm e representam em massa cerca de 70% do refratário;
- b) A matriz é constituída por materiais menores que 150 μm , chamados de finos e são usados para preencher os espaços que existem entre os agregados, conferindo assim um bom empacotamento ao refratário;
- c) O ligante é usado para manter os agregados e/ou a matriz unidos de tal forma que garanta a resistência mecânica do refratário;
- d) Existem também espaços não preenchidos, chamados de poros.

Considerando os refratários de MC, os agregados são constituídos de magnésia, a matriz é constituída de carbono (em forma de grafite) e partículas finas de magnésia, sendo o ligante em forma de piche ou resina, curados a temperaturas de aproximadamente 180°C. Alguns componentes metálicos como o alumínio e o silício são introduzidos em frações finas e dispersas pela matriz para aumentar a resistência à corrosão do revestimento.

O uso do grafite em substituição ao carbono residual da queima do ligante conferiu aos refratários de MC maior resistência à penetração por escória, maior resistência ao choque térmico pela alta condutividade térmica do grafite. Segundo Alvarez; Criado e Baudin (1992), os refratários de MC contendo grafite foram introduzidos no mercado pelos japoneses na metade dos anos 70, mas foi a partir da Primeira Conferência Internacional de Refratários que aconteceu em Tóquio em

1983 que se reconheceu a importância do emprego de grafite na indústria de refratários japonesa (HAYASHI, 1983).

2.2 Magnésia

A magnésia empregada na fabricação dos refratários de MC pode ser obtida através da magnesita (MgCO_3) ou da água do mar (MgCl_2), sendo processadas por eletrofusão ou sinterização.

A magnésia possui um ponto de fusão por volta de 2800°C , uma boa resistência à corrosão por escórias básicas e um custo de produção moderado. Esses fatores fizeram com que ela fosse empregada em diversos processos metalúrgicos que necessitam de altas temperaturas, como na produção de metais, cimentos e vidros (SCHACHT, 2004).

A quantidade de impurezas encontradas na magnésia é de suma importância para garantir a boa qualidade do refratário produzido. As impurezas geralmente se concentram nos contornos de grão dos cristais que compõem a magnésia, formando os chamados “pontos triplos”, e são compostas de fases com um ponto de fusão menor do que o MgO . Estas impurezas evitam a ligação direta entre os cristais de periclásio e a altas temperaturas podem favorecer o ataque por escória e a dissolução do MgO . As principais impurezas encontradas na magnésia são: SiO_2 (sílica), CaO (cálcio), Al_2O_3 (alumina), Fe_2O_3 (óxido de ferro) e B_2O_3 (óxido de boro).

Apesar da solubilidade do CaO no MgO ser pequena, sua concentração é extremamente importante nos materiais que contêm alto teor de MgO , pois a quantidade de CaO altera a razão CaO/SiO_2 , alterando a natureza dos silicatos de cálcio que se formam nos grãos de magnésia.

Pelo diagrama de fases da Figura 2, foi montada a Tabela 1 onde é possível ver as fases que são formadas em função da razão CaO/SiO_2 encontrada nos agregados de MgO e como isso influencia na temperatura de formação de líquido nos contornos de grão destes materiais.

Sendo assim, para uma melhor qualidade dos refratários MC, deseja-se agregados de MgO que contenham menos de 2,5% em massa de impurezas e que tenham uma razão CaO/SiO_2 maior que 3.

Tabela 1 - Relação entre a razão CaO/SiO₂ com as fases formadas e as temperaturas de formação de líquido nos agregados de MgO.

CaO/SiO ₂	Compostos	Temperatura de formação de líquido (°C)
>2,8	Silicato tricálcio/cal livre	1850
1,87-2,8	Silicato tricalcio/silicato dicálcio	1790
1,4-1,87	Silicato dicálcio/merwinita	1575
0,93-1,4	Merwinita/monticelita	1490
<0,93	Monticelita/forsterita	1500

Fonte: Elaborada pelo autor.

Considerando que um dos parâmetros que afeta a corrosão em refratários é a área superficial em contato com a escória, o tamanho dos grãos de periclásio é de extrema importância para garantir uma maior resistência à corrosão. O tamanho médio previsto para os cristais de periclásio em magnésias sinterizadas varia de 25 a 100 µm. Para uma melhor resistência à corrosão, a indústria tende a usar magnésia eletrofundida que possui cristalitos maiores do que os encontrados na magnésia sinterizada, algumas vezes da ordem de milímetros (SCHACHT, 2004).

2.3 Carbono/Grafite

Os refratários contendo carbono são atualmente muito utilizados em diversas etapas dos processos siderúrgicos. O carbono pode ser empregado na forma de negro de fumo, grafite ou como ligante (resina ou piche) e tem propriedades interessantes como alta condutividade térmica, baixa molhabilidade por escórias e metal líquido, alta resistência ao choque térmico (ALVAREZ; CRIADO; BAUDIN, 1992).

Além destas propriedades, o carbono também tem a função de preencher os poros do refratário (EWAIS, 2004). Estas propriedades do grafite são atribuídas à sua estrutura lamelar, que confere características anisotrópicas a este Figura 3.

A utilização de *flakes* de grafite na confecção deste tipo de material teve início no Japão, no começo da década de 80, onde diversas pesquisas com refratários de MC estavam sendo feitas (ISHIBASHI et al., 1983).

Figura 3 - Estrutura cristalina do grafite.

Fonte: Adaptado de Ewais (2004).

2.4 Mecanismos de desgaste em refratários MgO-C

O desgaste de refratários de MgO-C foi estudado por diversos autores (JANSSON; BRABIE; ONSSON, 2005; MAHATO; BEHERA, 2016; PENA et al., 2010; ZHANG; LEE, 2001; ZHANG; MARRIOTT; LEE, 2001) e eles relataram que a degradação destes materiais se dá principalmente por dois mecanismos: pela oxidação do carbono da matriz e pela corrosão dos agregados de MgO por dissolução e dissociação deste composto na escória.

Para evitar a degradação precoce dos refratários de MgO-C os fabricantes utilizam antioxidantes, algumas vezes metálicos como Al ou Si (UCHIDA; ICHIKAWA, 1998; YU; YAMAGUCHI, 1993) ou na forma de carbetos, como B₄C (ZHANG; MARRIOTT; LEE, 2001) ou ainda uma mistura de ambos, como por exemplo, B₄C + Al, sendo estes últimos os que apresentaram melhor resultado no aumento da resistência à corrosão desta classe de refratários, como reportado por Zhang e Lee (2001).

2.4.1 Oxidação

A oxidação dos refratários de MgO-C gera um aumento na porosidade destes materiais e a deterioração da ligação entre seus constituintes, sendo classificada em: oxidação direta e oxidação indireta. A oxidação direta começa a

ocorrer a temperaturas entre 600 e 700°C onde o carbono é consumido pelo oxigênio segundo a Equação (1) (PENA et al., 2010).

Alguns autores relatam que a oxidação indireta do carbono ocorre em duas etapas (ZHANG; LEE, 2001): redução do MgO pelo carbono formando Mg na forma de vapor, Equação (2); e reoxidação do Mg na forma de precipitado de MgO na superfície do revestimento, Equação (3).

Segundo cálculos termodinâmicos, estas reações ocorrem a temperaturas de aproximadamente 1860°C para pressões parciais de $Mg_{(g)}$ e $CO_{(g)}$ de 1 atm, porém alguns autores reportam a ocorrência destas reações no interior dos tijolos para temperaturas de 1300°C e 1650°C (TABATA; NISHIO; ITOH, 1988; ZHANG; LEE, 2001).

A explicação para a formação de Mg em forma de vapor é que a atmosfera predominantemente redutora na camada não corroída do refratário onde se encontra os agregados de MgO e a matriz de carbono, favorece a Equação (2). Nesta atmosfera parcialmente redutora, a pressão parcial de vapor do $Mg_{(g)}$ pode chegar a valores da ordem de 10^{-2} atm. Este vapor de Mg difunde-se através da camada de escória formada, onde a atmosfera volta a ter um caráter oxidante, e reoxida na forma de óxido de magnésio, de acordo com a Equação (3), formando uma densa camada de MgO, representada pela letra D na Figura 4(a) e em detalhe na Figura 4(b) (ZHANG; LEE, 2001).

Figura 4 - Microestrutura de um refratário de MC sem a adição de aditivos antioxidantes após ensaio de corrosão rotativo por escória de basicidade C/S=1,38.

