

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**CERÂMICAS REFRAATÁRIAS RESINADAS: FUNDAMENTOS, ANÁLISE
CRÍTICA E EFEITO DOS AGENTES GRAFITIZANTES E ANTIOXIDANTES**

Celina Souza Bitencourt

São Carlos
2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

**CERÂMICAS REFRAATÁRIAS RESINADAS: FUNDAMENTOS, ANÁLISE
CRÍTICA E EFEITO DOS AGENTES GRAFITIZANTES E ANTIOXIDANTES**

Celina Souza Bitencourt

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais como requisito parcial à obtenção
do título de MESTRE EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli

Agências Financiadoras: CNPq e CAPES

São Carlos

2011

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

B624cr

Bitencourt, Celina Souza.

Cerâmicas refratárias resinadas : fundamentos, análise crítica e efeito dos agentes grafitizantes e antioxidantes / Celina Souza Bitencourt. -- São Carlos : UFSCar, 2011. 208 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Cerâmica. 2. Materiais refratários. 3. Carbono. 4. Resinas fenólicas. 5. Antioxidantes. 6. Agentes grafitizantes. I. Título.

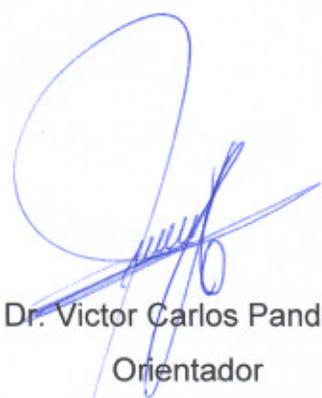
CDD: 620.14 (20ª)

VITAE DA CANDIDATA

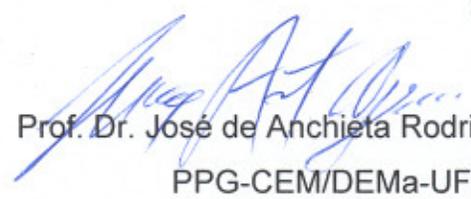
Engenheira de Materiais com Ênfase em Cerâmicas e Polímeros pela
Universidade Federal de São Carlos – UFSCar (2009)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
CELINA SOUZA BITENCOURT
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 30 DE AGOSTO DE 2011

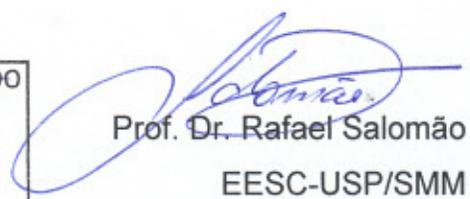
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli
Orientador
PPG-CEM/DEMa-UFSCar

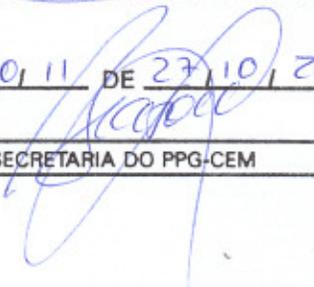


Prof. Dr. José de Anchieta Rodrigues
PPG-CEM/DEMa-UFSCar



Prof. Dr. Rafael Salomão
EESC-USP/SMM

APROVADO / HOMOLOGADO / REFERENDADO PELA CPG-CEM EM SUA REUNIÃO
Nº <u>530/11</u> DE <u>27/10/2011</u>
SECRETARIA DO PPG-CEM



AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Victor Pandolfelli, pelos momentos em que nos escutamos e discutimos nossas idéias, pelas situações em que me apoiou nesses quatro anos, e pelos estímulos que me deu para aprofundar a minha pesquisa

Ao PPGCEM, ao DEMa e à UFSCar, por todo o suporte que me deram em todos esses anos. Nisso faço um agradecimento especial ao pessoal da secretaria do PPGCEM, Geraldo, Fernando e Silmara, que precisaram ser muito pacientes comigo nesse meu último ano do mestrado!

Às agências de financiamento CNPq e CAPES, pelo suporte que proporcionaram a mim e a essa pesquisa

À empresa Magnesita S. A. e aos seus engenheiros Paschoal, Ana Paula Mati e Modestino, pelo suporte que ofereceram a essa pesquisa e pelas oportunidades que me deram para participar dos novos projetos com refratários resinados

À empresa Saint-Gobain, especialmente aos seus engenheiros Silvio Cassavia Frasson e Marcos Fadel, por terem nos doado as duas caixas refratárias de carbetão de silício utilizadas neste projeto

A todos os técnicos do DEMa, que sempre foram muito atenciosos comigo e sempre se prontificaram a me ajudar no que fosse possível. Nisso não posso deixar de fazer um agradecimento especial ao Beto, que foi essencial para instalar o STA, ao Binoto, que me ajudou um pouco em quase tudo, e ao Walter Mariano que, mais do que me prestar auxílios inestimáveis, sempre foi um grande amigo e uma grande fonte momentos alegres e de palavras de apoio desde a minha graduação

Ao Rodrigo Mori, nosso especialista em computação, pelos tantos e importantes auxílios que me prestou em diversas ocasiões

Ao técnico do LCE Vítor, por ter me dado uma enorme ajuda com as análises
por MEV

Aos técnicos da Netzsch, especialmente ao Flávio Ebel e ao técnico alemão
Thomas Beyer, que detectou o defeito no sensor do STA

À professora Rosário S. Bretas, pelas importantes dicas sobre os ensaios
reológicos e sobre o manuseio da resina

À professora do Instituto de Física da USP-São Carlos, Yvonne Mascarenhas,
e ao seu aluno de pós-graduação Edgar Sanches, por todo o auxílio que me
deram na análise dos meus resultados de DRX.

