

GRECIA MARÍA SARAÍ GÁMEZ COLINA

AVALIAÇÃO DA OXIDAÇÃO EM ALTAS TEMPERATURAS DE COMPÓSITOS DE
CARBONO-ALUMINA COM A ADIÇÃO DE SILÍCIO, BORO E ALUMÍNIO.

SÃO PAULO

2017

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

GRECIA MARÍA SARAÍ GÁMEZ COLINA

**AVALIAÇÃO DA OXIDAÇÃO EM ALTAS TEMPERATURAS DE COMPÓSITOS DE
CARBONO-ALUMINA COM A ADIÇÃO DE SILÍCIO, BORO E ALUMÍNIO.**

Trabalho de formatura apresentado à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo.

Área de concentração:
Engenharia de Materiais.

Orientador:
Prof. Dr. Guilherme Frederico B. Lenz e Silva.

SÃO PAULO

2017

A minha família,
pelo apoio, pela compreensão e por acreditar em mim.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, o Professor Dr. Guilherme F.B. Lenz e Silva por me dar a oportunidade de fazer parte da sua equipe, pela sua dedicação, pela sua ajuda e guia durante a realização de todo o trabalho.

Aos meus amigos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP que me ajudaram sempre, em especial a Léa M. Senseby, César Narita, Vítor Campos, David Urbina, Gisele Amaral, Leidy Hernández e André Bernardes.

Aos funcionários do departamento José Rubens Beserra de Carvalho e José Veríssimo S. dos Santos pela ajuda na parte prática do trabalho.

À Universidade Simón Bolívar e à Universidade de São Paulo pela oportunidade do intercâmbio e da realização do trabalho de formatura.

À Fundação para o Desenvolvimento Tecnológico da Engenharia (FDTE) pela concessão da bolsa para a realização desta pesquisa.

A minha mãe, minha avô, minha irmã, a Nino e a minha tia Lesli pela ajuda e o apoio em todo momento.

RESUMO

GAMEZ, G. **Avaliação da oxidação em altas temperaturas de compósitos de carbono-alumina com a adição de silício, boro e alumínio.** 2017. 111f. Trabalho de formatura – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

Apesar de que o carbono contribui com o aumento da condutividade térmica, da resistência ao choque térmico e da resistência ao ataque por escórias dos refratários, foi evidenciado que ele possui uma alta susceptibilidade a oxidação em elevadas temperaturas. A oxidação do carbono tem como consequência a queda da resistência mecânica e da resistência à penetração por escórias do refratário. Neste trabalho estudou-se o efeito da adição de três tipos de antioxidantes (alumínio, boro e silício) na inibição da oxidação do carbono de refratários de alumina e carbono, e mediu-se a influência da temperatura, tipo de carbono, teor de antioxidante e tempo de tratamento térmico. Para a avaliação da oxidação de carbono nos refratários foi realizada a caracterização das matérias-primas por Granulometria por Difração a Laser, Termogravimetria e Análise Térmico Diferencial (TG/DTA), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difração de Raios X (DRX). Depois, fizeram-se briquetes através da prensagem de misturas das fontes de carbono, a alumina, os aditivos antioxidantes e o ligante. Os briquetes foram ensaiados em dois fornos: um com aquecimento progressivo e outro com temperatura fixa. As amostras ensaiadas com aquecimento progressivo foram avaliadas por MEV e DRX e a medição da porcentagem de oxidação do carbono foi feita com dois métodos: balanço de massa e medição das áreas. Além disso, foi feito o modelamento termodinâmico dos sistemas no software FactSage. Foi observado que as amostras contendo alumínio apenas formaram Al_2O_3 , que aumenta a taxa de oxidação do carbono. Nas amostras contendo silício não foi evidenciada a transformação desse metal. As amostras contendo boro formaram a fase B_2O_3 , que melhora a resistência a oxidação dos briquetes. Além disso, foi evidenciado que a tendência geral é que diminua a taxa de oxidação do carbono com o tempo. Das fontes de carbono principais, os nanotubos de carbono apresentaram a maior susceptibilidade à oxidação devido a seu menor tamanho de partícula, e foi observado que das variáveis estudadas, o tipo de carbono é a que tem a maior influência na oxidação do carbono nos refratários e está relacionada com a estrutura do carbono e o tamanho de partícula.

Palavras-chave: Oxidação do carbono, refratários, antioxidantes.

ABSTRACT

GAMEZ, G. Evaluation of high temperature oxidation of carbon-alumina composites with addition of silicone, boron and aluminum. 2017. 111f. Trabalho de formatura – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

Although carbon contributes to the increase in thermal conductivity, resistance to thermal shock and slag attack resistance of refractories, it was evidenced that it has a high susceptibility to oxidation at high temperatures. Carbon oxidation has as a consequence the decrease of the mechanical resistance and the penetration by slag resistance of the refractory. In this work the effect of the addition of three types of antioxidants (aluminum, boron and silicon) on the inhibition of carbon oxidation on alumina-carbon refractories was studied and the influence of temperature, carbon type, amount of antioxidant and thermal treatment time. For the evaluation of the carbon oxidation in refractories, the raw material characterization was carried out by Laser Diffraction Granulometry, Thermogravimetry and Differential Thermal Analysis (TG/DTA), Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-ray Diffraction (XRD). Then, briquettes were made through the pressing of mixtures of carbon sources, alumina, antioxidant additives and the binder. The briquettes were tested in two ovens: one with progressive heating and the other with a fixed temperature. The samples tested with progressive heating were evaluated by SEM and XRD and the measurement of the percentage of carbon oxidation was made with two methods: mass balance and measurement of areas. In addition, the thermodynamic modeling of the systems in the FactSage software was carried out. It was observed that samples with aluminum barely formed Al_2O_3 , which increases the rate of carbon oxidation. In the samples with silicon the transformation of the metal was not evidenced. Samples with boron formed the B_2O_3 phase, which improves the oxidation resistance of the briquettes. Additionally, it was evidenced that the general tendency is that the rate of carbon oxidation decreases with time. From main carbon sources, carbon nanotubes had the highest susceptibility to oxidation due to their smaller particle size, and it was observed that, from the studied variables, the type of carbon has the greatest influence on carbon oxidation in refractories and is related to carbon structure and particle size.

Keywords: Carbon oxidation, refractories, antioxidants.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Pirâmide de materiais base com a locação dos materiais refratários. (7).....	14
Figura 2 - Diagrama de fases do carbono. (8)	15
Figura 3- Estrutura do grafeno. (10)	15
Figura 4 - Evolução estrutural do carbono grafitizável (a e b) e não grafitizável (c e d) com tratamento térmico a temperaturas superiores a 1000°C. (7)	17
Figura 5 - Mistura das amostras no misturador Turbula.	42
Figura 6 - Prensagem dos briquetes na máquina universal de ensaios EMIC.....	43
Figura 7 - Cura dos pellets em estufa a 180°C.....	43
Figura 8 - Tratamento térmico das amostras em forno mufla, marca JUNG.....	44
Figura 9 - Disposição das amostras no forno.	45
Figura 10 - Escorrido das amostras sobre papel alumínio.....	45
Figura 11 - Modelo do corte transversal de uma amostra oxidada em um tempo t.....	48
Figura 12 - Forno vertical usado para os ensaios de oxidação isotérmica.....	49
Figura 13- Micrografia de pós de alumina obtida mediante MEV.	53
Figura 14-Análise por dispersão de energia de raios X da alumina.....	54
Figura 15-Fotomicrografias das fontes de carbono obtidas mediante MEV. a) Flakes de grafite natural. b) Nanotubos de carbono. c) Piche sólido esferoidal.	54
Figura 16 - Fotomicrografia de pós de Resina Fenólica Novoloca obtida mediante MEV.	56
Figura 17 - Análise por dispersão de energia de raios X da Resina Fenólica Novoloca.	57
Figura 18- Fotomicrografias dos antioxidantes obtidas mediante MEV. a) Alumínio, b) Silício, c) Boro.	58
Figura 19 - TG/DTA das fontes de carbono em atmosfera inerte (Argônio) com taxa de aquecimento 5°C/min e taxa de vazão de argônio de 50ml/min.	59

Figura 20 – TG/DTA da Resina Novoloca com HMTA em atmosfera inerte (Argônio) com taxa de aquecimento 5°C/min e taxa de vazão de argônio de 50ml/min.	61
Figura 21- TG/DTA dos antioxidantes em atmosfera inerte (Argônio) com taxa de aquecimento 5°C/min e taxa de vazão de argônio de 50ml/min.	62
Figura 22- Difratoformas de raios X das matérias-primas dos briquetes.	63
Figura 23 (a e b) – Fotomicrografias de um briquete 0Al-NFG900 ensaiado até 900°C com patamar de 30 minutos nessa temperatura, obtidas por MEV.	64
Figura 24 - Difratoforma de raios X de um briquete de 0Al-NFG900 com patamar de 60 minutos em 900°C.	65
Figura 25- Medições da oxidação do carbono em briquetes 0Al-NFG900.	66
Figura 26 - Fotomicrografia de um briquete 2,5Al-CN1200 ensaiado até 1200°C com patamar de 30 minutos nessa temperatura, obtida por MEV.	67
Figura 27- Modelamento em FactSage do sistema Al-C-O a 900°C.	69
Figura 28 - Medições da oxidação do carbono em briquetes 2,5Al-CN1200.	70
Figura 29 - Fotomicrografia de um briquete 5Al-SSP1050 tratado termicamente até 1050°C com patamar de 15 minutos nessa temperatura, obtida por MEV.	71
Figura 30-Modelamento em FactSage do sistema Al-C-O a 1050°C.	72
Figura 31 - Difratoforma de raios X de um briquete de 5Al-SSP1050 com patamar de 5 minutos a 1050°C.	73
Figura 32 - Medições da oxidação do carbono em briquetes 5Al-SSP1050.	74
Figura 33 (a-c) - Fotomicrografias em diferentes zonas de um briquete 5Si-NFG1200 ensaiado até 1200°C com patamar de 30 minutos nessa temperatura, obtidas por MEV	75
Figura 34- Modelamento em FactSage do sistema Si-O-C a 1200°C.	76
Figura 35-Difratoforma de raios X de um briquete de 5Si-NFG1200 com patamar de 30 minutos em 1200°C.	77
Figura 36- Medições da oxidação do carbono em briquetes 5Si-NFG1200.	78

Figura 37-Briquetes 0Si-CN1050 depois de ensaio de oxidação até 1050°C com patamar de 15 minutos.	79
Figura 38 - Medições da oxidação do carbono em briquetes 0Si-CN1050.	80
Figura 39 (a e b)- Fotomicrografias em diferentes zonas de um briquete 2,5Si-SSP900 ensaiado até 900°C com patamar de 30 minutos nessa temperatura, obtidas por MEV.	81
Figura 40- Modelamento em FactSage do sistema Si-O-C a 900°C.....	82
Figura 41-Difratograma de raios X de um briquete de 2,5Si-SSP900 com patamar de 15 minutos em 900°C.	83
Figura 42 - Medições da oxidação do carbono em briquetes 2,5Si-SSP900.	84
Figura 43 – Briquetes 2,5B-NFG1050 depois de ensaio de oxidação até 1050°C com patamar de 15 minutos.	85
Figura 44- Modelamento em FactSage do sistema Al-B-C-O a 1050°C.....	85
Figura 45 - Difratograma de raios X de um briquete de 2,5B-NFG1050 com patamar de 15 minutos em 900°C.....	86
Figura 46 – Medições da oxidação do carbono em briquetes 2,5B-NFG1050.....	87
Figura 47 - Fotomicrografia da região central de um briquete 5B-CN900 ensaiado até 900°C com patamar de 30 minutos nessa temperatura, obtida com MEV.....	88
Figura 48 - Modelamento do sistema Al-B-C-O a 900°C.....	89
Figura 49 - Difratograma de raios X de um briquete de 5B-CN900 com patamar de 30 minutos em 900°C.	90
Figura 50- Medições da oxidação do carbono em briquetes 5B-CN900.....	91
Figura 51 - Briquetes 0B-SSP1200 depois de ensaio de oxidação até 1200°C com patamar de 30 minutos.	92
Figura 52 - Medições da oxidação do carbono em briquetes 0B-SSP1200.....	93
Figura 53- Avaliação de amostras sem aditivos antioxidantes por ensaios de oxidação em forno vertical.	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Especificações da matéria-prima usada como matriz dos refratários.	37
Tabela 2 - Especificações das fontes de carbono usadas na elaboração dos refratários	37
Tabela 3 - Especificações do ligante empregado nos refratários.	38
Tabela 4 - Especificações dos antioxidantes usados na elaboração dos refratários.	38
Tabela 5 - Especificações da resina usada para o endurecimento das amostras.....	38
Tabela 6 - Desenho dos experimentos para avaliação de oxidação.....	41
Tabela 7 - Análise granulométrica das matérias-primas usadas para a elaboração de briquetes refratários.	51
Tabela 8-Composição química das fontes de carbono.....	55
Tabela 9 - Caracterização dos antioxidantes por EDS.	59
Tabela 10- Elementos presentes na área central de um briquete de 0Al-NFG900 com patamar em 900°C por 30minutos.....	65
Tabela 11- Reações possíveis nos briquetes 2,5Al-CN1200.....	68
Tabela 12 - Reações possíveis nos briquetes 5Al-SSP1050.....	71
Tabela 13- Resumo dos valores da porcentagem de oxidação do carbono nos briquetes.	95
Tabela 14 - Valores da equação da regressão linear para as amostras ensaiadas com 15 minutos de patamar nas temperaturas correspondentes.....	99
Tabela 15 - Valores da equação da regressão linear para as amostras ensaiadas com 30 minutos de patamar nas temperaturas correspondentes.....	99

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1	MATERIAIS REFRATÁRIOS	13
2.2	O CARBONO	14
2.3	MATERIAIS DE CARBONO EM REFRATÁRIOS	17
2.3.1	Refratários de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$	18
2.3.2	Refratários de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$	19
2.3.3	Refratários MgO-C	19
2.3.4	Refratários de $\text{ZrO}_2\text{-C}$	19
2.3.5	Refratários $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-C}$	20
2.3.6	Refratários de CaO.MgO-C	20
2.4	FONTES DE CARBONO EM REFRATÁRIOS	20
2.4.1	Fontes de carbono como ligantes	23
2.5	OXIDAÇÃO DE REFRATÁRIOS	24
2.5.1	Oxidação de refratários de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$	26
2.5.2	Oxidação de refratários de MgO-C	27
2.6	PROTEÇÃO CONTRA A OXIDAÇÃO	28
2.6.1	Antioxidantes metálicos	29
2.6.2	Antioxidantes não metálicos	34
3	MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1	ESPECIFICAÇÕES DAS MATÉRIAS-PRIMAS	37
3.2	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS	39
3.3	PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS	41

3.4	ENSAIO DE OXIDAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	44
3.4.1	Ensaio de oxidação com aquecimento progressivo	44
3.4.2	Ensaio de oxidação isotérmica	49
3.4.3	Caracterização química da oxidação	50
4	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS	51
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS	51
4.1.1	Análise Granulométrica	51
4.1.2	MEV/EDS	53
4.1.3	Análise térmica	59
4.1.4	Difração de raios X	63
4.2	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS OXIDADAS.....	64
4.2.1	0Al-NFG900.....	64
4.2.2	2,5Al-CN1200.....	67
4.2.3	5Al-SSP1050.....	70
4.2.4	5Si-NFG1200.....	74
4.2.5	0Si-CN1050.....	79
4.2.6	2,5Si-SSP900.....	80
4.2.7	2,5B-NFG1050	84
4.2.8	5B-CN900.....	88
4.2.9	0B-SSP1200.....	91
4.2.10	Ensaio de oxidação isotérmica	93
4.2.11	Comparações entre as amostras.....	94
5	CONCLUSÕES	101
	BIBLIOGRAFIA.....	102

APÊNDICES 109

ANEXOS..... 111

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, os materiais refratários contendo carbono têm despertado interesse, principalmente na indústria siderúrgica, pois foi observado que o carbono contribui com o aumento da condutividade térmica, da resistência ao choque térmico e da resistência ao ataque por escórias dos mesmos. (1)

Apesar de todas as vantagens que representa a adição de carbono em refratários, esse elemento é muito susceptível a oxidação em elevadas temperaturas. (2) A oxidação do carbono tem como consequência direta a diminuição da resistência mecânica do material refratário devido ao incremento da porosidade do material. (3) O aumento da porosidade também resulta na queda da resistência à penetração da escória e na consequente degradação precoce do material refratário. Portanto, têm sido testadas diferentes alternativas para diminuir taxa de oxidação do carbono nos refratários, entre as quais se encontra a adição dos chamados aditivos antioxidantes. Segundo estudos prévios, essa alternativa parece ser a mais efetiva para a inibição da oxidação do carbono. (1)

Diversas pesquisas podem ser encontradas em relação à adição de aditivos antioxidantes em refratários de magnésia e carbono, mas pouco se encontrou para outros tipos de refratários contendo carbono.

Esta pesquisa propõe avaliar o efeito da adição de três tipos de antioxidantes (silício, alumínio e boro) na inibição da oxidação de refratários de alumina e carbono, além de medir a influência da temperatura, tipo de carbono, teor de antioxidante e tempo de tratamento térmico na oxidação do carbono, usando um desenho de experimentos de terceiro nível fracionado.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MATERIAIS REFRACTÁRIOS

Os materiais refratários englobam uma gama de materiais (óxidos, boretos, carbetos, carbono e suas misturas) que possuem propriedades superiores. (4) Apresentam boa resistência mecânica a elevadas temperaturas e resistem a tensões mecânicas, erosão e abrasão a diferentes temperaturas. (5)

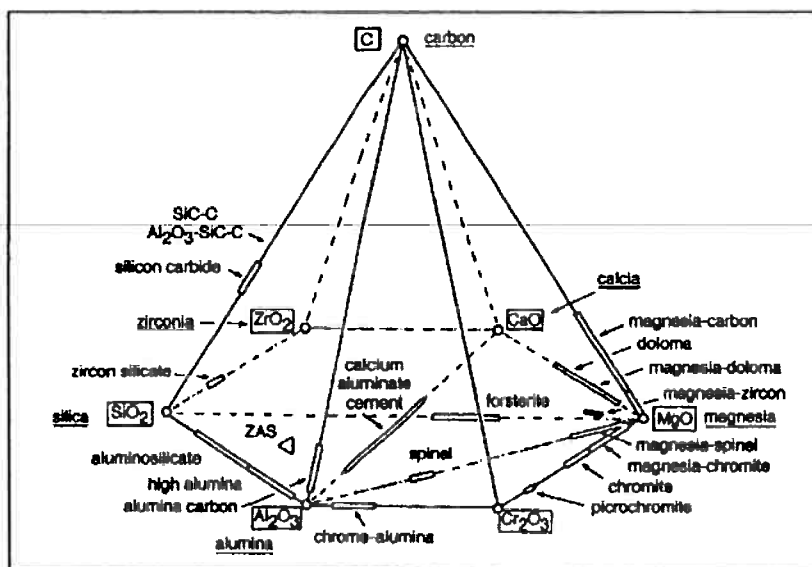
Diferentes tipos de refratários podem ser projetados de maneira que as suas propriedades sejam adequadas para a sua função. (5) Eles estão presentes em quase todos os processos que envolvem elevadas temperaturas e a sua maior aplicação se encontra na indústria de metais básicos (70%). (4,5) Baterias de coque, fornos elétricos a arco, panelas de gusa e de aço, fornos de reaquecimento, fornos de calcinação e muitos outros equipamentos possuem materiais refratários. (4)

Os refratários podem ser classificados de acordo com o tipo de composição química: refratários básicos, tais como dolomíticos, magnesianos e cromo-magnesianos; refratários ácidos, como silicosos, silico-aluminosos e aluminosos; refratários neutros, como cromita e carbono; e refratários especiais, que não são feitos a partir de óxidos, como o carbetto de silício. (4)

Outra classificação dos materiais refratários pode ser feita quanto à forma, podendo ser refratários formados ou não formados. Entre os primeiros estão os tijolos, que podem se apresentar de diversas formas como arco, cunha, radial, circular, etc., e entre os não formados estão as argamassas, cimentos, concretos hidráulicos, etc. (4)

Para a elaboração de refratários são usados materiais e compostos bases que fundem a temperaturas muito elevadas. Assim, a maioria dos refratários estão baseados nos óxidos Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , MgO , CaO e Cr_2O_3 ou em combinações deles e, recentemente, é muito comum encontrá-los misturados com carbono. Estes materiais base e alguns dos compósitos usados na indústria refratária são apresentados na Figura 1. (6)

Figura 1- Pirâmide de materiais base com a locação dos materiais refratários [Traduzido] (7)



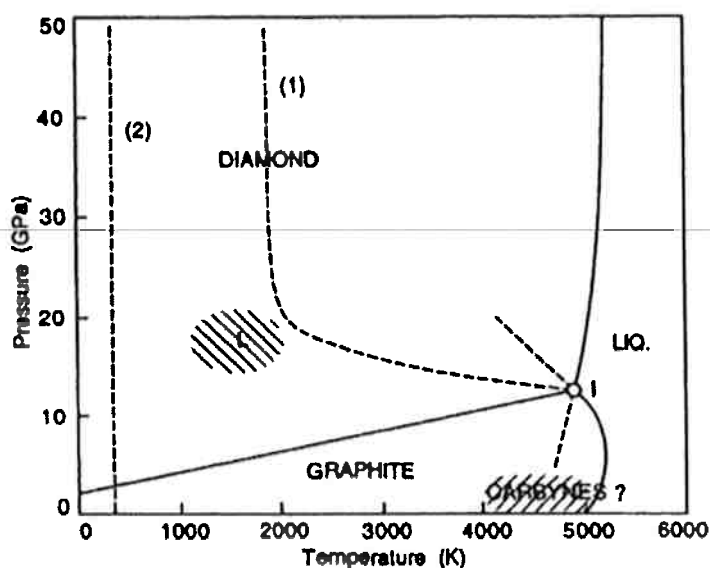
O elemento do vértice superior, o carbono, vem despertando muito interesse nos últimos anos devido às propriedades especiais que confere aos materiais refratários, que serão discutidos posteriormente.

2.2 O CARBONO

O carbono é o elemento mais leve dentro do grupo IV da tabela periódica e é considerado um elemento muito versátil devido a suas múltiplas formas e fases. (8) Esse átomo possui seis elétrons na sua estrutura localizados nos orbitais *s* e *p*, e o compartilhamento desses elétrons permite a formação de vários tipos de ligações covalentes por meio do fenômeno da hibridização. (9)

Naturalmente existem diversas variedades de carbono, mas também existem formas artificiais (8) e até a data são conhecidas as seguintes fases, que têm sido preparadas sob diferentes condições: Grafites, Diamantes, Carbinos, Fullerenos, Nanotubos e Carbonos não cristalinos. (9) Dessas fases os Nanotubos e os Fullerenos apresentam um número finito de átomos, enquanto que as outras possuem um número infinito de carbonos. Assim, na representação atual do diagrama de fases do carbono (Figura 2) não aparecem os nanotubos nem os fullerenos, pois o diagrama foi estabelecido assumindo que cada fase está composta por um número infinito de átomos. (8)

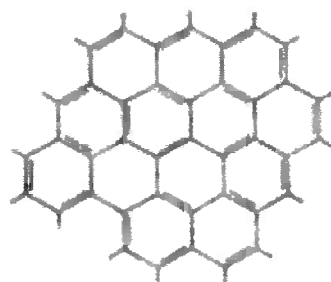
Figura 2 - Diagrama de fases do carbono (8)



O diagrama mostrado na Figura 2 representa o caso para as fases com completa ordem ou completa desordem dos átomos. A partir dele percebe-se que em condições normais o grafite é a fase mais estável. Consequentemente, todas as outras fases podem, a princípio, ser transformadas em grafite ao serem submetidas a um tratamento térmico adequado em atmosfera inerte. (9)

O grafite possui uma estrutura padrão hexagonal com quatro átomos por célula unitária, composta por folhas planas chamadas grafeno (Figura 3), que podem apresentar diferentes tipos de empilhamento. O empilhamento clássico ABABA resulta na estrutura hexagonal mais comum, mas também é possível encontrar uma estrutura romboédrica do grafite como consequência de um empilhamento do tipo ABCABC. (9)

Figura 3- Estrutura do grafeno (10)

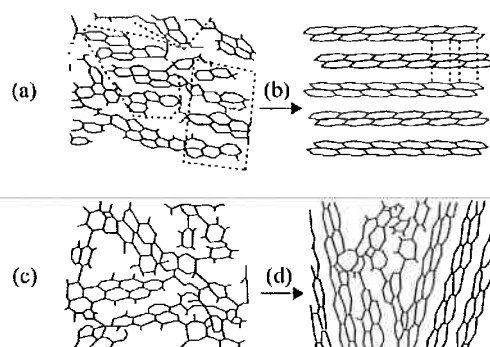


No grafite, os átomos de carbono em uma mesma camada encontram-se separados por uma pequena distância (1,415Å) devido às fortes ligações covalentes entre eles. No entanto, as ligações entre camadas paralelas são fracas devido à atuação predominante das forças de Van der Waals. Por esse motivo, quando as lamelas de grafite são separadas em planos paralelos ao plano basal, não há geração de ligações insatisfeitas e a energia superficial na região das faces permanece baixa em comparação com outros óxidos, pois a necessidade de reagir com outras partículas para minimizar a energia livre do sistema é atenuada. (11)

A estrutura do grafite permite que ele tenha uma elevada condutividade térmica combinada com alta resistência química, isso faz com que ele seja um material com muita importância para a sociedade tecnológica, usado amplamente como eletrodo nas fábricas de aço e como material refratário em diferentes indústrias. (12)

Adicionalmente às fases apresentadas na Figura 2, existem famílias de carbono que possuem estados intermediários de ordem conhecidas como fases não cristalinas, que são produto da presença de imperfeições nos cristais. (9) Esses materiais podem ser classificados dependendo da ordenação estrutural que possuem a baixas temperaturas. Os materiais que apresentam estruturas com maior ordem são denominados materiais grafitizáveis (Figura 4a e b); esses materiais são anisotrópicos e as camadas de planos hexagonais de carbono se empilham umas sobre as outras de maneira similar ao grafite a temperaturas superiores a 1700°C. Em contraste, os materiais de carbono com a máxima desordem estrutural são chamados de carbonos não grafitizáveis (Figura 4c e d); estes são isotrópicos e “o empilhamento das camadas de hexágonos de carbono atinge uma ordenação bidirecional, independentemente da temperatura de tratamento térmico”. (7)

Figura 4 - Evolução estrutural do carbono grafítizável (a e b) e não grafítizável (c e d) com tratamento térmico a temperaturas superiores a 1000°C [traduzido] (7)



Apesar da formação de grafite ser favorável termodinamicamente, os chamados carbonos não grafíticos não cristalizam mesmo quando são tratados acima de 3000°C. Embora o consenso sobre os motivos que impedem a cristalização desses carbonos não tenha sido alcançado, Harris (13) propõe que tal fenômeno está relacionado com a presença de anéis de carbono não hexagonais em sua estrutura, que permitem a formação de dobras nas lamelas que são estáveis mesmo a elevadas temperaturas.

2.3 MATERIAIS DE CARBONO EM REFRATÁRIOS

Os materiais de carbono são usados na fabricação de refratários, já que tem sido comprovado que eles melhoram a resistência ao choque térmico dos mesmos. (14) Nos refratários, os materiais de carbono ou seus precursores podem atuar como um dos componentes principais nos briquetes sinterizados, como ligantes nos briquetes sinterizados ou como ligantes dos pós refratários nos briquetes antes de serem sinterizados. (14)

No primeiro caso, os carbonos constituem uma porção importante do refratário e melhoram sua condutividade térmica, expansão térmica e refratariedade. Esse é o caso do grafite, do carbono produzido a partir de resinas ou piches e do carbono pirolítico produzido na superfície dos refratários durante o processo de queima. (14)

O segundo caso, dos materiais de carbono que agem como ligantes nos briquetes sinterizados, se refere àqueles carbonos produzidos na superfície dos pós refratários, a partir de resinas ou piche, durante a sinterização. O carbono age como ligante dos pós

e, por sua forte interação com os óxidos da superfície, impede a volatilização dos mesmos, incrementando a fixação de carbono e aumentando, como consequência, a resistência dos briquetes. (14)

O último caso refere-se às resinas ou piches, que agem como ligantes dos pós refratários para manter a forma dos briquetes antes da sinterização, mas que podem ou não deixar carbono remanescente depois da sinterização. (14)

Atualmente, devido aos avanços na indústria siderúrgica, são requeridos refratários com propriedades superiores. A fim de atingir tais propriedades, tem se desenvolvido uma grande quantidade de refratários contendo carbono, entre os quais destacam $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$, MgO-C , $\text{ZrO}_2\text{-C}$, MgAl_2O_4 e CaO.MgO-C .

Apesar dos benefícios que o carbono confere, a produção de refratários contendo esse elemento envolve uma emissão muito grande de poluentes, tornando os ambientes de trabalho insalubres e, portanto, a sua elaboração pode passar a ser um problema. (13) A severidade dessas emissões depende da fonte de carbono usada para a produção dos refratários, sendo que as que têm dado melhores produtos até agora, tem sido também as mais contaminantes.