Fonte: Adaptada de (ZHANG; LEE, 2001)

Nota: M=MgO

V=vazio

P=poro

G=grafite

S=escória

A=camada não corroída

B=camada penetrada pela escória

C=camada descarbonatada

D=camada densa de MgO

E=camada de escória

A formação de uma camada densa de MgO na face quente do refratário contribui para aumentar a resistência química do revestimento por criar uma barreira que protege o revestimento contra a entrada de gases.

Nos refratários MC também ocorre a oxidação via fase líquida pela reação principalmente por óxidos de ferro e manganês ilustrados nas Equações (4) e (5) (LEONARD; HERRON, 1972).

2.4.2 Corrosão

O principal agente corrosivo nos processos siderúrgicos é a escória. Apesar de ser um componente fundamental na fabricação do aço, ela acelera o desgaste

do revestimento contido nos equipamentos e pode gerar inclusões óxidas e não-metálicas no aço (LEE; JAYASEELAN; ZHANG, 2008).

A escória de aciaria LD pertence ao sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$, podendo conter uma alta concentração de óxidos de ferro e ferro metálico se for proveniente do conversor, e uma baixa concentração destes óxidos de ferro se for proveniente dos processos de metalurgia da panela.

A corrosão de óxidos sólidos, como o agregado de MgO pela escória líquida se dá por meio da dissolução deste composto na escória, até que haja uma saturação da escória por MgO e essa corrosão depende tanto da temperatura quanto da composição da escória utilizada. Existem dois mecanismos de dissolução: quando o produto de reação entre a escória e o MgO formar um composto solúvel no banho, este mecanismo é chamado de dissolução direta; quando os produtos de reação formarem fases sólidas que aderem ao refratário permitindo apenas a difusão dos produtos por reação no estado sólido, é chamado de dissolução indireta (LEE; ZHANG, 1999; MCCAULEY, 2004). Um exemplo típico de dissolução indireta é a formação de uma camada densa de espinélio de alumínio e magnésio (MgAl_2O_4 , MA) em refratários de MC que contém alumínio como antioxidante ou em refratários de alumina-magnésia-carbono (AMC) utilizados amplamente na linha de metal em equipamentos siderúrgicos. Este espinélio formado atua como uma barreira diminuindo o contato do MgO com a escória, passando a dissolução deste material ser através de mecanismos de difusão dos íons Mg^{2+} através da camada de espinélio para entrão precipitar no banho como MgO. Este mecanismo em alguns casos é desejado por diminuir a taxa de corrosão dos agregados de MgO.

A basicidade da escória, medida pela razão CaO/SiO_2 (C/S) tem forte influência na resistência à corrosão de materiais refratários, e neste caso, pelos refratários de MC serem considerados refratários básicos, quanto menor o valor de C/S, mais agressiva à esse sistema a escória será.

Se considerarmos uma escória com basicidade $\text{C/S}=1$, de acordo com o diagrama de fases da Figura 2, pode ser formado monticelita (CaO.MgO.SiO_2) que possui temperatura de fusão de 1450°C . Para uma basicidade $\text{C/S}=1,5$ pode ser formada na face quente merwinita ($3\text{CaO.MgO}.2\text{SiO}_2$) que funde incongruentemente a 1575°C , formando um silicato de cálcio e uma fase líquida.

É importante salientar que o aumento da basicidade da escória faz com que a corrosão ocorra a temperaturas mais elevadas, por exemplo, uma razão C/S=2 possui seu menor eutético a 1790°C, muito acima das temperaturas de processo das panelas de aciaria, que ficam por volta dos 1650°C. Entretanto os óxidos de ferro do sistema são responsáveis por reduzir significativamente a temperatura na interface de corrosão, favorecendo a formação de líquidos a temperaturas bem menores (SCHACHT, 2004).

Em resumo, a corrosão por líquidos em refratários ocorre quando é atingida a temperatura de formação de fase líquida na interface escória/refratário, chamada de face quente, propiciando a penetração deste líquido pelos poros do refratário causando o desgaste do revestimento. Portanto, a taxa de corrosão sofre influência da temperatura, densidade, viscosidade, difusividade dos reagentes e da composição química nesta interface.

As reações entre a escória líquida e o refratário acontecem até a saturação dos constituintes do refratário na escória, conseqüentemente, escórias com baixos teores de MgO serão mais agressivas ao revestimento de MC. Liu et al., 2007, afirmam que a adição de MgO na escória retarda o ataque corrosivo do refratário, pois aumenta a viscosidade do líquido e acelera a saturação de MgO. Sendo assim, pensando na diminuição da taxa de corrosão, deseja-se revestimentos que possuem baixa dissolução pela escória e que possam saturar o líquido com baixas concentrações dos constituintes do refratário além de revestimentos com baixa porosidade.

Schacht, (2004) classificou a corrosão em 3 estágios:

- a) Estágio 1 – as reações ocorrem imediatamente na interface escória/refratário (face quente) e há pouca ou até nenhuma penetração de escória no refratário, não passando de 100 µm de camada (Figura 5).

Figura 5 - Estágio 1 de corrosão em refratários.

Fonte: Adaptado de (SCHACHT, 2004)

- b) Estágio 2 – este estágio é caracterizado por dois fenômenos: (a) completa penetração do refratário e (b) extensa ruptura da matriz pela corrosão da face quente. O estágio 2 só ocorre se houver um gradiente de temperatura suficiente amplo para permitir a penetração de escória. Neste estágio os agregados mais grossos apresentam penetração de fase líquida e apresentam rompimento de sua ligação com a matriz, apesar de algumas ligações ainda existirem (Figura 6).

Figura 6 - Estágio 2 de corrosão em refratários.

Fonte: Adaptado de (SCHACHT, 2004)

- c) Estágio 3 – este estágio é o último quando falamos de corrosão de refratários. Podemos ver que a escória é praticamente a única fase que mantém, o que resta dos agregados unidos. É provável que a escória neste momento tenha a maior viscosidade por conta da dissolução dos componentes do refratário (Figura 7).

Figura 7 - Estágio 3 de corrosão em refratários.

Fonte: Adaptada de (SCHACHT, 2004)

Portanto, como nos estágios 2 e 3 temos uma alta viscosidade da escória decorrente da dissolução dos componentes do refratário, a variável chave para controlar a corrosão seria a queda do gradiente de temperatura na face quente.

2.5 Ensaios de corrosão para refratários MgO-C

A compreensão dos fenômenos de corrosão de refratários é fundamental para a seleção dos materiais de forma a otimizar seu desempenho. As análises para o estudo da corrosão são feitas utilizando amostras provenientes do revestimento após seu uso industrial (*post-mortem*) ou em amostras após testes de corrosão em laboratório. Os ensaios de corrosão em laboratório são classificados em estáticos e dinâmicos (SCHACHT, 2004) e podem ser efetuados de diversas maneiras. Os ensaios via *cup-test*, via forno rotativo e via *finger-test* (LEE; ZHANG, 2004) são exemplos destes ensaios (TANAKA, 2003).

O *cup-test* é um ensaio estático onde um cadinho é preparado utilizando um refratário virgem. Escória é adicionada numa cavidade cilíndrica no centro da amostra e este conjunto é introduzido em um forno aquecido até a temperatura de ensaio. Este método não é adequado para simulações da taxa de corrosão por longos períodos de tempo, pois não há a renovação da frente de corrosão. Esta técnica é importante para a determinação do mecanismo de desgaste a partir do estudo do produto da corrosão que permanece próximo à interface escória/refratário e também do potencial de penetração da escória no refratário. A avaliação do grau de corrosão é feita a partir da análise de imagens da região corroída da secção longitudinal do refratário após o ensaio (Figura 8), além da observação da interface escória/refratário via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Figura 8 - Modelo esquemático típico de um refratário após *cup-test*.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O *finger-test* é um ensaio de corrosão dinâmico onde um ou mais corpos de prova, geralmente em formatos cilíndricos, são mantidos em contato com a escória em forno elétrico ou de indução por um certo período de tempo a fim de avaliar a corrosão do corpo de prova (LEE; ZHANG, 2004). O *finger-test* geralmente é efetuado com a rotação do corpo de prova, fazendo com que os produtos da corrosão sejam removidos pela agitação, garantindo a renovação da frente de reação (Figura 9).

Figura 9 - Esquema de um ensaio de finger-test.

