

Corrosão Típica de Refratários Aluminosos em Forno de Refusão de Alumínio

Autor: João B. Baldo

DEMa/UFSCar

baldo@ufscar.br

Resumo

Os refratários utilizados em fornos de fusão ou refusão de alumínio são expostos ao intenso ataque do banho metálico. O alumínio fundido tem um poder de redução bastante intenso sobre óxidos componentes da maioria dos refratários notadamente SiO_2 , Fe_2O_3 e TiO_2 . Dessa maneira a microestrutura do refratário é degradada. Neste trabalho, utilizando difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura (SEM), é apresentado um estudo post mortem sintético do que restou de um tijolo refratário da classe 80% de Al_2O_3 ligado a fosfato e uma fonte de carbono, que foi desgastado intensamente de modo prematuro pela ação do alumínio fundido. Análise por SEM, mostrou que os óxidos constituintes (SiO_2 , TiO_2) do agregado refratário foram reduzidos e se concentraram numa casca na superfície degradada do refratário original promovendo termoclase estrutural intensa.

Palavras chave – refratário quimicamente ligado – corrosão por alumínio fundido

Abstract

The refractory linings of furnaces for secondary melting of aluminum, are exposed to intense attack by the molten metal. This occurs, because molten aluminum has a strong reducing power over the refractory oxide components, particularly Fe_2O_3 , SiO_2 and TiO_2 . In this work, based on X-ray diffraction and scanning electron microscopy, it is presented a post mortem study of the mechanisms that lead to a premature wear of a 80% Al_2O_3 chemically bonded refractory bricks, used in the metal line of an aluminum re-melting furnace. The SEM analysis demonstrated that the oxides SiO_2 and TiO_2 contained in the refractory were reduced and transformed into their metallic elements causing an intense structural spalling.

Key words – Chemically bonded refractories – molten aluminum corrosion

Introdução e Colocação do Problema

Apesar de avanços tecnológicos ainda não se tem revestimentos refratários dentro sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ capazes de suportar por tempo prolongado a ação de alumínio fundido nos fornos de refusão. As pesquisas apontam a porosidade e/ou a presença de SiO_2 como as variáveis determinantes do desgaste^[1-5]. No caso da sílica, a mesma é facilmente reduzida a Si metálico, que pode ser arrastado e contaminar o banho metálico.

As técnicas de Difração de raios-X e Microscopia eletrônica de varredura são veículos de caracterização importantes para se diagnosticar efeitos corrosivos em refratários. Neste trabalho, utilizando estas técnicas foi realizado um estudo post mortem sintético do que restou de um tijolo refratário da classe 80% de Al_2O_3 ligado a fosfato e aparentemente contendo uma fonte de carbono. Este refratário apresentou desgaste prematuro tendo abreviado sobremaneira a vida útil do revestimento.

Materiais e Métodos

As características do tijolo original são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades Físicas, Mecânicas, Químicas e Térmicas do Tijolo Original

Propriedade	
Densidade Aparente (g/cm^3)	2.87
Porosidade Aparente (%)	11.0
Resistência à Compressão à Frio (MPa)	60
Resistência à Flexão à Frio (MPa)	10
Refratariedade Simples (CO)	>37
Análise Química	
Al_2O_3	82.3
SiO_2	8.9
TiO_2	3.2
Fe_2O_3	1.6
P_2O_5	3.8

A amostra desgastada utilizada neste estudo (Figura A), foi retirada da linha do banho, do revestimento de um forno de refusão de alumínio, que apresentou desgaste prematuro. Nota-se claramente a degradação por termoclase estrutural. Na operação, fluxantes alcalinos também foram utilizados. O tijolo original é da classe de 85% de Al_2O_3 quimicamente ligado à fosfatos.



Figura A – Amostra que apresentou desgaste prematuro utilizada neste estudo.

Na Figura B é apresentado o difratograma de raios x de uma amostra representativa do tijolo virgem. A Figura B, apresenta como fase cristalina majoritária o córindon ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), contendo também mulita em quantidade apreciável, permitindo inferir que quase toda SiO_2 da sua análise química se encontra combinada nesta fase. Notamos minoritariamente a presença de pirofilita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ou uma esmectita, o que é inesperado, a não ser que esse composto estivesse presente em alguma matéria prima do tijolo (provavelmente uma argila).