2.3.1 Refratários de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$

Os refratários de alumina-carbono ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$) apresentam excelente resistência ao choque térmico e elevada resistência ao calor; são usados atualmente como dispositivos de controle de fluxo no lingotamento contínuo de aço, em peças tais como bocal, rolha, placa deslizante, etc. (15,16,17) Além das propriedades expostas, ajustando sua microestrutura, é possível obter outras propriedades tais como baixa molhabilidade pelo aço e pela escória e elevadas resistências à erosão e à oxidação, que são requeridas nas plantas de produção de aço. (16)

Usualmente os refratários $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ contêm elevado teor de carbono (>10%), que tem como consequência elevada perda de energia e potencial carburização do aço durante o processo de lingotamento contínuo, além de emissão de CO_x em serviço (17,18). Assim, tentativas tem sido feitas para o desenvolvimento de refratários com menor conteúdo de

carbono, de maneira a reduzir essas desvantagens, dentre as quais destaca-se a adição de nanocarbonos. (18)

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

Concretos refratários do sistema Alumina-Carbeto de Silício-Carbono ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$) são usados no processo de produção de aço, especificamente nos canais de corrida dos altos fornos, na linha de escória do metal quente e conchas para pré-tratamento de aço. Em tais refratários a alumina (Al_2O_3) contribui com sua dureza, alta refratariedade, resistência ao ataque químico e elevado ponto de fusão. O carbeto de silício (SiC) contribui com sua alta dureza, resistência mecânica a elevadas temperaturas, boa resistência ao choque térmico, baixo coeficiente de expansão e alta condutividade térmica. O grafite (C) contribui com o aumento da condutividade térmica, da resistência ao choque térmico e da resistência ao ataque de escória e também com a redução da expansão térmica. (19)

2.3.3 Refratários MgO-C

Os refratários Magnésia-Carbono (MgO-C) são considerados produtos de alto desempenho devido a suas propriedades mecânicas, térmicas e químicas únicas, dentre as quais destacam-se a excelente resistência à corrosão, durabilidade, flexibilidade, alta refratariedade, elevada condutividade térmica e excelente resistência ao choque térmico. (20) Resistem a uma ampla gama de temperaturas em operação, que vão desde temperatura ambiente até aproximadamente 1700°C e, também, resistem a ciclos térmicos severos. (21) Eles são frequentemente usados como revestimento de canais de corrida de altos fornos (1) e como revestimento das placas de aço que transportam o metal fundido. (20)

2.3.4 Refratários de $\text{ZrO}_2\text{-C}$

Os refratários de Zircônia-Carbono ($\text{ZrO}_2\text{-C}$) são usados na linha de escória do bocal de entrada submerso durante a fundição contínua. (22) A zircônia contribui no refratário com as seguintes propriedades: ela possui uma excelente resistência à flexão e à fratura e é usada como agente endurecedor. (23)

2.3.5 Refratários $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-C}$

Os refratários de espinélio-carbono ($\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-C}$) são usados em painéis de aço, caldeiras de fundição contínua, portas deslizantes e bocais em lingotamento contínuo do aço. (24) (25) O espinélio de alumina-magnésia possui elevado ponto de fusão, alta resistência química contra escórias ácidas e básicas e é adicionada em refratários principalmente para diminuir sua expansão térmica e com isso melhorar sua resistência ao choque térmico. (24) (25) O espinélio pode ser introduzido no refratário ou formado *in situ* pela combinação de alumina com magnésia. (5) (20)

2.3.6 Refratários de CaO.MgO-C

Os refratários de doloma-carbono (CaO.MgO-C) são utilizados na linha de escória e em painéis para refino de aço (26). Pela natureza bifásica da doloma, nos refratários existem regiões onde predomina a magnésia e outras onde predomina a cal. (26) Os refratários deste tipo apresentam elevada resistência às escórias básicas pela presença de CaO livre, alta refratariedade devido ao elevado ponto de fusão do óxido duplo e boa resistência ao choque térmico. (27)

2.4 FONTES DE CARBONO EM REFRATÁRIOS

São conhecidas várias fontes de carbono que tem potencial para ser usadas ou já são usadas na elaboração de refratários, dentre as quais estão os “flakes” de grafite, o antracito, o grafite microcristalino, o coque de petróleo, o piche de alcatrão, o negro de fumo e as resinas termofixas em pó. (28)

O uso de grafite na produção de refratários vem evoluindo desde o século XVIII e tem sido objeto de muito interesse devido aos benefícios que proporciona para o desempenho dos refratários, com destaque para o aumento da resistência ao choque térmico, resultante da boa condutividade térmica e do baixo coeficiente de expansão térmica do grafite, e ganhos na resistência à corrosão e à erosão provocada pelas escórias na indústria siderúrgica, produto da baixa molhabilidade do grafite pelos óxidos das escórias. (13) Também, o grafite proporciona flexibilidade ao tijolo e assim maior resistência à deformação, permitindo-lhe acomodar o esforço aplicado (29). Adicionalmente, em

elevadas temperaturas o grafite bloqueia as rachaduras que tendem a se formar nas interfaces dos grãos de óxidos, melhorando a resistência mecânica dos materiais refratários. (14) Todos esses atributos têm como consequência uma vida útil mais extensa dos refratários usados na cadeia de produção de aço e, portanto, uma redução do consumo dos insumos de produção, além de uma melhoria de qualidade nos materiais produzidos porque o desgaste mais lento do refratário diminui o problema das inclusões não metálicas. (13) Além da indústria siderúrgica, a indústria de refratários também se beneficia do uso de grafite, pois agrega valor na elaboração de produtos de elevado desempenho, além de reduzir o consumo de recursos naturais não renováveis. (13)

Os flakes de grafite são os mais utilizados como fonte de carbono em produtos refratários. Eles apresentam diversas vantagens além das já mencionadas: por ter elevada pureza e cristalinidade liberam pouca quantidade de voláteis, formam poucas fases indesejáveis e sofrem poucas alterações durante a queima. Devido à condutividade térmica do grafite, o aquecimento do refratário é acelerado e pela estabilidade do grafite é menos susceptível à oxidação que outras fontes de carbono. (28) A desvantagem que tem o uso dos flakes é que, por sua baixa molhabilidade pelas outras matérias-primas, sua segregação é facilitada, prejudicando a densificação do refratário. (28) Outro problema decorrente da baixa molhabilidade do grafite é que se faz necessária a aplicação de grandes teores de água quando são elaborados concretos para atingir uma fluidez semelhante a de um concreto preparado com outras fontes de carbono de menor cristalinidade. Para a aplicação do grafite em refratários devem ser levados em conta diversos parâmetros, tais como: a composição das cinzas e sua compatibilidade com o resto da composição do refratário; a granulometria dos flakes, levando em conta que partículas mais finas são favoráveis em relação à densidade do refratário, resistência mecânica e resistência a escórias, enquanto que partículas mais grossas conferem maior condutividade térmica ao refratário. (28)

O grafite microcristalino contém uma cristalinidade inferior aos flakes, portanto, é mais facilmente molhado e disperso pelas outras matérias-primas que compõem o material refratário. (28) Chan et al. (30) reportaram que o grafite microcristalino proporciona ao

refratário alta resistência ao ataque por álcalis e pelo ferro fundido e uma estrutura microporosa que minimiza a infiltração do metal.

O antracito é uma variedade de carvão fóssil, que quando calcinado proporciona ao refratário boa estabilidade volumétrica, alta resistência ao ataque de álcalis e à erosão e uma boa condutividade térmica. (28) Este material é adequado para ser usado como agregado em refratários contendo carbono, mas essa alternativa só é viável para países com grandes reservas desse material. (28) A temperatura de calcinação de refratários contendo antracito deve ser controlada, já que uma excessiva calcinação pode resultar em uma estrutura muito porosa com baixa resistência mecânica. (28)

O piche é uma fonte de carbono não cristalina e, conseqüentemente, possui maior quantidade de sítios ativos e uma maior molhabilidade que o grafite. O mesmo acontece para as outras fontes de carbono não cristalinas, como o coque, o negro de fumo e as resinas termofixas. (11) O piche libera uma grande quantidade de substâncias tóxicas e cancerígenas quando se realiza sua pirólise. Apesar disso, é muito usado na indústria refratária, principalmente por seu baixo custo e, apesar de não atingir uma grafitização completa a temperaturas nas quais se trabalha na indústria siderúrgica, ao se tratar de um carbono grafitizável se garante que o carbono vai ter propriedades muito parecidas ao do grafite. (13)

O coque de petróleo é um subproduto do processo de craqueamento de óleos residuais pesados. (28) Esse material é uma fonte de carbono sólida que apresenta diversos aspectos atrativos para ser usado em refratários: é grafitizável, possui um alto teor de carbono em sua composição (90-95%p), queima sem deixar cinzas e possui um baixo teor de componentes voláteis (8-10%p). (28) (31)

O negro de fumo é considerado uma fonte de carbono não grafitizável. (28) Tem sido reportado que a adição desse material a refratários ligados por resina fenólica reduz a produção de voláteis durante o processo de pirólise, possivelmente pela interação dos grupos funcionais presentes nas superfícies das partículas de carbono com os componentes voláteis. (28) O negro de fumo apresenta um preço baixo em comparação a outras fontes de carbono, pois é um subproduto de diversos processos. (28) O tamanho

de partícula desse material usado na produção de refratários deve ser controlado, pois partículas muito finas podem resultar em uma grande área superficial e, como consequência, o refratário precisaria de grandes teores de ligante. (28)

As resinas termofixas apresentam maior molhabilidade que o grafite e que o piche. Isso faz que a interação com as outras matérias-primas que compõem o refratário seja maior, facilitando o processamento do material. (28) A desvantagem das resinas é que são materiais não grafitizáveis e que, portanto, conferem propriedades físicas e mecânicas inferiores. (13)

Além das fontes de carbono mencionadas, a fim de reduzir o teor de carbono em refratários $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ e as suas desvantagens já discutidas, foi estudada a adição de nanotubos de carbono nesse tipo de refratários. Os nanotubos pertencem ao grupo das fontes de carbono cristalinas, caracterizam-se por possuir folhas de grafeno enroladas e são menos estáveis que o grafite. (9) Foi constatado que os nanotubos mostraram maior reatividade que os flakes de grafite, e que os refratários $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ com nanotubos de carbono apresentaram uma melhora das propriedades mecânicas, relacionada à formação de fases cerâmicas pela combinação de diferentes nanocarbonos. (18) Contudo, foi visto que o incremento da quantidade de nanotubos de 0,1% a 1% em peso tem como consequência a deterioração das propriedades mecânicas do refratário, decorrente da aglomeração dos nanotubos e sua influência na morfologia das fases cerâmicas. (18)

2.4.1 Fontes de carbono como ligantes

Nos refratários contendo grafite são necessárias adições de agentes ligantes para que haja reações de sinterização, que não acontecem em condições praticáveis pela incompatibilidade do carbono (material covalente) com materiais iônicos. (28)

Muitos ligantes inorgânicos são usados em materiais refratários, com a vantagem de ter um baixo custo e proporcionar facilidade no seu processamento. No entanto, eles podem ser prejudiciais no caso dos refratários destinados à indústria siderúrgica já que para a pega do agente ligante tem que ser adicionada água, o que leva a um aumento

da porosidade do revestimento e pode resultar na hidratação de alguns óxidos. As reações de hidratação provocam expansões volumétricas e em conjunto com o aumento da porosidade levam à diminuição das propriedades mecânicas do refratário. (28) Além disso, os ligantes inorgânicos podem formar fases líquidas nas temperaturas de trabalho do refratário, que tem como consequência a diminuição da resistência à corrosão do material. (28)

Considerando o que foi exposto acima, o uso de outras fontes de carbono que também agem como ligantes tem despertado interesse, não só por evitar os problemas dos ligantes inorgânicos, como também por conferir outros benefícios ao refratário, como maior resistência à escória e aos danos por choque térmico. (28) Esse é o caso do piche. Como exposto anteriormente, essa fonte de carbono apresenta maior molhabilidade que o grafite; essa é a característica que permite que ela possa agir como ligante. Pelas características associadas ao nível de grafitação que pode atingir o piche e seu baixo custo, ele é a fonte mais usada como ligante na indústria refratária. Cabe ressaltar que pelos perigos que representa sua pirólise, têm-se buscado materiais para substituí-lo e até agora os únicos que parecem capazes de fazê-lo são as resinas termofixas, que têm as desvantagens associadas por não atingir a estrutura gráfica e, além disso, fazem com que o refratário seja mais susceptível à oxidação, pois apresentam uma maior área superficial e uma maior quantidade de sítios reativos. (13)

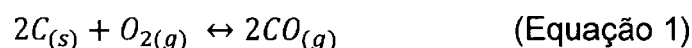
2.5 OXIDAÇÃO DE REFRATÁRIOS

A presença de carbono nos refratários confere-lhes muitas propriedades desejáveis como foi dito acima. Porém, o carbono é muito susceptível à oxidação, que tem como consequência a perda de resistência mecânica decorrente do aumento da porosidade. (1)

Diversos autores têm estudado a oxidação de refratários contendo carbono, com destaque para Guo e Xiao, (32) que avaliaram a oxidação de compósitos de fibras de carbono reforçadas com carbono (C/C) mediante TG e MEV. Com o uso de um analisador térmico em condições isotérmicas, eles aqueceram as amostras até diferentes temperaturas em fluxo de nitrogênio (99%) e ao chegar às temperaturas desejadas

trocaram o gás para ar e mantiveram as amostras nessas condições durante cinco minutos. Encontraram que o compósito apresentou uma etapa de oxidação linear (perda de massa como função linear do tempo) até atingir uma perda de massa próxima a 60%, e depois uma etapa de oxidação não linear (perda de massa como função não linear do tempo) em cada temperatura. Adicionalmente, evidenciaram que a oxidação do carbono se dá por dois processos principais, que são a reação química do carbono com o oxigênio e a difusão gasosa. Observaram que a contribuição de cada processo dependeu da energia de ativação, pois mudanças da energia de ativação implicaram mudanças no mecanismo de oxidação. Em baixas temperaturas (650-750°C) obtiveram valores de energia de ativação altos, o que poderia indicar que a reação química foi a etapa controladora. Em altas temperaturas (750-800°C) a energia de ativação decresceu, pois tanto a reação química como a difusão foram etapas controladoras, e quando a amostra apresentou uma perda de massa de 60%, a energia de ativação aumentou pela redução da contribuição da difusão gasosa. (32)

Mecanismos diferentes têm sido descritos para a oxidação dos refratários MgO/C, para os quais propuseram duas categorias de oxidação: oxidação direta e oxidação indireta. Luz e Padolfelli (1) argumentaram que a oxidação direta (oxidação do carbono diretamente pela ação do oxigênio da atmosfera) inicia-se em temperaturas entre 400 e 1200°C e a pressões parciais de oxigênio maiores de 10^{-4} atm (Equação 1), enquanto que acima de 1400°C predomina a oxidação indireta, na qual o carbono reage com os óxidos ou sub-óxidos presentes no sistema.



Quando acontece a reação da Equação 1, existe um aumento da porosidade decorrente da perda de carbono, que tem como consequência a penetração de ar e escória e diminuição da resistência mecânica. (11)

Muitos pesquisadores têm reportado que existe um relacionamento entre a estrutura do carbono e a susceptibilidade à oxidação do mesmo. Isao Mochida alega que os fatores que influenciam a susceptibilidade à oxidação são a textura ótica, a cristalinidade, a

estrutura dos poros e as impurezas catalisadoras. (14) Os primeiros dois fatores estão relacionados com a grafitizabilidade do carbono e a sua influência na reatividade dos átomos de carbono: as estruturas mais desordenadas apresentam maior quantidade de sítios reativos, porém são mais propensas a se oxidar. Além disso, os carbonos que estão nas bordas das folhas de hexágonos são mais reativos que os que se encontram no interior delas, pois uma maior orientação e uma maior grafitização implicam menor reatividade do carbono com os oxidantes gasosos. (14) A respeito da estrutura dos poros, conhece-se que uma maior porosidade gera maior oxidação, pois o acesso dos agentes oxidantes no carbono é facilitado. (14) Quanto ao último fator, conhece-se que os metais alcalinos, metais alcalino terrosos e metais de transição agem como catalisadores da reação de oxidação gasosa do carbono, já que eles ativam os agentes oxidantes e/ou carbonos. (14) Em relação ao último ponto, conhece-se que em elevadas temperaturas não só o oxigênio age como agente oxidante, também o H_2O e o CO_2 podem atuar como agentes oxidantes e os catalisadores promovem sua reatividade. (14) Essa consideração é importante uma vez que os refratários contendo carbono são muito usados na indústria siderúrgica e, portanto, estão expostos ao contato com o ferro e suas ligas, que aceleram a oxidação do refratário.

Em outro estudo, Hou e Chou (3) desenvolveram um modelo prático com o objetivo de descrever o processo de oxidação de compósitos contendo carbono e compararam com resultados de estudos anteriores. Seus resultados mostraram que a oxidação é afetada por muitos fatores, dentre os quais estão a temperatura, o tempo de tratamento, a forma da amostra e o tamanho de partícula do carbono.

2.5.1 Oxidação de refratários de Al_2O_3 -C

A oxidação da fase grafite em refratários de Al_2O_3 -C foi avaliada por Ozgen et al. através de um estudo conduzido a temperaturas de até $1200^\circ C$, em amostras com uma quantidade fixa de grafite (30% em peso). (Ozgen et al, 1985 apud Chatterjee et al, 1992) (15) Foi reportado que em temperaturas inferiores a $950^\circ C$ a cinética de oxidação é controlada principalmente pela reação química na superfície ativada das folhas de grafite e também, em menor proporção, pela difusão gasosa através dos poros. Em temperaturas superiores a $950^\circ C$ a oxidação é controlada pela difusão do oxigênio

gasoso através dos poros na amostra decorrentes da volatilização do carbono (15) e a cinética da reação pode ser descrita pela equação:

$$f(\alpha) = 2k \frac{1}{F} \left(\frac{A}{V} \right)^2 \cdot t \quad (\text{Equação 2})$$

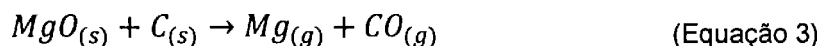
Onde F é um fator geométrico, A é a superfície externa do material, V é o volume do material e t o tempo de oxidação. (15)

Também foi estudado por Ozgen et al. o efeito da variação do teor de grafite na oxidação dos refratários. Para isso, usou-se flakes de grafite de diferentes tamanhos e dois tipos de ligantes de carbono: piche e PFA. Observaram que de todos os materiais, o que continha piche como ligante foi o mais reativo e notaram que à medida que se aumenta o tamanho dos flakes de grafite, se diminui a velocidade de oxidação do carbono. (15)

Apesar de que se possa pensar que o Al_2O_3 não tem efeito na oxidação do carbono já que ele não é redutível a temperaturas relativamente baixas, Yamaguchi et al. (33) fizeram análises DTA de amostras de carbono amorfo e de grafite misturadas com diferentes quantidades de Al_2O_3 e determinaram que esse óxido, sim, afeta a oxidação do carbono. Propuseram que por ser um receptor de elétrons, quando coexiste com grafite, pode aceitar seus elétrons e favorecer uma distribuição eletrônica que facilita a formação de monóxido de carbono e, como consequência, a oxidação do grafite é acelerada.

2.5.2 Oxidação de refratários de MgO-C

Foi reportado por Chatterjee et al (15) que em elevadas temperaturas e atmosfera oxidante ou em vácuo, nos refratários de magnésia-carbono ocorre a reação de oxidação-redução apresentada na Equação 3, que leva a uma redução do peso do material e à deterioração do mesmo.



Faghihi- Sani e Yamaguchi (34) propuseram um modelo matemático para a cinética de oxidação direta de refratários MgO-C, no qual a oxidação foi descrita em cinco etapas: transporte de massa de O₂ do ar à superfície do material; difusão de O₂ desde a superfície da amostra até a superfície de reação através de camada porosa oxidada; reação química entre o grafite e o O₂; difusão do CO desde a superfície de reação até a superfície da amostra através da camada porosa oxidada e, finalmente, transporte de massa de CO da superfície da amostra à atmosfera. Para cada uma dessas etapas foram determinados os parâmetros cinéticos.

2.6 PROTEÇÃO CONTRA A OXIDAÇÃO

Considerando o problema da oxidação do carbono em refratários, têm sido testadas diferentes alternativas para evitar esse problema. Uma delas foi utilizar óxidos, tais como SiO₂, TiO₂, ZrO₂ ou carbetos de silício (SiC) como recobrimentos dos refratários. Esses óxidos agem doando elétrons ao carbono, estabilizando sua distribuição eletrônica e, portanto, diminuindo a susceptibilidade do carbono à oxidação. (1) Contudo, o efeito de proteção é limitado, principalmente a elevadas temperaturas e a fraqueza da ligação da camada de óxido com a peça refratária resulta em uma diminuição da sua resistência mecânica. (1)

Outra alternativa que tem demonstrado ser mais efetiva para prevenir a oxidação de refratários é a adição de agentes antioxidantes na composição dos mesmos. (1) A função principal dos agentes antioxidantes é reduzir a susceptibilidade à oxidação do carbono. Eles podem atuar diminuindo a velocidade de consumo do carbono ou a sua taxa de oxidação. (1) Alguns dos produtos empregados como antioxidantes reagem com o carbono e apresentam expansão volumétrica, o que leva a uma redução da porosidade do sistema e, em consequência, a uma diminuição da difusão do oxigênio dentro do refratário. (1) Assim, tais agentes ajudam a melhorar o desempenho do refratário em serviço e a prolongar sua vida útil. (13,1)

Os antioxidantes são principalmente substâncias inorgânicas como pós-metálicos, carbetos e boretos. Estes são adicionados aos refratários tipicamente em teores entre 1 e 5% em peso e sua escolha é feita em base à composição do refratário e considerando as condições de trabalho as quais vai ser submetido. (13) Nos refratários de MgO-C são empregados como antioxidantes pós de Al e Mg principalmente, enquanto em refratários de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ são mais utilizados pós de SiC e B_4C . (1)

Tem sido descritos distintos mecanismos de atuação dos antioxidantes, entres os quais destacam-se aqueles onde o antioxidante age: formando carbetos pela reação direta com o carbono, que são mais resistentes à oxidação que o carbono; reagindo com o CO da atmosfera para formar novamente carbono sólido; formando uma camada líquida que enche os poros abertos e/ou recobre a superfície das partículas de carbono; formando compostos que aumentam a resistência mecânica e a resistência à corrosão; e reduzindo a pressão parcial de oxigênio na interface de reação de oxidação (13) (35)

Muitas vezes é vantajoso usar mais de um aditivo antioxidante, pois diferentes aditivos podem atuar por mecanismos e em faixas de temperatura distintos, o que permitiria ao refratário estar protegido sob diferentes condições. (13)

2.6.1 Antioxidantes metálicos

Os antioxidantes de pós metálicos de silício, magnésio e alumínio tem atraído muito interesse não só por seu baixo custo, mas também porque além de aumentar a resistência à oxidação dos refratários, melhoram sua resistência mecânica e resistência à erosão. Contudo, o teor de metal adicionado deve ser controlado, pois os metais reagem muito rapidamente com a água durante o processamento do refratário, e quando isso acontece, as propriedades a elevadas temperaturas são reduzidas. (13,11) Portanto, deve-se evitar o contato do metal com a água durante o processamento, de maneira que a maior parte do pó metálico possa agir como inibidor de oxidação do carbono em elevadas temperaturas. (11)

O problema da hidratação dos metais tem muita relevância no caso dos refratários elaborados a partir de resinas termofixas, já que elas podem conter teores significativos

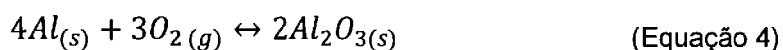
de água na sua composição e também podem formá-la durante sua cura. Em relação a esse problema, têm sido recomendados tratamentos superficiais para evitar o contato entre a água e os metais; um deles consiste em usar alcóxidos metálicos para gerar óxidos (Al_2O_3 , SiO_2 e TiO_2) sobre os pós metálicos. (13,11) O problema desse tratamento é que esses óxidos não resistem a etapa de mistura dos concretos e, portanto, deixam exposta a superfície dos metais novamente. (11)

2.6.1.1 Alumínio como antioxidante

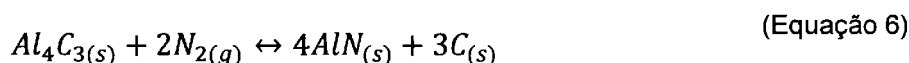
O alumínio tem sido um dos elementos mais estudados como antioxidante em refratários de MgO-C. Diversos estudos concordam que há um valor ótimo da quantidade de alumínio que deve ser adicionada ao refratário para que o mesmo seja efetivo como antioxidante (entre 3 e 5% segundo diversos fabricantes de refratários), e que devem ser considerados o tamanho de partícula de metal, as etapas de processamento do refratário e sua porosidade inicial. (11) Também, foi reportado que adicionar quantidades muito grandes de alumínio ao refratário pode ter como consequência a diminuição de sua resistência mecânica e resistência à corrosão devido à formação de porosidade aberta. (1)

Na maioria dos estudos se tem proposto a seguinte sequência de reações para a atuação do alumínio nos refratários de MgO-C: (1)

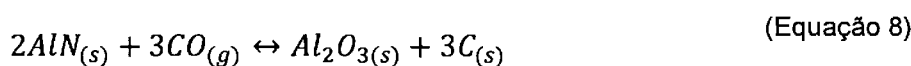
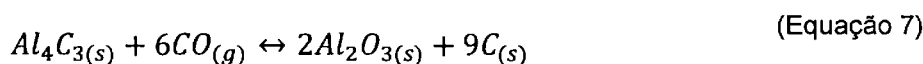
Em primeiro lugar ocorre a oxidação do alumínio produto da interação entre o refratário e o ar quando se está preparando o refratário e se forma uma camada de Al_2O_3 , tal como descrito na Equação 4.



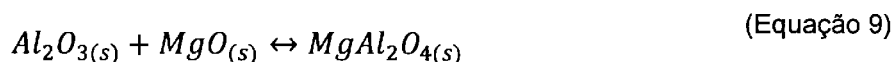
Quando a temperatura atinge o ponto de fusão do alumínio (660°C) a camada de Al_2O_3 aprisiona por um tempo o Al líquido, até que a camada quebra e o alumínio fundido é liberado. O alumínio liberado reage com o carbono e forma Al_4C_3 (Equação 5), que depois pode se combinar com o nitrogênio da atmosfera e formar AlN (Equação 6).



Em temperaturas de aproximadamente 1100°C, o Al_4C_3 e o AlN reagirão com o $CO(g)$ que vem da oxidação direta do carbono e formarão Al_2O_3 (Equações 7 e 8).

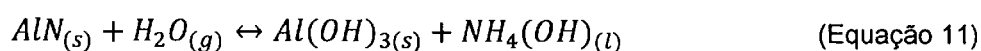
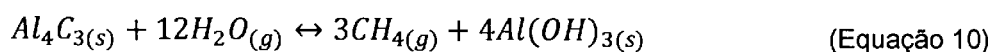


Depois o Al_2O_3 reagirá com MgO , formando espinélio $MgAl_2O_4$, de acordo com a Equação 9.



A formação do espinélio causa um aumento do volume específico do sólido, que resulta em um preenchimento parcial dos poros. Assim, a entrada dos gases oxidantes no refratário é impedida e, conseqüentemente, há uma diminuição da taxa de oxidação do carbono. (1) Além disso, o espinélio pode aumentar a resistência mecânica do material (1)

Vale a pena mencionar que as fases Al_4C_3 e AlN se hidratam facilmente a temperatura ambiente e forma $Al(OH)_3$, como mostrado nas Equações 10 e 11. Esse último composto causa expansão volumétrica e, conseqüentemente, pode levar a formação de trincas no refratário.



Em vista desse fenômeno, as quantidades de Al no refratário devem ser muito controladas, já que tem sido evidenciado que quanto maior a quantidade desse elemento no refratário, maior a quantidade de trincas formadas.

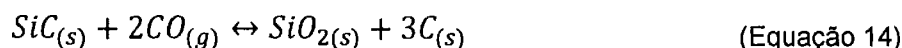
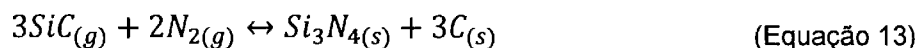
2.6.1.2 Silício como antioxidante

Semelhante ao alumínio, há um teor ótimo de pó de Si a ser adicionado aos refratários para seu efetivo funcionamento como antioxidante. (1)

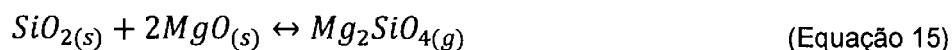
Luz et al. (1) reportaram que nos refratários de MgO-C contendo silício, a uma temperatura de aproximadamente 1200°C, o Si começa a reagir com o C para formar SiC, como se mostra na Equação 12.