À pesquisadora Ana Paula da Luz, pelo apoio que me deu quando da
instalação do STA, por todos os auxílios nas minhas análises e pelas vezes em
que se dispôs a conversar comigo sobre refratários com carbono

À pesquisadora Vânia Regina Salvini, pela ajuda nos ensaios reológicos e
pelas vezes em que se dispôs a discutir o meu trabalho

Aos pesquisadores Rafaela Lourenço e Marcelo Dezena, pelas tantas vezes
que me ajudaram e tiraram minhas dúvidas sobre o DRX

Ao pesquisador Enno Zinngrebe, pelas inúmeras informações e excelentes
análises críticas que me proporcionou ao analisar o meu trabalho

A todos os meus colegas do GEMM que, direta ou indiretamente, me ajudaram
no decorrer desses quatro anos

RESUMO

O aperfeiçoamento dos refratários contendo carbono é sinônimo de benefícios para toda a indústria do aço, sendo que nos últimos anos dois desenvolvimentos relativos a esses materiais chamam especial atenção: (i) a identificação de aditivos que grafitizam o carbono fixado pelos polímeros termofixos usados como ligantes do refratário e (ii) a indução do crescimento “in situ” de whiskers especiais pela combinação de aditivos antioxidantes. Enquanto a grafitização reduziria as desvantagens que os termofixos apresentam frente a outros ligantes orgânicos, os whiskers seriam capazes de proporcionar ganhos significativos de resistência mecânica e química. Entretanto, percebe-se que importantes dúvidas persistem nos fundamentos dessas inovações, no que o principal propósito deste projeto foi reproduzi-las e analisá-las para procurar preencher essas lacunas. Para tal, composições modelo do sistema MgO-C foram avaliadas por DRX, MEV e termogravimetria. Os resultados obtidos mostraram que essas duas tecnologias de fato podem alterar em extensão apreciável as fases formadas nas composições modelo. Porém, no caso dos agentes grafitizantes, essas alterações não chegaram a beneficiar a resistência à oxidação do carbono, enquanto os resultados da literatura com os indutores de whiskers não se reproduziram plenamente. Observou-se ainda que a metodologia das composições modelo possui importantes deficiências, e que usá-las para prever a microestrutura do refratário não seria recomendável. No entanto, por meio delas ainda pôde-se ter uma relevante amostra da grande diversidade de whiskers que podem se formar em meio ao refratário, o que indica a necessidade de estudos posteriores para analisar todas as conseqüências dessas estruturas para as propriedades termomecânicas. Já para melhor compreender os refratários contendo carbono e identificar outras rotas para desenvolvê-los que não tenham sido suficientemente exploradas, este projeto também realizou uma revisão e análise crítica da literatura voltada a esses materiais e da literatura proveniente de áreas correlatas, como a ciência do carbono e dos polímeros.

RESIN-BONDED REFRACTORIES: FUNDAMENTALS, CRITICAL ANALYSIS AND THE EFFECT OF THE GRAPHITIZING AGENTS AND ANTIOXIDANTS

ABSTRACT

Improvements on carbon containing refractories are synonymous of benefits for the entire steel industry. In the last years, two particular developments deserve to be highlighted: (i) the report of additives able to graphitize the carbon fixed by the thermoset polymers used as refractory binders and (ii) the induction, by combining antioxidants, of "in situ" growth special whiskers. Whereas the graphitization would reduce the disadvantages that thermosetting resins present when compared to other organic binders, the whiskers would be able to afford significant improvements concerning mechanical and chemical resistances. However, the fundamentals at which these innovations are based on left some unanswered questions. Therefore, the main purpose of this project was to reproduce and analyze these technologies in order to fill such gaps, by evaluating MgO-C model compositions via XRD, SEM and thermogravimetry. The attained results shown that both technologies appreciably modified the phases developed in these model compositions. However, regarding the graphitizing agents, such changes did not lead to benefits related to the carbon oxidation resistance, and the literature results concerning special whiskers were not fully reproduced. It was also observed that the model compositions approach presents some weak links and their use to forecast the refractory microstructure would not be recommended. Nevertheless, based on the experiments carried out, an enormous diversity of whiskers were attained which could also be formed in the refractories. This latter issue motivates further analysis in order to evaluate the consequences of such structures in the thermo-mechanical properties. Additionally, aiming to understand the carbon containing refractories and to identify other routes less explored to improve them, this project also reviews and critically analyses the literature in the area and in the correlated ones, such as those on carbon and polymers fields.