Fonte: (NEVES, 2011)

A avaliação do grau de corrosão dos corpos de prova após *finger-test* é feita a partir da medição de seus diâmetros e comparando-os com os diâmetros iniciais. Assim é possível fazer a comparação entre os três materiais que foram submetidos ao mesmo ensaio, definindo qual deles obteve o melhor desempenho.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho visa colaborar no entendimento da corrosão de refratários de MgO-C por escória de aciaria LD, observando a corrosão apenas de uma das matérias primas: o MgO.

Todos os materiais necessários para a realização deste trabalho foram fornecidos pela Togni S/A - Materiais Refratários. Os ensaios de *cup-test* foram realizados no Centro de Pesquisas da Companhia Siderúrgica Nacional – CSN, localizada na cidade de Volta Redonda – RJ. A caracterização dos materiais foi realizada nas dependências da Escola de Engenharia de Lorena – EEL-USP nos laboratórios de Difractometria de raios X e de Microscopia Eletrônica de Varredura.

A fim de compreender melhor a influência do tipo de agregado e da concentração de suas impurezas na resistência à corrosão desta classe de refratários por escória de aciaria LD, o trabalho foi realizado em duas etapas:

- a) Etapa A – Caracterização das matérias primas como recebidas;
- b) Etapa B – Ensaios de corrosão e caracterização após os ensaios.

3.1 Etapa A – Caracterização das matérias primas como recebidas

3.1.1 MgO

Foram estudados agregados de MgO comerciais de origem asiática sintetizados de duas formas distintas: sinterizados (MS) e eletrofundidos (ME) com diferentes purezas, nomeados de acordo com a Tabela 2

Tabela 2 - Identificação dos agregados estudados.

	Nome comercial	Pureza (% massa)	Identificação
MgO Sinterizado	Q-MAG-97	97	MS1
	NEDMAG-98	98	MS2
	NEDMAG-99	99	MS3
MgO Eletrofundido	FM-96	96	ME1
	FM-97	97	ME2
	FM-98	98	ME3

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os diferentes agregados foram doados pela companhia Togni Refratários SA em quatro faixas granulométricas: G: fração grossa; M: fração média; F: fração fina; SF: fração superfina.

Foi realizada a caracterização do material da maneira como recebido a fim de identificar possíveis diferenças de composição químico-mineralógica e microestrutural entre eles. A Figura 10 mostra um fluxograma ilustrativo do processo de caracterização do MgO.

Figura 10 - Fluxograma do procedimento experimental da caracterização do MgO.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.1.1.1 Análise química por fluorescência de raios X (FRX)

Cada fração da amostra como recebida foi quarteada, moída e passada em peneira de ABNT #325 (abertura de 44 μm). Posteriormente as amostras foram submetidas à perda ao fogo por 60 minutos a 1000°C. Em seguida foram preparadas pérolas fundidas em uma mistura do material com tetraborato de lítio e metaborato de lítio. Os ensaios foram realizados em um equipamento modelo Axios MAX, da marca PANalytical.

3.1.1.2 Análise das fases mineralógicas por difratometria de raios X (DRX)

As amostras foram cominuídas em moinho de anel e então passada em peneira ABNT #250 (abertura de 63 μm). O difratômetro utilizado foi da marca PANalytical, modelo EMPYREAN, com tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, intervalo angular de 10 a 90°, passo angular de 0,02° e tempo de contagem de 50 s. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente sob radiação de $\text{CuK}\alpha$.

($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), utilizando um filtro de níquel e um detector PIXcel 3D. A identificação das fases foi feita pelo *software HighScore Plus* da PANalytical com o auxílio do banco de dados da *Crystallography Open Database* (COD) de 2013.

3.1.1.3 Análise microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)

Para as análises de microscopia eletrônica de varredura, foram escolhidos cinco agregados da fração grossa (G) de cada amostra para serem embutidos em resina a frio e então serem preparadas por técnicas metalográficas. Foram utilizadas lixas de #220, #500, #1200 e #2000. Em seguida foi feito um polimento com pasta de diamante de 6 μm . A superfície polida das amostras foi recoberta com uma camada de 10 nm de ouro utilizando um equipamento Bal-Tec MED 020 *Coating System*, com uma corrente de 50 mA por 70 s. A microestrutura será analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da marca Hitachi, modelo TM 3000, com o auxílio da Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDS), equipamento da marca Oxford, modelo Swift ED 3000, disponível no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena (DEMAR-EEL).

3.1.2 Escória

A escória de aciaria LD proveniente da CSN utilizada neste trabalho foi caracterizada por FRX e DRX, seguindo os mesmos métodos de preparação das amostras de magnésia, a fim de poder determinar as características de todos os reagentes envolvidos no processo de corrosão dos agregados.

Foi utilizado o Método de Rietveld (RIETVELD, 1967, 1969; YOUNG, 1995) para quantificar as fases encontradas na amostra com o auxílio do *software High Score Plus* da PANalytical.

3.2 Etapa B – Ensaios de corrosão e caracterização após os ensaios

Foram realizados ensaios de corrosão estático (*cup-test*). Os ensaios foram realizados em um forno tipo Tammann que possui extrema estabilidade térmica e permite um controle preciso da atmosfera devido ao fluxo de gás inerte ($\text{N}_{2(g)}$) ou

$Ar_{(g)}$) utilizado para evitar a oxidação do material e para proteger o elemento resistivo de grafite.

Os ensaios de *cup-test* deste trabalho foram baseados na norma NBR 9641 (2015) para o estudo do desgaste dos agregados frente à corrosão por escória de aciaria LD. Sendo assim, além de escória, foi introduzido na cavidade do cadinho agregados da fração grossa do material, a fim de estudar a interface agregado/escória sem a interferência da matriz de carbono de um refratário de MC. Chamamos esse teste de *cup-test* “modificado”. A Figura 11 mostra esquematicamente a disposições dos materiais no ensaio

Figura 11 - Esquema do cadinho pronto para *cup-test* modificado.

Fonte: Elaborado pelo autor

Inicialmente foram utilizados cadinhos de grafite de 80 mm de altura e 70 mm de diâmetro, com um orifício no centro de 40 mm de diâmetro, Figura 12(a). Entretanto os resultados foram inconclusivos, pois com baixa molhabilidade do grafite por escória, o material subiu pela parede e se derramou no cadinho de segurança do forno. Passamos então a utilizar cadinhos feitos de refratários de MgO-C, Figura 12(b), com 50 mm de altura e 45 mm de largura e orifício de 35 mm de diâmetro. Estes ensaios proporcionaram resultados satisfatórios.

Figura 12 - Cadinhos utilizados nos ensaios de *cup-test* modificado: grafite (a); MgO-C (b)..

Fonte: Elaborado pelo autor.

Foi utilizada uma proporção entre a massa de escória e a massa de agregado de 2:1 dentro do cadinho. Primeiramente foi colocado dentro do cadinho metade da massa de escória, previamente cominuída e passada em peneira ABNT #250, seguida de toda a massa de agregado e finalmente a outra metade da massa de escória. Para assentar a mistura dentro do cadinho, este foi submetido a 10 batidas da parte inferior em uma superfície plana, padronizando o conjunto. O conjunto cadinho e mistura escória/agregados foram então aquecidos até 1600°C com taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de argônio e mantidos nesta temperatura por 120 min.

Após os ensaios, o orifício remanescente do cadinho foi preenchido com a resina Arazyn 1.0#08 à base de poliéster da marca Redelease. Este procedimento foi adotado a fim de garantir a integridade física do material (escória + agregado + produtos) durante o processo de preparação ceramográfica. Os cadinhos foram cortados longitudinalmente ao meio, Figura 13(a), e depois cortadas em amostras menores, Figura 13(b), para que a interface agregado/escória fosse estudada via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e com o auxílio da Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS). As amostras para microscopia foram preparadas utilizando o mesmo método do item 3.1.1.3

Figura 13 - Corte longitudinal no cadinho após ensaio de cup-test modificado (a); amostra preparada para MEV/EDS (b).

Fonte: Elaborada pelo autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Etapa A – Como recebido

4.1.1 Escória

O resultado da análise química por FRX, normalizada para o óxido mais estável da escória utilizada neste trabalho encontra-se na Tabela 3. A basicidade binária da escória (CaO/SiO_2 ou C/S) é de ~3,50 e ela possui uma grande quantidade óxido de ferro, condizente com escórias de aciaria LD.