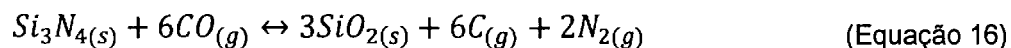
O SiC aparece na forma de whiskers, ajuda a prevenir a oxidação do carbono e melhora a resistência mecânica do tijolo. (1) Ao aumentar a temperatura, o SiC reage com o nitrogênio e o CO(g) da atmosfera, de acordo às Equações 13 e 14.



O SiO₂ formado na Equação 14 reagirá com o MgO do refratário e formará Mg₂SiO₄, como mostrado na Equação 15.



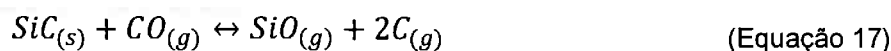
Depois de todo o SiC ser transformado a Si₃N₄ ou a SiO₂, o Si₃N₄ pode-se oxidar a SiO₂ (Equação 16), o qual reagirá com MgO, como mostrado na Equação 15.



A fase Mg_2SiO_4 reduz a porosidade do refratário, evitando a penetração do oxigênio e da escória. (36)

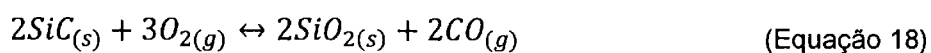
Foi visto por Luz et al. (1) que em tijolos de $MgO-C$ contendo 5% de Si e queimados a $1200^\circ C$ há a presença das fases Si, SiC, Si_3N_4 , SiO_2 e Mg_2SiO_4 .

Quanto à atuação do silício para prevenir a oxidação dos refratários, deve-se levar em consideração que dependendo da concentração de oxigênio, ao aumentar a temperatura pode ocorrer um processo de oxidação ativo ou passivo do carbetto de silício. No primeiro, a pressões de oxigênio menores de um bar, ocorre a formação SiO (Equação 17) que é vaporizado depois da sua formação. (1,37)



Durante a oxidação ativa a resistência do refratário diminui linearmente com o aumento da perda de massa como consequência do aumento de falhas superficiais.

Por sua vez, o processo de oxidação passivo ocorre a pressões próximas de um bar, de acordo à Equação 18, levando a formação de $SiO_{2(s)}$. Esse composto forma uma camada densa na superfície do SiC, que atua como uma barreira para a difusão do oxigênio, impedindo a oxidação do carbono. (37)



Quando se forma a camada de SiO_2 , a oxidação procede mediante os seguintes passos: em primeiro lugar, as moléculas de oxigênio gasoso são transportadas até a superfície do óxido, difundem nele e entram em contato com o SiC. Depois, ocorrem reações entre as moléculas de oxigênio que difundiram e o SiC na interface óxido-SiC. Finalmente, os gases produzidos nas reações saem por difusão através da camada de óxido. (37)

A espessura da camada de óxido de silício incrementa com a temperatura até certo ponto, e sua ação protetora continua até a temperatura de fusão do SiO₂ (1996K). (37)

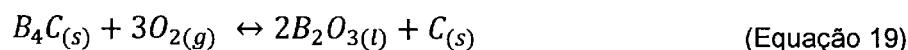
2.6.2 Antioxidantes não metálicos

O uso de antioxidantes não metálicos geralmente está associado à formação de fases líquidas ou óxidos, que preenchem os poros do refratário, criando uma barreira para a difusão do oxigênio (20). As fases líquidas se formam pela reação do não metal com o oxigênio e os óxidos provêm da reação do não metal com os outros componentes do refratário a temperaturas elevadas. (20,1) Apesar das vantagens que pode proporcionar a adição dos agentes antioxidantes não metálicos em relação à oxidação, a quantidade desses aditivos deve ser controlada, já que a formação das fases líquidas e óxidos pode reduzir a resistência à corrosão e a resistência mecânica dos refratários a elevadas temperaturas. (1) Dentre este grupo de antioxidantes destacam-se diversos carbetos (SiC, B₄C, Al₈B₄C₇, Al₄SiC₄) e boretos (ZrB₂, Mg-B, CaB₆). (20) (1)

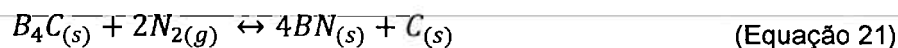
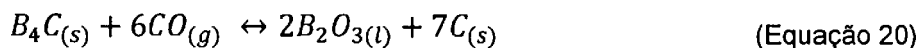
2.6.2.1 Antioxidantes a base de boro

Diferentes fontes de boro têm sido testadas como antioxidantes em refratários contendo carbono e reportou-se que antioxidantes a base de boro agem formando fases líquidas que bloqueiam os poros dos refratários, reduzindo assim a oxidação do carbono. (1) Dentre os antioxidantes de boro que têm sido testados, destacam-se o carbeto de boro (B₄C) e os boretos de zircônio e cálcio (ZrB₂, CaB₆). (20) O problema com esses tipos de antioxidantes é que são caros e ao formar fases líquidas em elevadas temperaturas, diminuem a resistência mecânica e a resistência à corrosão dos tijolos. (20)

Em refratários de MgO-C foi visto que o B₄C age como agente oxidante do CO(g) e estimula a formação de uma camada de óxido na superfície do tijolo, que ajuda a inibir a oxidação do carbono. (1) O B₄C pode reagir com o oxigênio da atmosfera a temperaturas inferiores de 600°C, mesmo antes que o carbono (Equação 19). (20) (1)

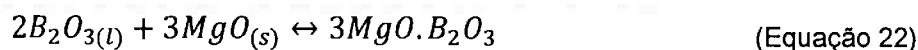


Em temperaturas próximas a 1000°C o B₄C restante pode reagir com o monóxido de carbono ou o nitrogênio da atmosfera e formar B₂O₃ ou BN (Equações 20 e 21).



Quando acontecem as reações descritas pelas Equações 19 e 20, há formação de uma fase líquida que fecha os poros (20) e, como consequência, reduz a taxa de oxidação do carbono.

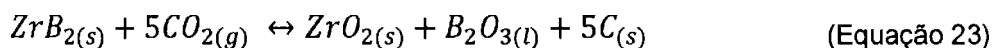
Na mesma temperatura (1000°C), o B₂O₃ irá reagir com o MgO para formar a fase 3MgO.B₂O₃ (Equação 22).



A fase 3MgO.B₂O₃ funde a 1360°C e, quando líquida, enche os poros e forma uma camada fina sobre a superfície do refratário, criando uma barreira para a difusão do oxigênio. (20)

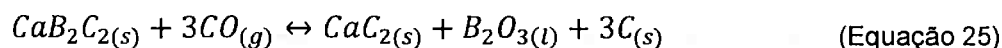
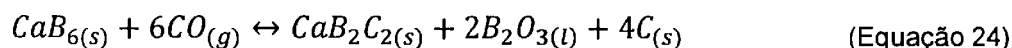
Apesar de se saber que tanto o B₂O₃ como o 3MgO.B₂O₃ diminuem a resistência mecânica e a resistência à corrosão dos refratários, o uso de B₄C segue sendo motivo de interesse pois tem demonstrado ser mais efetivo como antioxidante que o alumínio e o silício (1). Essa efetividade como antioxidante, segundo por Zhang e Yamaguchi, está ligada à capacidade do B₄C de promover a grafitação do carbono (13) e o grafite é o que tem a mais baixa reatividade entre os materiais de carbono. (14)

Foi reportado que a adição de ZrB₂ em refratários MgO-C e Al₂O₃-C, leva à redução do CO(g), proveniente da oxidação direta do carbono, a partir de 650°C (Equação 23). (1)



Como pode ser visto na Equação 23, a reação entre a $\text{ZrB}_{2(s)}$ e o $\text{CO}_{(g)}$ leva à recuperação do carbono e, como no caso do B_4C , a formação de B_2O_3 inibe a oxidação. No entanto, o B_2O_3 se torna instável a temperaturas superiores a 1200°C e a proteção contra a oxidação diminui. (1)

Em relação à adição de CaB_6 nos refratários MgO-C , observou-se que a partir de 1000°C dito boreto reage com o $\text{CO}_{(g)}$ e forma as fases CaC_2 e CaB_2C_2 (Equações 24 e 25). (1)



Quando ocorrem as reações das Equações 24 e 25, a formação do B_2O_3 gera o mesmo efeito discutido acima.

Não foram encontradas pesquisas sobre a utilização do boro elementar como antioxidante, mas conhece-se que ele tem tendência de formar carbetos de boro a elevadas temperaturas (1400°C) como consequência da energia livre de formação negativa desse composto. (13) (38)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 ESPECIFICAÇÕES DAS MATÉRIAS-PRIMAS

No presente estudo foram usadas diferentes combinações de matérias-primas para a elaboração dos briquetes refratários de alumina-carbono. Tais matérias são listadas abaixo.

Como matriz do material refratário usou-se alumina, cujas características são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Especificações da matéria-prima usada como matriz dos refratários

Matéria-prima	Sigla	Fornecedor	Especificações
Calcined Alumina and Polishing Alumina-RG 4000.	A	Almatis- Brasil	%Na ₂ O: 0,08% Área de superfície específica 7,2m ² /g. Tamanho de partícula D ₅₀ : 0,6µm. Alfa alumina- Monomodal.

Foram utilizadas diferentes fontes de carbono para avaliar o efeito da estrutura do carbono na oxidação do refratário. Tais fontes são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Especificações das fontes de carbono usadas na elaboração dos refratários

Matéria-prima	Sigla	Fornecedor	Especificações
Flakes de grafite natural- Graflake 9980	NFG	Nacional de grafite- Brasil	%Carbono >99, %Cinzas<1, %Umidade <0,3. Retenção em malha #80: > 80%.
Piche Sólido Esferoidal	SSP	Magnesita S.A.- Brasil	Sólido esferoidal.
Nanotubos de Carbono- Multi Walled Carbon Nanotubes 50nm	CN	Cheap Tubes Inc.- USA	Sólido em pó. Diâmetro externo: 50-80nm Diâmetro interno: 5-10nm %Cinzas<1,5, %Pureza>95 Comprimento: 10-20µm Área de superfície específica: 60m ² /g

Devido à baixa molhabilidade do grafite decidiu-se adicionar uma resina termofixa como ligante. Suas especificações e as do reticulante empregado para promover sua cura são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Especificações do ligante empregado nos refratários

Matéria-prima	Sigla	Fornecedor	Especificações
Resina Fenólica Novolaca-Refractory Resin CR-9611	NR	SI Group - Brasil	Sólida em pó. Cura: (150°C): 30-50s. Retenção em malha 200: máx 3%.
Hexametilenotetramina	HMTA	Dynea - Brasil	Sólido em pó.

Foram utilizados diferentes elementos como aditivos antioxidantes. Suas características são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Especificações dos antioxidantes usados na elaboração dos refratários

Matéria-prima	Sigla	Fornecedor	Especificações
Silício Metálico- IPT 134	Si	IPT - Brasil	Sólido em pó. Fração passante em 200 mesh e retida em 250 mesh.
Alumínio- Sample SPD092	Al	The Aluminum Powder Company Limited - Inglaterra	Sólido em pó. 99,7%Al 200/D + Oil.
Boro elementar- SB Boron 2000	B	SB Boron - USA	Sólido em pó. %Boro: 74,35, %Magnésio: 21,10 Retenção em malha #350: 100%.

Todas as matérias-primas se encontravam na forma de pós e com elas foram preparadas as amostras que depois foram submetidas a processos de oxidação.

Após o tratamento térmico, as amostras foram colocadas em resina epóxi para endurecer. As especificações da resina apresentam-se na seguinte Tabela 5.

Tabela 5 - Especificações da resina usada para o endurecimento das amostras

Resina	Sigla	Fornecedor	Especificações
Kit Resina Epóxi com Endurecedor (SQ- 3154)	RE	Redelease	Resina e endurecedor líquidos. 100% de resina para 50% de endurecedor.

Tempo de cura parcial: 3-5 horas após a mistura.

Tempo de cura total: Após 5 dias.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

Com as matérias-primas nas condições desejadas para serem utilizadas, partiu-se para a etapa de caracterização das mesmas, com o uso de diferentes técnicas apresentadas a continuação.

a) Fontes de carbono

- Difração de Raios X (DRX)
- Granulometria por difração a laser;
- Termogravimetria;
- Análise Térmica Diferencial (DTA);
- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS).

b) Alumina

- Difração de Raios X (DRX);
- Granulometria por difração a laser;
- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS).

c) Antioxidantes

- Difração de Raios X (DRX);
- Granulometria por difração a laser;
- Termogravimetria;
- Análise Térmico Diferencial (DTA);
- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS).

d) Ligante

- Difração de Raios X (DRX);

- Granulometria por difração a laser;
 - Termogravimetria;
 - Análise Térmico Diferencial (DTA);
 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
 - Espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS).
-

A técnica de difração de raios X foi usada para a caracterização das matérias-primas quanto à composição química qualitativa e semi-quantitativa e nível de cristalinidade das fases presentes nas amostras. O equipamento usado para essa análise foi um Difratorômetro de raios X, marca Rigaku, modelo Ultima Plus.

Análises granulométricas de todas as matérias-primas foram realizadas com um granulômetro a laser Sympatec-HELOS, disponibilizado pelo Centro de Pesquisas e Desenvolvimento em Construção Civil (CPqDCC) do Departamento de Engenharia Civil da EPUSP.

Realizaram-se análises térmicas (TG-DTA) das matérias primas com um equipamento marca NETZSCH, modelo STA 409, pertencente ao Laboratório de Moagem de Alta Energia, Materiais de Carbono e Compósitos para Altas Temperaturas (LM²C²/USP). As análises térmicas tiveram como objetivo avaliar as mudanças no comportamento térmico das matérias-primas ao serem submetidas a altas temperaturas e verificar que não acontecesse a decomposição da resina usada como ligante. Os porta-amostras usados foram de alumina, marca NETZSCH, sem tampa. O aquecimento das amostras foi feito a uma taxa de vazão de argônio de 50ml/min até 1000°C.

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) associada à Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS) foi usada para a análise da morfologia das amostras e para a análise química em distintos pontos das mesmas. O Microscópio Eletrônico de Varredura usado foi um EDAX, com detector de elétrons secundários (ETD) e elétrons retro espalhados (vCD).

3.3 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

A preparação das amostras para a avaliação da oxidação em elevadas temperaturas foi realizada com base na metodologia DoE $3 \times 3^{(4-2)}$, apresentada na seguinte Tabela 6.

Tabela 6 - Desenho dos experimentos para avaliação de oxidação

Nome	N	DOE	Tipo de Antioxidante	Tipo de Carbono	Temperatura (°C)	Quantidade de catalisador (wt%)
0Al-NFG900	1	1111	Al	NFG	900	0
2,5Al-CN1200	2	1222	Al	CN	1200	2,5
5Al-SSP1050	3	1333	Al	SSP	1500	5
5Si-NFG1200	4	2123	Si	NFG	1200	5
0Si-CN1050	5	2231	Si	CN	1500	0
2,5Si-SSP900	6	2312	Si	SSP	900	2,5
2,5B-NFG1050	7	3132	B	NFG	1500	2,5
5B-CN900	8	3213	B	CN	900	5
0B-SSP1200	9	3321	B	SSP	1200	0

A escolha do desenho de experimentos foi feita com a finalidade de avaliar distintas variáveis (tipo de antioxidante, tipo de carbono, temperatura e quantidade de catalisador) no processo de oxidação de refratários com um número de experimentos razoáveis. Contudo, é importante esclarecer que a temperatura de 1500°C foi mudada para 1050°C pelos resultados das amostras tratadas a temperaturas inferiores.

Para a elaboração das amostras (com exceção das que deviam conter nanotubos) foram pesadas quantidades de alumina e carbono, de modo que cada amostra tivesse 85% em peso do primeiro composto e 15% de carbono. A quantidade de antioxidante adicionada foi calculada em função da mistura alumina+carbono. As amostras preparadas com nanotubos de carbono foram feitas com 99,9% alumina e 0,1% da fonte de carbono.

Separadamente, preparou-se uma mistura de resina novolaca e 10% em peso de hexametiltetramina (HMTA) mediante agitação manual. Depois juntou-se cada combinação antioxidante+alumina+carbono com 5% do seu peso em Resina

Novolaca+HMTA e essas combinações de matérias primas foram colocados em sacolas identificadas. As massas utilizadas para cada combinação são apresentadas no Apêndice A.

Em seguida, as matérias-primas foram pré-misturadas dentro de suas respectivas sacolas mediante agitação manual e depois misturadas durante 3 minutos em um misturador Turbula (Figura 5) com 3 bolas de alumina: uma com diâmetro 25mm e duas com diâmetro 20mm.

Figura 5 - Mistura das amostras no misturador Turbula



A partir das misturas, prensaram-se briquetes de 25mm de diâmetro usando máquina universal de ensaios EMIC (Figura 6), com uma velocidade de ensaio de 15mm/min, até atingir uma força de 7kN. Usou-se 20g de mistura para a fabricação de cada briquete.

Figura 6 - Prensagem dos briquetes na máquina universal de ensaios EMIC



Em seguida, os briquetes foram colocados em uma estufa ICAMO a 180°C por 24 horas para a cura da resina (Figura 7). A estufa foi colocada dentro de uma capela-com exaustor, devido à grande liberação de voláteis.

Figura 7 - Cura dos pellets em estufa a 180°C



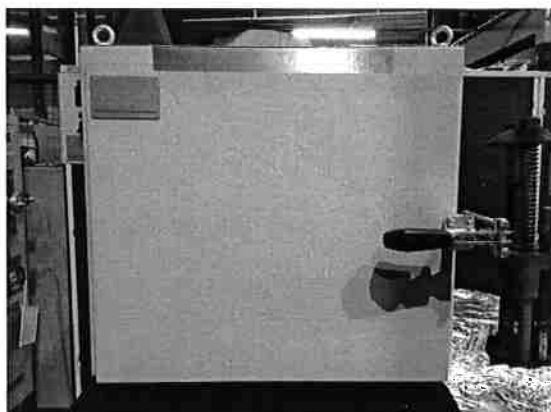
A cura foi realizada para que os briquetes ganhassem resistência mecânica e mantivessem sua forma durante sua manipulação e durante o tratamento térmico.

3.4 ENSAIO DE OXIDAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.4.1 Ensaio de oxidação com aquecimento progressivo

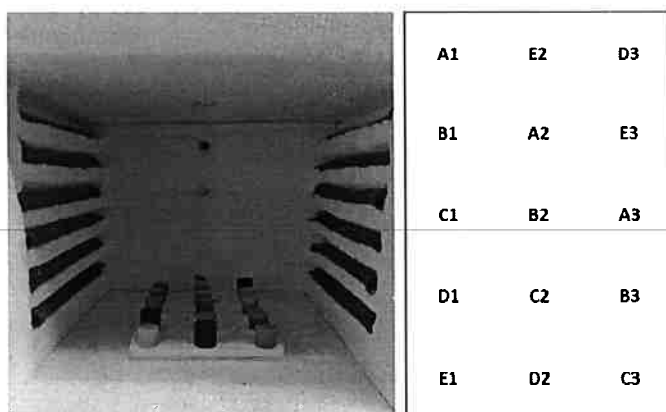
Depois de curadas, todas as amostras foram pesadas e em seguida submetidas a tratamento térmico em um forno tipo mufla, marca JUNG (Figura 8), com uma taxa de aquecimento de 5°C/min até atingir a temperatura correspondente ao experimento. As amostras foram mantidas nessa temperatura por diferentes períodos de tempo e, em seguida, deixadas resfriando dentro do forno até temperatura ambiente. Para as amostras tratadas até 900°C os tempos de patamar foram de 15, 30 e 60 minutos; para as amostras tratadas até 1050°C foram de 5, 15 e 30 minutos e para as amostras tratadas até 1200°C os patamares foram de 1, 15 e 30 minutos.

Figura 8 - Tratamento térmico das amostras em forno mufla, marca JUNG



Para cada tempo de tratamento térmico foram colocadas três amostras de cada combinação de matérias-primas a serem tratadas até a mesma temperatura. As amostras foram colocadas dentro do forno na disposição mostradas na Figura 9 a fim de minimizar os efeitos das heterogeneidades inerentes ao forno e, conseqüentemente, minimizar a dispersão dos resultados.

Figura 9 - Disposição das amostras no forno



Na Figura 9 cada letra corresponde a um tipo de combinação de matérias-primas e para cada tratamento térmico há 3 amostras de cada combinação, diferenciáveis pelo número.

Depois dos ensaios de oxidação, todos os briquetes foram novamente pesados e em seguida submergidos em um recipiente plástico contendo resina epóxi com endurecedor em uma proporção 2:1, para que endurecessem e pudessem ser cortados sem destruí-los. O recipiente de plástico com os briquetes foi colocado dentro de um dessecador com sílica gel e as amostras ficaram submersas na resina durante 5 minutos. Após esse tempo, as amostras foram extraídas do recipiente com resina e colocadas sobre papel alumínio para que escorressem (Figura 10).

Figura 10 - Escorrimento das amostras sobre papel alumínio



As amostras foram deixadas sobre o papel alumínio durante 24 horas para que ocorresse a cura parcial da resina e, completado esse tempo, foram cortadas transversalmente.

3.4.1.1 Medidas de umidade da alumina

Levando em conta que as matérias primas usadas não foram secas antes da preparação das misturas e que a proporção das mesmas nos briquetes curados poderia ser diferente à inicial como resultado da saída da água, foram realizados testes de umidade do pó de alumina. Para os testes foram usados três cadinhos de alumina; neles foram adicionados pós de alumina e foram pesados antes e depois da secagem a 100°C por 24 horas.

Também se considerou que durante os testes de oxidação pudesse ter perda de água interlamelar da alumina que influenciasse o valor da massa final das amostras. Por isso foi feito um teste para medir a perda de água da alumina quando aquecida até 500°C por 3 horas, usando o mesmo procedimento descrito para a medida a 100°C.

3.4.1.2 Medição da oxidação

Para a avaliação da oxidação das amostras, foram utilizados dois métodos: balanço de massa e medição de áreas. Para o primeiro calculou-se a massa de cada componente no briquete antes do ensaio de oxidação, de acordo à Equação 26, a partir dos dados de fração inicial de cada componente na mistura e sabendo que cada briquete ia ter aproximadamente a mesma proporção de componentes que a mistura.

$$m_n = X_n * m_{inicial} \quad (\text{Equação 26})$$

Sendo m_n a massa do componente n no briquete, com n representando qualquer dos componentes adicionados; X_n a fração do componente n na mistura e $m_{inicial}$ a massa do briquete antes do ensaio de oxidação. Calcularam-se as massas de todos os componentes no briquete, tal que ao final cumprissem a relação mostrada na Equação 27.

$$m_{inicial} = m_{Al_2O_3} + m_M + m_{ligante} + m_{FC} \quad (\text{Equação 27})$$

Sendo $m_{inicial}$ a massa inicial da amostra, $m_{Al_2O_3}$ a massa de alumina na amostra, m_M massa de metal antioxidante, $m_{ligante}$ a massa do ligante (Resina novolaca + HMTA) e m_{FC} a massa da fonte de carbono adicionada.

Para cada possível formação de óxido de metal foi calculada a proporção mássica entre o metal e o óxido a se formar. Para isso foram usadas as equações das possíveis reações químicas que poderiam acontecer no sistema como mostrado no exemplo a seguir.

No caso das amostras com alumínio podia ocorrer a reação apresentada na Equação 5: $4Al_{(s)} + 3O_{2(g)} \leftrightarrow 2Al_2O_{3(s)}$. Dessa equação pode-se observar que por cada 4 moles de alumínio são formados 2 moles de alumina e, conhecendo a massa molar do alumínio (26,98g/mol) e da alumina (101,96g/mol), foi possível estabelecer a seguinte relação:

$$1gAl * \frac{1mol Al}{26,98g Al} * \frac{2mol Al_2O_3}{4mol Al} * \frac{101,96g Al_2O_3}{1mol Al_2O_3} = 1,89g Al_2O_3$$

Dessa relação pode-se ver que por cada grama de alumínio que reage com o oxigênio são formados 1,89g de Al_2O_3 .

Assumindo que a alumina não reagiu nas temperaturas trabalhadas, se tem que a massa final da amostra, m_{final} , é a contribuição da alumina inicial, levando em conta a perda de massa pela saída da água interlamelar, $m_{Al_2O_3/SA}$, da massa do óxido formado a partir do metal m_{MO} (neste caso alumina), da massa do metal que ainda não reagiu, $m_{M/sr}$, e a massa do carbono que provém tanto do ligante como da fonte de carbono que ainda não reagiu, $m_{C/sr}$. (Equação 28)

$$m_{final} = m_{Al_2O_3/SA} + m_{M/sr} + m_{MO} + m_{C/sr} \quad (\text{Equação 28})$$

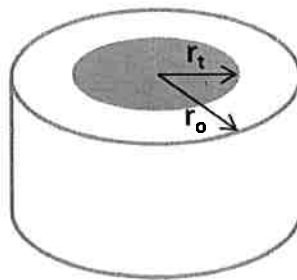
A partir da Equação 28 puderam ser calculados distintos valores de $m_{C/sr}$ assumindo várias porcentagens de metal oxidado. Com o valor de $m_{C/sr}$ e a quantidade de carbono inicial (da fonte e do ligante), pôde-se calcular a percentagem mássica de carbono reagido ($\%C_{O_{bm}}$) de acordo à Equação 29.

$$\%C_{O_{bm}} = \frac{m_{ligante} + m_{FC} - m_{\frac{C}{sr}}}{m_{ligante} + m_{FC}} * 100 \quad (\text{Equação 29})$$

O mesmo cálculo foi realizado para as amostras contendo boro e silício, levando em conta os possíveis compostos que podiam formar a partir deles.

Em relação ao método de medição de áreas, foi considerado que ao cortar as amostras, as mesmas apresentaram uma configuração como a mostrada na Figura 11.

Figura 11 - Modelo do corte transversal de uma amostra oxidada em um tempo t



Na Figura 11, r_o é o raio da amostra e r_t é o raio da parte não oxidada, após ser submetida a um tempo de t de oxidação.

A partir da medida do raio da parte não oxidada da amostra, a fração volumétrica do carbono não oxidado ($f_{V_{no}}$) foi calculada com a Equação 30: (39)

$$f_{V_{no}} = \frac{r_t^2}{r_o^2} \quad (\text{Equação 30})$$

Assim, a medição da percentagem de carbono oxidado a partir da medição de raios $\%C_{O_{mr}}$ foi calculada usando a Equação 31.

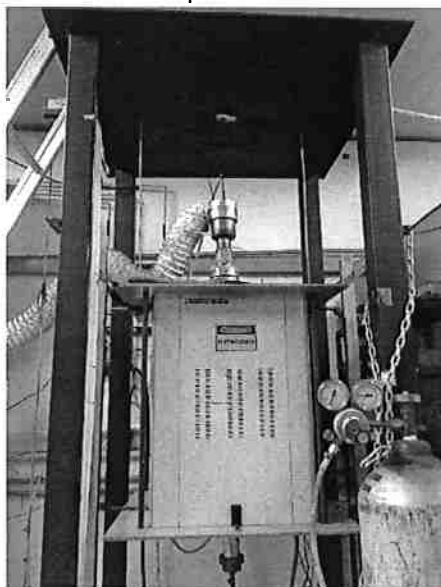
$$\%C_{o_{mr}} = 100 - 100 * f_{v_{no}} \quad (\text{Equação 31})$$

Ambos os procedimentos foram aplicados para a medição da oxidação de todas as amostras.

3.4.2 Ensaios de oxidação isotérmica

Para avaliar o efeito da oxidação isotérmica nas temperaturas indicadas no desenho de experimentos, foi usado um forno vertical Linderg/Blue, que continha um tubo de alumina no seu interior (Figura 12).

Figura 12 - Forno vertical usado para os ensaios de oxidação isotérmica



Para cada experimento o forno foi preaquecido até a temperatura requerida e a amostra foi colocada em seu interior através uma rede que se encontrava pendurada de um arame. O arame por sua vez estava ligado a uma balança. As medidas de massa em função da temperatura foram filmadas mediante uma câmara que se encontrava ligada a um computador. Os ensaios tiveram uma duração de 5 horas, com exceções para as amostras cuja massa foi estabilizada antes desse tempo.

3.4.3 Caracterização química da oxidação

Para ter uma ideia das fases que poderiam ter sido formadas durante os ensaios de oxidação, foram feitos os modelamentos computacionais dos sistemas estudados com o Software FactSage versão 7.0.

Para a caracterização da morfologia e das fases presentes nas amostras depois da oxidação, foi selecionado um corte por cada experimento e foram avaliados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), por Espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) e Difração de raios X (DRX).

O equipamento de MEV/EDS usado para a caracterização das amostras oxidadas foi o mesmo usado com as matérias-primas, enquanto que o equipamento de DRX usado para a caracterização das amostras oxidadas foi um difratômetro Bruker Modelo D8 Advance Da Vinci com detector LYNXEYE e com abertura 2.1911graus. O programa de interpretação de dados do DRX foi o programa SUITE Diffracplus, com os bancos de dados PDF-2 (ICDD) versão 2009.