PUBLICAÇÕES

- BITENCOURT, C. S.; PANDOLFELLI, V.C. Resinas termofixas e a produção de refratários contendo carbono: base teórica e insights para futuros desenvolvimentos, aceito para publicação na revista **Cerâmica**, 2010.
- BITENCOURT, C. S.; PANDOLFELLI, V.C. Refratários contendo carbono: propriedades, características e variáveis em sua composição, aceito para publicação na revista **Cerâmica**, 2010.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA:	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xxv
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	4
1.2 Relevância.....	4
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Os refratários MgO-C: suas características e fontes de carbono	5
2.1.1 Grafitizabilidade das fontes de carbono	9
2.1.2 Fontes de carbono particuladas	12
2.1.3 Fontes de carbono que atuam como ligantes	18
2.2 Resinas termofixas.....	24
2.2.1 Composição das resinas fenólicas e suas principais características.....	25
2.2.2 A viscosidade e o uso de solventes	31
2.2.3 A cura da resina	35
2.2.4 A pirólise do polímero termofixo.....	38
2.2.5 A estrutura do carbono não grafitizável	43
2.3 Interferência de agentes externos sobre o carbono produzido pelo termofixo	47
2.3.1 Grafitização catalítica	49
2.3.2 A ação catalisadora do ferroceno	55

2.4	Aditivos para formação de fases especiais	59
2.4.1	Whiskers de β -SiC nos sistemas Al_2O_3 -C e Al_2O_3 - ZrO_2 -C	60
2.4.2	Whiskers de Al_2OC , $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ e Al_4C_3 no sistema MgO-C	65
3	MATERIAIS E MÉTODOS	75
3.1	Planejamento, preparação e pirólise das composições resinadas.....	76
3.2	Avaliação do desenvolvimento e das características das fases.....	78
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	81
4.1	Grafitização catalítica	81
4.1.1	Desenvolvimento de diferentes fontes de carbono em função da temperatura.....	81
4.1.2	Método para a quantificação da eficácia dos agentes grafitizantes	86
4.1.3	Avaliação da grafitização proporcionada pelo ferroceno e dos parâmetros que a influenciam.....	90
4.1.3.1	Influência dos parâmetros do tratamento térmico na grafitização	96
4.1.3.2	Influência do HMTA na grafitização.....	103
4.1.3.3	Conjecturas sobre os obstáculos para o desenvolvimento da grafitização e idéias para superá-los	105
4.1.4	Avaliação da grafitização proporcionada pela hematita e pelo nano- Fe_2O_3 em comparação ao ferroceno	110
4.1.5	Comparação entre os níveis de grafitização proporcionados pelos agentes grafitizantes e pelo piche Carbores [®] P.....	116
4.1.6	Análise por termogravimetria do efeito do nível de grafitização sobre a resistência à oxidação do carbono.....	118
4.2	O desenvolvimento das fases a partir dos antioxidantes metálicos	124
4.2.1	Influência do MgO sobre o desenvolvimento das fases	134
4.2.1.1	Conclusões quando ao efeito do MgO e quanto à credibilidade das composições modelo	145
4.2.2	Conseqüências da adição de TiO_2 para as fases desenvolvidas.....	146
4.2.3	Desenvolvimento da grafitização na presença de componentes usuais dos refratários MgO-C.....	151

4.2.4	Conseqüências da adição do Carbores [®] P para as combinações entre antioxidantes e TiO ₂	164
5	CONCLUSÕES	171
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	175
7	BIBLIOGRAFIA	177
	APÊNDICE A: INFLUÊNCIA DAS FRAÇÕES SÓLIDAS SOBRE O COMPORTAMENTO REOLÓGICO DAS COMPOSIÇÕES RESINADAS.....	187
	APÊNDICE B: TESTES PRELIMINARES APLICANDO COMBINAÇÕES DE ANTIOXIDANTES E TIO₂ A UMA COMPOSIÇÃO DE TIJOLOS MGO-C.....	199

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Descrição das variedades de resinas carbonáceas produzidas a partir do piche de alcatrão pela Rütgers SA [18].	22
Tabela 2.2 Classificação das resinas fenólicas e suas características básicas (adaptado de [46]).	26
Tabela 2.3 Características físicas (à temperatura ambiente) e classificação pelo código NFPA 704 de alguns possíveis solventes para as resinas fenólicas [64].	34
Tabela 2.4 Efeitos do teor de HMTA no processo de cura das novolacas (adaptado de [46]).	37
Tabela 2.5 Composições do sistema Al_2O_3 - ZrO_2 -C usando cinco combinações de aditivos [5].	63
Tabela 2.6 Variações da composição do sistema MgO-C avaliadas por Aneziris et al [4,5,6].	66
Tabela 2.7 Características e propriedades das composições analisadas em [6].	68
Tabela 2.8 Principais fases observadas em função da temperatura de queima de acordo com [6].	69
Tabela 2.9 Resultados para a porosidade e propriedades mecânicas de acordo com [4].	71
Tabela 2.10 Resultados para a porosidade e propriedades mecânicas de acordo com [5].	71
Tabela 2.11 Resultados da avaliação da resistência ao choque térmico de acordo com [4].	73
Tabela 2.12 Resultados da avaliação da resistência ao choque térmico de acordo com [5].	73
Tabela 3.1 Ligantes aplicados nas composições desenvolvidas.	75
Tabela 3.2 Frações agregadas aplicadas nas composições desenvolvidas.	75