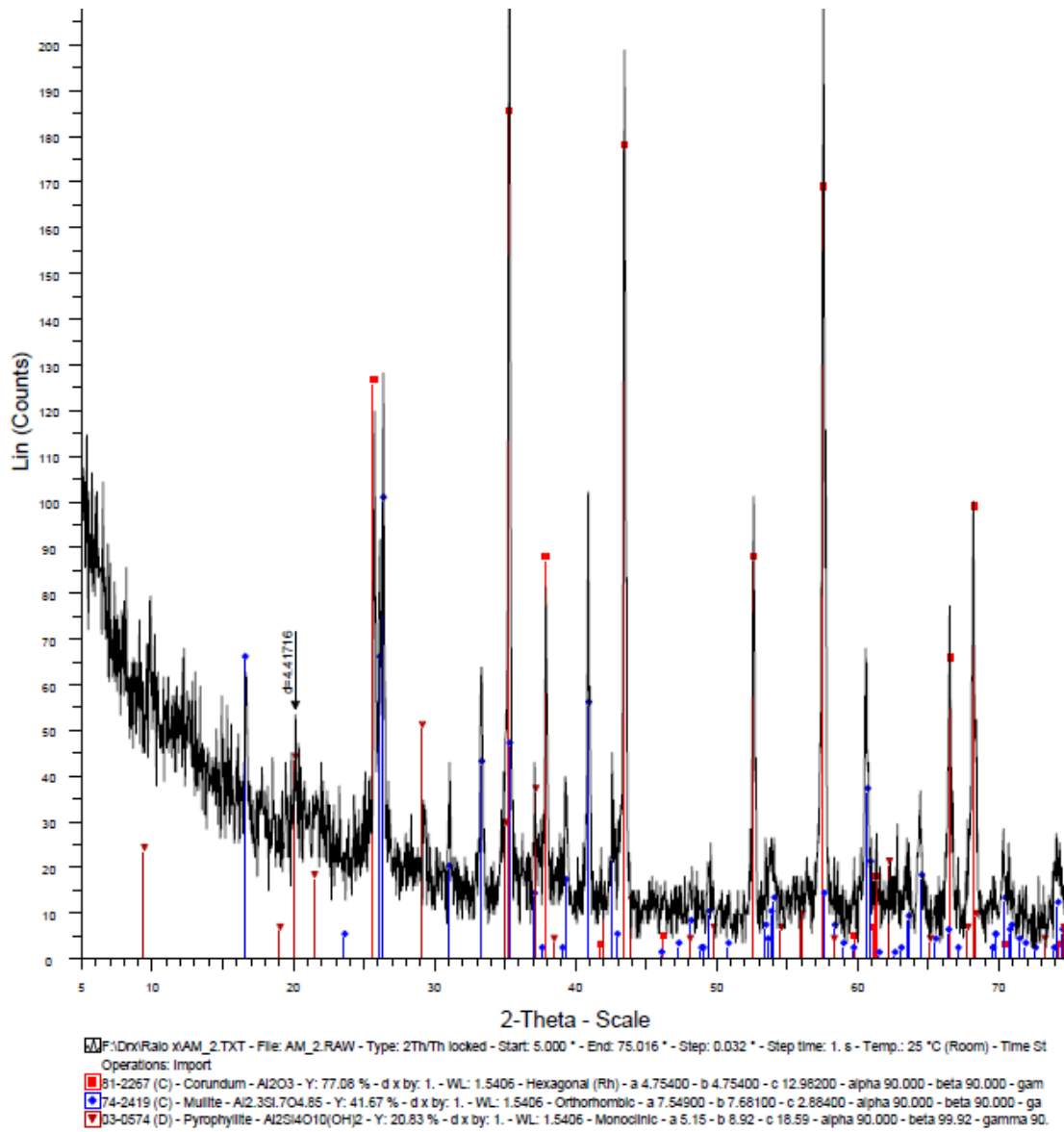


Figura B – Difratoograma de raios-X de uma amostra sem uso do tijolo.

Não se detectou a presença de material cristalino contendo fósforo, pois provavelmente a cura do tijolo foi feita em uma temperatura onde os fosfatos gerados pela ligação de fonte alumina com ácido fosfórico ou um fosfato, ainda são vítreos.

Na Figura C é apresentada a curva dilatométrica da amostra virgem. O valor do seu coeficiente de expansão térmica linear reversível ($\alpha = 6.3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), não é muito elevado, sendo um bom indicador do efeito combinado das fases Córindon e Mullita onde a fração volumétrica de Mullita pode ser apreciável.