4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

4.1.1 Análise Granulométrica

As matérias primas usadas na elaboração de briquetes refratários foram avaliadas por granulometria por difração a laser, obtendo os resultados apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Análise granulométrica das matérias-primas usadas para a elaboração de briquetes refratários

Matéria-Prima	Distribuição de tamanhos de partícula (mm)		Tamanho médio (μm)
	Min.	Máx.	
A	0,21	18,92	1,18
NFG	0,70	300	115,00
CN	0,40	212	45,00
SSP	0,21	300	195,00
RN	0,30	125	34,54
Al	1,41	3,98	2,81
Si	0,21	300	114,69
B	0,26	125	7,30

A partir da Tabela 7 pode-se ver que entre todas as matérias primas usadas para a elaboração dos briquetes, a alumina apresenta o menor diâmetro de partícula médio ($D_{50} = 1,18\mu\text{m}$). Esse tamanho é maior que o reportado pelo fornecedor (Tabela 1) pelo que é possível que a alumina tenha formado aglomerados. A presença de aglomerados nesse material é factível, pois partículas pequenas implicam uma alta área superficial específica, o que faz com que as forças de Van der Waals sejam mais pronunciadas e causem a adesão das partículas. (40)

Pode-se apreciar que das fontes de carbono principais usadas para a elaboração dos briquetes, o piche é o que apresenta maior tamanho médio de partícula ($195\mu\text{m}$), seguido pelos flakes de grafite naturais ($115\mu\text{m}$) e em último lugar os nanotubos de carbono ($45\mu\text{m}$). Neste ponto, vale a pena destacar que o tamanho de partícula de um material está relacionado com sua área de superfície específica e, conseqüentemente, com sua reatividade. (41) Assim, espera-se que os nanotubos tenham uma grande reatividade decorrente do seu pequeno tamanho de partícula.

Deve ser notado que os tamanhos dos nanotubos de carbono reportados pelo fornecedor (Tabela 2) e os tamanhos de partículas obtidos mediante granulometria são diferentes. Essa diferença pode ser devida aos nanotubos não se apresentarem como unidades isoladas, mas como uma mistura de configurações agregadas em feixes devido às interações de Van der Waals que tomam lugar entre os nanotubos. (9)

A resina novolaca apresentou aglomeração visível macroscopicamente. A fim de eliminar os aglomerados, a amostra foi esmagada com o uso de um pistilo e um almofariz. Como resultado, a granulometria pode ter sido afetada, já que além de desaglomerar, pode acontecer a redução de tamanho de algumas partículas da resina.

É possível observar na Tabela 7 que a Resina Novolaca apresentou um diâmetro de partícula médio de $34,54\mu\text{m}$. Deve-se notar que entre os materiais de carbono usados, a Resina Novolaca foi a que apresentou o tamanho médio de partículas menor. Isso é desvantajoso para os refratários em relação à resistência à oxidação, pois além da resina ser mais reativa que os demais materiais de carbono por sua estrutura desordenada, um tamanho de partícula muito pequeno resulta em uma área específica muito grande e, conseqüentemente, em uma elevada reatividade.

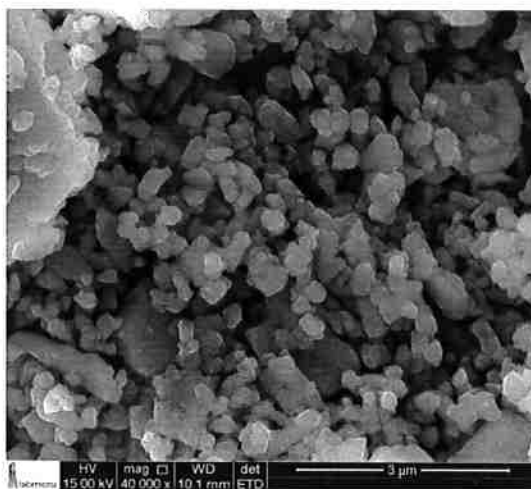
A partir da Tabela 7 também pode ser observado que o boro e o silício apresentaram distribuições largas de tamanho de partícula, enquanto que o alumínio apresentou uma distribuição estreita de tamanho de partícula. Conhece-se que tamanhos de partícula diferentes levam a características de expansão diferentes e diferentes taxas de reação (42), assim, espera-se que as partículas de alumínio tenham um efeito mais homogêneo na oxidação das amostras que as partículas de boro e de silício. Além disso, pode ser notado que dos metais o alumínio apresenta o menor tamanho médio de partícula ($2,81\mu\text{m}$), seguido por o boro ($7,30\mu\text{m}$) e finalmente o silício ($114,69\mu\text{m}$).

4.1.2 MEV/EDS

4.1.2.1 Alumina

A morfologia da alumina foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura obtendo a fotomicrografia mostrada na Figura 13. Pode ser observado que as partículas possuem formas irregulares e a presença de possíveis aglomerações.

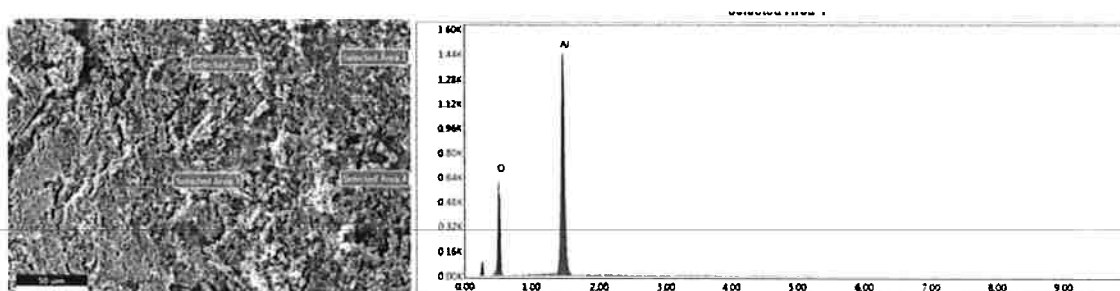
Figura 13- Fotomicrografia de pós de alumina obtida por MEV usando detector de elétrons secundários



Adicionalmente, com a Figura 13 pode-se evidenciar a granulometria não uniforme dos pós de alumina. No entanto, não foi possível determinar o tamanho médio das partículas com as micrografias, pois não se pôde distinguir com precisão a extensão de cada partícula.

Com a análise EDS foi feita a avaliação em diferentes áreas de uma amostra da alumina, delimitadas por quadros vermelhos na Figura 14 e pode-se determinar que a amostra tinha elevada pureza, pois com o EDS só foi determinada a presença de alumínio e oxigênio.

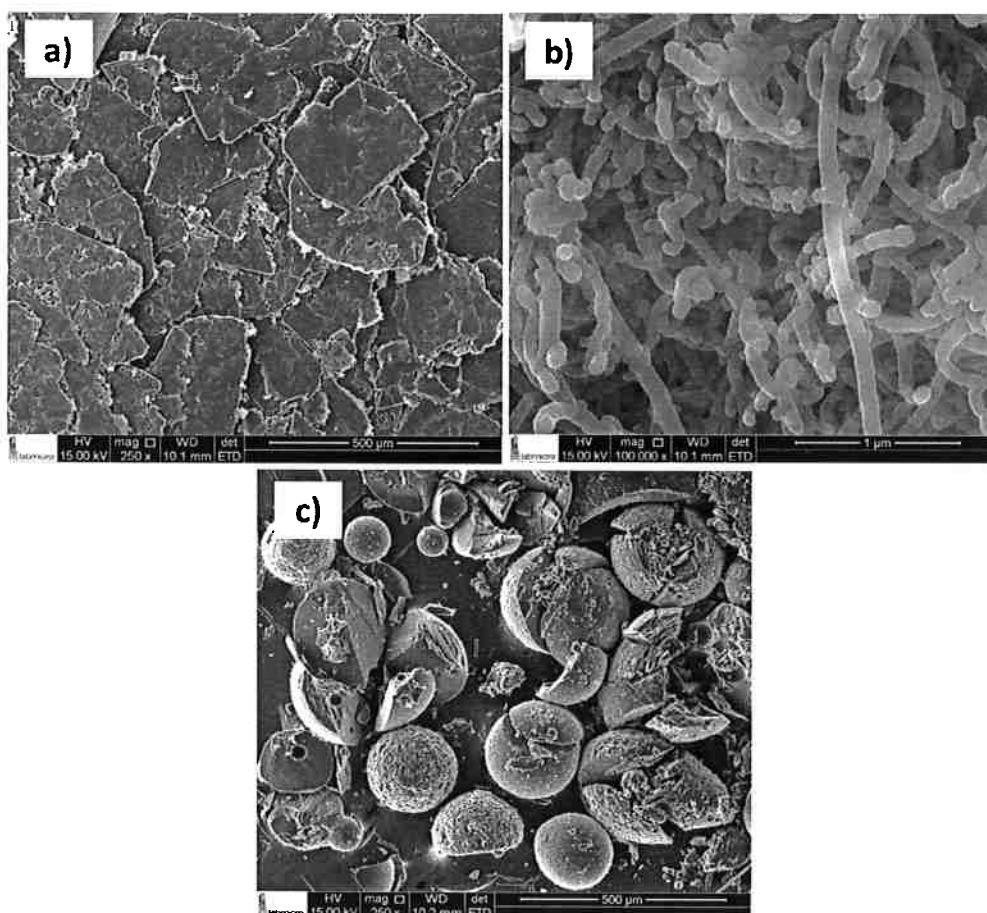
Figura 14-Análise por dispersão de energia de raios X da alumina



4.1.2.2 Fontes de carbono principais

Com a MEV das fontes de carbono foram obtidas a micrografias apresentadas na Figura 15.

Figura 15-Fotomicrografias das fontes de carbono obtidas por MEV usando detector de elétrons secundários a) Flakes de grafite natural. b) Nanotubos de carbono. c) Piche sólido esferoidal



O grafite natural mostrado na Figura 15a apresenta partículas com morfologia lamelar e com tamanhos uniformes. Essa morfologia plana resulta do empilhamento das folhas

de grafeno, que pode ser simples (AAA) ou de meio período (ABA). (9) Pode-se ver que esse material apresenta baixa porosidade (não apreciável na micrografia) que é uma das suas características distintas e que lhe confere maior resistência à oxidação que a outros tipos de carbono. (28)

Em relação à Figura 15b, pode se ver a morfologia cilíndrica com extremos fechados dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas. Neste material existe um enrolamento de folhas de grafeno nanométricas e os átomos de carbono apresentam uma estrutura de colmeia plana. (9) (43) Os extremos dos nanotubos estão fechados por fulerenos. (9)

A morfologia do piche caracteriza-se pela presença de partículas esféricas com tamanhos diferentes (Figura 15c), o que evidencia que as mesmas foram submetidas a um processo de atomização. Na micrografia podem se observar esferas incompletas devido a uma inapropriada preparação da amostra para MEV, na qual se pressionou o material muito fortemente contra a fita e, como consequência, muitas partículas se quebraram. Adicionalmente, na parte inferior esquerda da micrografia apresentada na Figura 15c podem ser observados poros, que como dito anteriormente, influenciam a resistência à oxidação do material.

Em relação à composição química, realizou-se a análise EDS (semiquantitativo) de cada fonte de carbono e determinou-se que possuíam os elementos mostrados na Tabela 8 em proporções próximas às apresentadas.

Tabela 8-Composição química das fontes de carbono

Fonte de Carbono	C (%p)	O (%p)	Outros (%p)
Flakes de grafite naturais	96,60	2,54	Al: 0,09 Si: 0,77
Nanotubos de carbono	94,76	4,51	Ni: 0,73
Piche sólido esferoidal	96,30	3,14	S: 0,56

Se bem a análise EDS é semiquantitativo e possui baixa precisão para elementos leves como o carbono e o oxigênio, os resultados mostrados na Tabela 8 em relação aos teores de impurezas parecem indicar que nas regiões estudadas os flakes de grafite são os que possuem a menor quantidade de impurezas. Isso está relacionado à baixa reatividade

das lamelas de grafito com outros materiais como consequência da baixa energia superficial na região das faces. (11) As impurezas encontradas nesse material (O, Al e Si) são comuns no grafite (20) e tem sido reportado que elas estão interligadas às lamelas, pois não podem ser separadas sem comprometer a estrutura do material e influenciam a sua resistência química e física. (20)

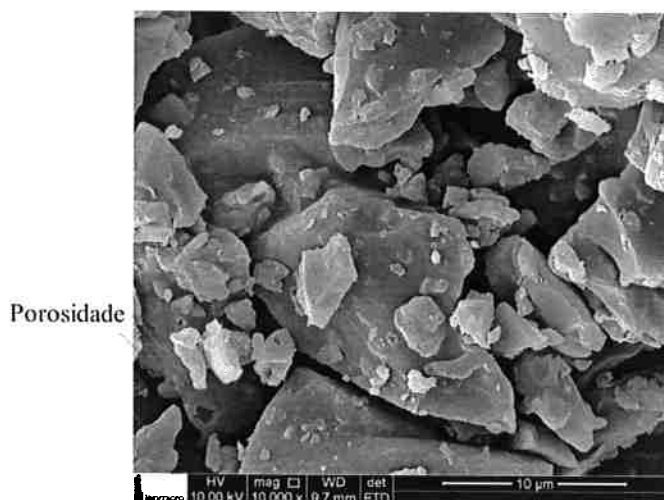
Nos nanotubos de carbono foi determinada a presença de níquel. Isso pode estar relacionado à elaboração dos nanotubos por CVD, onde são usadas partículas metálicas para que atuem com catalisadores homogêneos na fase vapor e assistam o crescimento dos nanotubos. (44)

Em relação ao enxofre no piche, conhece-se que o piche vem da decomposição térmica de compostos orgânicos, principalmente do alcatrão de carvão e o petróleo (20) que contêm enxofre e, além disso, tem sido reportado que os cloretos metálicos e o enxofre são usados como aditivos para aumentar o *coking value* no piche. (45)

4.1.2.3 Ligante

A Resina Fenólica Novolaca antes de polimerizar foi avaliada com MEV (Figura 16) e pôde ser evidenciado que suas partículas possuíam tamanhos de partícula variáveis e apresentavam uma morfologia irregular.

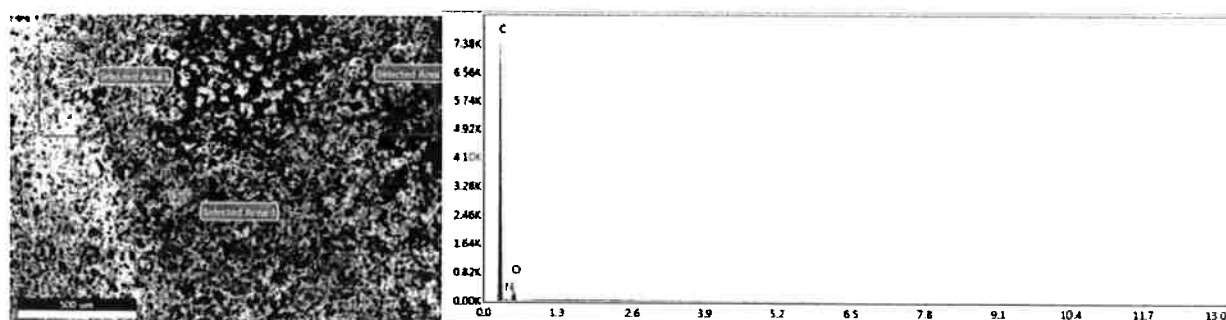
Figura 16 - Fotomicrografia de pós de Resina Fenólica Novolaca obtida por mediante MEV usando detector de elétrons secundários



Na Figura 16 é evidente a presença de poros na amostra. Tal porosidade na resina não polimerizada pode estar ligada à presença de ar no processo de manufatura da mesma. (46)

A caracterização química da Resina Novoloca foi realizada por EDS, analisando as áreas mostradas na Figura 17.

Figura 17 - Análise por dispersão de energia de raios X da Resina Fenólica Novoloca



Determinou-se que nas áreas estudadas a amostra apresentou um teor de carbono elevado, com menores porcentagens de oxigênio e nitrogênio.

A presença de nitrogênio na amostra pode estar relacionada à interação da resina com o ar.

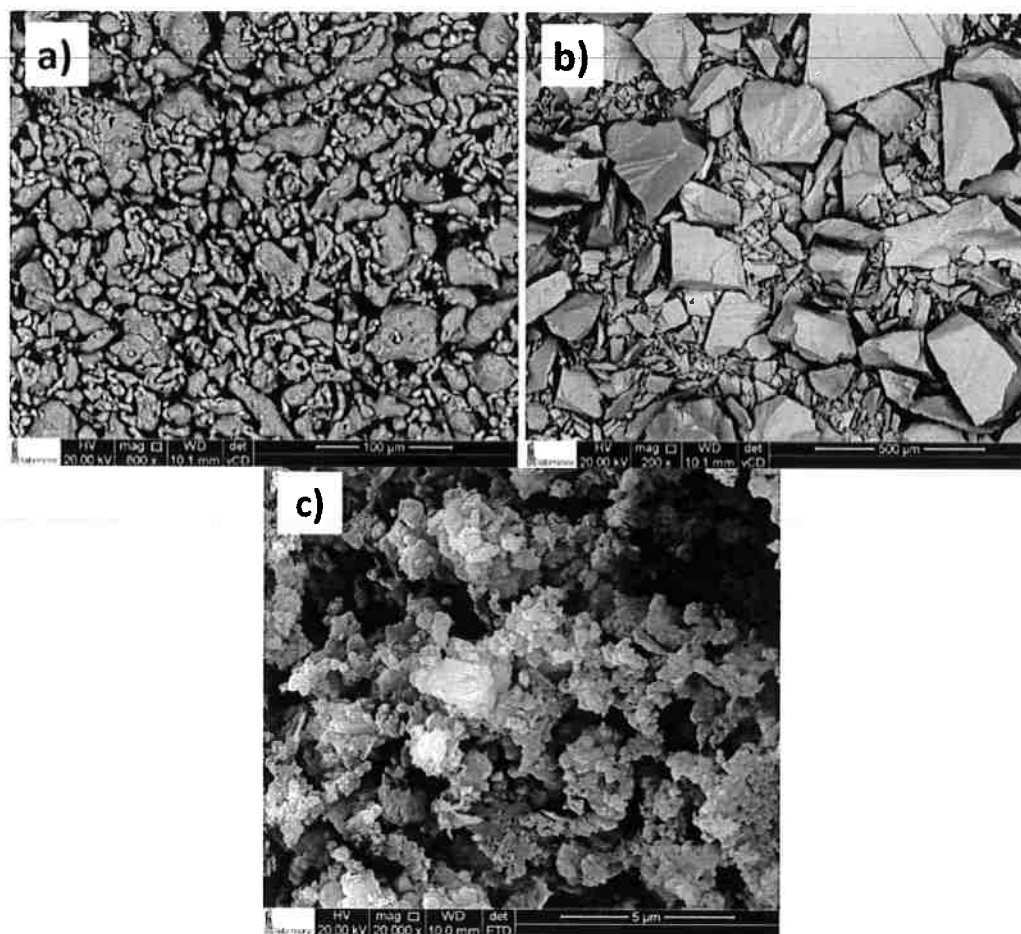
4.1.2.4 Antioxidantes

As morfologias do silício, do boro e do alumínio avaliaram-se por MEV obtendo as imagens apresentadas na Figura 18.

Pode-se observar nas Figuras 18a, 18b y 18c que o alumínio, o silício e o boro apresentaram morfologias irregulares, com tamanhos de partícula não uniformes e superfícies brilhantes. O alumínio apresenta partículas arredondadas, alongadas e algumas com formas achatadas, similares aos pós de alumínio estudados por Papini (12) cuja morfologia é apresentada no Anexo A. Na fotomicrografia do silício (Figura 18b) pode-se observar rugosidade na superfície das partículas, que decorre da forma de preparação do pó. Têm sido observadas partículas de silício com morfologia similar em

amostras de silício Metco 4810 (Anexo B), nas quais o pó foi preparado por fundição e trituração do silício. (47)

Figura 18- Fotomicrografias dos antioxidantes obtidas por MEV usando detector de elétrons secundários
a) Alumínio, b) Silício, c) Boro



Para verificar se as matérias-primas antioxidantes continham alguma impureza que pudesse afetar o comportamento das amostras durante o ensaio de oxidação, foi feito a análise EDS em distintos pontos das mesmas, encontrando os elementos apresentados na seguinte tabela.

Tabela 9 - Caracterização dos antioxidantes por EDS

Antioxidante	Elemento principal	Outros
Alumínio	Al	-
Boro	B	Mg Al Si O
Silício	Si	Al Sn

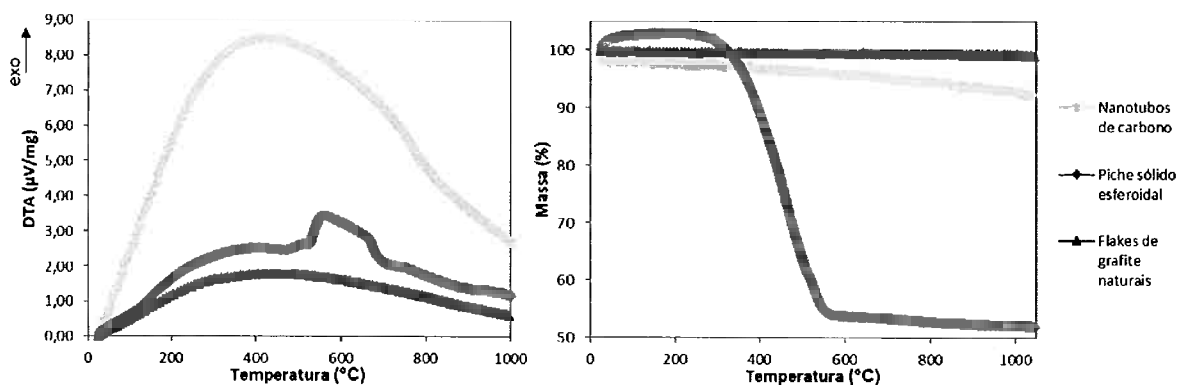
Na Tabela 9 pode-se observar que não foram determinadas impurezas no alumínio. A presença de magnésio e alumínio no boro pode estar relacionada com o método de produção do boro elementar, no qual são usados esses elementos como redutores para obter o boro a partir do óxido de boro. O oxigênio no boro pode ser devido à formação de MgO durante a redução do óxido de boro. (48) O alumínio encontrado no silício pode ser uma impureza remanescente da matéria-prima (sílica) usada para a obtenção do silício puro. A sílica provém da roca cuarcita, composta principalmente por SiO_2 , mas que pode possuir pequenas quantidades de moscovita, ortosa e outros minerais, que contêm alumínio na sua composição. (49)

4.1.3 Análise térmica

4.1.3.1 Fontes de carbono principais

As matérias-primas usadas como fontes principais de carbono nos briquetes foram avaliadas por termogravimetria e análise térmica diferencial, obtendo os valores apresentados na Figura 19.

Figura 19 - TG/DTA das fontes de carbono em atmosfera inerte (Argônio) com taxa de aquecimento $5^\circ\text{C}/\text{min}$ e taxa de vazão de argônio de $50\text{ml}/\text{min}$



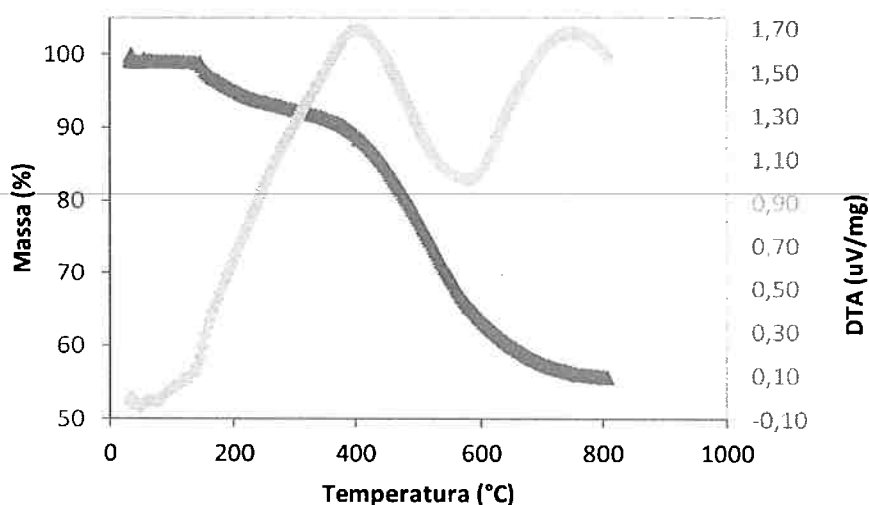
Na Figura 19 pode-se observar que os nanotubos e os flakes de grafite não apresentaram picos que evidenciem a ocorrência de transformações endotérmicas ou exotérmicas nas temperaturas estudadas. No entanto, o piche sólido esferoidal apresentou um pico exotérmico que poderia implicar a ocorrência de reações irreversíveis no processo de carbonização, que resulta na formação de carbono residual ou fixo. (20) Além disso, pode-se notar que o grafite foi o que apresentou a menor perda de massa, enquanto que o piche foi o que teve a maior perda de massa. A perda de massa do piche pode ser devida à pirólise da resina pelas reações entre o carbono, o nitrogênio e o oxigênio que fazem parte da estrutura do piche. A perda de massa dos nanotubos de carbono pode ser devida à sublimação do carbono amorfo que forma parte das impurezas dos nanotubos. (50)

Os resultados da análise térmica das fontes de carbono confirmam que o grafite é a fase mais estável e são coerentes com a afirmação de que as fases menos cristalinas possuem uma maior reatividade. (13) A última afirmação está baseada no fato de que pode ser observado que o grafite (fase mais cristalina) é o que tem menor perda de massa, os nanotubos (fase cristalina com mais defeitos que o grafite) apresentam maior perda de massa que o grafite, enquanto que o piche (fase não cristalina) é o que apresenta maior perda de massa entre os tipos de carbono avaliados, e tais perdas são evidentes a temperaturas inferiores.

4.1.3.2 *Ligante*

A avaliação térmica da resina novolaca em conjunto com o agente de cura usado (HMTA) foi realizada por termogravimetria e análise térmica diferencial, depois de secar a resina por 3 dias a 60°C. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 20.

Figura 20 – TG/DTA da Resina Novoloca com HMTA em atmosfera inerte (Argônio) com taxa de aquecimento 5°C/min e taxa de vazão de argônio de 50ml/min



Pode-se observar na Figura 20 que a amostra apresentou uma grande perda de massa durante o ensaio, sendo que na última medição de massa realizada pelo equipamento, a uma temperatura de 807,39 °C, sobra 55,68% da massa inicial da amostra, que corresponde ao carbono fixo da resina nessa temperatura. A porcentagem de carbono fixo encontrado está dentro do feixe reportado na literatura (55-70%p) para o grupo das resinas fenólicas das quais faz parte a resina novolaca. (13)

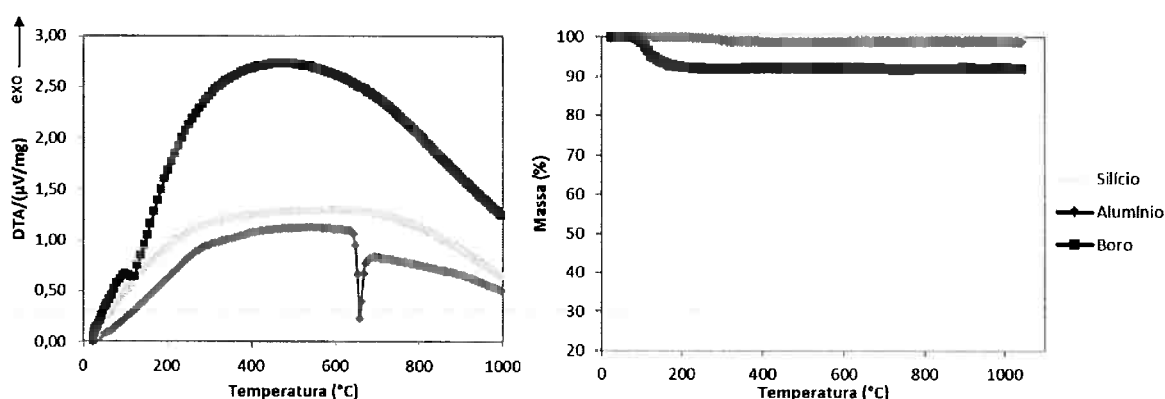
Em temperaturas muito baixas, a perda de massa não foi apreciável. Isso era esperado, pois se assume que a umidade tinha saído na secagem da amostra. Em temperaturas próximas a 140°C começa-se a evidenciar a perda de massa da amostra, que possivelmente está relacionada com o processo de cura da resina, onde os compostos intermediários de nitrogênio, formados pela reação do HMTA com os anéis benzênicos da resina, se degradam para dar origem às pontes metilênicas que estarão no polímero termofixo final. (13) Essa etapa de cura tem sido reportada seguir até os 300°C. (51) Depois dessa temperatura, até os 600°C a perda de massa pode estar relacionada ao início da decomposição térmica da resina, na qual são emitidos gases como monóxido de carbono, metano, fenol, gás carbônico, cresóis e xilenóis, como descrito por Gasparetto. (51) Em temperaturas superiores a 600°C a perda de massa está associada à degradação da resina na qual há liberação de diversos gases como CO₂, CH₄, H₂O e fenol. (51)

Em relação ao DTA pode-se observar que em temperaturas próximas a 570°C há um pico endotérmico, que possivelmente está associado ao início da degradação da resina.