Tabela 3.3 Aditivos aplicados às composições desenvolvidas.....	75
Tabela B.1 Composição geral dos tijolos MgO-C avaliados.....	200
Tabela B.2 Combinações de aditivos adicionadas ao sistema MgO-C.	200

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Ilustração da estrutura cristalina do carbono grafite.	7
Figura 2.2 Imagens obtidas por MET-AR e padrões de difração de amostras de (a) sucrose e (b) antracita, ambas tratadas a 1000°C [29].....	10
Figura 2.3 Reações para a síntese de metilol-fenóis nas resinas do tipo resol, com formaldeído em excesso e em um meio alcalino [46].....	27
Figura 2.4 Exemplos de possíveis reações de condensação e cura para os resóis (adaptado de [46]).....	27
Figura 2.5 Reações de condensação na produção de resinas novolacas (adaptado de [46]).	28
Figura 2.6 Estruturas parciais de (a) uma resina fenólica [62] e (b) um polifenileno “hyperbranched” (adaptado de [60]).....	30
Figura 2.7 Características quanto ao estado físico e à solubilidade das resinas fenólicas em função da razão F/P e da massa molecular (adaptado de [48]). .	33
Figura 2.8 Esquema do processo de cura das novolacas com a aplicação do HMTA.	37
Figura 2.9 Comportamentos da (a) densidade e (b) do perfil de difração por raios-X de amostras de resina pirolisadas a diversas temperaturas (adaptado de [66]).	40
Figura 2.10 Modelo de Ban, Crawford e Marsh para o carbono não grafitizável [29].....	44
Figura 2.11 (a) Modelo do fulereno icosaedral C ₅₄₀ e imagens de HRTEM da (b) extremidade de um nanotubo múltiplo e (c) do carbono obtido do policloreto de vinilideno e tratado a 2600°C (adaptado de [29])..	45
Figura 2.12 Modelos de Harris para (a) a estrutura do carbono não grafitizável comum e (b) para a estrutura do carbono vítreo obtido pelo tratamento a altas temperaturas [29].	46

Figura 2.13 Difratoogramas de raios X para amostras de carbono com (a) 1%p e (b) 30%p de níquel, tratadas de 800 a 1800°C. As linhas pontilhadas representam amostras isentas de níquel [74].	51
Figura 2.14 Microestrutura do carbono da resina fenólica aditivado com partículas de níquel (100 µm). G = fase grafítica, Ts = fase turbostrática, A = carbono não-grafítico original, P = poro [75].	51
Figura 2.15 Difratoogramas do carbono obtido de (a) uma resina fenólica comum e (b) uma resina aditivada com agentes grafitizantes, tratados a 900, 1200 e 1500°C [3].	53
Figura 2.16 Micrografias do carbono obtido de uma resina fenólica comum tratada a 1500°C [2,3] (a) e de uma resina aditivada com agentes grafitizantes tratada a 900°C [2] (b) e a 1500°C [2,3] (c).	54
Figura 2.17 Estrutura molecular do composto $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (ferroceno).	56
Figura 2.18 (a) Arranjos de grafenos desenvolvidos ao redor de nanopartículas de ferro na composição NH-Fe-5 e (b) nanotubo formado na composição NH-Fe-2.5. Em ambas as imagens a barra de escala representa 200 nm [77].	57
Figura 2.19 Comparação entre os difratogramas das composições aditivadas com ferroceno e o da composição isenta desse aditivo (NH), todas pirolisadas a 900°C [77].	58
Figura 2.20 Diferentes morfologias de whiskers: (a) whiskers aciculares [79], (b) whiskers “dumbbell-shaped” [4].	60
Figura 2.21 Resistência à compressão das composições queimadas a 1100 e 1350°C, antes e após cinco ciclos de choque térmico [5].	64
Figura 2.22 (a) a fase TiCN na superfície de poros [4] e (b) whiskers “dumbbell-shaped” de Al_2OC , $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ e Al_4C_3 [6], ambos formados na composição modelo contendo Al e TiO_2 , queimada a 1500°C.	68
Figura 3.1 Distribuições granulométricas da hematita e da titânia.	76
Figura 4.1 Difratoogramas das amostras moídas de Graflake F9980, antes e após tratamentos térmicos a 1000 e 1400°C.	82