Tabela 3 - Composição química da escória utilizada nos ensaios de corrosão.

% massa												
CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	P ₂ O ₅	SO ₃	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	SrO	PF*	CaO/SiO ₂
36,65	30,75	10,54	8,74	3,42	2,79	1,29	0,71	0,38	0,17	0,08	4,52	3,48

Fonte: Elaborada pelo autor.
Nota: *PF=perda ao fogo realizada a 1000°C por 1h.

Escórias com alta basicidade atacam menos os agregados de MgO, porém uma alta quantidade de óxidos de ferro pode propiciar a formação de fases com baixo ponto de fusão, além de aumentar a solubilidade do MgO na escória.

Os óxidos de ferro, além de propiciar o aumento da solubilidade do MgO, podem diminuir a viscosidade da escória, acentuando a corrosão deste material.

O difratograma de raios X da escória está mostrado na Figura 14, com a identificação das fases presentes.

Figura 14 - Difratograma de raios X da escória.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O carbonato de cálcio e o hidróxido de cálcio encontrados são resultantes da hidratação e carbonatação da escória durante o acondicionamento ainda dentro da usina siderúrgica.

A Figura 15 mostra o ajuste feito pelo *software* High Score Plus, da PANalytical, onde foi possível mensurar as quantidades destas fases pelo método Rietveld, mostradas na Tabela 4

Figura 15 - Gráfico do refinamento feito pelo *software* High Score Plus que utiliza o método de Rietveld.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A fase com a maior quantidade encontrada foi a larnita, um dissilicato de cálcio, com alto ponto de fusão ($\sim 2130^{\circ}\text{C}$) e formado a partir do resfriamento do sistema.

Tabela 4 - Resultados da análise qualitativa e quantitativa de difratometria de raios X da escoria.

Fórmula química	Nome da Fase Cristalina	%massa
$\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$	Larnita	30,2
CaCO_3	Carbonato de cálcio	23,8
FeO	Wustita	19,4
$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$	Srebrodolskita	18,6
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Hidróxido de cálcio	5,7
MgFe_2O_4	Magnésio-ferrita	2,5

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os compostos de ferro encontrados na escória estão na forma de wustita, srebrodolskita, fases com baixo ponto de fusão (SCHACHT, 2004) e que diminuem a viscosidade da escória, o que pode propiciar um ataque mais intenso ao refratário, além de magnésio-ferrita.

4.1.2 MgO

4.1.2.1 Análise química por fluorescência de raios X

A análise química apresentada na Tabela 5 mostra que apesar de não haver diferenças significativas de composição entre as diferentes faixas granulométricas de um mesmo agregado, a basicidade binária (CaO/SiO_2) varia consideravelmente por conta da redução da quantidade de sílica (SiO_2) encontrada nos materiais estudados.

Tabela 5 - Análise química dos agregados de MgO.

Composto (%massa)												
		MgO	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	C/S
ME1	G	97,50	0,09	1,10	0,44	0,64	0,01	0,03	0,02	0,02	0,10	1,72
	M	97,58	0,07	1,35	0,65	0,41	0,00	0,03	0,02	0,02	0,12	3,29
	F	97,77	0,03	0,92	0,45	0,87	0,01	0,03	0,02	0,02	0,10	1,06
	SF	97,60	0,12	0,98	0,50	0,98	0,00	0,04	0,02	0,02	0,10	1,00
ME2	G	98,15	0,02	1,01	0,58	0,23	0,02	0,03	0,02	0,02	0,09	4,39
	M	98,34	0,02	0,98	0,52	0,17	0,01	0,03	0,02	0,02	0,09	5,76
	F	98,17	0,07	1,17	0,59	0,20	0,01	0,03	0,02	0,00	0,11	5,85
	SF	98,13	0,12	1,08	0,62	0,19	0,00	0,03	0,02	0,02	0,10	5,68
ME3	G	98,72	0,06	0,76	0,39	0,10	0,00	0,03	0,02	0,02	0,07	7,60
	M	98,49	0,02	0,80	0,61	0,18	0,00	0,03	0,02	0,02	0,10	4,44
	F	98,59	0,07	0,76	0,43	0,07	0,01	0,04	0,02	0,02	0,07	10,86
	SF	99,02	0,02	0,77	0,45	0,09	0,00	0,03	0,02	0,02	0,10	8,56
MS1	G	98,38	0,02	1,21	0,19	0,08	0,00	0,16	0,02	0,02	0,03	15,12
	M	98,63	0,02	1,10	0,15	0,09	0,02	0,11	0,02	0,02	0,02	12,22
	F	98,36	0,07	1,23	0,25	0,13	0,01	0,17	0,02	0,02	0,03	9,46
	SF	98,32	0,14	1,29	0,28	0,17	0,02	0,17	0,02	0,02	0,03	7,59
MS2	G	99,37	0,03	0,51	0,46	0,02	0,01	0,03	0,02	0,02	0,05	25,50
	M	99,43	0,02	0,47	0,41	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,04	23,50
	F	98,76	0,19	0,64	0,46	0,02	0,01	0,10	0,02	0,02	0,07	32,00
	SF	98,84	0,15	0,68	0,48	0,03	0,01	0,11	0,02	0,02	0,04	22,67
MS3	G	99,31	0,02	0,43	0,41	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,04	21,50
	M	99,02	0,15	0,44	0,44	0,02	0,02	0,04	0,02	0,01	0,04	22,00
	F	98,99	0,14	0,47	0,46	0,02	0,02	0,04	0,02	0,01	0,04	23,50
	SF	98,62	0,33	0,52	0,62	0,02	0,01	0,09	0,02	0,02	0,04	26,00

Fonte: Elaborada pelo autor.

Conforme a Figura 16, a basicidade binária dos agregados aumenta em função de sua pureza e é maior nos sinterizados do que nos eletrofundidos. Principalmente devido aos baixos teores de SiO_2 nos agregados sinterizados. Considerando que a resistência à corrosão dos agregados de MgO pode estar associada à presença de impureza e a composição e distribuição destas impurezas nos agregados, a basicidade binária é uma fator que merece atenção.

Figura 16 - Valores de basicidade binária encontrados para os diferentes tipos de agregados analisados.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.1.2.2 Análise das fases mineralógicas por difratometria de raios X (DRX)

As análises de difratometria de raios X não apresentaram variações significativas entre os agregados analisados, pois foi detectada apenas a fase periclásio como fase cristalográfica majoritária. A Figura 17 mostra os difratogramas das amostras da fração grosseira dos agregados estudados. O pico de alumínio metálico que aparece nas imagens é proveniente do suporte utilizado nos ensaios.

Figura 17 - Difratogramas das amostras da fração grossa (G) do material.

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.2.3 Análise microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)

4.1.2.3.1 MgO eletrofundido

Tendo em vista a similaridade entre as composições químicas e cristalográficas entre as frações dos agregados de mesma classificação, as análises microestruturas foram realizadas nos agregados grosseiros.

A Figura 18 mostra as micrografias da amostra ME1, onde é possível observar na Figura 18(a) e Figura 18(b) o formato alongado dos agregados e como a distribuição das impurezas nos contornos de grão variam de agregado para agregado. Na Figura 18(c) e Figura 18(d) podemos ver alguns poros no material, um deles com aproximadamente 800 μ m de comprimento. Estes poros são caminhos preferenciais para a penetração da escória líquida, podendo causar uma corrosão localizada neste agregado.

Figura 18 - Micrografia da amostra ME1, onde ME representa a magnésia eletrofundida.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O agregado da Figura 18(d) ainda apresenta uma trinca que também pode ser um local de fácil penetração de escória, podendo levar ao desprendimento desta região e o seu arraste para o banho. Entretanto, esta trinca deve estar associada ao processo de beneficiamento, britagem e/ou moagem, e não decorrente do resfriamento após a eletrofusão. Apesar de não ser detectada na difratometria de raios X, na imagem fica claro a variação na qualidade do material, pois apresenta variação composicional na microestrutura, pela presença de uma região mais clara nos contornos de grão.

Na Figura 19 podem ser observados detalhes dos grãos destes agregados, evidenciando o formato arredondado que eles possuem e a presença das impurezas concentradas nos contornos de grão deste material.

Na Figura 19(c) estão assinalados alguns dos pontos triplos onde foram feitas análises por energia dispersiva de raios X (EDS – *Energy Dispersive Spectrometer*).