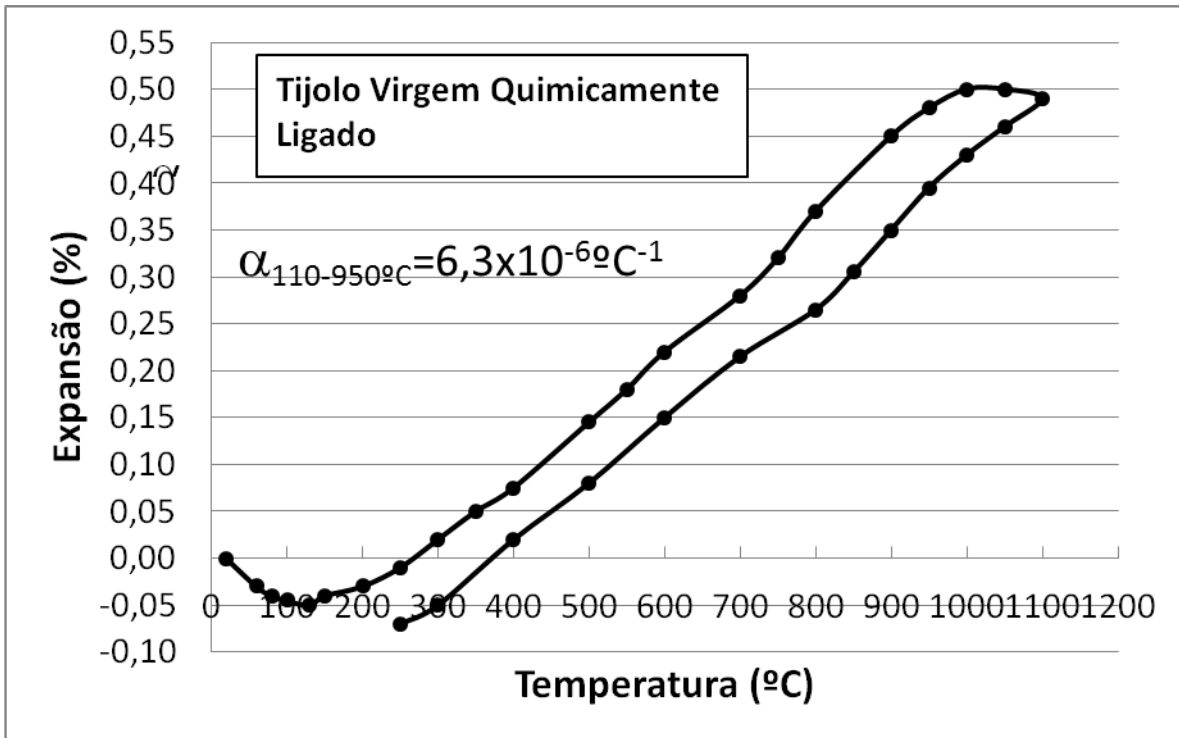
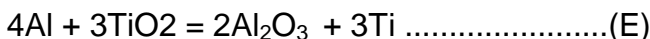
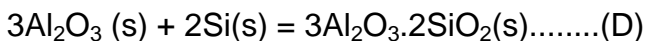
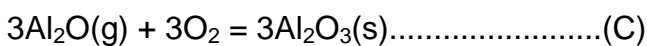
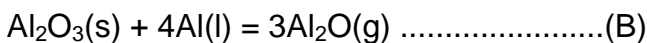
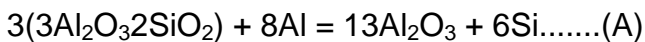


Figura C – Curva Dilatométrica da amostra virgem do tijolo original.

Para analisar a melhor a situação, sabemos que, a energia livre de formação (ΔG_f^0) do óxido de alumínio é substancialmente menor do que a dos óxidos SiO_2 , Fe_2O_3 e TiO_2 , normalmente encontrados nos agregados utilizados na confecção de refratários. Desse modo, o alumínio metálico no estado fundido, pode reduzir esses óxidos aos seus respectivos metais.

No caso do refratário deste estudo, os agregados são à base de bauxita, tendo como fase secundária importante a mulita. Desse modo, as reações mais danosas seriam: a redução da mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) e/ou a sua re-formação através oxidação do sub-óxido Al_2O , resultante da reação do metal líquido com o Al_2O_3 do agregado bauxítico, além da redução do TiO_2 sempre presente na bauxita. Isto aconteceu na prática com o aumento relativo da fase mulita como mostrado na Figura D mais adiante.

As reações abaixo, podem então ser utilizadas para representar fenomenologicamente os mecanismos de desgaste:



A reação A, já ocorre em temperatura da ordem de 800°C, sendo facilmente reconhecida pela termoclase estrutural que ela provoca (Figura A). De modo semelhante as reações de B a E levam à termoclase estrutural mas ocorrem em temperaturas acima de 1000°C. Este nível de temperatura, pode também ocorrer na superfície do banho, nos fornos de refusão de alumínio e pode atingir valores ainda mais altos através de flashes de temperatura. Um outro fato relevante é que mesmo um refratário constituído só de Al_2O_3 , pode ser degradado por redução (equações B e C), o que é agravado se houver Mg no banho metálico. Na Figura D é apresentado o difratograma de raios-X de uma amostra retirada de 2mm de casca superficial atacada da Figura A. Pode-se observar que ainda Córindon e Mulita são as fases predominantes com um pequeno aumento da quantidade de Mulita relativamente ao Córindon. Isto é indicativo que nesta região houve um enriquecimento em SiO_2 . Nota-se também a presença de Silício metal, que podemos inferir é proveniente da redução de fases contendo sílica no refratário original.