Figura 4.2 Difractogramas das amostras moídas de Carbores [®] P, antes e após tratamentos térmicos a 1000° e 1400°C.....	83
Figura 4.3 Difractogramas das amostras moídas do carbono produzido pela resina novolaca após tratamentos térmicos a 1000° e 1400°C.	84
Figura 4.4 Difractograma de DRX, partindo de menores ângulos, para o carbono da resina tratado a 1400°C.....	85
Figura 4.5 Difractograma para a amostra de resina novolaca Nv tratada a 1400°C, em que se observa o perfil da linha de back ground adotado para realizar a simulação desse e dos demais difractogramas obtidos.	87
Figura 4.6 Exemplo do relatório de simulação gerado pelo software OriginPro, no qual pode-se verificar a qualidade do ajuste alcançado pelo valor de R ² (Adj. R-Square), como também os detalhes das funções que simulam cada região.	89
Figura 4.7 Composições resinadas aditivadas com ferroceno e tratadas a 1000°C. NG = Nível de Grafitização.....	92
Figura 4.8 Composições resinadas aditivadas com ferroceno e tratadas a 1400°C. NG = Nível de Grafitização.....	92
Figura 4.9 (a) Micrografia da superfície de fratura da composição Nv + 3%p Fc, tratada a 1400°C por 5h. (b) Arranjos de grafenos desenvolvidos ao redor de nanopartículas de ferro na composição NH-Fe-5 (a barra de escala representa 200 nm) [77].	94
Figura 4.10 Influência da granulometria do ferroceno sobre o desenvolvimento da grafitização a 1400°C. NG = Nível de Grafitização o.	95
Figura 4.11 Influência do tempo de patamar a 1000°C sobre o desenvolvimento da grafitização. NG = Nível de Grafitização.	97
Figura 4.12 Influência do tempo de patamar a 1400°C sobre o desenvolvimento da grafitização. NG = Nível de Grafitização.	98
Figura 4.13 Composições com 1, 2 e 3%p de ferroceno tratadas a 1400°C por 10 horas. NG = Nível de Grafitização.....	98

Figura 4.14 Influência da taxa de aquecimento sobre o desenvolvimento da grafitação. NG = Nível de Grafitação.....	100
Figura 4.15 Comparação entre o método Stamatín e o método de tratamento térmico convencional (com taxa de 3°C/min). NG = Nível de Grafitação.....	102
Figura 4.16 Efeito da variação do teor de HMTA em amostras com 3%p de ferroceno e tratadas a 1400°C. NG = Nível de Grafitação.....	104
Figura 4.17 Estrutura molecular de uma das resinas fenólicas com ferroceno desenvolvidas por Omori et al [84].....	109
Figura 4.18 Síntese do nano-Fe ₂ O ₃ : da esquerda para a direita mostra-se o início da reação entre o nitrato de ferro e o bicarbonato de amônio, o líquido avermelhado produzido por essa reação, a massa argilosa obtida com a sua secagem e, por último, o nano-pó já pronto.	111
Figura 4.19 Micrografia do nano-Fe ₂ O ₃ sintetizado em laboratório	112
Figura 4.20 Difractogramas comparando a atuação do ferroceno, da hematita e do nano-Fe ₂ O ₃ como agentes grafitizantes. NG = Nível de Grafitação.	113
Figura 4.21 Micrografias das composições Nv + 3%p Fc (a e c) e Nv + 3% Fe ₂ O ₃ nano2 (b e d), tratadas a 1400°C por 5h.....	115
Figura 4.22 Grafitação obtida com o Carbores [®] P puro e misturado à resina em teores diversos em comparação à proporcionada por 3%p de ferroceno, nas temperaturas de 1000 e 1400°C. NG = Nível de Grafitação.	117
Figura 4.23 Resultados de TG para o grafite (F9980), Carbores [®] P (pirolisado a 1000 e 1400°C) e para a resina (pirolisada a 1000 e 1400°C).....	119
Figura 4.24 Derivadas das curvas de TG do grafite (F9980), Carbores [®] P (pirolisado a 1000 e 1400°C) e da resina (pirolisada a 1000 e 1400°C).....	119
Figura 4.25 Resultados de TG para as combinações entre resina e Carbores [®] P e para a resina aditivada com 3% de ferroceno, todas pirolisadas a 1400°C.	121
Figura 4.26 Derivadas das curvas de TG das combinações entre resina e Carbores [®] P e da resina aditivada com 3% de ferroceno, todos pirolisados a 1400°C.	121