4.1.3.3 Antioxidantes

A análise térmica dos antioxidantes usados como antioxidantes foi via TG/DTA em atmosfera de argônio e encontraram-se os valores apresentados na Figura 21.

Figura 21- TG/DTA dos antioxidantes em atmosfera inerte (Argônio) com taxa de aquecimento 5°C/min e taxa de vazão de argônio de 50ml/min



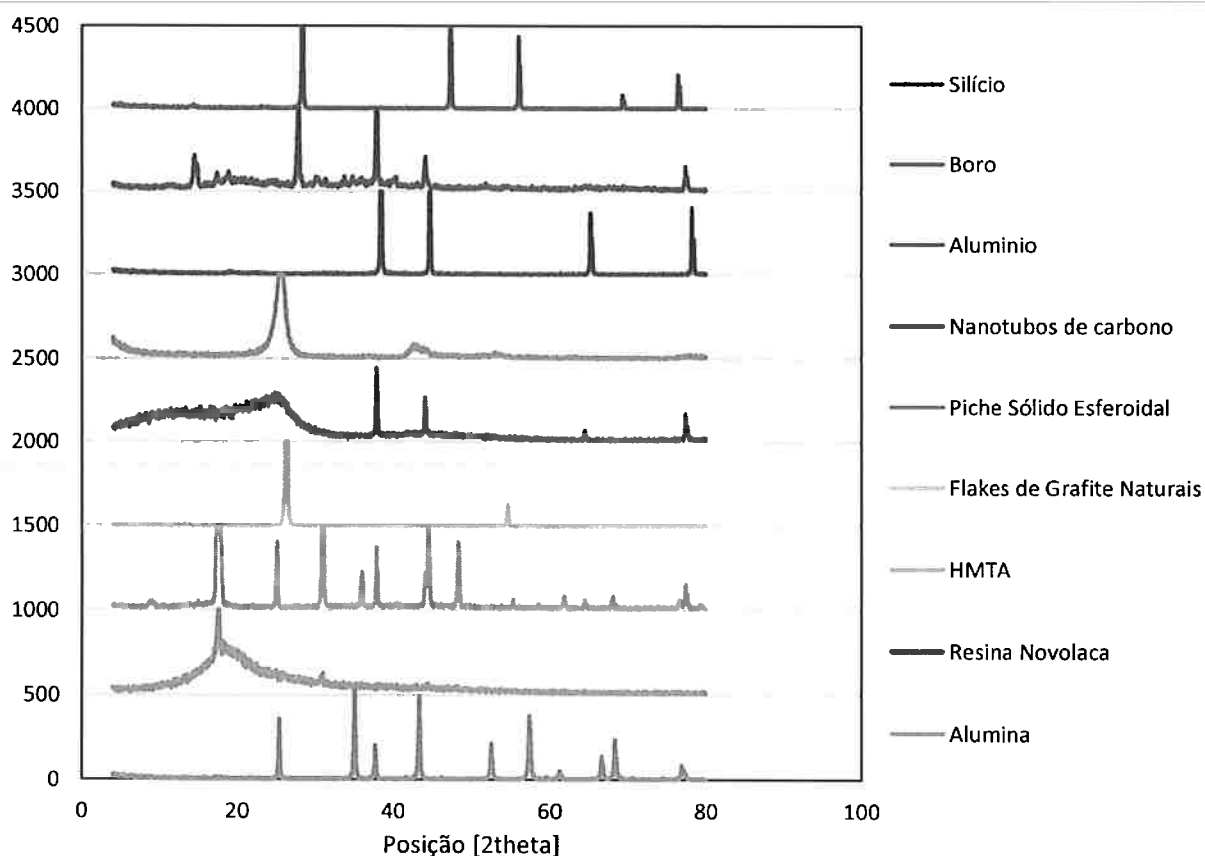
A partir da Figura 21 pode-se observar que o alumínio foi o único elemento a apresentar um pico endotérmico, que aparece quando o metal alcança temperaturas próximas de 657°C. Esse pico representa a fusão do alumínio e o valor de temperatura encontrado se assemelha ao valor reportado na literatura para esse metal (T_{fAl} : 660°C). (52)

Com a Figura 21 também pode-se observar que o alumínio e o boro apresentaram perdas de massa em baixas temperaturas. Essas perdas possivelmente estão relacionadas à saída de umidade das matérias primas e dos elementos voláteis. As flutuações que podem ser evidenciadas em temperaturas superiores estão relacionadas à precisão da balança. Na mesma figura pode ser notado que até 1000°C nenhum dos metais apresenta grandes perdas de massa, ou seja, nenhum deles evapora. Esse fato pode ser verificado na literatura, onde se pode observar que as temperaturas de ebulição são muito maiores que as trabalhadas (T_{eAl} : 2519°C, T_{eSi} : 3265°C, T_{eB} : 4000 °C). (53)

4.1.4 Difração de raios X

Todas as matérias-primas usadas na elaboração dos briquetes foram caracterizadas por DRX, obtendo os difratogramas apresentados na Figura 22.

Figura 22- Difratogramas de raios X das matérias-primas dos briquetes



Pode-se observar na Figura 22 que o Boro, o Piche Sólido Esferoidal, os Nanotubos de Carbono e a Resina Novolaca apresentaram bandas amorfas. A presença de uma banda amorfa no boro pode estar associada a que o mesmo possivelmente foi preparado pela via Magnesiotérmica, no qual se produz boro amorfo com impurezas de magnésio, oxigênio e os seus compostos com boro. (48)

A banda amorfa no piche é devida a sua estrutura desordenada com presença de anéis aromáticos com distintas quantidades de átomos de carbono (maioritariamente 3 a 6). (54). A Resina Novolaca também possui uma banda amorfa como consequência da sua estrutura desordenada pela presença de anéis de diferentes tamanhos.

A pequena banda amorfa que se observa nos nanotubos de carbono pode estar relacionada com que os nanotubos possuem carbono amorfo como impureza resultante do seu processo de preparação. Os carbonos amorfos têm diferentes comprimentos de ligação C-C e diferente curvatura e influenciam a superfície e a oxidação dos nanotubos. (50)

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS OXIDADAS

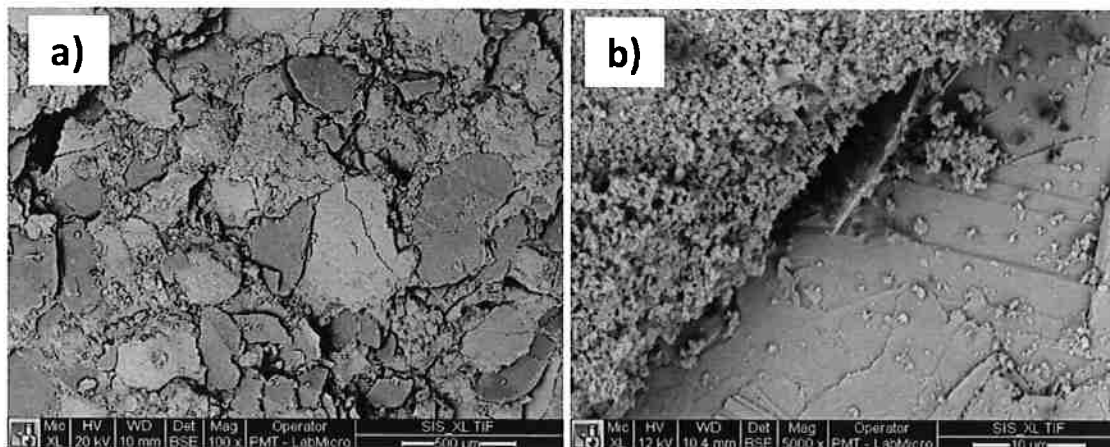
Para as caracterizações morfológicas e químicas das amostras oxidadas no forno Jung, foi selecionado um exemplar de cada experimento para ser analisado por MEV e outro para ser analisado por DRX. Adicionalmente foi feita a análise EDS das amostras para determinar se as mesmas ainda continham carbono depois do ensaio de oxidação. Na sequência, são apresentadas as análises de cada tipo de experimento separadamente, seguido pelas análises das amostras ensaiadas isotermicamente e, posteriormente, a comparação entre todos os experimentos.

4.2.1 0AI-NFG900

4.2.1.1 MEV/EDS

Para determinar a morfologia e as fases presentes dos briquetes depois de serem submetidos a tratamento térmico, foi selecionada uma amostra e sua área central foi analisada por MEV acoplado a EDS, obtendo os resultados apresentados a seguir.

Figura 23 (a e b) – Fotomicrografias de um briquete 0AI-NFG900 ensaiado até 900°C com patamar de 30 minutos nessa temperatura, obtidas por MEV



Nas Figuras 23a e 23b pode-se observar a presença de duas regiões com diferentes cores: uma delas (a escura) tem morfologia similar à apresentada pelos flakes de grafite, enquanto que a outra fase apresenta uma estrutura similar à da alumina. Para verificar os elementos presentes em cada região foi realizada a análise EDS sobre dois pontos localizados um na área escura e outro na área clara da amostra, obtendo as seguintes quantidades aproximadas.

Tabela 10- Elementos presentes na área central de um briquete de 0Al-NFG900 com patamar em 900°C por 30 minutos

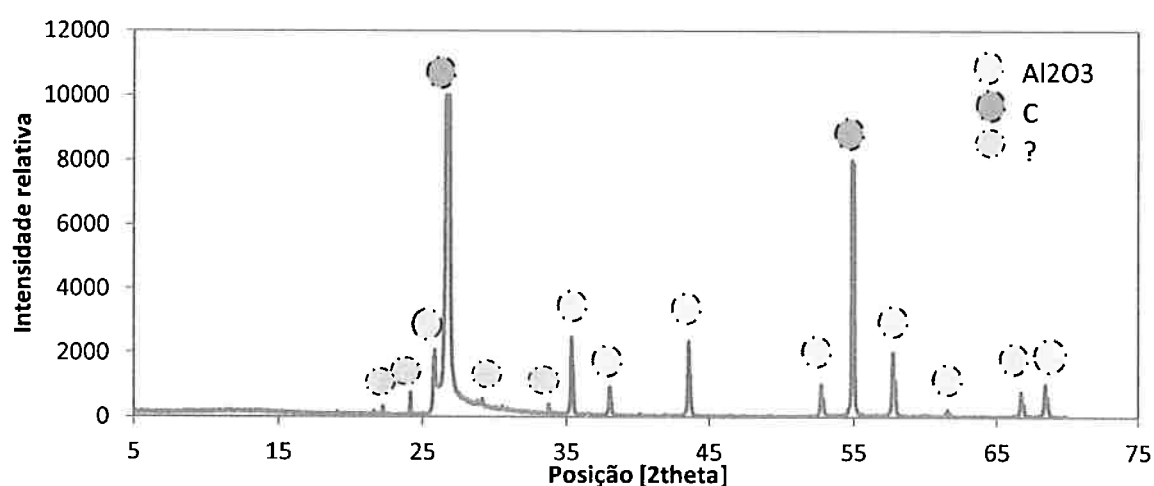
	C (%p)	O (%p)	Al (%p)
Área clara	24,05	17,52	58,42
Área escura	92,27	4,36	3,37

Os resultados encontrados parecem indicar que as regiões claras e escuras da Figura 23a são alumina e grafite respectivamente.

4.2.1.2 DRX

Para a análise das fases formadas nos briquetes 0Al-NFG900 foi selecionada uma amostra e analisada mediante DRX, obtendo o difratograma apresentado a seguir.

Figura 24 - Difratograma de raios X de um briquete de 0Al-NFG900 com patamar de 60 minutos em 900°C



Na Figura 24 pode ser visto que na temperatura trabalhada (900°C) a amostra apresenta duas fases cristalinas: alumina e grafite, indicando que não ocorreram reações

entre as matérias-primas, como era esperado pela alta refratariedade dessas duas matérias-primas. Esse resultado parece confirmar a hipótese anterior sobre a composição das regiões claras e escuras da amostra.

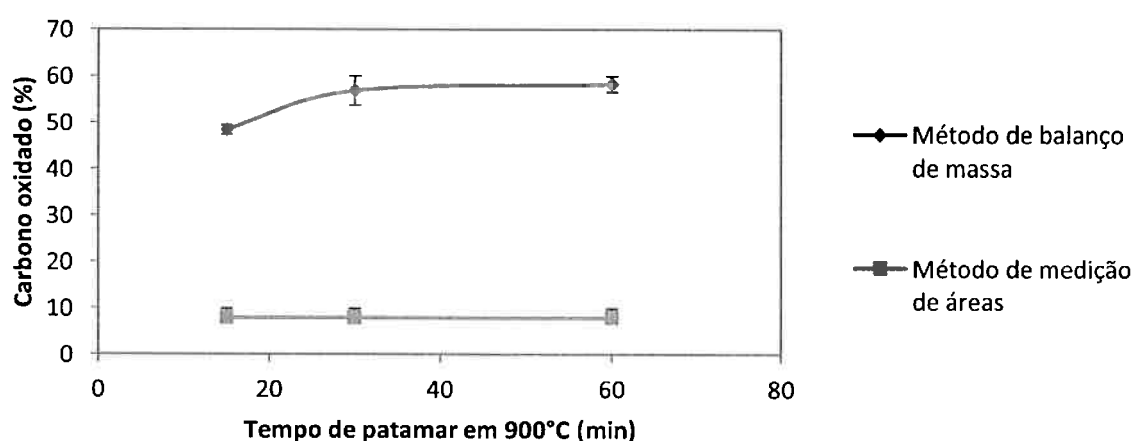
Também pode ser notado que o difratograma apresentou uns picos que não puderam ser identificados. Esses picos foram comparados com os das matérias-primas usadas para a elaboração dos briquetes e evidenciou-se que não coincidiram com nenhuma delas.

Cabe destacar que o difratograma não apresentou nenhuma banda que acusasse a presença de uma fase amorfa na amostra, levando à conclusão de que o ligante foi oxidado completamente.

4.2.1.3 Medição da oxidação do carbono

A oxidação do carbono foi mensurada pelos métodos de balanço de massa e mediação de áreas. O balanço de massa foi feito considerando os resultados da análise química da amostra, ou seja, considerando que não houve reações entre a alumina e o grafite, e que a variação da massa da amostra é devida unicamente à oxidação do carbono da resina e do grafite. Obtiveram-se os valores apresentados na Figura 25.

Figura 25- Medições da oxidação do carbono em briquetes 0Al-NFG900



A partir da Figura 25 pode-se notar que houve grandes diferenças entre os valores encontrados com o método de balanço de massa e com o método de medição de áreas.

Essa diferença pode ser devida ao fato de que pelo método de medição de áreas não é levada em conta a oxidação da resina (ela pode ter sido oxidada completamente por sua maior reatividade, portanto, o raio escuro só contém flakes de grafite), enquanto que com o método de balanço de massa é possível obter os valores de oxidação do carbono proveniente da fonte de carbono principal e do ligante combinados.

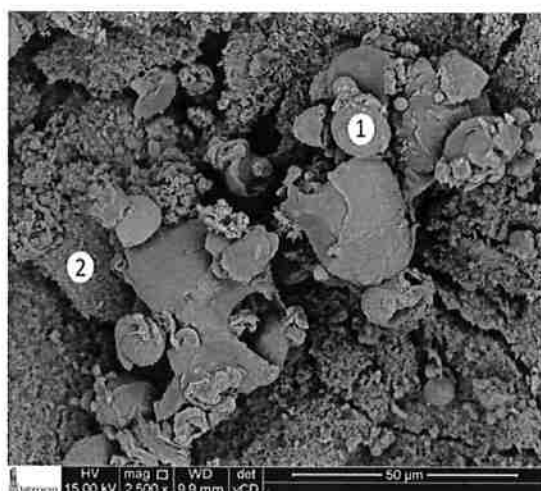
Em relação aos valores obtidos pelo método de balanço de massa pode-se notar que houve um aumento da porcentagem de oxidação do carbono com o tempo, mas que esse aumento não segue uma tendência linear. O decrescimento da taxa de oxidação com o tempo possivelmente está relacionado com a diminuição da área superficial da interface de reação pela forma cilíndrica da amostra. (55) Na medida em que a interface de oxidação se movimenta ao interior do briquete, a pressão parcial de oxigênio diminui já que as moléculas de oxigênio têm que difundir maiores distâncias para estar em contato com o carbono, o que resulta em uma diminuição da taxa de oxidação do último. (55)

4.2.2 2,5Al-CN1200

4.2.2.1 MEV/EDS

Para o estudo da morfologia da amostra 2,5Al-CN1200 foi selecionado um briquete tratado com patamar de 30 minutos em 1200°C e analisado por MEV, obtendo a fotomicrografia mostrada na Figura 26.

Figura 26 - Fotomicrografia de um briquete 2,5Al-CN1200 ensaiado até 1200°C com patamar de 30 minutos nessa temperatura, obtida por MEV



Na Figura 26 é possível observar partículas irregulares sobre uma matriz que se assemelha à alumina inicial adicionada à amostra. Para determinar os elementos presentes na amostra, foi realizada a análise EDS nos pontos da amostra identificados na figura, encontrando alumínio, carbono e oxigênio nos dos pontos. (Ver valores da análise no Apêndice B).

A partir dos dados obtidos por EDS e a proporção atômica dos elementos encontrados infere-se que a fase na qual está colocado o ponto 2 é alumina. A amostra contém carbono que poderia ser remanescente do ensaio ou poderia vir da resina epóxi na qual foi submergida a amostra antes de ser cortada.

4.2.2.2 Modelamento do sistema

Em primeiro lugar, foram consideradas possíveis reações que poderiam acontecer no sistema com os elementos encontrados por análise EDS e que poderiam modificar a massa da amostra. Para essas reações calcularam-se os ΔG a 1200°C (Tabela 11).

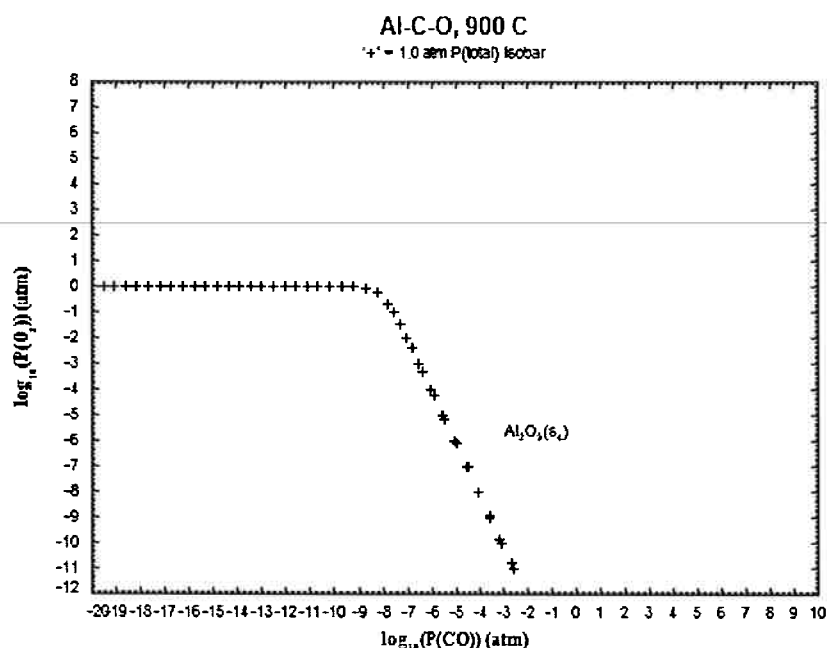
Tabela 11- Reações possíveis nos briquetes 2,5Al-CN1200

Reação	$\Delta G_{1200^\circ\text{C}}$ (J)
$4Al_{(s)} + 3O_{2(g)} \leftrightarrow 2Al_2O_{3(s)}$	-819701

Como pode ser notado na Tabela 11 a reação de oxidação do alumínio é espontânea na temperatura estudada.

Seguidamente, foi realizado o modelamento do sistema em estudo mediante o software FactSage, obtendo os resultados apresentados na Figura 27.

Figura 27- Modelamento em FactSage do sistema Al-C-O a 900°C

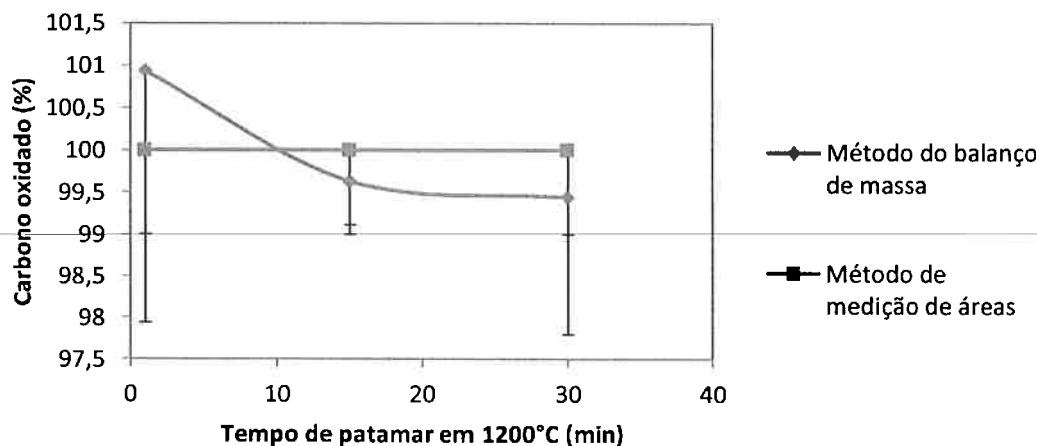


A partir do modelamento pode ser visto que no equilíbrio termodinâmico a fase Al_2O_3 é estável e não há presença de carbono no sistema. Esse resultado confirma que a formação de óxido de alumínio é favorável na temperatura estudada. No entanto, pelos fatores cinéticos da reação, não se poderia assumir que o sistema atingiu o equilíbrio termodinâmico.

4.2.2.3 Medição da oxidação

Como não se conhece se ainda resta alumínio sem reagir na amostra, pois não há certeza de que o sistema atingiu o equilíbrio termodinâmico, foram realizados os balanços de massa assumindo diferentes porcentagens de alumínio reagido. Dos valores encontrados observou-se que assumindo 60% de alumínio reagido obtiveram-se valores de porcentagem de carbono oxidado próximos aos encontrados pelo método de medição de áreas. Os valores de porcentagem de carbono oxidado calculados pelos dois métodos são apresentados na Figura 28.

Figura 28 - Medições da oxidação do carbono em briquetes 2,5Al-CN1200



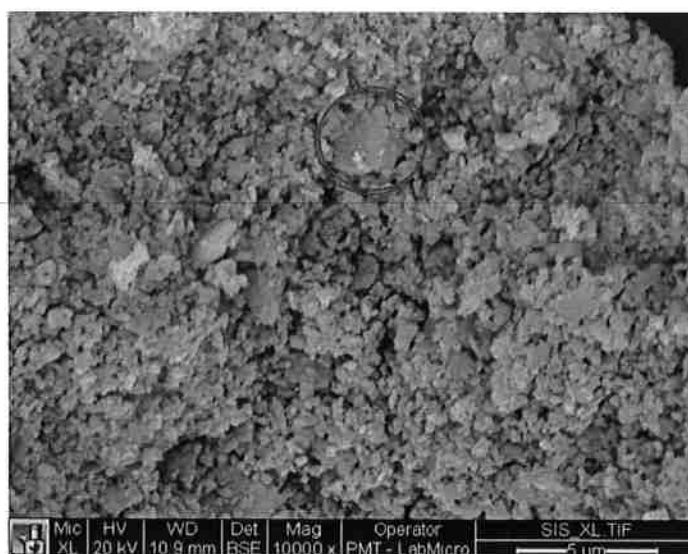
A partir da Figura 28 pode-se observar que ambos os métodos indicam que todas as amostras tratadas até 1200°C se oxidaram completamente, mesmo as mantidas nessa temperatura por um minuto, o que poderia sugerir que as amostras se oxidaram completamente durante o aquecimento, antes de atingir os 1200°C. A partir desses resultados pode-se assumir que o carbono encontrado por MEV provém da resina epóxi adicionada para o corte do briquete.

4.2.3 5Al-SSP1050

4.2.3.1 MEV/EDS

Para a análise da morfologia dos briquetes 5Al-SSP1050 foi selecionada uma amostra mantida em 1050°C durante 15 minutos e foi observada por MEV, obtendo a fotomicrografia mostrada na Figura 29.

Figura 29 - Fotomicrografia de um briquete 5Al-SSP1050 tratado termicamente até 1050°C com patamar de 15 minutos nessa temperatura, obtida por MEV



Na Figura 29 pode ser observada a presença de uma partícula arredondada com morfologia similar à do alumínio, rodeada de uma fase cuja morfologia se assemelha a da alumina adicionada inicialmente. Para ver os elementos presentes na amostra, foi realizada a análise EDS da área central da mesma, encontrado que a amostra continha alumínio, oxigênio e carbono. Os valores da análise EDS são mostrados no Apêndice C.

Apesar de que com a EDS foi determinada a presença de carbono na amostra, não é possível afirmar que esse carbono é uma parcela remanescente no briquete depois do tratamento térmico ou se o mesmo vem da resina epóxi usada para cortar.

4.2.3.2 Modelamento do sistema

Ainda para a amostra anterior, foi calculado o ΔG a 1050°C da possível reação que poderia ocorrer no sistema com os elementos encontrados com EDS e que resultariam na modificação da massa da amostra. O valor encontrado é mostrado na Tabela 12.

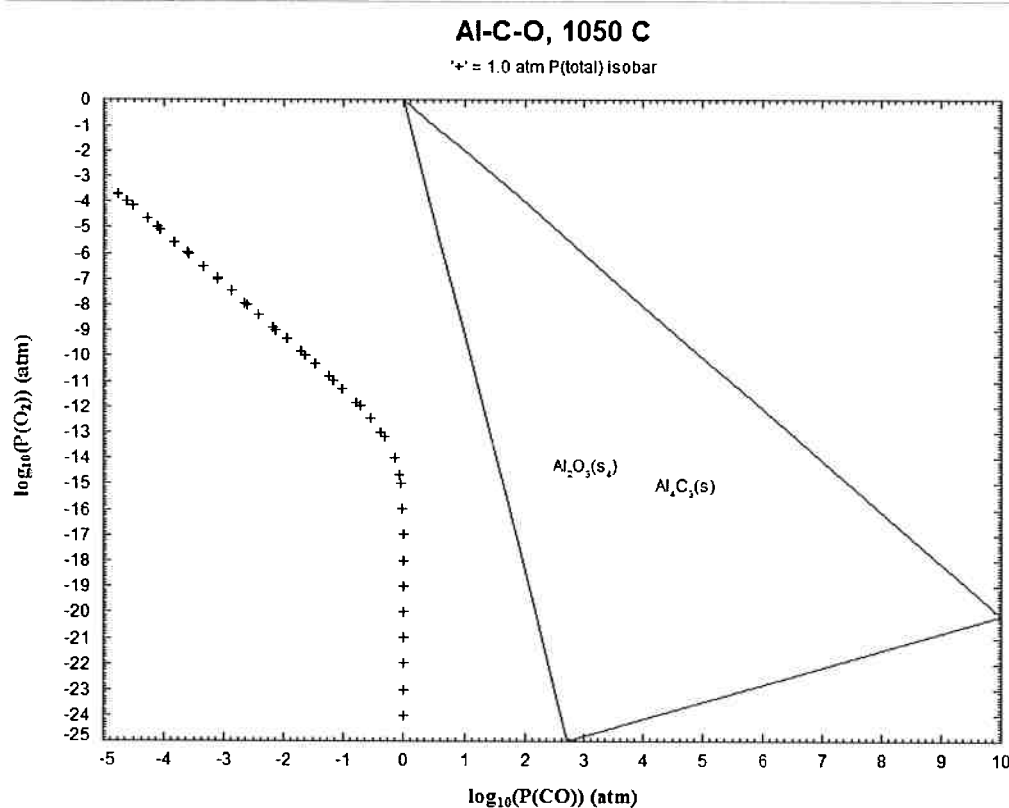
Tabela 12 - Reações possíveis nos briquetes 5Al-SSP1050

Reação modificadora de massa	$\Delta G_{1200^{\circ}\text{C}}$ (J)
$4\text{Al}_{(s)} + 3\text{O}_{2(g)} \leftrightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$	-857694

O valor de ΔG apresentado na Tabela 12 indica que a reação de oxidação do alumínio é espontânea a 1050°C.

Adicionalmente foi realizado o modelamento do sistema em FactSage, obtendo a figura mostrada a continuação.