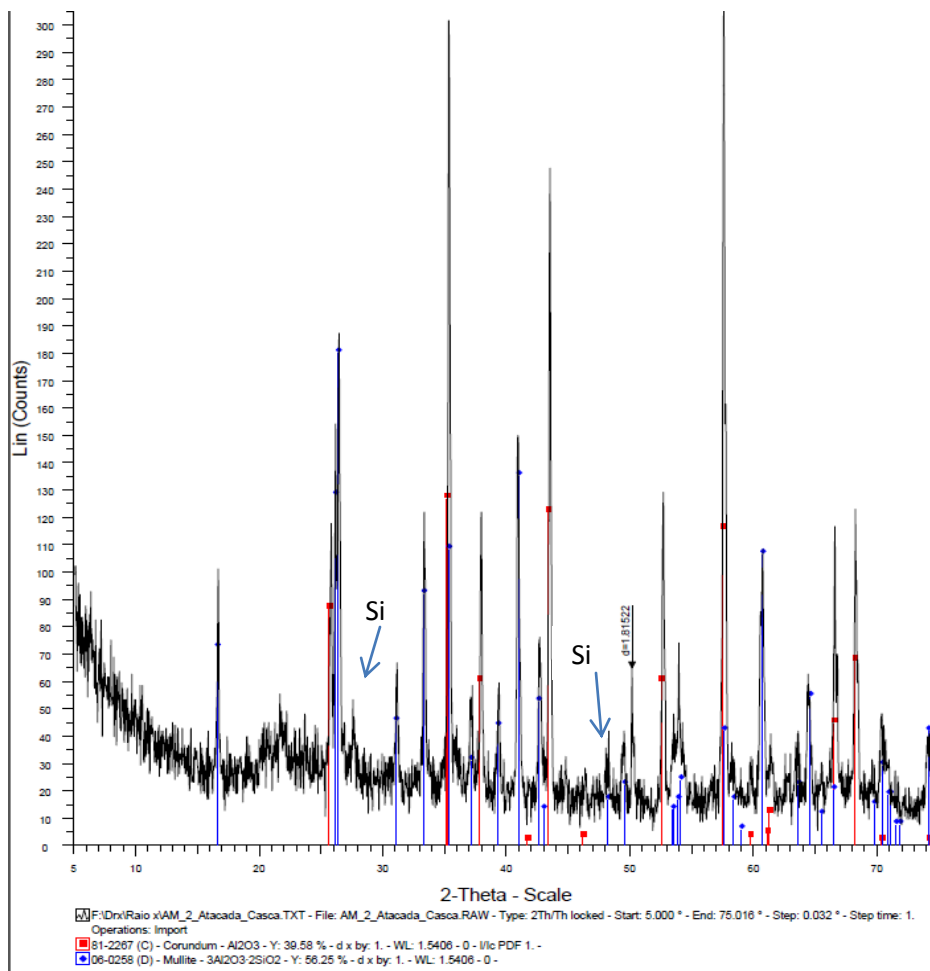


Figura D - Difratograma de raios-X de 2mm de casca superficial da amostra atacada.

Na Figura E, é apresentado o Difratograma de raios-X de uma parte na profundidade de 2cm com relação à casca superficial da amostra atacada. Vemos que após o ataque o tijolo transformou-se, mostrando picos majoritários de córindon ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) em duas variedades cristalinas (azuis e verdes), picos menores de mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) em vermelho, ao lado de fosfato de alumínio (Berlinita) em laranja além de picos de silício metálico indicados. Notamos uma diminuição acentuada da fase mulita e a predominância de Córindon. Nota-se ainda que a fase Berlinita (geralmente confundida com cristobalita/Tridimita), aparentemente resistiu bem ao alumínio metálico.