Figura 4.27 Micrografias das composições Nv + 3%p Fc (a) e Nv + 25%p Cb (b), ambas tratadas a 1400°C por 5h.	123
Figura 4.28 Difractogramas da composição Nv + 11%p TiO ₂ , tratada a 1000 e 1400°C.....	126
Figura 4.29 Difractogramas da composição Nv + 80%p Al, tratada a 1000 e 1400°C.....	128
Figura 4.30 Difractogramas da composição Nv + 80%p Si, tratada a 1000 e 1400°C.....	129
Figura 4.31 Difractogramas da composição Nv + 40%p Al + 40%p Si, tratada a 1000 e 1400°C.....	130
Figura 4.32 Micrografias da superfície de fratura das composições Nv + 80%p Al (a), Nv + 80%p Si (b) e Nv + 40%p Al + 40%p Si (c e d), tratadas a 1400°C por 5h.	132
Figura 4.33 Difractogramas das composições Nv + 80%p M30<45 + 11%p TiO ₂ e Nv + 11%p TiO ₂ , tratadas a 1400°C.....	135
Figura 4.34 Difractogramas das composições Nv + 80%p M30<45 + 80%p Al e Nv + 80%p Al, tratadas a 1400°C.....	136
Figura 4.35 Micrografias da superfície de fratura da composição Nv + 80%M30<45 + 80%p Al, tratada a 1400°C por 5h.	138
Figura 4.36 Difractogramas das composições Nv + 80%p M30<45 + 80%p Si e Nv + 80%p Si, tratadas a 1400°C.....	140
Figura 4.37 Micrografias da superfície de fratura da composição Nv + 80%p M30<45 + 80%p Si, tratada a 1400°C por 5h.....	142
Figura 4.38 Difractogramas das composições Nv + 40%p Al + 40%p Si e Nv + 80%p M30<45 + 40%p Al + 40%p Si, tratadas a 1400°C.....	143
Figura 4.39 Micrografias da superfície de fratura da composição Nv + 80%M30<45 + 40%p Al + 40%p Si, tratada a 1400°C por 5h.....	144
Figura 4.40 Difractogramas da composição Nv + 11%p TiO ₂ + 80%p Al, tratada a 1000 e 1400°C.....	147

Figura 4.41 Micrografias da superfície de fratura da composição Nv + 11%p TiO ₂ + 80%p Al, tratada a 1400°C por 5h.	148
Figura 4.42 Difrátogramas da composição Nv + 11%p TiO ₂ + 80%p Si, tratada a 1000 e 1400°C.	149
Figura 4.43 Micrografias da superfície de fratura da composição Nv + 11%p TiO ₂ + 80%p Si, tratada a 1400°C por 5h.	150
Figura 4.44 Difrátogramas da composição Nv + 20%p Si, com e sem a adição de 3%p de ferroceno, tratada a 1400°C.	152
Figura 4.45 Difrátogramas da composição Nv + 20%p Al, com e sem a adição de 3%p de ferroceno, tratada a 1400°C.	153
Figura 4.46 Composição Nv + 3%p Fc + 20%p Al tratada a 1400°C (5h), vista (a) dentro do cadinho após ser pirolisada, (b) lateralmente (um pequeno pedaço da amostra pendurado na fase fibrosa), e (c) após fraturada, com a fase fibrosa presente em seu interior. (d) Composição Nv + 20%p Al, na qual não a fase fibrosa não ocorreu.	153
Figura 4.47 Composições (a) Nv + 2%p F9980 + 20%p Al, (b) Nv + 4%p F9980 + 20%p Al e (c) Nv + 50%p Cb + 40%p Al, tratadas a 1400°C. Como se observa nas bordas, todas desenvolveram a fase fibrosa.....	155
Figura 4.48 Difrátogramas de Nv + 2%p F9980 + 20%p Al, Nv + 4%p F9980 + 20%p Al e Nv + 50%p Cb + 20%p Al, tratadas a 1400°C	155
Figura 4.49 Difrátograma da fase fibrosa desenvolvida na composição Nv + 3%p Fc + 20%p Al, após tratamento a 1400°C.	157
Figura 4.50 Micrografias da superfície de fratura da composição Nv + 3%p Fc + 20%p Al, tratada a 1400°C por 5h.	157
Figura 4.51 Whiskers de Al ₂ O ₃ formado na composição Nv + 3%p Fc + 20%p Al tratada a 1400°C por 5h.....	158
Figura 4.52 Imagens por elétrons secundários (a) e retroespalhados (b) de uma dupla de partículas de óxido de ferro geradas pelo ferroceno (na composição	