Figura 30-Modelamento em FactSage do sistema Al-C-O a 1050°C

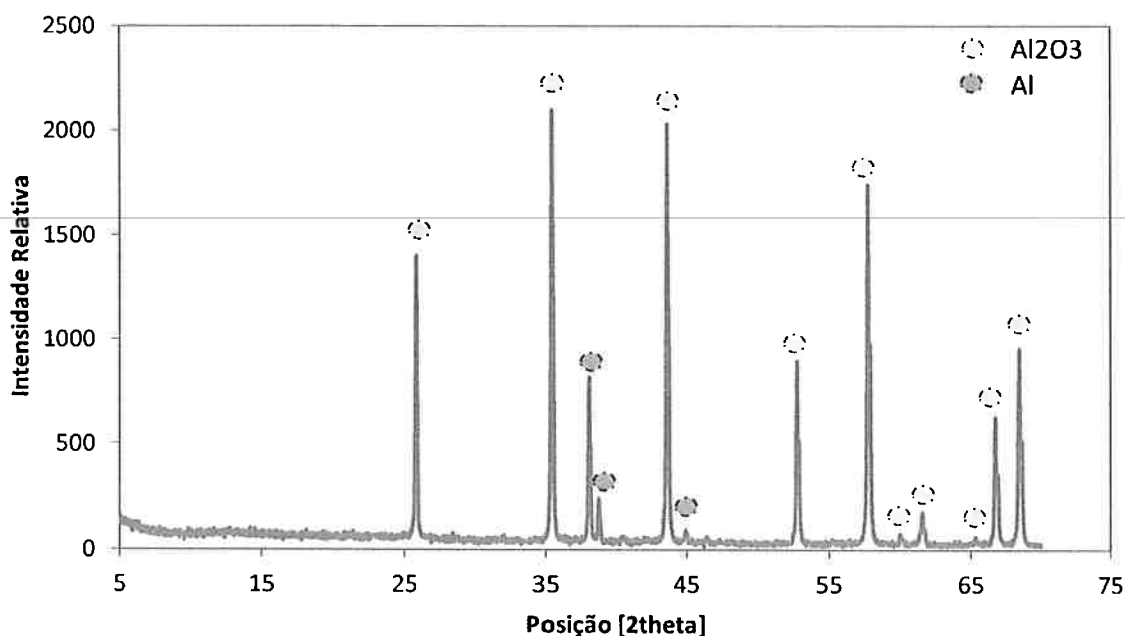


Pode ser visto que na temperatura estudada, dependendo da pressão parcial de CO, pode ter lugar a formação da fase Al_4C_3 . Isso coincide com o reportado por Luz *et al.* (1) que sugeriram a formação da fase Al_4C_3 a partir de 660°C.

4.2.3.3 DRX

Para o análise das fases formadas nos briquetes 5Al-SSP1050 foi selecionada uma amostra e analisada mediante DRX, obtendo o difratograma apresentado a continuação.

Figura 31 - Difratoograma de raios X de um briquete de 5Al-SSP1050 com patamar de 5 minutos a 1050°C



Pode-se observar na Figura 31 que a amostra contém alumínio e alumina. Igualmente, pode-se notar que no início do difratograma, até aproximadamente $2\theta=35$ a curva da amostra 5Al-SSP1050 apresenta uma pequena banda que poderia implicar a presença de uma fase amorfa, com a possibilidade de ser carbono amorfo proveniente do piche, da resina novolaca ou da resina epóxi.

Cabe destacar que não foi encontrada a fase Al_4C_3 . Porém, sua formação não pode ser descartada, já que ela pode estar presente em uma quantidade muito pequena (menor do que 5% do peso da amostra) não sendo detectada pela análise por DRX.

4.2.3.4 Medição da oxidação

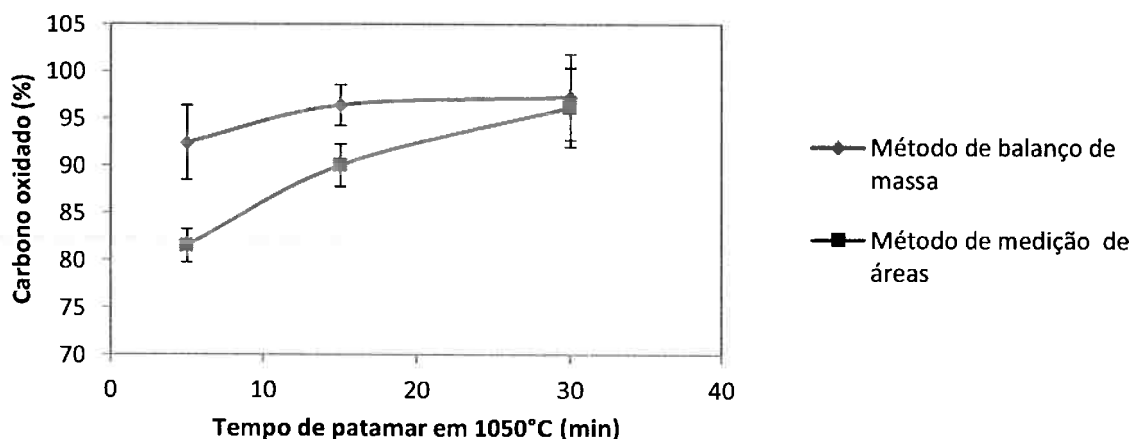
Levando em conta que a fase Al_4C_3 não foi determinada por DRX e que sua formação não modifica a massa do briquete, não foi considerada sua formação para o balanço de massa.

Determinou-se que a formação de alumina é favorável, mas também se evidenciou que a amostra ainda contém alumínio (em base ao difratograma de raios X), confirmando

que o sistema não atingiu o equilíbrio termodinâmico. Por isso, foi realizado o balanço de massa para distintas porcentagens de alumínio reagido.

De todos os valores encontrados pelo balanço de massa, observou-se que assumindo que o alumínio ficou nas amostras sem reagir, os valores de oxidação do carbono se assemelhavam com os resultados obtidos pelo método de medição de áreas. Assim, assumiu-se que não houve oxidação do alumínio. Os valores de carbono oxidado encontrados pelos dois métodos são apresentados na Figura 32.

Figura 32 - Medições da oxidação do carbono em briquetes 5Al-SSP1050



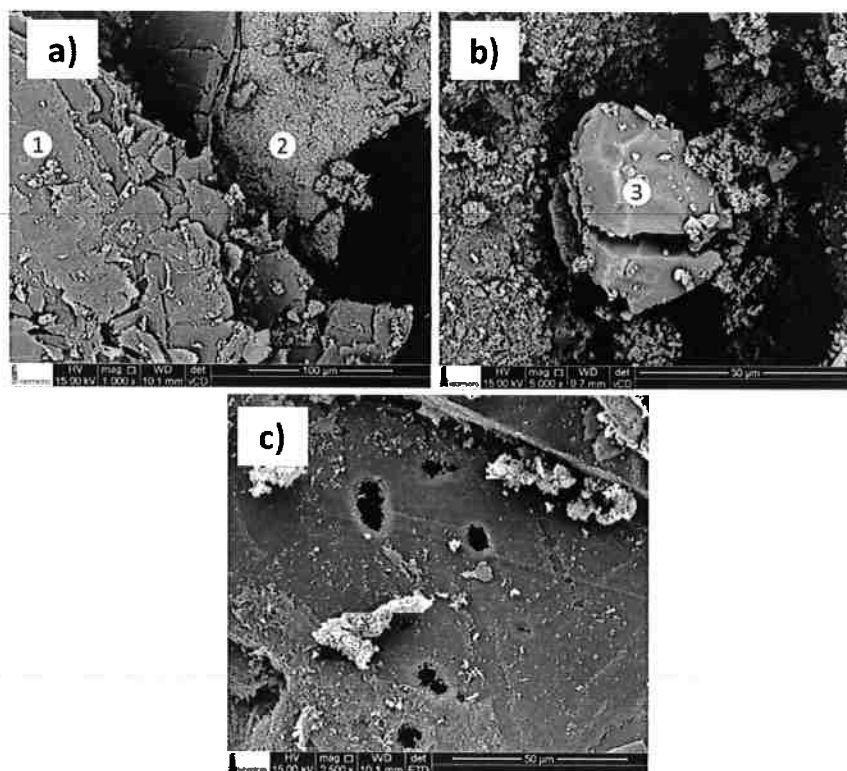
Pode-se observar na Figura 32 que por ambos os métodos se determinou um aumento da porcentagem de carbono oxidado com o tempo, além de uma redução da velocidade de oxidação com o tempo.

4.2.4 5Si-NFG1200

4.2.4.1 MEV/EDS

A morfologia dos briquetes 5Si-NFG1200 foi analisada pela análise por MEV de uma amostra tratada até 1200°C, com um patamar de 30 minutos a essa temperatura. Obtiveram-se as fotomicrografias apresentadas na Figura 33.

Figura 33 (a-c) - Fotomicrografias em diferentes zonas de um briquete 5Si-NFG1200 ensaiado até 1200°C com patamar de 30 minutos nessa temperatura, obtidas por MEV



Na Figura 33a podem-se distinguir duas fases, uma das quais é possivelmente grafite devido a sua morfologia lamelar. Na Figura 33b pode-se observar uma partícula grande com morfologia irregular, parecida à do silício, rodeada de partículas menores que são possivelmente de alumina. Na Figura 33c pode-se evidenciar a presença de poros em uma estrutura plana que parece ser grafite. Essa porosidade pode estar relacionada à oxidação do carbono, na qual o carbono reage com o oxigênio da atmosfera, formando $\text{CO}_{(g)}$ e, conseqüentemente, gerando poros. (11) Cabe destacar que a aparição de porosidade nas lamelas de grafite representa o efeito mais notório da oxidação do carbono, sendo que em outras zonas pode ter oxidação do carbono, mas que só é evidenciada por pequenas irregularidades na superfície, que não são facilmente visíveis.

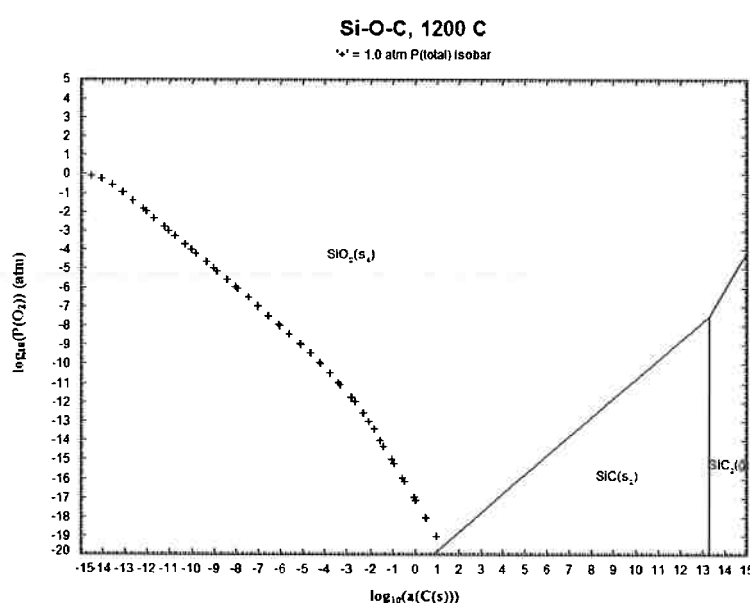
Para identificar os elementos presentes na amostra foi feita a análise EDS nos pontos mostrados na Figura 33 (a e b), encontrando C, O, Al e N no ponto 1; C, O e Al no ponto 2 e Si, O e Al e no ponto 3. A proporção de C determinada no ponto 1 é muito maior aos outros elementos, indicando que é uma partícula de grafite. De modo semelhante, a

proporção em peso de Si no ponto 3 é muito grande em comparação aos outros elementos (ver Apêndice D) acusando a que nesse ponto há uma partícula de silício, como suposto anteriormente.

4.2.4.2 Modelamento do sistema

O modelamento do sistema Si-O-C a 1200°C foi realizado com o programa FactSage, obtendo a figura apresentada a seguir.

Figura 34- Modelamento em FactSage do sistema Si-O-C a 1200°C



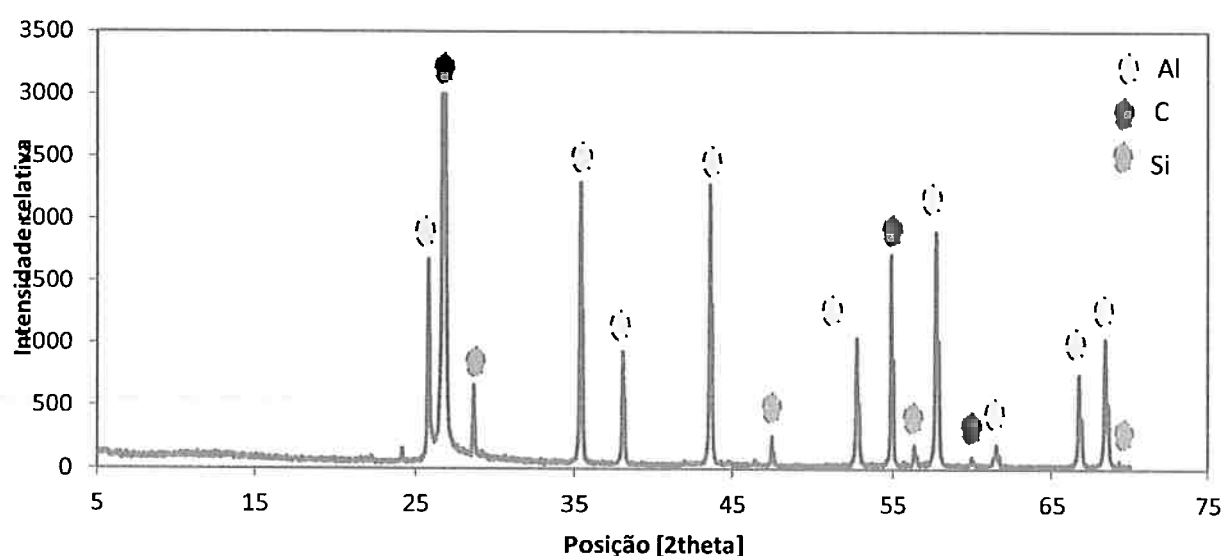
Na Figura 34 pode-se observar que, no equilíbrio termodinâmico, dependendo das pressões parciais de CO e O₂ podem existir as fases SiO₂, SiC ou SiC₂. Porém, como para os briquetes anteriores, não se pode assumir que o equilíbrio termodinâmico foi atingido.

Em relação à frase anterior, pode-se observar que com a MEV e a EDS determinou-se a presença de grafite nos briquetes (confirmada depois com DRX), que não existiria como elemento sozinho no equilíbrio. Isso indica que o sistema não atingiu o equilíbrio termodinâmico.

4.2.4.3 DRX

Para a análise das fases químicas formadas nos briquetes 5Si-NFG1200 foi selecionada uma amostra e analisada por DRX, obtendo o difratograma apresentado na Figura 35.

Figura 35-Difratograma de raios X de um briquete de 5Si-NFG1200 com patamar de 30 minutos em 1200°C



A partir da Figura 35 pode ser visto que na amostra ainda ficaram silício e grafite sem reagir, e que não foram formadas fases diferentes às das matérias primas adicionadas. É possível ter sido formado SiO_2 amorfo, que não seria identificável no difratograma, mas é pouco provável pois não é notória uma banda que indique a presença de uma fase amorfa. A existência de grafite e silício sem reagir confirma que o sistema não atingiu o equilíbrio termodinâmico.

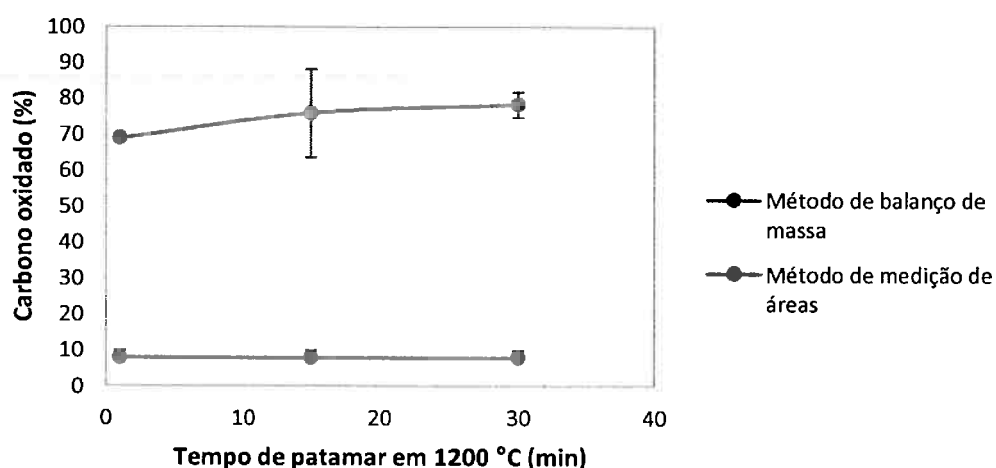
4.2.4.4 Medição da oxidação

Apesar da formação de SiC ser favorável termodinamicamente na temperatura trabalhada e que foi reportada a aparição dessa fase em refratários MgO-C na mesma temperatura, (56) não foi determinada a presença de whiskers dessa fase nos briquetes 5Si-NFG1200 com MEV nem com DRX.

Não foi considerada a ocorrência da reação de oxidação passiva do SiC que levasse à formação de SiO_2 pois não foi evidenciada a presença da última com DRX. Além disso, todas as amostras foram ensaiadas em condições atmosféricas ambientais, ou seja, a pressão de oxigênio é aproximadamente 0,2atm, e Roy et al. (37) reportaram que a oxidação passiva acontece em pressões parciais de oxigênio perto de 0,98atm (1bar).

Como consequência do anterior, para o balanço de massa assumiu-se que o silício não reagiu e, portanto, que a perda de massa da amostra foi devida unicamente à oxidação de carbono e a saída da água. Os valores de porcentagem de carbono oxidado determinados pelo método de balanço de massa e pelo método de medição de áreas estão apresentados na Figura 36.

Figura 36- Medições da oxidação do carbono em briquetes 5Si-NFG1200

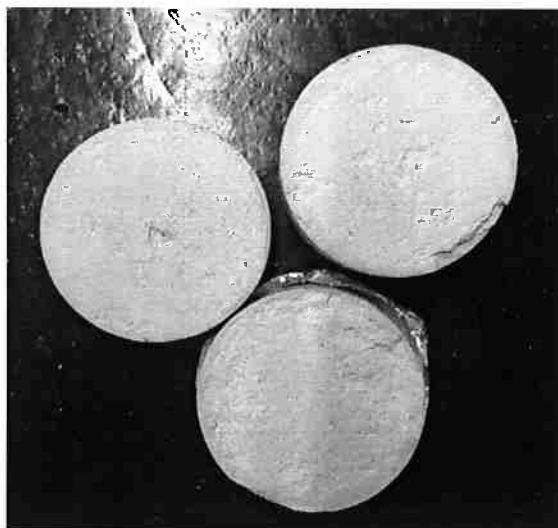


Na Figura 36 pode-se notar que com o método de medição de áreas foi determinada uma porcentagem de oxidação do carbono muito pequena em comparação com os valores encontrados pelo método de balanço de massa. A diferença entre os resultados obtidos está relacionada com as limitações de cada método de medição. Pelo método de medição de áreas a caracterização é feita visualmente e só é evidente quando há a desapareção de partículas completas. Porém, nos briquetes 5Si-NFG1200 evidenciou-se a oxidação do carbono na Figura 33c pela aparição de porosidade nos flakes de grafite, que não é considerada no método de medição de áreas.

4.2.5 0Si-CN1050

Todos os briquetes 0Si-CN1050 encontraram-se totalmente brancos depois dos tratamentos térmicos com diferentes tempos de patamar, como mostrado na Figura 37, portanto, assumiu-se que todo o carbono proveniente dos nanotubos reagiu.

Figura 37-Briquetes 0Si-CN1050 depois de ensaio de oxidação até 1050°C com patamar de 15 minutos.

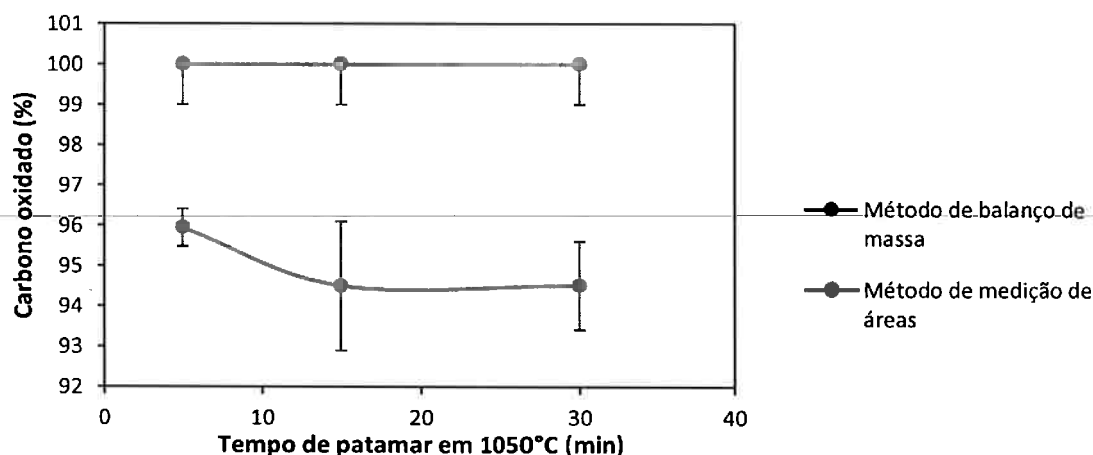


Adicionalmente, as amostras não possuíam nenhum metal que pudesse levar a formação de uma nova fase. Portanto, não foi realizada a avaliação desses briquetes por MEV nem DRX.

4.2.5.1 Medição da oxidação

A oxidação do carbono foi medida pelos métodos de balanço de massa e medição de áreas, obtendo os valores apresentados na Figura 38.

Figura 38 - Medições da oxidação do carbono em briquetes 0Si-CN1050



Pode-se observar na Figura 38 que os valores encontrados de porcentagem de carbono oxidado pelo método de balanço de massa indicam que as amostras ainda possuem carbono sem reagir, contrariamente ao que foi determinado pelo método de medição de áreas. Porém, a porcentagem de carbono não oxidada é muito pequena, o que justifica que não tenha sido observada no momento da medição dos raios.

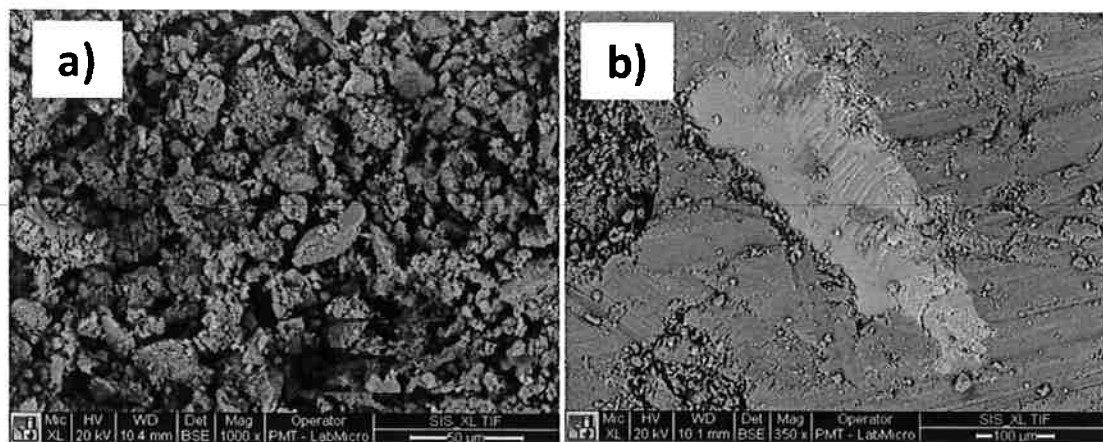
Apesar das pequenas variações dos valores encontrados pelos dois métodos de medição, nos dois é apreciável uma alta porcentagem de oxidação do carbono, mesmo para o menor tempo de patamar. Isso está relacionado com a alta reatividade dos nanotubos decorrente do pequeno tamanho de partículas e a que a amostra não possuía nenhum aditivo que ajudasse a inibir a oxidação do carbono.

4.2.6 2,5Si-SSP900

4.2.6.1 MEV/EDS

Para a avaliação da morfologia dos briquetes 2,5Si-SSP900 depois dos ensaios de oxidação, foi escolhido um corte de uma amostra tratada até 900°C com um patamar de 30 minutos nessa temperatura e analisado por MEV. Obtiveram-se as fotomicrografias apresentadas na Figura 39.

Figura 39 (a e b)- Fotomicrografias em diferentes zonas de um briquete 2,5Si-SSP900 ensaiado até 900°C com patamar de 30 minutos nessa temperatura, obtidas por MEV



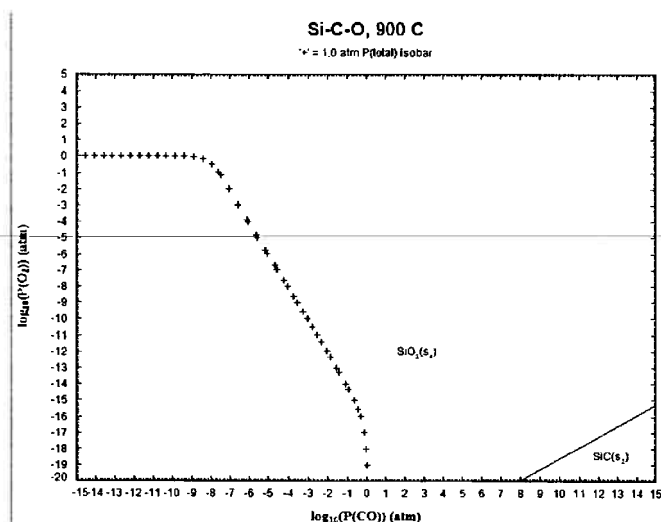
Na Figura 39a pode-se observar uma fase cuja morfologia irregular se assemelha com a alumina, enquanto que na Figura 39b são diferenciáveis duas fases: uma delas (a central) possui uma morfologia irregular, cuja rugosidade lembra ao silício, rodeada por outra fase, que é possivelmente alumina.

Com o objetivo de identificar os elementos presentes na amostra depois do ensaio de oxidação, foi realizada a análise EDS das áreas mostradas na Figura 39, encontrando C, O, Al, Si na área da Figura 39a e um alto teor de Si, e vestígios de Al na área da Figura 39b. Dos resultados de EDS pode-se inferir que a parte mais clara da amostra na Figura 39b é silício metálico e o alumínio encontrado pode vir da alumina.

4.2.6.2 Modelamento do sistema

Foi realizado o modelamento do sistema Si-O-C a 900°C no software FactSage obtendo a figura apresentada a continuação.

Figura 40- Modelamento em FactSage do sistema Si-O-C a 900°C



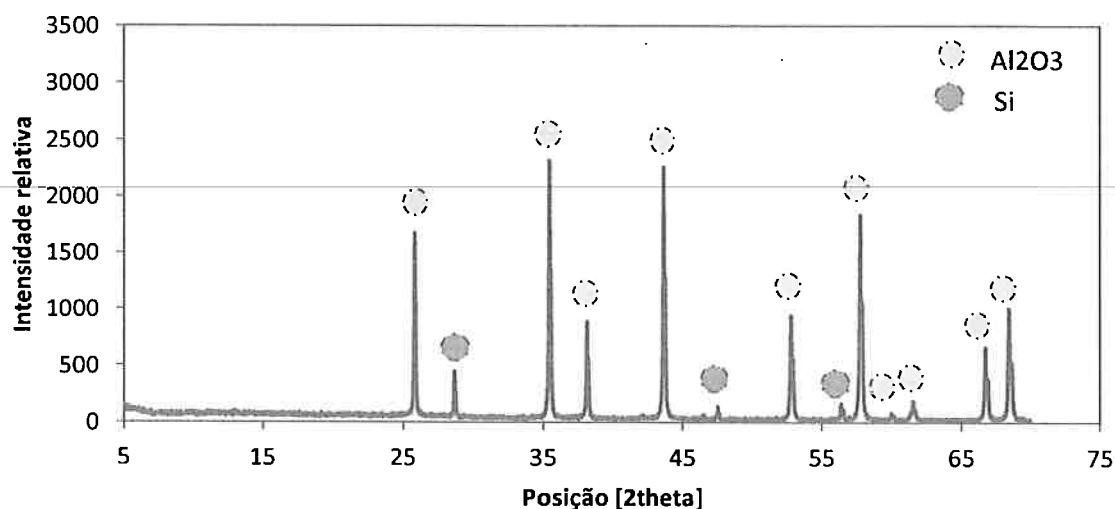
Pode ser observado na Figura 40 que no equilíbrio termodinâmico, dependendo das pressões parciais de O_2 e CO_2 , pode ser estável a fase SiO_2 ou a fase SiC . Porém, como nos casos anteriores, não se pode ter certeza do que o sistema atingiu o equilíbrio termodinâmico.

4.2.6.3 DRX

Para determinar as fases formadas durante o ensaio de oxidação, uma amostra ensaiada com patamar em 900°C durante 15 minutos foi analisada mediante DRX, obtendo o difratograma mostrado na Figura 41.

Com o difratograma mostrado na Figura 41 pode-se afirmar que na amostra ainda resta silício sem reagir, indicando que o sistema não atingiu o equilíbrio termodinâmico. Adicionalmente pode ser observada uma pequena banda amorfa ao início do difratograma que poderia indicar a presença de carbono amorfo ou de sílica amorfa.