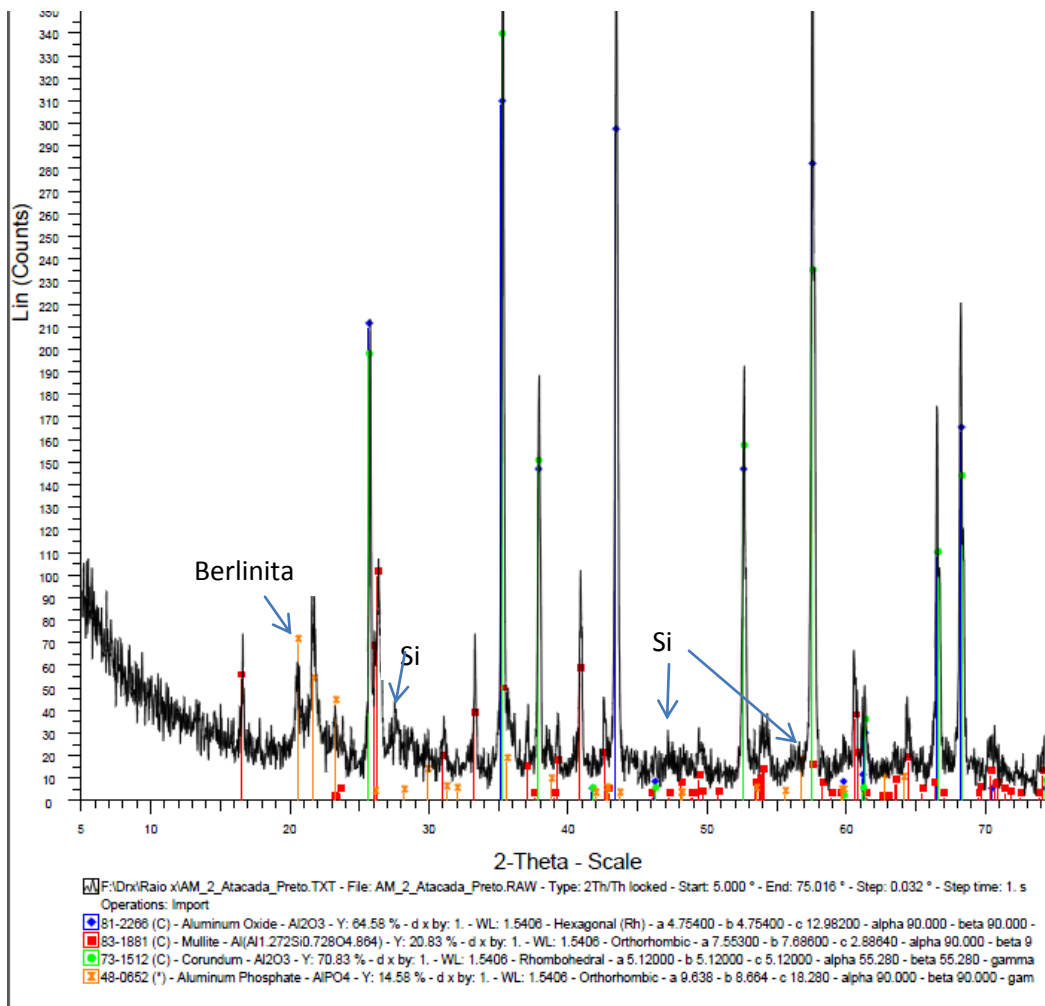


Figura E - Difratograma de raios-X de uma parte na profundidade de 2cm com relação à casca superficial da amostra atacada.

Os difratogramas acima nos levam a concluir que o mecanismo de desgaste da parte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ do tijolo, pode ser representado pelas Reações A,B,C e D. A presença de silício metal indica que a mulita (que é uma das fontes de sílica no

tijolo), foi reduzida pelo banho metálico. O aparente aumento da quantidade de Mulita na casca superficial, nos leva a inferir a redução da própria Al_2O_3 segundo a Reação B. A presença do metal silício foi detectada na forma de cristais muito bem formados na morfologia de placas, juntamente com um intermetálico Si-Ti, o que mostra que a fase TiO_2 , foi igualmente reduzida. Estes fatos foram confirmados através de microscopia eletrônica o que será mostrado mais adiante. Na Figura F é mostrada uma micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura, de uma amostra do tijolo virgem. Pelo EDX, pode-se perceber que a presença de alumínio, silício, ferro e titânio confirmam o agregado bauxítico utilizado na confecção do tijolo. Por sua vez a presença de P, indica ligação fosfórica do tijolo, enquanto a presença de Carbono indica o uso de um composto fase carbonoso na confecção do tijolo (resina???)