Nv, que estão envoltas pelo carbono grafitizado e a partir das quais se desenvolveu um whisker de alumina.....	159
Figura 4.53 Imagens da amostra da composição Nv+ 40%p Cb + 80%p Al após tratamento a 1400°C: (a) dentro do cadinho com a fase fibrosa por cima, (b) visão lateral, pela qual se constata que a fase fibrosa se formou apenas nas bordas e (c) interior da amostra, onde essa fase não é observada a olho nu.	161
Figura 4.54 Micrografias da superfície de fratura da composição Nv + 3%p Fc + 20%p Si, tratada a 1400°C por 5h.....	162
Figura 4.55 Imagens das amostras das composições Nv + 3%p Fc + 80%Al (à esquerda) e Nv + 80%Al (à direita), após tratadas a 1400°C por 5h.	163
Figura 4.56. Micrografias da superfície de fratura das composições Nv + 80%p Al (a) e Nv + 80%p Si (b), tratadas a 1400°C por 5h.	166
Figura 4.57 Micrografias da superfície de fratura das composições Nv + 40%p Cb + 80%p Al (a) e Nv + 40%p + 80%p Si (b), tratadas a 1400°C por 5h.	166
Figura 4.58 Micrografias da superfície de fratura da composição Nv + 11%p TiO ₂ + 40%p Cb + 80%p Al, tratada a 1400°C por 5h.....	167
Figura 4.59 Micrografias da superfície de fratura da composição Nv + 11%p TiO ₂ + 40%p Cb + 80%p Si, tratada a 1400°C por 5h.....	168
Figura 4.60 Difrátogramas das composições Nv + 40%p Cb + 80%p Al e Nv + 11%p TiO ₂ + 40%p Cb + 80%p Al, tratadas a 1400°C.....	169
Figura 4.61 Difrátogramas das composições Nv + 40%p Cb + 80%p Si e Nv + 11%p TiO ₂ + 40%p Cb + 80%p Si, tratadas a 1400°C.....	170
Figura A.1 Tempo de gelificação em função tempo de estoque para composições com diferentes frações sólidas.....	190
Figura A.2 Tempo de gelificação em função tempo de estoque para composições resinadas combinando MgO e flakes de grafite.	191
Figura A.3 Da esquerda para a direita, as amostras das composições Nv + 30%v M30<45, Nv + 27%v M30<45 + 3%v F9980, Nv + 24%v M30<45 + 6%v F9980 e Nv + 15%v F9980 após a gelificação.....	192

Figura A.4 Tempo de gelificação em função tempo de estoque para as combinações entre Carbores [®] P, magnésia e flakes de grafite.....	193
Figura A.5 Curvas de fluxo para as composições combinando MgO sínter e cáustica e para a composição contendo apenas MgO sínter.	194
Figura A.6 Tempo de gelificação em função tempo de estoque para as combinações entre magnésia sínter e magnésia cáustica.	195
Figura A.7 Comportamento de G' e G'' (a 92°C) em função do tempo para as composições com M30 e M30+QMag200AR, no 28º dia de estoque.	196
Figura B.1 Densidade aparente (à esquerda) e porosidade aparente (à direita) das composições da 1ª bateria de testes.	201
Figura B.2 Resultados de RCTA e RFQ após a cura (à esquerda) e após a queima (à direita) das composições da 1ª bateria de testes.	202
Figura B.3 Módulo elástico das composições da 1ª bateria de testes, tanto após a cura como após a queima das amostras.	203
Figura B.4 Módulo elástico em função do número de ciclos de choque térmico para as composições da 1ª bateria de testes, tratadas a 1400°C.	204
Figura B.5 Densidade aparente (à esquerda) e porosidade aparente (à direita) das composições da 2ª bateria de testes.	205
Figura B.6 Resultados de RCTA e RFQ após a cura (à esquerda) e após a queima (à direita) das composições da 2ª bateria de testes.	205
Figura B.7 Módulo elástico das composições da 2ª bateria de testes, tanto após a cura como após a queima das amostras.	206
Figura B.8 Módulo elástico em função do número de ciclos de choque térmico para as composições da 2ª bateria de testes, tratadas a 1400°C.	207

SÍMBOLOS E ABREVIações

- Asym2Sig – função sigmoial dupla assimétrica
- ATD – Análise Térmica Diferencial
- BWF - função Breit-Wigner-Fano
- Cb – Carbores[®] P
- CET – Coeficiente de Expansão Térmica
- CMOR – módulo de ruptura a frio (“Cold Modulus of Rupture”)
- d₅₀ – Diâmetro de partículas correspondente a 50% do percentual de massa acumulada
- DRX – Difração de Raios X
- EDS – Espectroscopia por Dispersão de Energia (Energy Dispersive Spectroscopy)
- F9980 – Flakes de grafite Graflake[®] 9980
- Fc – Ferroceno
- F/P – razão formaldeído/fenol (“Formaldehyde/Phenol”)
- HAP – hidrocarboneto aromático policíclico
- Hm – Hematita
- HMOR – módulo de ruptura a quente (“Hot Modulus of Rupture”)
- HMTA – Hexametilenotetramina
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão
- MET-AR - Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução
- Nv – Resina novolaca Prefere[®] 88 5010R
- NF – Negro de fumo
- NG – Nível de grafitização
- PA – Porosidade aparente
- R² – Coeficiente de determinação
- T – Temperatura
- TG – Termogravimetria
- %p – Porcentagem em peso
- %v – Porcentagem em volume

1 INTRODUÇÃO

A presença do carbono nos refratários aplicados à indústria siderúrgica proporciona a esses materiais um conjunto de propriedades únicas e imprescindíveis para que esses alcancem seus atuais níveis de eficiência, com destaque para a elevada resistência às solicitações de choque térmico e à corrosão provocada pelas escórias siderúrgicas. Entretanto, ainda outras vantagens surgem quando o carbono entra não apenas como parte da fração agregada do refratário, mas também no papel de ligante da composição.

Frente aos ligantes inorgânicos convencionais (cimentos e ligantes coloidais), os denominados orgânicos não prejudicam a refratariedade, e ainda beneficiam o material ao atuarem como uma segunda fonte de carbono. Por não necessitarem da adição de água para que desenvolvam sua resistência a verde, os ligantes orgânicos também se tornaram excelentes opções para a combinação com óxidos refratários susceptíveis a reações de hidratação intensas e expansivas, como o periclásio (MgO) e a doloma (CaO.MgO).