Figura 41-Difratograma de raios X de um briquete de 2,5Si-SSP900 com patamar de 15 minutos em 900°C



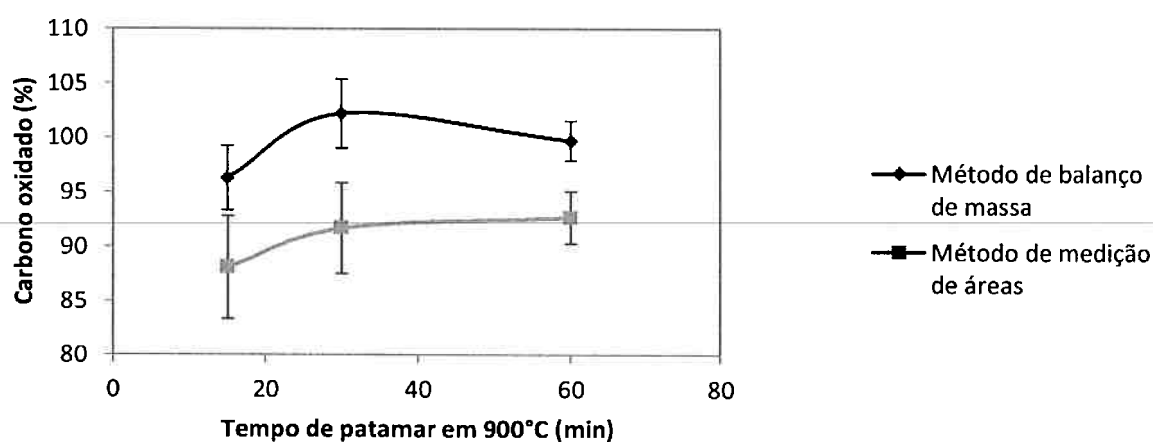
A partir dos resultados encontrados com DRX e com MEV, inferiu-se que a área mostrada na Figura 39a poderia corresponder à matriz de alumina com partículas de silício metálico e de carbono dispersas.

4.2.6.4 Medição da oxidação

Apesar da formação de SiC ser favorável termodinamicamente na temperatura estudada, não foi determinada a presença dessa fase com o DRX nem encontraram-se whiskers característicos de este material por MEV. Então, assumiu-se que a fase SiC não foi formada e que, consequentemente, não houve formação de óxidos de silício. Assim, os cálculos para o balanço de massa foram feitos assumindo que não houve transformação do silício.

Com os métodos de balanço de massa e de medição de áreas foram obtidos os valores apresentados na Figura 42.

Figura 42 - Medições da oxidação do carbono em briquetes 2,5Si-SSP900

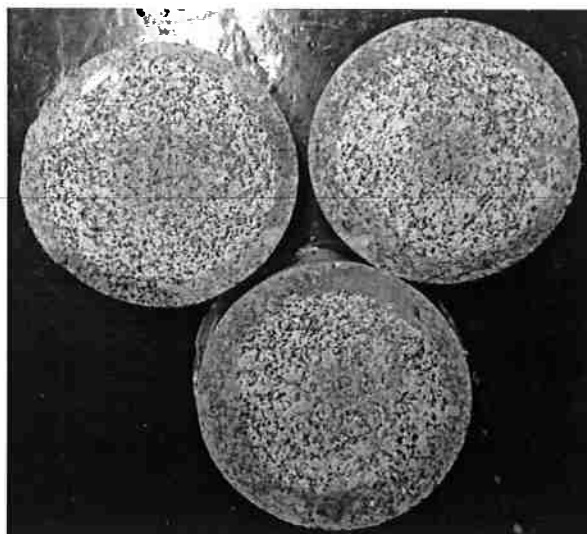


Pode-se observar na Figura 42 que pelo método de medição de áreas obtiveram-se valores de porcentagem de carbono oxidado que indicam que a taxa de oxidação diminuiu com o tempo. O mesmo pode ser dito dos valores encontrados pelo método de balanço de massa considerando os erros das medições. Esse comportamento era esperado devido à redução da pressão parcial de oxigênio na medida em que a interfase de reação desloca-se para o interior do briquete.

4.2.7 2,5B-NFG1050

Observou-se que todas as amostras contendo boro e grafite não apresentaram diminuição do raio contendo carbono, como mostrado na Figura 43. Portanto, assumindo que a amostra apresentaria os mesmos componentes que foram adicionados para fazer as misturas, considerou-se irrelevante fazer a análise EDS das mesmas.

Figura 43 – Briquetes 2,5B-NFG1050 depois de ensaio de oxidação até 1050°C com patamar de 15 minutos

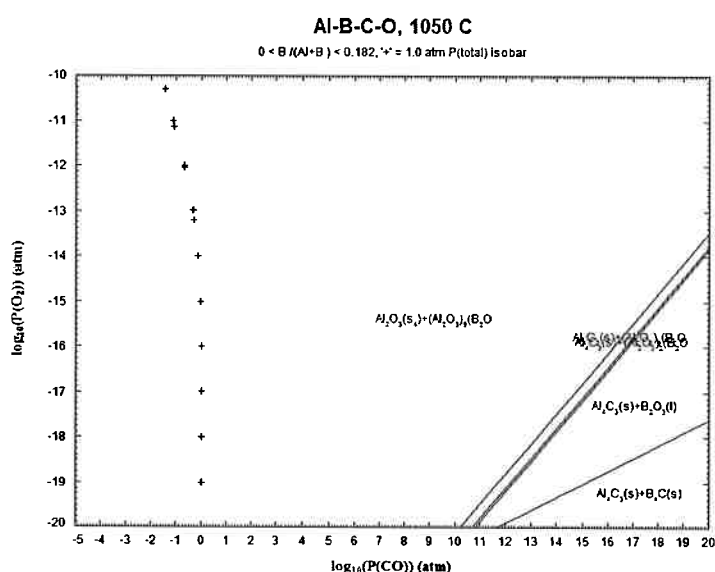


Na Figura 43 pode-se observar que as amostras apresentaram regiões mais escuras nas bordas. Tais regiões possuem essa cor devido à penetração da resina epóxi usada para o corte dos briquetes.

4.2.7.1 Modelamento do sistema

O modelamento computacional do sistema Al-B-C-O foi realizado no software FactSage obtendo a figura apresentada a seguir.

Figura 44- Modelamento em FactSage do sistema Al-B-C-O a 1050°C



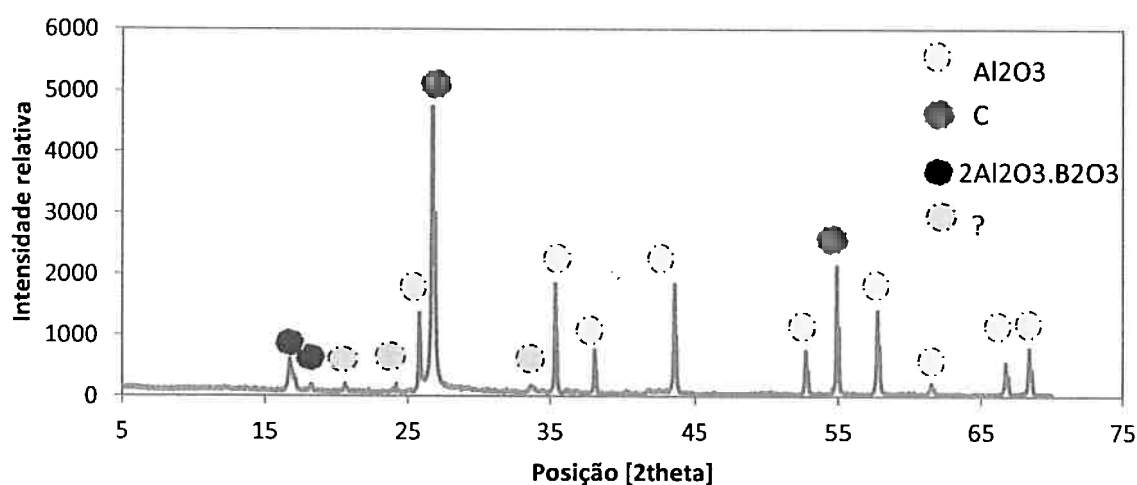
A partir da Figura 44 pode ser observado, que para o sistema Al-B-C-O, na temperatura de 1050°C pode ter lugar a formação de óxido de boro, que pode se combinar com a alumina para compor um boroaluminato.

A formação de carbeto de alumínio é improvável, pois todo o alumínio no sistema está como constituinte da alumina, que é muito estável (até temperaturas de 1700-2000°C). (57)

4.2.7.2 DRX

Para determinar se havia sido formada alguma fase que influenciasse a susceptibilidade à oxidação do carbono, foi realizada a análise DRX de uma amostra submetida a tratamento térmico até 1050°C com patamar de 15 minutos nessa temperatura e foi obtido o difratograma apresentado na Figura 45.

Figura 45 - Difratograma de raios X de um briquete de 2,5B-NFG1050 com patamar de 15 minutos em 900°C



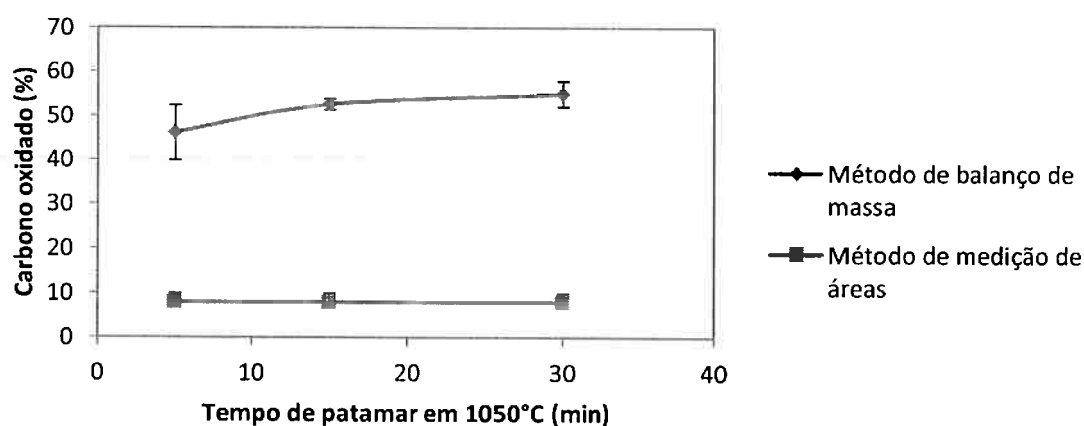
Pela análise do difratograma mostrado na Figura 45 observou-se que durante o ensaio de oxidação foi encontrada a presença da fase B_2O_3 . É conhecido que essa fase ajuda na prevenção da oxidação dos refratários, devido a que forma uma camada protetora sobre a superfície dos mesmos, inibindo a difusão do oxigênio. (1)

Um fato interessante é que na amostra analisada há presença de uma fase desconhecida que parece ser ligante. Esse fato não pôde ser verificado, mas poderia estar relacionado com que o boro em temperaturas elevadas atua como catalizador da reação de grafitação do carbono, ou seja, proporciona uma estrutura mais uniforme à resina, beneficiando sua resistência à oxidação. (13)

4.2.7.3 Medição da oxidação

A oxidação do carbono em amostras 2,5B-NFG1050 mensurou-se pelos métodos de medição de raio e balanço de massa, obtendo os valores apresentados na Figura 46.

Figura 46 – Medições da oxidação do carbono em briquetes 2,5B-NFG1050



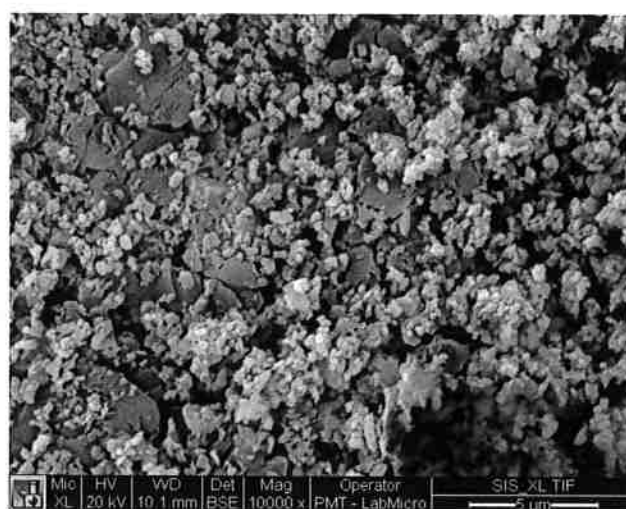
Pode ser visto que os valores da porcentagem de carbono oxidado medidos pelo método do balanço de massa diferem dos valores encontrados pelo método de medição das áreas. O principal motivo dessa diferença pode estar relacionado com o anteriormente comentado, que com o método de balanço de massa se determina a porcentagem de oxidação dos carbonos da resina e da fonte principal em conjunto, enquanto que com o método de medição das áreas só se mede a porcentagem de carbono oxidado proveniente da fonte principal. Porém, esse não poderia ser o único motivo já que foi verificado que as variações de massa durante os ensaios de oxidação são maiores do que a massa de ligante nas amostras, indicando que também houve oxidação do carbono da fonte principal.

4.2.8 5B-CN900

4.2.8.1 MEV/EDS

A análise da morfologia das amostras 5B-CN900 depois de oxidadas foi realizada com a avaliação por MEV de uma amostra com patamar de 30 minutos a 900°C, obtendo a fotomicrografia mostrada na Figura 47.

Figura 47 - Fotomicrografia da região central de um briquete 5B-CN900 ensaiado até 900°C com patamar de 30 minutos nessa temperatura, obtida por MEV



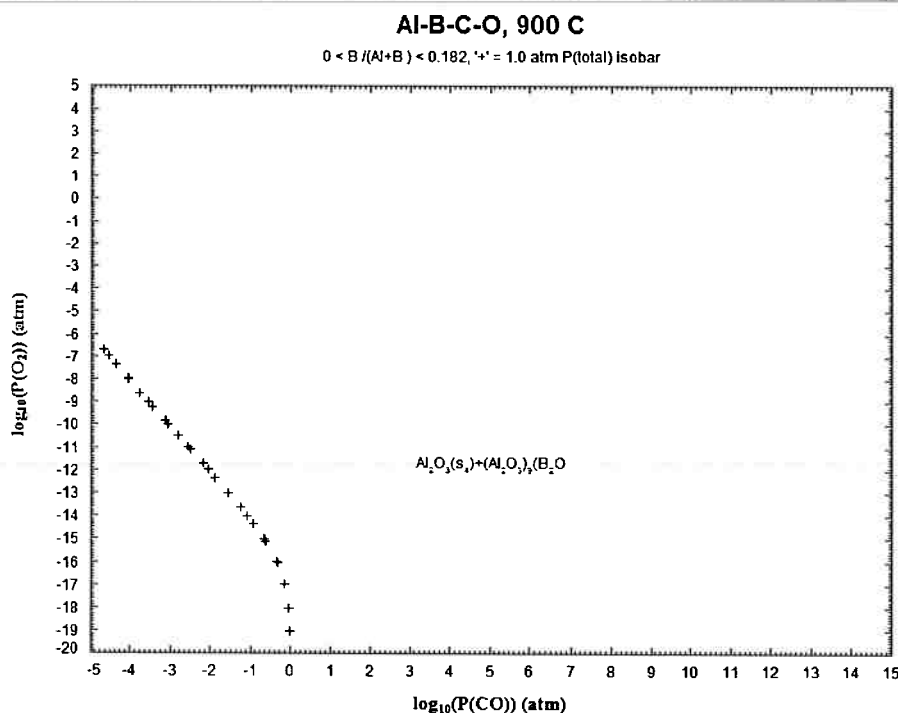
Na Figura 47 pode-se observar que a região estudada possui uma morfologia irregular com duas cores, que não faz possível diferenciar as fases. Assim, com o objetivo de caracterizar quimicamente a amostra foi avaliada com EDS, encontrado que nessa região a amostra continha C, O, Al e Mg (ver resultados da EDS no Apêndice E). Não pode ser afirmado se o carbono detectado pela EDS é o restante do ensaio de oxidação ou se provém da resina.

Cabe destacar que não foi encontrado boro, mas sim magnésio, que era uma impureza presente no boro. O motivo pelo qual o boro não foi detectado é que o mesmo é um elemento muito leve, que faz que sua medição por EDS seja difícil. (58)

4.2.8.2 Modelamento do sistema

O modelamento termodinâmico do sistema Al-B-C-O a 900°C foi realizado pelo software FactSage, obtendo a figura apresentada a seguir.

Figura 48 - Modelamento do sistema Al-B-C-O a 900°C

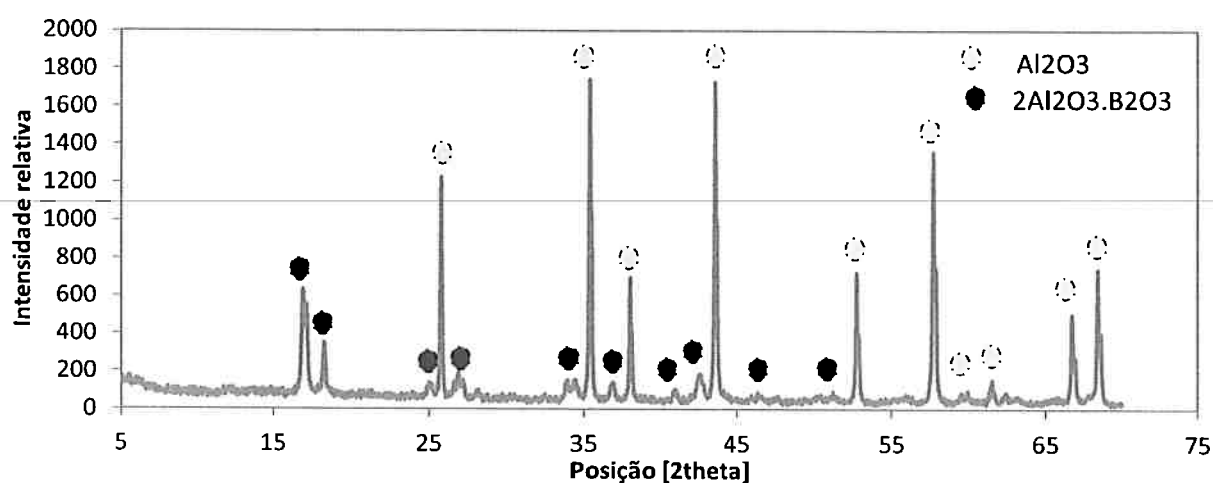


A partir da Figura 48 pode-se observar que em condições de equilíbrio é estável a alumina e um boroaluminato. O último se forma pela combinação da alumina com óxido de boro, ou seja que, na temperatura trabalhada é favorável a oxidação do boro. Porém, como para as análises anteriores, não há certeza de que o sistema atingiu o equilíbrio termodinâmico.

4.2.8.3 DRX

Para determinar as fases formadas durante os ensaios de oxidação foi analisada uma amostra 5B-NC900 por DRX, obtendo o difratograma mostrado na Figura 49.

Figura 49 - Difratoograma de raios X de um briquete de 5B-CN900 com patamar de 30 minutos em 900°C



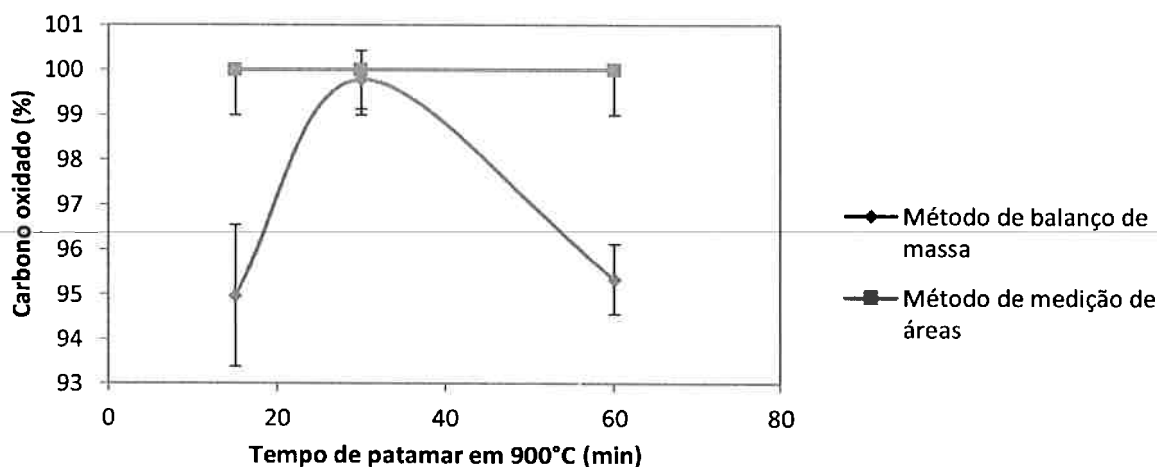
Em base ao difratograma mostrado na Figura 49 pode-se notar que a amostra apresentou as fases cristalinas Al_2O_3 e B_2O_3 , além de conter uma banda que sugere a presença de carbono amorfo. Infere-se que tal banda pode indicar a presença de ligante restante, já que como foi dito acima, o boro promove a grafitação do carbono, melhorando a sua resistência a oxidação.

4.2.8.4 Medição da oxidação

Apesar de que com o DRX não se encontrou a presença de boro elementar, para os cálculos pelo método de balanço de massa foi assumido que 30% desse elemento ainda ficou na amostra sem reagir. Essa suposição esteve baseada em que assumindo valores menores de boro elementar restantes, ou seja, valores maiores de B_2O_3 nas amostras depois de ensaiadas, não eram obtidos resultados racionais.

A continuação se apresentam os resultados obtidos a partir dos dois métodos usados para a determinação da porcentagem de oxidação do carbono nas amostras depois de ensaiadas.

Figura 50- Medições da oxidação do carbono em briquetes 5B-CN900



Na Figura 50 observa-se que com o método de medição de áreas obteve-se que todo o carbono das amostras se oxidou. No entanto, pelo método de balanço de massa encontrou-se que para patamares de 15 e 60 minutos em 900°C as amostras ainda apresentavam perto do 5% de carbono sem se oxidar. As diferenças entre os valores encontrados podem estar relacionadas ao anteriormente falado sobre o que é levado em conta em cada método.

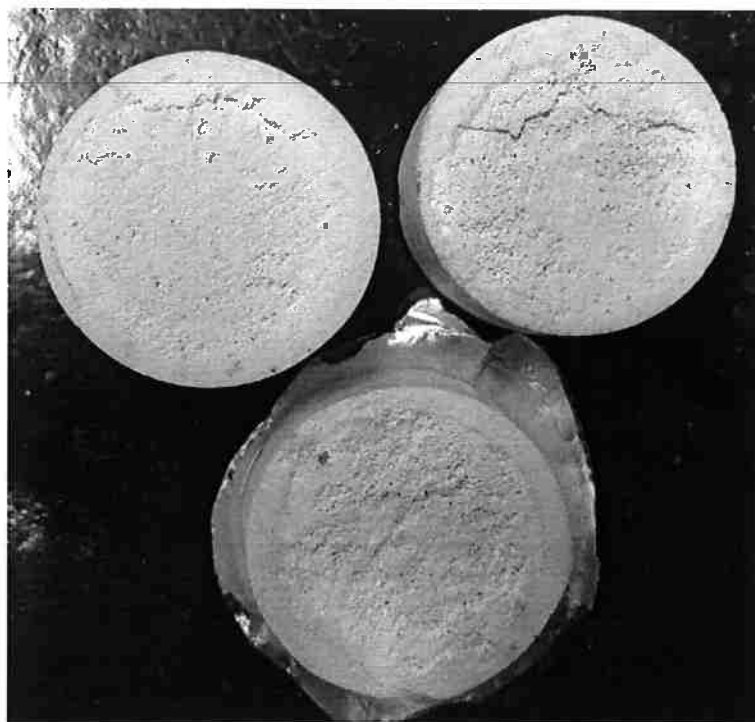
Também, pode-se observar na figura Figura 50 que a curva de oxidação obtida a partir do método de balanço de massa não segue a tendência esperada, o seja, não mostra o aumento da oxidação com o tempo. Provavelmente essa diferença esteja associada com perda de massa de alguns briquetes ensaiados com patamar em 30 minutos, durante a manipulação antes da pesagem, devido à fragilidade das mesmas. Pela pequena quantidade de nanotubos adicionada, pequenas variações nos pesos das amostras, levam a grandes variações nos valores de porcentagem de carbono oxidado. A fragilidade das amostras 5B-NC900 pode estar relacionada à formação da fase líquida B_2O_3 , que segundo Luz et al. (1) diminui a resistência mecânica do refratário.

4.2.9 0B-SSP1200

Todos os briquetes 0B-SSP1200 encontraram-se totalmente brancos depois dos tratamentos térmicos com diferentes tempos de patamar, como mostrado na Figura 51,

portanto, assumiu-se que todo o carbono proveniente do piche sólido esferoidal e do ligante se oxidou.

Figura 51 - Briquetes 0B-SSP1200 depois de ensaio de oxidação até 1200°C com patamar de 30 minutos



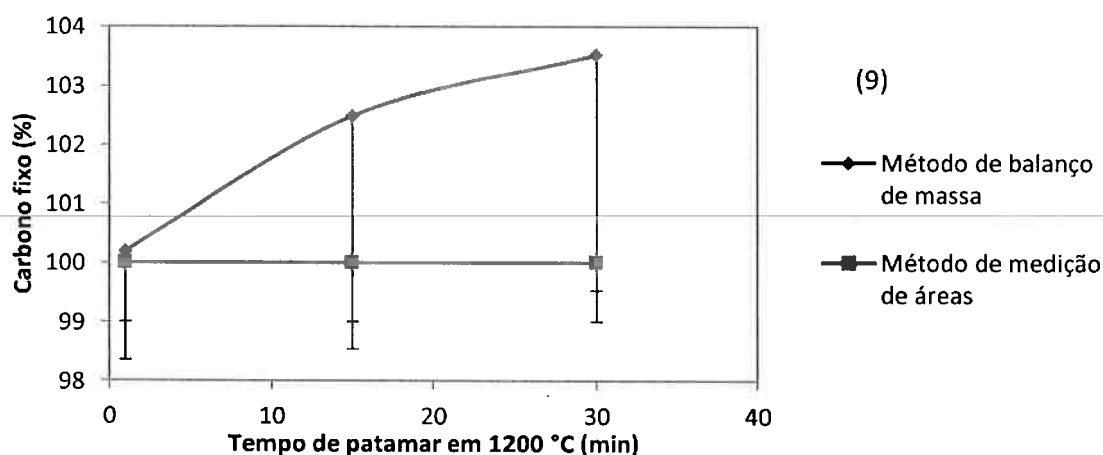
Na Figura 51 pode-se observar que as amostras apresentaram porosidade macroscópica. Acredita-se que essa porosidade resultou da oxidação do carbono, já que não se considerou que outro componente pudesse reagir e sair do briquete em forma de gás e que resultasse na formação de poros.

Como as amostras não possuíam nenhum metal que pudesse levar a formação de uma fase diferente às das matérias primas iniciais, considerou-se irrelevante a avaliação desses briquetes por MEV ou por DRX.

4.2.9.1 Medição da oxidação

A oxidação do carbono em amostras 5B-SSP1200 foi determinada pelos métodos de medição de áreas e balanço de massa, obtendo os valores apresentados na Figura 52.

Figura 52 - Medições da oxidação do carbono em briquetes 0B-SSP1200

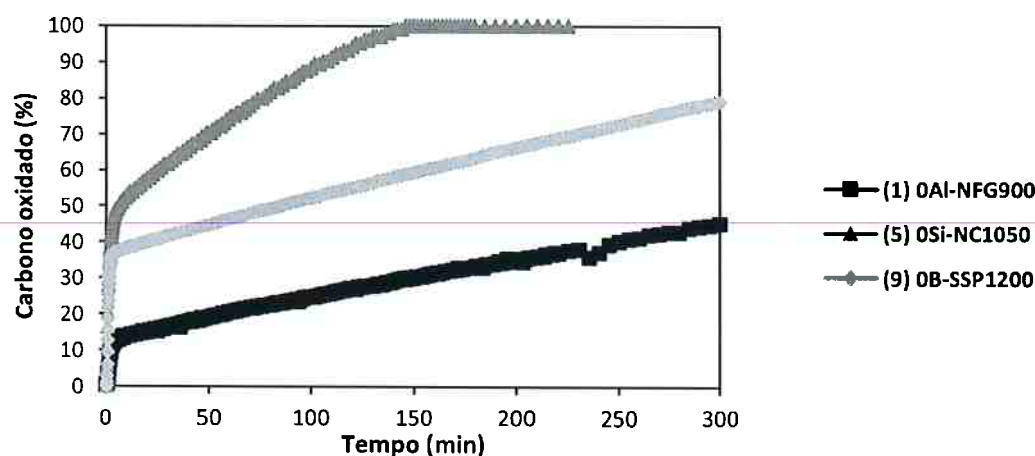


Na Figura 52 pode-se observar que com os dois métodos empregados para a medição da porcentagem de carbono oxidado, obteve-se que o carbono das amostras foi completamente oxidado em todos os ensaios. Os resultados obtidos são consequência da alta reatividade do piche sólido decorrente de sua estrutura desorganizada e demonstram a necessidade de adição de antioxidantes em refratários $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ contendo piche como fonte de carbono principal. As porcentagens de oxidação maiores ao 100% podem estar relacionadas a pequenas perdas de massa durante a manipulação das amostras depois dos ensaios de oxidação e antes da pesagem das amostras.