Figura 19 - Detalhes dos grãos da amostra ME1.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Foram feitas cerca de 30 medidas em diferentes agregados a fim de tirar a média da razão de CaO/SiO_2 contida nos contornos de grão destes agregados, sendo o valor obtido de $0,72 \pm 0,28$, sendo esta relação diferente do resultado obtido na análise química que foi de 1,72. Apesar da imprecisão da análise por EDS, este fato sinaliza que ou parte da cálcia está em solução sólida com a magnésia ou as fases nos contornos de grãos não são de composições distribuídas homogeneamente. Considerando as análises por EDS dos contornos de grão e o diagrama pseudo-ternário de fases $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$, Figura 2, essas impurezas podem ser de um silicato de cálcio composto por CaSiO_3 (CS) com o primeiro eutético a $\sim 1454^\circ\text{C}$, mas também podem conter aquermanita ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ou 2CaO.MgO.2SiO_2) que também possui um eutético a aproximadamente 1450°C . De qualquer forma, temperaturas estas inferiores às temperaturas do banho de escória na panela de aço.

Imagens com ampliação de 100x foram utilizadas para medir o tamanho médio dos grãos deste material com o auxílio do *software* ImageJ e utilizando o método do intercepto linear, sendo o tamanho médio de $133,51 \pm 18,87 \mu\text{m}$. Essa alta dispersão está associada à técnica utilizada e ao número limitado de amostras analisadas.

A Figura 20, mostra os picos de maior intensidade dos difratogramas dos agregados grosseiros eletrofundidos em comparação com a linha de referência de uma ficha cristalográfica do MgO puro, sinalizando que parte da cálcia pode estar em solução sólida com a magnésia, pois todos os picos estão deslocados para a esquerda em relação à linha de referência (COD 96-900-6748), em concordância com a Lei de Vegard (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1960)

Figura 20 - Deslocamento dos picos das amostras eletrofundidas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

As Figura 21 e Figura 22 mostram micrografias da amostra ME2 onde é possível observar grãos equiaxiais, mas com grande heterogeneidade de tamanhos. Neste material, assim como no agregado ME1, pode observados alguns poros e também impurezas concentradas nos contornos de grão.

Alguns agregados possuem uma grande quantidade de impureza nos contornos (Figura 21(a) e (b)) enquanto outros (Figura 21(c) e (d)) possuem impurezas quase que imperceptíveis pelas imagens. Foram feitas medidas pontuais por EDS da mesma maneira que na amostra ME1 e o valor médio da razão CaO/SiO_2 encontrado foi de $1,01 \pm 0,56$, novamente com valor inferior à análise química, que foi de 4,39.

Figura 21 - Micrografia da amostra ME2, onde. ME representa a magnésia eletrofundida.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Foram medidos os tamanhos médios dos grãos, utilizando a mesma metodologia empregada para a amostra ME1. Foram encontradas duas populações

de tamanhos, a primeira população (com grãos menores) possui tamanho médio de $177,99 \pm 8,89 \mu\text{m}$, enquanto a segunda possui tamanho médio de $451,81 \pm 86,57 \mu\text{m}$.

É possível também observar na Figura 22(c) e (d) a presença de trincas nos contornos de grãos do agregado, fato este associado às retrações durante o resfriamento do bloco eletrofundido.

Figura 22 - Detalhes dos grãos da amostra ME2, onde ME representa a magnésia eletrofundida.

Fonte: Elaborada pelo autor.

As micrografias da amostra ME3 estão mostradas nas Figura 23 e Figura 24. Na Figura 23 pode ser observado o formato “angular” ou “facetado” dos grãos deste agregado. Eles possuem pouquíssimas impurezas no seu contorno de grão comparadas às amostras anteriores, sinalizando que a presença de uma fase secundária controla o crescimento dos grãos tornando-os equiaxiais.

Os agregados ME3 possuem duas populações de tamanho de grãos, similar aos ME2, mas com tamanhos relativamente maiores, sendo uma das populações com $393,88 \pm 38,28 \mu\text{m}$ e outra com $682,30 \pm 83,07 \mu\text{m}$. Estes agregados são os que possuem os maiores tamanhos de grão. A razão CaO/SiO_2 desta amostra determinada por EDS é de $0,65 \pm 0,33$, diferente da análise por FRX, a qual apresentou uma razão de 7,6.

Figura 23 - Micrografia da amostra ME3.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 24 mostra que a população de grãos de tamanhos menores possui formato arredondado e com mais impurezas nos contornos, enquanto que os grãos maiores são de formato facetado e com menor concentração de fase secundária em seu contorno.

Figura 24 - Detalhes dos contornos de grão de uma amostra ME3.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Tabela 6 mostra uma comparação entre os tamanhos de grãos e a basicidade binária dos agregados eletrofundidos, evidenciando que os agregados eletrofundidos estudados com maior pureza tendem a apresentar grão maiores. Com a análise por EDS podemos supor as fases que estariam nos contornos de grão da amostra. Sendo assim, podemos supor que no material ME1 e ME3 as fases no contorno de grão são de monticelita/forsterita e em ME2 merwinita/monticelita.

Tabela 6 - Resultados das análises das micrografias das amostras eletrofundidas.

		ME1	ME2	ME3
CaO/SiO ₂	EDS	0,72 ± 0,28	1,01 ± 0,56	0,65 ± 0,33
	FRX	1,72	4,39	7,6
Tamanho de grão [μm]		133,51 ± 18,87	177,99 ± 8,89	393,88 ± 38,28
			451,81 ± 86,57	682,30 ± 83,07

Fonte: Elaborado pelo autor.

Pureza e tamanho dos grãos dos agregados são fatores determinantes no comportamento da corrosão na presença de escória líquida em temperaturas elevadas. Foi verificado nos três agregados analisados anteriormente a grande heterogeneidade da microestrutura encontrada entre os materiais de mesma pureza, confirmando a dificuldade de obtenção destas matérias primas com um alto padrão de qualidade.

4.1.2.3.2 MgO sinterizado

Os agregados sinterizados não apresentaram impurezas em pontos localizados, sinalizando que as impurezas estão dispersas homogeneamente ao longo dos agregados, Figura 25.

No entanto, pode ser observado nas micrografias da Figura 25 que há diferenças significativas no tamanho e distribuição de poros entre os agregados.

Figura 25 – Micrografias das amostras sinterizadas (MS1, MS2 e MS3).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Analizando visualmente as micrografias, o agregado MS1 apresenta poros maiores do que os demais e os agregados MS2 e MS3 possuem poros de tamanhos similares. No entanto o agregado MS3 apresenta um volume significativamente menor de poros.

Não foi possível observar os grãos destes agregados via MEV, portanto também não foi possível também medir os tamanhos de grãos destes materiais.

4.2 Etapa B – Ensaios de corrosão e caracterização após os ensaios.

Como descrito no capítulo de procedimentos experimentais, os ensaios de corrosão foram realizados com os agregados grosseiros imersos em escória de aciaria LD em cadinhos refratários de MgO-C.

4.2.1 Amostra ME1

Os agregados ME1 sofreram ataque transgranular e intergranular, Figura 26. O ataque intergranular provocou o desprendimento dos grãos carregando-os para o banho de escória, formando uma camada de dispersão de grãos entre o agregado e a escória.

Figura 26 - Micrografias da amostra ME1 após ensaio de corrosão a 1600°C por 2h.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Fazendo uma combinação entre o diagrama de fases pseudo-quaternário CaO-SiO₂-MgO-FeO simplificado por (WYLLIE, 1960) e os diagramas de fases

pseudo-binário $\text{Ca}_2\text{FeSi}_2\text{O}_7$ - $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ e o pseudo-ternário CaMgSiO_4 - FeO - CaSiO_3 , Figura 27, Figura 28 e Figura 29, pode-se propor as reações de dissolução dos agregados mostradas nas Equações (6), (7), (8) e (9).

Figura 27 - Diagrama de fases pseudo-quaternário CaO-SiO₂-MgO-FeO.

Fonte: Adaptado de (WYLLIE, 1960)

Figura 28 - Diagrama de fases pseudo-ternário $\text{CaMgSiO}_4\text{-FeO-CaSiO}_3$.

Fonte:(ERNEST et al., 1956)

Figura 29 - Diagrama de fases pseudo-binário $\text{Ca}_2\text{FeSi}_2\text{O}_7$ - $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$.

Fonte: (ERNEST et al., 1956).