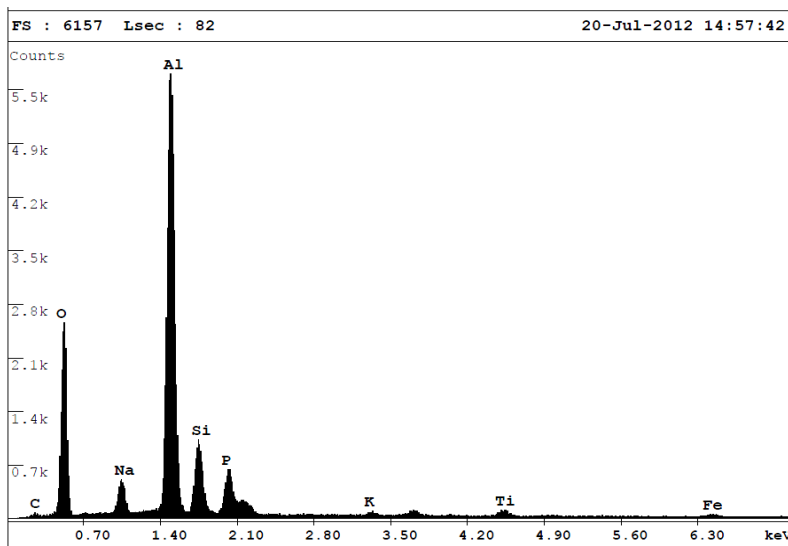
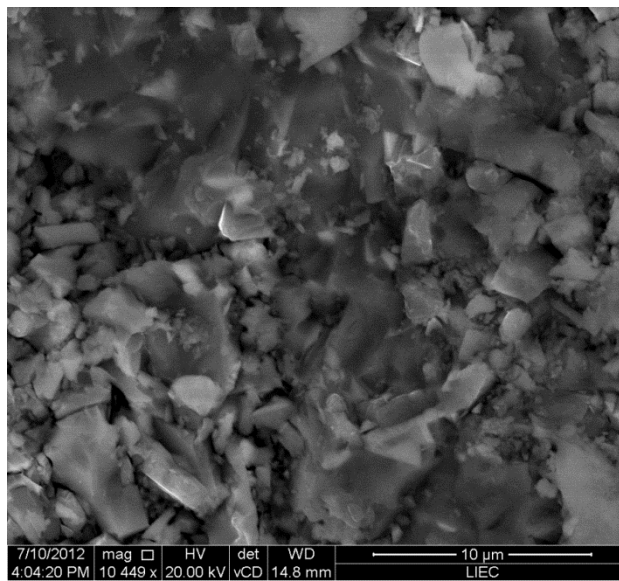


Figura F- Micrografia eletrônica de varredura e respectivo EDX, da superfície de fratura de uma amostra do tijolo virgem.

Na Figura G, é apresentada uma micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura, de uma amostra a 2cm da casca superficial. Notamos o enriquecimento em Si e Ti.