4.2.10 Ensaio de oxidação isotérmica

As amostras que não continham aditivos antioxidantes foram avaliadas com o ensaio de oxidação isotérmica, obtendo os resultados mostrados na Figura 53.

Figura 53- Avaliação de amostras sem aditivos antioxidantes por ensaios de oxidação em forno vertical



Pode-se observar na Figura 53 que o briquete 0Al-NFG900 foi o que apresentou uma menor taxa de oxidação (menor perda de massa em função do tempo), seguido pelo briquete 0B-SSP1200 e em último lugar o 0Si-NC1050. O motivo pelo qual a amostra 0Al-NFG900 apresentou a menor taxa de oxidação do carbono é que ela foi ensaiada à menor temperatura e possui flakes de grafite, que têm elevada cristalinidade e, consequentemente, apresentam menor quantidade de sítios reativos que as outras estruturas de carbono. Apesar de que os nanotubos de carbono apresentam uma estrutura, mas ordenada que o piche, e que a amostra que possuía nanotubos de carbono foi tratada a menor temperatura que a amostra que continha piche, foi evidenciado que a primeira apresentou uma maior taxa de oxidação de carbono. Esse resultado se deve aos nanotubos de carbono possuírem um tamanho de partículas muito menor que o piche e os flakes de grafite, que tem como consequência uma maior reatividade decorrente da grande área de superfície específica. Com os resultados obtidos evidencia-se que, além do grau de cristalinidade, também há outros fatores que influenciam a susceptibilidade a oxidação do carbono, entre os quais tem destaque o tamanho de partícula.

4.2.11 Comparações entre as amostras

A fim de comparar os resultados obtidos nos ensaios de oxidação para as diferentes amostras, apresenta-se uma tabela resumo dos valores encontrados.

Tabela 13- Resumo dos valores da porcentagem de oxidação do carbono nos briquetes

Nome	Tempo (min)	Balanço de massa		Medição de raios	
		Carbono oxidado (%)	Desvio padrão (%)	Carbono oxidado (%)	Desvio padrão (%)
0Al-NFG900	15	48,4	1,0	7,84	1,0
	30	56,9	3,1	7,84	1,0
	60	58,2	1,7	7,84	1,0
2,5Al-NC1200	1	100,9	3,0	100,0	1,0
	15	99,6	0,5	100,0	1,0
	30	99,4	1,6	100,0	1,0
5Al-SSP1050	5	92,4	3,9	81,5	1,8
	15	96,4	2,2	90,0	2,3
	30	97,3	4,5	96,2	4,2
5Si-NFG1200	1	68,8	0,2	7,84	1,0
	15	75,8	12,3	7,84	1,0
	30	78,2	3,5	7,84	1,0
0Si-NC1050	5	95,9	0,5	100,0	1,0
	15	94,5	1,6	100,0	1,0
	30	94,5	1,1	100,0	1,0
2,5Si-SSP900	15	96,3	2,9	88,1	4,8
	30	102,2	3,2	91,7	4,2
	60	99,7	1,8	92,7	2,4
2,5B-NFG1050	5	46,1	6,2	7,84	1,0
	15	52,6	1,2	7,84	1,0
	30	55,0	2,9	7,84	1,0
5B-NC900	15	95,0	1,6	100,0	1,0
	30	99,8	0,6	100,0	1,0
	60	95,5	0,8	100,0	1,0
0B-SSP1200	1	100,2	1,8	100,0	1,0
	15	102,5	4,0	100,0	1,0
	30	103,5	4,0	100,0	1,0

A partir dos resultados mostrados na Tabela 13 pode-se notar que a tendência geral das curvas de oxidação nas diferentes temperaturas é apresentar um aumento da porcentagem de carbono oxidado com o tempo de patamar, com uma diminuição da taxa de oxidação na medida em que aumenta o tempo de ensaio. Essa tendência se deve a que na medida em que se oxida o carbono nas amostras, o oxigênio vai sendo consumido

para formar CO(g), aparece uma camada porosa decorrente da saída do carbono e a interface de reação de oxidação vai-se aprofundando na amostra. (55) Consequentemente, a pressão parcial de oxigênio na interface da reação de oxidação diminui, pois há menos oxigênio molecular no sistema e o oxigênio tem que difundir cada vez maiores distâncias, através da camada decarburizada, para chegar até o carbono das amostras. Os desvios desse comportamento encontrados com o método de balanço de massa nos briquetes 0Si-NC1050 e 5B-NC900 podem estar relacionados à perda de massa de alguns briquetes durante sua manipulação depois dos ensaios de oxidação e antes da pesagem.

A perda de massa durante a manipulação de alguns briquetes foi inevitável devido à fragilidade dos mesmos depois do ensaio de oxidação, como consequência do aumento da porosidade e, no caso dos briquetes contendo metais, a presença de metais nos refratários leva ao aumento da rigidez dos mesmos e assim ao aumento da sua fragilidade.

Ao analisar as amostras por tipo de carbono pode ser notado que, pelos dois métodos de medição, as amostras que apresentaram maiores porcentagens de oxidação do carbono foram as que continham nanotubos de carbono como fonte de carbono principal. A pesar de que foi discutido anteriormente que a susceptibilidade à oxidação do carbono está relacionada com sua cristalinidade, pela qual se esperava que o piche fosse o mais reativo, resultou um desvio do comportamento esperado como consequência do menor tamanho de partícula dos nanotubos de carbono em comparação com os outros dois tipos de carbono usados como fontes de carbono principais. O tamanho de partícula dos pós está relacionado com sua área de superfície específica e, portanto, com sua reatividade, sendo que a menor tamanho de partícula, maior área de superfície específica e maior reatividade.

Em relação ao efeito do tipo de antioxidante foi observado que o silício não reagiu nas temperaturas testadas, pelo que não teve efeito na prevenção da oxidação do carbono nos refratários. O alumínio apenas formou Al_2O_3 , que por ser uma fase receptora de elétrons, pode aceitar os elétrons do carbono, favorecendo a formação de monóxido de

carbono e, conseqüentemente, acelerando a taxa de oxidação do carbono. (33) O boro foi o único que melhorou a resistência à oxidação do carbono nos refratários pois formou a fase B_2O_3 cuja atuação se associa ao preenchimento dos poros do refratário e a conseqüente inibição da penetração do oxigênio. (1) Que nem o alumínio nem o silício formassem carbetos indica que não foram efetivos como antioxidantes nas temperaturas estudadas, pois os carbetos são os que ajudam a melhorar a resistência à oxidação do carbono, já que eles são reduzem o CO em C e formam óxidos metálicos, consumindo o oxigênio do sistema e reduzindo a pressão parcial de oxigênio na interface de oxidação do carbono. (15) (35)

Em relação aos métodos usados para a medição da oxidação do carbono no forno Jung, evidenciou-se que com o método balanço de massa não é possível ter certeza de que não tenham sido formadas fases amorfas ou outras fases em proporções muito pequenas, que não pudessem ter sido determinadas por DRX. Para ter resultados mais confiáveis se precisaria uma análise por MEV mais detalhado de todas as amostras e de análises das microestruturas com um feixe de elétrons retroespalhados. Além disso, para os cálculos do método de balanço de massa tem que ser feitas estimações da quantidade de metal que reage, e essas estimações têm erros associados. Outra desvantagem desse método é que pequenas perdas de massa durante a manipulação das amostras podem trazer grandes desvios dos valores de porcentagem de carbono oxidado, principalmente nas amostras com quantidades muito pequenas de carbono (nas amostras contendo nanotubos de carbono).

Em contraste, com método de medição de áreas as medidas são feitas com base na percepção visual da parte escura da amostra e, portanto, têm um erro associado à precisão desse tipo de análise. Além disso, com o método de medição de áreas não é possível saber se na parte interna do círculo que tem carbono depois do ensaio de oxidação ainda existe ligante remanescente ou se, por sua maior reatividade, foi volatilizado. Também, com o método de medição de áreas não pode ser determinada a oxidação a nível microscópica que foi evidenciada em uma das fotomicrografias apresentadas.

Uma desvantagem associada ao uso do forno Jung para as medições da oxidação é que não há certeza de que se este avaliando o efeito da temperatura escolhida na oxidação da amostra, pois pode ter acontecido a oxidação completa do carbono durante o aquecimento das amostras antes de atingir a temperatura escolhida para o experimento.

Em relação às medições realizadas no forno vertical, foi visto que com esse método se pode ter uma boa avaliação do efeito da temperatura escolhida na oxidação do carbono, pois ao contrário das medições feitas no forno Jung, se tem certeza de que as transformações das matérias primas ocorrem na temperatura fixada. O problema com os ensaios no forno vertical é que só pode ser avaliada uma amostra por vez, pelo que a avaliação de todas as amostras demora muito tempo. Além disso, se a amostra quebra ao ser colocada na rede ou durante o ensaio de oxidação, se perdem o ensaio e amostra, e o teste tem que ser repetido. Também, com os ensaios no forno vertical não pode ser avaliada a oxidação do carbono das amostras contendo aditivos antioxidantes, pois não é possível saber a quantidade de metal que está sendo transformado em outra fase no tempo.

Regressão linear

Analizou-se um modelo de regressão linear simples com o objetivo de determinar a variável que mais influencia o processo de oxidação. Para isso, foi considerada a equação mostrada a seguir.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_4 + \epsilon \quad (\text{Equação 32})$$

Onde Y é a resposta (porcentagem de carbono oxidado), X_i são os valores conhecidos das variáveis independentes (com 1:Tipo de antioxidante, 2:Tipo de carbono, 3:Temperatura, 4: Teor de antioxidante) ϵ é o erro da regressão, β_0 é o valor de interseção com o eixo da resposta e β_i são os coeficientes a determinar.

O modelo foi desenvolvido usando as respostas obtidas pelo método de balanço de massa para tempos de 15 e 30 minutos de patamar nas temperaturas desejadas, obtendo os valores apresentados nas Tabelas 14 e 15.

Tabela 14 - Valores da equação da regressão linear para as amostras ensaiadas com 15 minutos de patamar nas temperaturas correspondentes.

Variável	Coeficientes		Erro padrão
Interseção	β_0	-5,00	43,51
Tipo de antioxidante	β_1	0,94	5,68
Tipo de carbono	β_2	19,73	5,68
Temperatura	β_3	0,04	0,04
Teor de antioxidante	β_4	1,45	2,27

Tabela 15 - Valores da equação da regressão linear para as amostras ensaiadas com 30 minutos de patamar nas temperaturas correspondentes.

Variável	Coeficientes		Erro padrão
Interseção	β_0	18,85	41,65
Tipo de antioxidante	β_1	0,79	5,44
Tipo de carbono	β_2	18,82	5,44
Temperatura	β_3	0,02	0,04
Teor de antioxidante	β_4	1,35	2,18

A partir das Tabelas 14 e 15 pode ser visto que para as respostas nos dois tempos diferentes de patamar o coeficiente maior é o que acompanha à variável tipo de carbono, o seguinte é o coeficiente que acompanha à variável teor de antioxidante; em terceiro lugar se encontra o coeficiente que acompanha à variável tipo de antioxidante e em último lugar a o coeficiente que acompanha à temperatura.

Os resultados obtidos indicam que o valor que mais influencia a oxidação do carbono em refratários é o tipo de carbono adicionado. Embora se possa pensar que o resultado está associado principalmente à influência da estrutura do carbono na sua susceptibilidade à oxidação, foi observado que as porcentagens de oxidação dos nanotubos de carbono foram maiores que as do piche (menos cristalina), indicando que a estrutura do carbono não é a única causa de que a variável tipo de carbono seja a mais relevante. Essa variável também está associada ao tamanho de partícula de carbono, que não foi avaliado separadamente no modelo, mas que tem uma grande influência na reatividade do carbono, como foi explicado para as amostras analisadas no ensaio de oxidação isotérmica.

Vale a pena esclarecer que o desenho de experimentos não pode ser avaliado pelo uso de um gráfico, como se tinha planejado, pois a temperatura maior 1500°C foi mudada por 1050°C , que era menor que a temperatura do segundo nível (1200°C). O motivo da mudança da temperatura é que foi observado que as amostras tratadas até 1200°C se oxidaram completamente.

5 CONCLUSÕES

- Há diminuição da taxa de oxidação do carbono na medida em que aumenta o tempo de ensaio de oxidação, pois o oxigênio tem que difundir maiores distâncias através da camada decarburizada para alcançar a interface de reação.
- O alumínio apenas formou alumina, que por ser uma fase receptora de elétrons, pode aceitar os elétrons do carbono, acelerando a taxa de oxidação do carbono. Não foi evidenciada a formação de carbetos de alumínio.
- Não foi evidenciada a formação de carbetos de silício pois o silício não reagiu nas temperaturas estudadas.
- As amostras contendo boro formaram a fase líquida B_2O_3 que enche os poros do refratário, inibindo a difusão do oxigênio e, conseqüentemente, reduzindo sua taxa de oxidação. O boro foi o antioxidante mais efetivo nas temperaturas estudadas.
- As amostras contendo flakes de grafite naturais apresentaram maiores resistências à oxidação que as amostras contendo nanotubos de carbono e piche sólido esferoidal. Os nanotubos de carbono foram os mais susceptíveis a oxidação devido a seu menor tamanho de partícula.
- Das variáveis estudadas, o tipo de carbono é a que têm a maior influência na oxidação dos refratários. Essa variável leva em conta a estrutura do carbono (cristalinidade) e também o tamanho de partícula.

BIBLIOGRAFIA

- 1 LUZ, A. P.; PANDOLFELLI, V. C. Artigo Revisão: Atuação dos antioxidantes em refratários contendo carbono. **Cerâmica**, v. 53, p. 334-344, 2007.
- 2 GOKCE, A. S. et al. The effect of antioxidants on the oxidation behaviour of magnesia-carbon refractory bricks. **Ceramics International**, Maslak, Turkey, v. 34, p. 323-330, 2008.
- 3 HOU, X.-M.; CHOU, K.-C. A simple model for the oxidation of carbon-containing composites. **Corrosion Science**, v. 52, p. 1093-1097, 2010.
- 4 LENZ, G. **Refratários**. São Paulo: ABM-Associação Brasileira de Metalurgia, Materiales e Mineração, 2013. 4-6 p.
- 5 SCHACHT, C. A. **Refractories Handbook**. Pittsburgh, Pennsylvania, U.S.A: Marcel Dekker, Inc, 2004.
- 6 ROUTSCHKA, G.; WUTHNOW, H. **Pocket Manual: Refractory Materials**. Design, Properties, Testing. Essen, Germany: Vulkan Verlag, 2008.
- 7 FERRARI, E.; REZENDE, M. C. Carbono Polimérico: Processamento e Aplicação. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 22-30, 1998.
- 8 DELHAES, P. **Graphite and Precursors**. Pessac, France: Gordon and Breach Science Publishers, 2001.
- 9 DELHAES, P. **Carbon-based Solids and Materials**. Great Britain: John Wiley & Sons, Inc., 2011.
- 10 WEININGER, S.; STERMITZ, F. **Química orgánica**. Barcelona, España. P.560: Editorial Reverté, S.A., 1988.

11 LUZ, A. P. **Concretos refratários avançados com alto teor de carbono**. São Carlos. 2010.

12 OYA, A.; MASRH, H. Review Phenomena of catalytic graphitization. **Journal of Material Science**, v. 17, n. Chapman and Hall Ltd., p. 309-322, 1982.

13 BITENCOURT, C. S.; PANDOLFELLI, V. C. Resinas termofixas e a produção de refratários contendo carbono: base teórica e insights para futuros desenvolvimentos. **Cerâmica**, n. 59, p. 1-26, 2013.

14 MOCHIDA, I. Roles of Carbons in Composite Refractories for Better Properties. **Taikabutsu Overseas**, v. 8, n. 4, p. 36-47, 1988.

15 CHATTERJEE, B.; SINGH, K. K. Oxidation phenomena in carbon containing refractories and their protection. **NML Technical Journal**, v. 34, p. 27-34, 1992.

16 ROUNGOS, V.; ANEZIRIS, C. G. Improved thermal shock performance of Al₂O₃-C refractories due to nanoscaled additives. **Ceramics International**, v. 38, p. 919-927, 2012.

17 GUO, D. et al. Microstructure evolution and its effect on thermo-mechanical properties of low-carbon Al₂O₃-C refractories. **Ceramics International**, v. 42, p. 19071-19078, 2016.

18 WANG, H. et al. Microstructures and chemical properties of Al₂O₃-C refractories with addition of microcrystalline graphite. **Ceramics International**, v. 40, p. 11139-11148, 2014.

19 DE OLIVEIRA, I. R.; STUDART, A. R.; PANDOLFELLI, V. C. Projeto da reologia de concretos refratários zero-cimento no sistema Al₂O₃-SiC-C. **Cerâmica**, v. 47, n. 304, 2001.

- 20 LEITE, F. C.; LUZ, A. P.; PANDOLFELLI, V. C. Características e mecanismos de desgaste dos refratários MgO-C usados na linha de escória de placas de aço. **Cerâmica**, v. 60, n. 355, p. 348-355, 2014.
- 21 MUSANTE, L. et al. Mechanical behaviour of MgO-C refractory bricks evaluated by stress-strain curves. **Ceramics International**, v. 38, n. 5, p. 4035-4047, 2012.
- 22 LIU, G. et al. Properties of ZrO₂-C Materials with Anti-oxidants. **Advanced Materials Research**, v. 156-157, p. 996-999, 2010.
- 23 YIN, X. et al. Preparation of the flexible ZrO₂/C composite nanofibrous film via electrospinning. **Applied Physics A**, v. 122, n. 678, p. 1,2, 2016.
- 24 GANESH, I. et al. An efficient MgAl₂O₄ spinel additive for improved slag erosion and penetration resistance of high-Al₂O₃ and MgO-C refractories. **Ceramics International**, v. 28, p. 245-253, 2002.
- 25 KNAUSS, R. J. **Spinel-carbon refractory**. CA 2053522 A1, 9 Maio 1992.
- 26 BRAGANÇA, S. R. Corrosão de refratários utilizados na siderurgia. Parte III: Caracterização de refratários comerciais. **Cerâmica**, v. 59, p. 39-46, 2013.
- 27 THOMÉ DA CRUZ, R. **Avaliação da camada protetora de silicato dicálcico em refratários doloma-C empregados na produção de aços**. Porto Alegre. 2016.
- 28 BITENCOURT, S. **Cerâmicas refratárias resinadas: Fundamentos, análise crítica e efeito dos agentes grafitizantes e antioxidantes**. São Carlos. 2011.
- 29 MUÑOZ, V. et al. Aspectos experimentales de la determinación de curvas esfuerzo-deformación a alta temperatura y en atmósfera controlada: Refractarios Al₂O₃-MgO-C. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 50, n. 3, p. 125-134, 2011.

- 30 CHEN, X. et al. Effect of Carbon Aggregates on the Properties of Carbon Refractories for a Blast Furnace. **METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS B**, v. 41B, p. 420-429, 2010.
- 31 CARPIO, R. C. Otimização no Co-processamento de Resíduos na Indústria do Cimento Envolvendo Custos, Qualidade e Impacto Ambiental. In: CARPIO, R. C. **Tese de Doutorado**. Itajubá: Instituto de Engenharia Mecânica, Universidad Federal de Itajubá, 2005. p. 67-68.
- 32 GUO, W.; XIAO, H. Mechanisms and modeling of oxidation of carbon felt/carbon composites. **Carbon**, v. 45, p. 1058-1065, 2007.
- 33 YAMAGUCHI, A.; ZHANG, S.; YU, J. Effect of Refractory Oxides on the Oxidation of Graphite and Amorphous Carbon. **Jornal of American Ceramic Society**, v. 79, n. 9, p. 2509-2511, 1996.
- 34 FAGHIHI-SANI, M.-A.; YAMAGUCHI, A. Oxidations kinetics of MgO-C refractory bricks. **Ceramics International**, v. 28, p. 835-839, 2002.
- 35 BITENCOURT, C. S. et al. Phase and microestrutural evolution based on Al, Si, and TiO₂ reactions with a MgO-C resin-bonded refractory. **Ceramics International**, v. 42, p. 16480-16490, 2016.
- 36 BITENCOURT, C. S.; PANDOLFELLI, V. C. Refratários contendo carbono: propriedades, características e variáveis em sua composição. **Cerâmica**, v. 59, p. 84-114, 2013.
- 37 ROY, J. et al. Oxidation behaviour of silicon carbide- a review. **Rev. Adv. Mater. Sci.**, v. 38, p. 29-39, 2014.
- 38 WEISWEILER, W.; SUBRAMANIAN, N.; TERWIESCH, B. Catalytic influence of metal melts on the graphitization of monolithic glasslike carbon. **Carbon**, v. 9, n. Pergamon Press., p. 755-761, 1971.

39 CHATTERJEE, B.; SINGH, K. K. Oxidation phenomena in carbon containing refractories and their protection. **NML Technical Journal**, v. 34, p. 27-34, 1992.

40 TROMBINI, V. et al. Otimização dos processos de moagem e secagem do pó de alumina/TiO₂ por moagem reativa. **Cerâmica**, v. 57, p. 416-421, 2011.

41 BRAGANÇA, R. Corrosão de refratários utilizados na siderurgia. Parte I: Propriedades microestruturais. **Cerâmica**, v. 58, p. 280-285, 2012.

42 VERT, T.; SMITH, J. In: VERT, T.; SMITH, J. **Refractory Material Selection for Steelmaking**. Hoboken, USA: John Wiley & Sons, 2016. p. 122.

43 MULTI Walled Carbon Nanotubes 50nm. Disponível em: <https://www.cheaptubes.com/product/multi-walled-carbon-nanotubes-50nm/>. Acesso em: 22 October 2017.

44 FERREIRA, O. P. **Nanotubos de Carbono: Preparação e Caracterização**. Campinas, Brasil. 2003.

45 CHEN, C. **Effect of elemental sulfur on properties of pitch and its derived coke**. Parma, USA.

46 GOTFREDSEN, P.; HÖRSTED, P.; KRAGSTRUP, J. Porosity of restorative resins. **Scand J Dent Res**, v. 91, p. 312-315, 1983.

47 METCO, O. Material Product Data Sheet. High Purity Silicon Powder for Thermal Spray, 2017. Disponível em: https://www.oerlikon.com/ecomaXL/files/metco/oerlikon_DSMTS-0125.2_Pure_Si_Powder.pdf&download=1.

48 VIGNOLO, M. et al. A novel process to produce amorphous nano-sized B useful for MgB₂ phase synthesis. **IEEE Transactions on Applied Superconductivity**, Genoa, Italy, v. 22, n. 4, Agosto 2012.

49 GRATEROL, M.; HAYMARÍ, V. Uciencia, 04 Março 2013. Disponível em: <<http://uciencia.uma.es/Banco-de-Imagens/Ciencia/Roca-Metamorfica-No-Foliada.-Cuarcitas>>. Acesso em: 28 Dezembro 2017.

50 MAHAJAN, A. et al. Studies on the thermal decomposition of multiwall carbon nanotubes under different atmospheres. **Materials Letters**, v. 90, p. 165-168, 2013.

51 GASPARETTO BORGES,. Análise Termogravimétrica de Resinas Fenólicas. In: GASPARETTO BORGES, S. **Síntese e caracterização de resinas fenólicas líquidas do tipo Novolaca aplicáveis no processo de pultrusão**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul- Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia, 2004. p. 87-90.

52 CHANG, R. Eletrometalurgia. In: CHANG, R. **Química Geral**. São Paulo: AMGH Editora, 2009. p. 652.

53 BRUDNA HOLZLE, L. R. Tabela Periódica.org. Disponível em: <<https://www.tabelaperiodica.org/aluminio/>>. Acesso em: 03 Dezembro 2017.

54 RAND, B.; APPELYARD, S. P.; YARDIM, M. F. Pitch precursor-origin and chemical constitution. In: RAND, B. **Design and Control of Structure of Advanced Carbon Materials for Enhanced Performance**. Antalya, Turkey: Springer Science & Business Media, 2012. p. 127.

55 FAGHIHI-SANI, M.-A.; YAMAGUCHI, A. Effect of Al and Alumina Additions on Oxidation Rate of MgO-C Refractory. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 110, n. 8, p. 699-702, 2002.

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

57 ADAMS, M. Aluminum Oxide, Al₂O₃ Ceramic Properties, 2013. Disponível em: <<http://accuratus.com/alumox.html>>. Acesso em: 20 December 2017.

58 BERLIN, J. Análises de Boro com Espectometria de raios-X por Energia Dispersiva (EDS). **Notícias técnicas del laboratorio**, Berlin, 2011. 20-21.

59 MAHAJAN, A. et al. Studies on the thermal decomposition of multiwall carbon nanotubes under different atmospheres. **Materials Letters**, v. 90, p. 165-168, 2013.

APÊNDICES

APÊNDICE A- Massas usadas para a elaboração das misturas

N	Alumina (g)	Metal (g)	Fonte de carbono (g)	Ligante
1	220,01±0,04	-	38,85±0,04	12,89±0,04
2	200,02±0,02	5,0087±0,0002	0,21±0,01	10,27±0,01
3	200,03±0,08	11,7622±0,0002	32,3±0,03	12,38±0,04
4	180,02±0,04	10,6172±0,0003	31,78±0,10	11,12±0,044
5	200±0,02	-	0,21±0,01	10,01±0,01
6	180,03±0,03	5,2966±0,0002	31,79±0,05	10,86±0,04
7	180,01±0,03	5,2337±0,0002	31,82±0,10	10,84±0,04
8	200±0,02	10,018±0,0002	0,21±0,01	10,60±0,01
9	220,08±0,06	-	38,75±0,08	12,94±0,04

APÊNDICE B- Elementos presentes na área central de um briquete de 2,5Al-CN1200 com patamar em 1200°C por 30 minutos

	C (%p)	O (%p)	Al (%p)
Ponto 1	12,52	38,48	49,00
Ponto 2	9,00	29,77	61,23

APÊNDICE C- Elementos presentes na área central de um briquete de 5Al-SSP1050 com patamar em 1050°C por 15 minutos

	C (%p)	O (%p)	Al (%p)
Região central	15,20	26,38	58,42

APÊNDICE D- Elementos presentes na área central de um briquete de 5Si-NFG1200 com patamar em 1200°C por 30 minutos

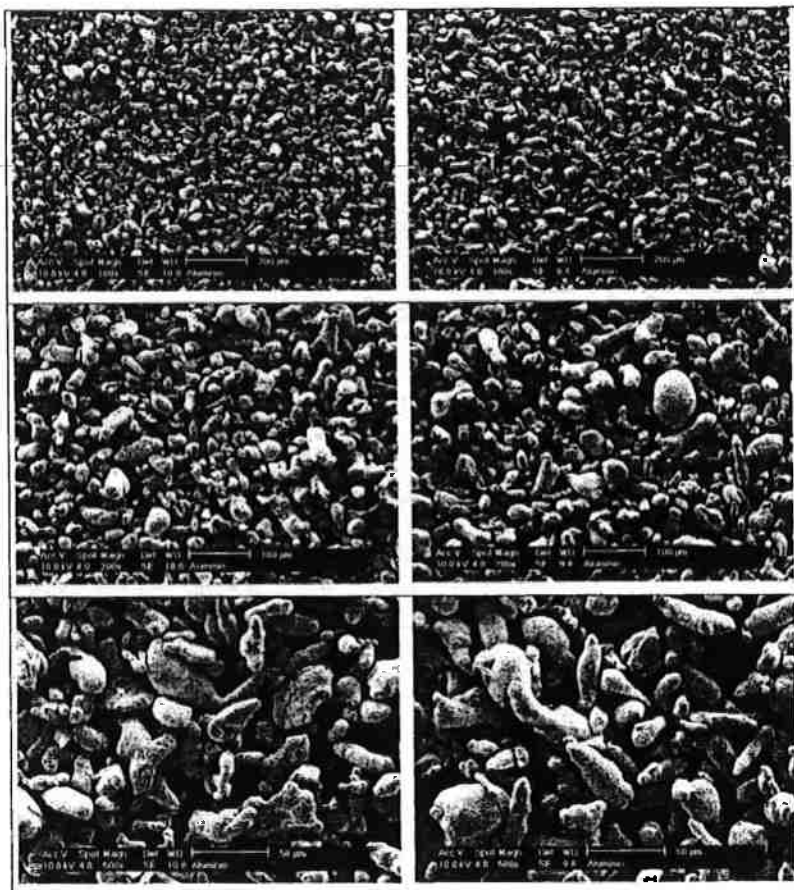
	C (%p)	O (%p)	Al (%p)	Si (%)	N (%)
Ponto 1	80,38	6,49	0,71	-	12,42
Ponto 2	4,90	33,01	62,09	-	-
Ponto 3	-	1,92	2,05	96,03	-

APÊNDICE E- Elementos presentes na área central de um briquete de 5B-CN900 com patamar em 900°C por 30 minutos

	C (%p)	O (%p)	Al (%p)	Mg (%)
Região central	8,89	30,73	58,76	1,62

ANEXOS

ANEXO A– Micrografias eletrônicas de varredura do pó de alumínio estudado por Papini.



ANEXO B– Micrografia do pó de silício Metco 4810.