Inicialmente, o FeO da escória irá reagir com a fase rica em CaO e SiO_2 dos contornos de grão do agregado, formando a fase CaFeSiO_4 , conhecida como Monticelita de ferro, com ponto de fusão de 1208°C, Equação (6).

Monticelita de ferro
(1208 °C)

A monticelita poderá continuar a dissolver CaO e SiO_2 , formando a fase arquemanita de ferro, $\text{Ca}_2\text{FeSi}_2\text{O}_7$, com ponto de fusão de aproximadamente 1255°C, conforme mostrado na Equação (7).

Arquemanita de ferro
(1255 °C)

A escória rica em CaO e SiO_2 irá reagir com o MgO do agregado formando a fase $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, conhecida como arquemanita de magnésio, com ponto de fusão de 1454°C, Equação (8).

Arquemanita de magnésio
(1454 °C)

A arquemanita formada poderá continuar reagindo com o MgO do agregado formando a fase CaMgSiO_4 , conhecida como monticelita de magnésio, com ponto de fusão de 1485 °C, por ser mais rica em MgO, conforme demonstrado na Equação (9).

Monticelita de magnésio
(1485 °C)

Conforme pode ser observado na Figura 29, as fases arquemanita de ferro e arquemanita de magnésio possuem solubilidade completa, existindo uma solução independente da concentração de cada fase.

Nos agregados analisados da Figura 26 podemos dizer que eles sofreram uma corrosão moderada por conta do formato arredondado dos grãos na camada δ de dispersão.

Na Figura 30(a) pode ser observado um agregado que, aparentemente, sofreu um alto grau de corrosão pela escória. A penetração ocorreu praticamente em todo o agregado, evidenciado pela grande quantidade do metal ferro em seu interior. A presença de ferro metálico nas amostras após os ensaios de corrosão pode estar associada a redução do FeO da escória pelo carbono do cadinho. O detalhe do formato arredondado dos grãos mostrados na Figura 30(b) é um forte indício de uma corrosão acentuada.

Figura 30 - Detalhe de um agregado de MgO que sofreu um alto grau de corrosão (a); (b) aumento de 300x da área do retângulo vermelho (b).

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 31 mostra uma imagem ampliada em 1500x da amostra ME1 após ensaio de corrosão onde foram medidos 6 pontos por EDS. A Tabela 7 mostra os teores de CaO e MgO determinados pelo EDS.

Figura 31 - Micrografia da amostra ME1 após ensaio de corrosão, com aumento de 1500x.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 7 - Análise química por EDS em %massa dos pontos indicados na Figura 31.

Ponto	MgO	CaO
1	1,69	62,72
2	1,67	61,56
3	1,67	61,51
4	3,25	60,70
5	76,88	3,93
6	86,45	1,88

Fonte: Elaborada pelo autor.

Não foram encontrados produtos de reação em nenhum dos agregados ME1 analisados. A Figura 32 ainda mostra que existe um gradiente de composição química de MgO e CaO na interface agregado escória. Este fato sinaliza a dissolução direta do MgO no banho.

Figura 32 - Teores dos compostos encontrados por EDS dos pontos indicados na Figura 31.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2.2 Amostra ME2

A Figura 33(a) mostra um agregado de MgO do lado direito e a camada de dispersão dos grãos limitada pela linha vermelha pontilhada. Podemos ver da mesma maneira que nos agregados ME1 o ataque transgranular e intergranular, ocorrendo a dispersão dos grãos pela corrosão dos contornos e a dissolução dos grãos que foram dispersos na escória.

Figura 33 - Micrografias da amostra ME2 após ensaio de corrosão a 1600°C por 2h.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 8 mostra os resultados da análise de oito pontos sinalizados na Figura 33(b) em uma região próxima à interface escória/agregado e que mostra a formação de algumas fases tanto na escória como nas bordas dos grãos de MgO. Os pontos 3, 6 e 7, localizados nas bordas dos grãos sugerem a formação da magnésio-wustita (MW) como produto da reação entre a escória rica em ferro e o agregado de MgO de acordo com a Equação (10).

Após a formação inicial da MW na interface do agregado, a dissolução do MgO depende da cinética de transferência de massa através da difusão de íons por essa camada. Esse processo faz com que a taxa de dissolução tenda a diminuir com o tempo em função do aumento da espessura de MW formada, desde que não ocorra nenhum processo de remoção deste produto da corrosão da interface escória-agregado.

Tabela 8 - Análise química por EDS em %massa da Figura 33(b).

Ponto	MgO	FeO	CaO	SiO ₂
1	0,87	1,90	60,75	6,23
2	1,16	2,43	60,71	2,80
3	68,35	20,36	2,03	1,14
4	2,57	13,25	47,02	2,67
5	2,30	3,97	72,37	12,34
6	80,17	12,46	1,74	-
7	44,67	36,23	4,47	1,93
8	1,37	1,83	71,71	22,06

Fonte: Elaborada pelo autor.

A grande quantidade de FeO no ponto 7, mais próximo ao centro do grão pode ser devido à uma trinca que existe no grão nesta região, e propiciou a penetração da escória neste local.

A Figura 33(c) mostra a interface entre um agregado de MgO (à esquerda) e a escória (à direita) e podemos ver que nos grãos de MgO não formaram camadas de dispersão como o agregado da Figura 33(a), mas sim o que Wang; Caballero; Sichen (2018) chamaram de “ilhas” de MgO.

A composição química dos pontos assinalados na Figura 33(d) está na Tabela 9. Aqui também podemos ver em 2 e 4 a magnésio-wustita que se formou na interface do grão de MgO. O ponto 3, localizado no centro de um grão que se desprende do agregado para o banho e o ponto 6 possui uma menor quantidade de FeO, porém em quantidade maior do que a encontrada nestes agregados antes

do ensaio de corrosão, indicando que houve difusão do Fe para o interior do grão (dissolução indireta).

Tabela 9 - Análise química por EDS em %massa da Figura 26(d).

Ponto	MgO	FeO	CaO	SiO ₂
1	1,11	-	63,58	28,01
2	57,09	29,41	1,84	-
3	78,55	12,18	2,32	-
4	57,80	26,64	1,59	1,76
5	1,62	1,86	57,02	3,37
6	83,69	7,75	1,73	1,65

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2.3 Amostra ME3

Os agregados ME3 não apresentaram uma camada de dispersão (δ) dos grãos como ocorrido com os agregados ME1 e ME2. Apesar de não haver essa camada de dispersão, podemos observar as “ilhas” de MgO na escória, Figura 34(a) e (b), resultante do carregamento deste material para o banho, da mesma maneira que na interface de alguns agregados ME2. Como era esperado, de acordo com a caracterização prévia destes materiais, podemos concluir pela observação das imagens que este foi o agregado eletrofundido que menos sofreu ataque da escória.

Figura 34 - Micrografias da amostra ME3 após ensaio de corrosão a 1600°C por 2h.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 34(d) é uma ampliação em 300x da região indicada pelo retângulo vermelho na Figura 34(c) e a Tabela 10 mostra os teores dos compostos encontrados em cada um dos pontos analisados por EDS.

Esta tabela sugere que não houve a formação de nenhum produto de reação.

Tabela 10 - Análise química por EDS em %massa da Figura 34(d).

Ponto	MgO	FeO	CaO	SiO ₂
1	1,86	-	69,27	22,78
2	94,61	2,45	-	-
3	86,58	1,50	2,88	2,81

Fonte: Elaborada pelo autor

A Figura 35 mostra com um aumento de 1000x o detalhe da interface entre um agregado e a escória após o ensaio de corrosão. Diferente das imagens da Figura 34, as análises por EDS, Tabela 11, sugerem que houve a formação de uma camada de magnésio-wustita ao longo da interface agregado/escória.

Figura 35 - Micrografia da amostra ME3 após ensaio de corrosão a 1600°C por 2h. Detalhe dos pontos onde foram realizadas as análises por EDS.

Fonte: Elaborado pelo autor.

O ponto 3 confirma a formação da fase supracitada, pois há uma diferença na concentração de FeO entre este ponto e o ponto 1, mais próximo do centro do agregado. O ponto 2 mostra também a presença de ferro no centro deste grão, provavelmente por conta da dissolução do MgO com a formação de uma camada de magnésio-wustita.

Tabela 11 - Análise química por EDS em %massa dos pontos indicados na Figura 35.