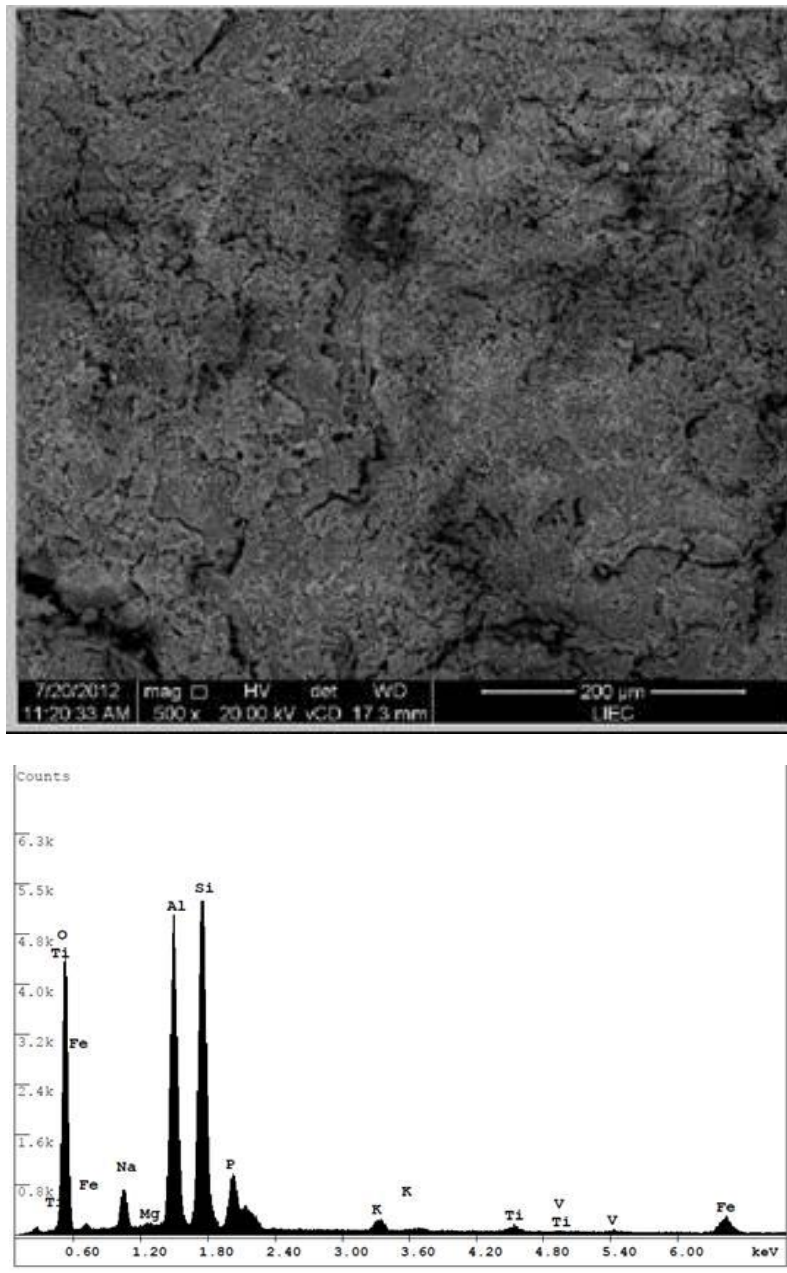
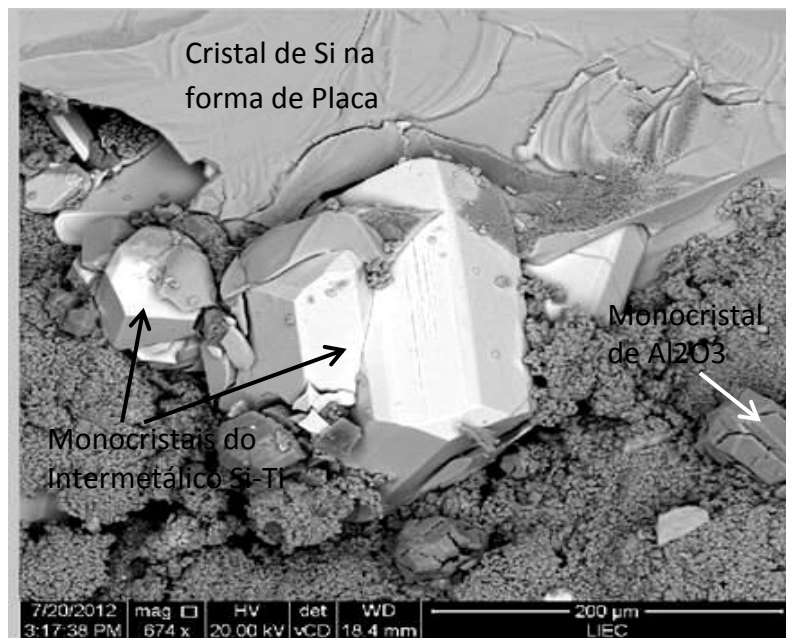
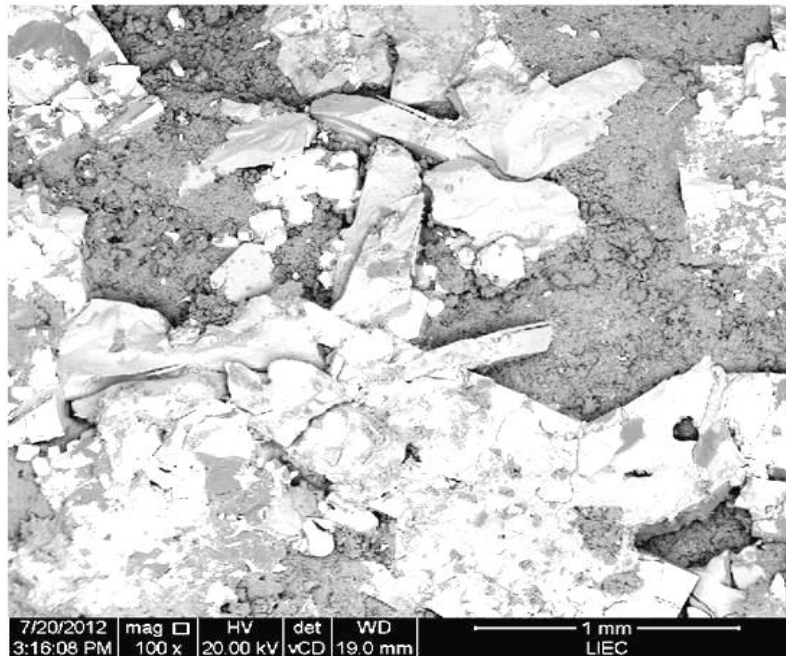
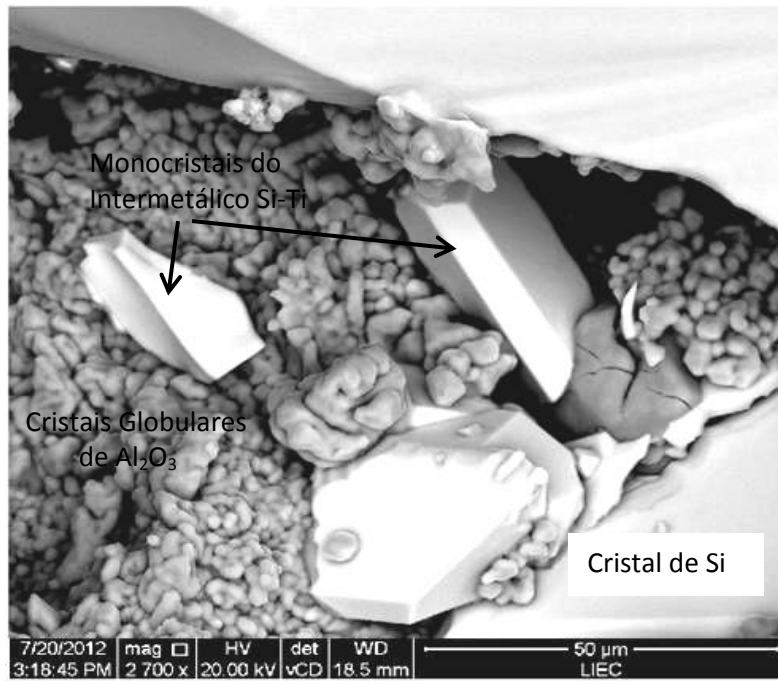