Ponto	MgO	FeO	CaO	SiO ₂
1	88,74	3,40	2,42	-
2	77,40	8,45	1,91	1,68
3	70,36	13,52	1,47	2,42
4	2,07	1,32	49,54	5,79
5	1,91	1,54	49,16	7,52

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.4 Amostra MS1

A Figura 36(a) mostra como se deu o desprendimento dos grãos de MgO do agregado, mostrando a camada δ de dispersão. É possível notar o formato arredondado dos grãos. Na Figura 36(b) podemos ver o ataque intergranular que ocorreu no agregado desde a interface até seu centro, que se encontra na região inferior esquerda da imagem.

Figura 36 - Micrografias da amostra MS1 após ensaio de corrosão a 1600°C por 2h.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Outro detalhe da interface escória/agregado está mostrada na Figura 36(c). Nota-se que os grãos que foram arrastados para a escória são ligeiramente maiores do que os observados na Figura 36(a), porém possuem o mesmo formato arredondado.

A Tabela 12 mostra os pontos de EDS identificados na Figura 36(d).

Tabela 12 - Análise química por EDS em %massa da Figura 36(d).

Ponto	MgO	FeO	CaO	SiO ₂
1	89,86	2,61	2,36	-
2	85,78	2,21	3,86	2,11
3	3,17	-	67,77	23,43
4	2,47	1,30	71,12	21,57
5	2,15	-	69,72	23,17

Fonte: Elaborada pelo autor.

Podemos observar tanto pela Tabela 12 quanto pela Figura 37 que existe um gradiente de composição química na interface agregado/escória, supondo que não houve a formação de um produto de reação nesta região, pois o ponto 3 na interface mostra apenas que existe uma fase de silicato de cálcio, provavelmente a Larnita (β -C₂S). Apesar dos grãos apresentarem um formato arredondado, inerente ao processo de dissolução direta, a quantidade de MgO nesta região é bem baixa (~2,5%massa).

Figura 37 - Teores dos compostos encontrados por EDS dos pontos indicados na Figura 36(d).

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 38 mostra um mapeamento elemental de uma região de penetração de escória. Podemos ver que não há a formação de nenhuma camada de reação na interface agregado/escória, pois inexistente uma sobreposição do mapeamento realizado nesta região

Figura 38 – Mapeamento elemental de uma região da amostra MS1 após ensaio de corrosão aumentada em 1000x.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Outro fato interessante é a infiltração transgranular sofrida por esse agregado, como podemos observar pelo ponto de ferro no centro do agregado. Agregados sinterizados são mais porosos, e facilitam a infiltração de escória para o interior do material, aumentando a corrosão.

4.2.5 Amostra MS2

A análise deste agregado mostrou uma extensa camada (δ) de dispersão dos grãos que chega a medir 0,67 mm na parte inferior Figura 39(a). Essa é a maior camada δ encontrada em todos os agregados analisados (eletrofundidos e sinterizados).

Figura 39 - Micrografias da amostra MS2 após ensaio de corrosão a 1600°C por 2h.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 39(b) indica os pontos de EDS medidos e a Tabela 13 mostra os resultados obtidos. Os pontos 3 e 5 são os que se encontram mais próximos do

agregado e possuem cerca de 12% em massa de MgO, o que indica a corrosão do agregado por dissolução direta. Os pontos 1 e 4 são correspondentes aos grãos arrastados e dissolvidos no banho e o ponto 2 mostra a escória presente em forma de β -C₂S.

Tabela 13 - Análise química por EDS em %massa da Figura 39(b)

Ponto	MgO	FeO	CaO	SiO ₂
1	91,86	1,28	1,88	-
2	1,40	-	71,77	23,76
3	12,66	2,81	42,62	24,60
4	93,75	-	1,55	0,96
5	11,86	5,02	37,03	25,69

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 39(c) também mostra uma extensa camada δ dos grãos dispersos na escória, além de uma grande quantidade de poros onde deveria haver escória solidificada. Uma ampliação de 2000x da área delimitada por um retângulo na Figura 39(c) está mostrada na Figura 39(d).

Pelo mapeamento mostrado na Figura 40 podemos supor que houve um processo de dissolução direta do agregado de MgO pela escória líquida, pois não houve a formação de uma camada de produtos de reação na interface agregado/escória.

Figura 40 – Mapeamento elemental da região da Figura 39(d) com ampliação de 2000x.

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.6 Amostra MS3

Na Figura 41(a) pode ser observado o arraste dos grãos para o banho e grãos com formato menos arredondado, sinalizando que não ocorreu dissolução significativa dos grãos de MgO.

O transporte de massa que ocorre para dentro do banho é muito influenciada pela agitação do sistema durante o ensaio. A agitação, no caso dos ensaios de corrosão estáticos realizados neste trabalho, foi somente em função dos movimentos convectivos do banho escória/agregado. Esses movimentos podem ter contribuído para a formação das “ilhas” de MgO que são observadas na Figura 41(b).

Não foi observado uma camada efetiva de dispersão dos grãos (δ) como observado em alguns agregados estudados neste trabalho. A presença de “ilhas” de MgO e a ausência de uma camada de dispersão são indícios de que a corrosão neste agregado chegou somente ao 2º estágio de corrosão como descrito por Schacht (2004).

Figura 41 - Micrografias da amostra MS3 após ensaio de corrosão a 1600°C por 2h.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 42 mostra o mapeamento de uma região da amostra MS3 onde podemos ver a interface agregado/escória. Considerando os espectros de Mg e de Fe é provável que tenha ocorrido a formação de uma camada de MW ao redor do grão de MgO, caracterizando uma dissolução indireta deste agregado no banho de escória.

Figura 42 - Mapeamento elemental de uma região da amostra MS3 após ensaio de corrosão ampliada 2000x.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Considerando os estudos realizados neste trabalho, podemos resumir os resultados na Tabela 14. Com base nos resultados obtidos, podemos classificar os agregados estudado quanto ao desempenho frente à corrosão por escória de aciaria LD. Fazendo uma análise somente dos eletrofundidos, considerando a razão C/S dos contornos de grão, os tamanhos de grão, os formatos de grão, o

estágio de corrosão atingido e o tipo de dissolução observado em cada um deles, podemos estimar a ordem de desempenho da seguinte maneira: ME3>ME2>ME1.

Fazendo uma mesma análise para os agregados sinterizados, porém levando somente em consideração o estágio de corrosão atingido e o tipo de dissolução observado pelas micrografias, o desempenho ficaria da seguinte maneira: MS3>MS1>MS2.

Agora, comparando os agregados eletrofundidos e os sinterizados, levando em consideração apenas o estágio de corrosão atingido e o tipo de dissolução observado, o desempenho fica na seguinte ordem: ME3>ME2>MS3>MS1>MS2>ME1.

Tabela 14 - Resumo dos resultados obtidos neste estudo.

	CaO/SiO ₂ (EDS)	CaO/SiO ₂ (FRX)	Tamanho de grão [µm]	Formato dos grãos	Estágio de corrosão	Tipo de dissolução
ME1	0,72	1,72	133	Arredondados	2 e 3	Direta
ME2	1,01	4,39	178 452	Facetados	2 e 3	Indireta
ME3	0,65	7,60	394 682	Arredondados/ Facetados	2	Indireta
MS1	-	11,10	-	-	2	Direta
MS2	-	25,92	-	-	2 e 3	Direta
MS3	-	23,25	-	-	2	Direta/Indireta

Fonte: Elaborado pelo autor.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, os agregados de MgO estudados mostraram-se similares quanto à composição química, sendo as principais impurezas de CaO e SiO₂. A única fase mineralógica encontrada por DRX em todas as amostras foi o periclásio. Na análise microestrutural por MEV dos agregados eletrofundidos foi possível observar fases compostas por CaO e SiO₂ segregadas nos contornos de grão. Pela medição dos tamanhos médios de grão, os agregados ME1 foram que apresentaram os menores tamanhos médios de grão e com formato arredondado. Já os agregados ME2 e ME3 apresentaram duas populações de tamanho médio de grãos. O ME2 apresentou somente grãos com formatos facetados ou angulares, enquanto o ME3 apresentou na população com menor tamanho de grão, grãos com formatos arredondados e na população com maior tamanho de grão, grãos com formatos facetados ou angulares. Os maiores grãos foram encontrados nos agregados ME3. Os agregados sinterizados não apresentaram contornos de grãos definidos e só foi possível observar a diferença de porosidade entre estas amostras.

A partir da análise dos ensaios de corrosão foi possível propor as reações de dissolução dos agregados de MgO apresentadas neste trabalho. A quantidade de FeO na escória apresenta papel fundamental na corrosão, pois é ele que começa as reações de dissolução, reagindo com as fases dos contornos de grão dos agregados formando a monticelita de ferro e posteriormente arquemanita de ferro. Pelas reações mostradas, a magnésia também é atacada pela escória rica em CaO e SiO₂, formando primeiro a arquemanita de magnésio e posteriormente a monticelita de magnésio, assim, dissolvendo os grãos de MgO.

Foi observado que os agregados que possuíam grãos facetados, como o ME2 e o ME3 foram os que sofreram os ataques menos severos, muito provavelmente por conta da dissolução indireta que prevaleceu nestes materiais.

O estudo dos ensaios de corrosão via *cup-test* modificado, juntamente com as análises dos diagramas de fases, mostraram-se ferramentas eficientes na determinação dos mecanismos de dissolução que ocorrem nos agregados de MgO. Entretanto, ensaios de corrosão dinâmicos (*finger-test*) são necessários para poder quantificar a corrosão dos agregados estudados, definindo assim o custo-benefício de cada um deles na confecção de revestimentos refratários a base de magnésia.

REFERÊNCIAS

ALLIBERT, M.; EISENHUTTENLEUTE, V. D. **Slag atlas**. Dusseldorf, Germany: Verlag Stahleisen, 1995.

ALVAREZ, C.; CRIADO, E.; BAUDIN, C. Refractarios de magnesia-grafito. **Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr**, v. 31, p. 397–405, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9641: Materiais refratários densos - Determinação do ataque por escória pelo método estático**. Rio de Janeiro. 2005.

BAHTLI, T. et al. Corrosion behaviours of MgO-C refractories: Incorporation of graphite or pyrolytic carbon black as a carbon source. **Ceramics International**, v. 44, n. 6, p. 6780–6785, 2018.

BAUDÍN, C.; ALVAREZ, C.; MOORE, R. E. Influence of Chemical Reactions in Magnesia – Graphite Refractories : I , Effects on Texture and High-Temperature Mechanical Properties. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 12, p. 3529–3538, 1999.

BENAVIDEZ, E. et al. Microstructures and Corrosion Mechanisms in MgO-C Bricks in Contact with High-Basicity and FeO-Rich Slags. **Advances in Science and Technology**, v. 92, p. 282–287, 2014.

BENAVIDEZ, E. et al. Corrosion Study of MgO-C Bricks in Contact with a Steelmaking Slag. **Procedia Materials Science**, v. 8, p. 228–235, 2015.

DE LA TORRE, Á. G.; VALLE, F. J.; DE AZA, A. H. Direct mineralogical composition of a MgO-C refractory material obtained by Rietveld methodology. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 13, p. 2587–2592, 2006.

ERNEST, M. L. et al. **Phase Diagrams for Ceramists**. 1956. American Ceramic Society, 1956.

EWALS, E. M. M. Carbon Based Refractories. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 112, n. 1310, p. 517–532, 2004.

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**, v. 32, n. 3, p. 313–319, 2006.

HAYASHI, T. Recent development of refractories technology in Japan. In: Preprint of 1 st Int. Conf. on Refractories held 15-18 November, 1983, Tokyo. **Proceedings...** Technical Association of Refractories of Japan, p. 5, 1983.

ISHIBASHI, T. et al. Behaviours of flake graphites on magnesia clinkers in magnesia-carbon refractories. **Taikabutsu Overseas**, v. 3, n. 4, p. 3–13, 1983.

JANSSON, S.; BRABIE, V.; ONSSON, P. J. ". Corrosion mechanism and kinetic behaviour of MgO – C refractory material in contact with CaO–Al₂O₃–SiO₂–MgO slag. **Scandinavian Journal of Metallurgy**, p. 283–292, 2005.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1960.

LASQUIBAR, J. I.; RIBERA, C. Refractarios de magnesia-carbono para cucharas. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 28, p. 385–393, 1989.

LEE, W. E.; JAYASEELAN, D. D.; ZHANG, S. Solid–liquid interactions: The key to microstructural evolution in ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 1517–1525, 2008.

LEE, W. E.; ZHANG, S. Melt corrosion of oxide and oxide–carbon refractories. **International Materials Reviews**, v. 44, n. 3, p. 77–104, 1999.

LEE, W. E.; ZHANG, S. Direct and indirect slag corrosion of oxide and oxide-c refractories. In: **7th Int. Conference on Molten Slags Fluxes and Salts**, p. 309–320, 2004.

LEITE, F. C. .; LUZ, A. P. .; PANDOLFELLI, V. C. Características e mecanismos de desgaste dos refratários MgO-C usados na linha escória de placas de aço. **Cerâmica**, v. 60, p. 348–365, 2014.

LEONARD, R. J.; HERRON, R. H. Significance of Oxidation-Reduction Reactions Within BOF Refractories. **Journal of The American Ceramic Society**, v. 55, n. 1, p. 1–6, 1972.

LIU, J. et al. In situ observation of the direct and indirect dissolution of MgO particles in CaO–Al₂O₃–SiO₂-based slags. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 4, p. 1961–1972, 2007.

MAHATO, S.; BEHERA, S. K. Oxidation resistance and microstructural evolution in MgO-C refractories with expanded graphite. **Ceramics International**, v. 42, n. 6, p. 7611–7619, 2016.

MCCAULEY, R. A. **Corrosion of Ceramic and Composite**. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 2004.

NEVES, E. S. **Estudo da corrosão de refratários à base de Al₂O₃/SiC/C/MgAl₂O₄ incorporados por partículas de espínélio de alumínio e magnésio**. 2011. 56 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2011.

PENA, P. et al. Mecanismo de corrosión a refractarios de MgO-C y MgO-C-Al en horno eléctrico. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 49, n. 3, p. 167–176, 2010.

RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Crystallographica**, v. 22, n. 1, p. 151–152, 1967.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65–71, 2 jun. 1969.

SCHACHT, C. A. **Refractories Handbook**. New York: Marcel Dekker, Inc., 2004.

SRIDHAR, S.; CRAMB, A. W. Kinetics of Al_2O_3 dissolution in $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ slags: In situ observations and analysis. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 31, n. 2, p. 406–410, 2000.

TABATA, K.; NISHIO, H.; ITOH, K. Study o Oxidation-Reduction Reaction in MgO-C Refractories. **Taikabutsu Overseas**, v. 8, n. 4, p. 3–10, 1988.

TANAKA, M. Methods of Evaluating the Corrosion Resistance of MgO-C Bricks. **Taikabutsu overseas**, v. 23, n. 2, p. 130–133, jun. 2003.

UCHIDA, S.; ICHIKAWA, K. High-Temperature Properties of Unburned MgO-C Bricks Containing Al and Si Powders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 11, p. 2910–2916, 1998.

WANG, H.; CABALLERO, R.; SICHEN, D. Dissolution of MgO based refractories in $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$ slag. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. May 2017, p. 789–797, 2018.

WATANABE, A.; TAKEUCHI, Y. Application of magnesia-carbon bricks to converter lining. **Taikabutsu Overseas**, v. 1, n. 1, p. 40–48, 1981.

WYLLIE, P. J. The system CaO-MgO-FeO-SiO_2 and its bearing on the origin of ultrabasic and basic. **Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society**, v. 32, n. 249, p. 459–470, 1960.

YAMAGUCHI, A. Considering the Evaluation and Development of Refractories. **Taikabutsu overseas**, v. 17, n. 4, p. 6–12, dez. 1997.

YOUNG, R. A. **The Rietveld Method**. New York: Oxford University Press Incorporation, 1995.

YU, J.; YAMAGUCHI, A. Behavior of Al on microstructure and properties of MgO-C-Al refractories. **Journal of the Ceramic Society of Japan. International ed.**, v. 101, n. 4, p. 475–479, 1993.

ZHANG, S.; LEE, W. E. Use of phase diagrams in studies of refractories corrosion. **International Materials Reviews**, v. 45, n. 2, p. 41–58, 2000.

ZHANG, S.; LEE, W. E. Influence of additives on corrosion resistance and corroded microstructures of MgO-C refractories. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 13, p. 2393–2405, 2001.

ZHANG, S.; MARRIOTT, N. J.; LEE, W. E. Thermochemistry and microstructures of MgO-C refractories containing various antioxidants. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 8, p. 1037–1047, 2001.