Figura G - micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura, de uma amostra a 2cm da casca superficial.

Podemos notar que a presença marcante de Si e Ti indicam redução intensa da SiO_2 e TiO_2 contidos no material com o qual o tijolo foi confeccionado. Isto é confirmado nas Figuras HÁ, HB e HC..





Figuras HA, HB e HC – São variantes da Figura G com maiores aumentos.

Conclusões

- 1 – Aparentemente as reações de A a E explicam a degradação microestrutural do tijolo, tendo em vista as variações volumétricas que as acompanham.
- 2 – O estudo através de MEV, comprovou a Hipótese sobre os mecanismos de desgaste.
- 3 – A presença de Mulita é crítica pois a reação A é a mais danosa já que ocorre em temperatura mais baixa ($\geq 800^{\circ}\text{C}$).
- 4 - A SiO₂ presente sofre redução e forma cristais massivos de Si metal.
- 5 – A redução de TiO₂ ocorre e o metal Ti forma um intermetálico com Si.
- 6 – Os óxidos SiO₂ e TiO₂ não são adequados em refratários para uso frente ao alumínio fundido.
- 7 – Dentre as fases encontradas no tijolo, a fase Berlinita (AlPO₄) aparentemente foi a mais resistente ao alumínio metálico.

Bibliografia

- 1 - J.G. Hemrick, W.L. Headrick, and K.M. Peters - "Development and Application of Refractory Materials for Molten Aluminum Applications"- International Journal of Applied Ceramic Technology, Vol. 5, No. 3, (2008).
- 2 - V.A. Perepelitsyn, V.I. Sizov, V.M. Rytvin, and V.G. Ignatenko, "Wear-Resistant Refractories in Aluminum Pyrometallurgy", Refractories and Industrial Ceramics, Vol. 48, No. 4, (2007).
- 3 - Ole-J Syljan and Christian Shoning - "Refractories for Molten Aluminum Contact II - Influence of Pore Size on Aluminum Penetration"- Refractories Applications and News vol. 8 No. 1, (2003).
- 4 - A. Wynn, J. Coppack and T. Steele - "Assessing Monolithic Refractories for Use in Aluminum Melt-Hold Furnaces" - Advanced Materials and Processes - pp - 28-31 - july (2011).
- 5 - S. Afshar and C. Allaire - "The Corrosion of Refractory Aggregates by Molten Aluminum" - JOM pp.43-46 (2000).

Agradecimentos

O Autor agradece ao CDMF/CEPID/ FAPESP pelo financiamento da pesquisa.

Abstract

The refractory linings of furnaces for secondary melting of aluminum, are exposed to intense attack by the molten metal. This occurs, because molten aluminum has a strong reducing power over the refractory oxide components, particularly Fe_2O_3 , SiO_2 and TiO_2 . In this work, based on X-ray diffraction and scanning electron microscopy, it is presented a post mortem study of the mechanisms that lead to a premature wear of a 80% Al_2O_3 chemically bonded refractory bricks, used in the metal line of an aluminum re-melting furnace. The SEM analysis demonstrated that the oxides SiO_2 and TiO_2 contained in the refractory were reduced and transformed into their metallic elements causing an intense structural spalling.