O piche de alcatrão já foi o principal ligante orgânico aplicado pela indústria refratarista. Nas últimas décadas, no entanto, tal componente vem sendo cada vez mais substituído pelas resinas termofixas sintéticas. Diversas são as vantagens que esses polímeros apresentam frente ao piche do ponto de vista técnico e, principalmente, em questões de salubridade e sustentabilidade. Comparadas aos piches comuns, as resinas termofixas apresentam menor potencial tóxico e poluidor, característica que tende a se tornar cada vez mais relevante na seleção de materiais.

A tecnologia dos refratários contendo carbono resinados têm sido alvo de importantes desenvolvimentos nos últimos anos. Dentre esses, dois em especial chamam a atenção: a descoberta de aditivos que promoveriam a grafitação do carbono produzido pelo polímero termofixo (agentes grafitizantes), e a indução do crescimento “in situ” de fases nanoestruturadas.

O interesse pelos agentes grafitizantes advém do fato das resinas termofixas serem, em sua maioria, classificadas como fontes de carbono não-grafitizáveis. Ou seja, mesmo que produzido e tratado termicamente a altas temperaturas, o carbono gerado pelos termofixos não é capaz de se cristalizar

como grafite de forma espontânea. Devido a isso, algumas das principais propriedades do refratário, como sua resistência química e suas propriedades termomecânicas, podem acabar sendo significativamente prejudicadas, pois elas dependem em parte da presença de fases carbonáceas que apresentem características ao menos similares às do grafite.

Recentemente, pesquisadores ligados à empresa de refratários alemã Refratechnik reportaram uma nova linha de produtos com propriedades otimizadas, conseqüentes da adição de agentes grafitizantes. Consistindo em compostos inorgânicos ou organometálicos, os aditivos aplicados por esses pesquisadores já atuam na cristalização do carbono não-grafítico a temperaturas abaixo de 1000°C [1,2,3]. Esta baixa temperatura e a eficácia que é prometida para esses aditivos são as principais vantagens dessa tecnologia frente a outras técnicas de grafitização desenvolvidas no passado.

Já os benefícios de nanoestruturas com alta razão de aspecto para o desempenho dos refratários contendo carbono têm sido atestados principalmente pelos trabalhos conduzidos pelo pesquisador Christos Aneziris e colaboradores [4,5,6]. Entre outras constatações, tais trabalhos apontam que a combinação dos antioxidantes metálicos silício e alumínio com pequenos teores de óxido de titânio seria capaz de promover o desenvolvimento de fases com morfologias especiais e dimensões nanométricas, como whiskers “dumbbell-shaped”. A essas fases são então creditados os grandes progressos observados nas propriedades termomecânicas e na resistência à oxidação das diversas composições analisadas por esses pesquisadores.

Porém, tanto no caso dos agentes grafitizantes como no das fases nanoestruturadas, é perceptível na literatura a falta de maiores esclarecimentos sobre o modo como esses componentes atuam. Somado a isso, também é possível verificar a escassez de estudos que tentem reproduzir ou mesmo analisar criticamente tais desenvolvimentos. Desse modo, comprovar a eficácia dessas duas tecnologias e investigar seus mecanismos de ação estão entre os objetivos a que este projeto se propõe.

Para atingir esses fins, uma série de composições foi produzida pela combinação de uma resina termofixa com os aditivos e as frações finas do

refratário. Essas denominadas composições modelo foram submetidas a tratamentos térmicos em diferentes condições, e então avaliadas por meio de três técnicas analíticas principais. Com a difração de raios X pôde-se identificar as fases formadas e como essas evoluem em função das condições de tratamento térmico e da própria composição da amostra. Já pela microscopia eletrônica de varredura averiguou-se a morfologia das fases desenvolvidas, bem como a microestrutura como um todo. A termogravimetria, por sua vez, foi aplicada para determinar se a atuação dos agentes grafitizantes de fato foi capaz de beneficiar a resistência à oxidação do carbono fixado pelo polímero termofixo.

As composições modelo foram planejadas com base no sistema magnésia-carbono (MgO-C), o qual é amplamente aplicado pelo setor siderúrgico por suas elevadas propriedades termomecânicas, resistência à corrosão e refratariedade. Quanto à resina utilizada na função de ligante, optou-se por uma pertencente à classe das resinas fenol-formaldeído, as quais, em se tratando de produção de carbono, superam em diversos aspectos as demais variedades de termofixos existentes.

Na busca por outras oportunidades de inovação no campo dos refratários contendo carbono, este trabalho também se propôs a revisar a teoria e a pesquisa sobre estes materiais, principalmente no que se refere ao papel do carbono e das resinas termofixas em seu desempenho. Porém, esta revisão não se limitou apenas à literatura voltada ao setor refratarista, tendo sido consultada adicionalmente a literatura relacionada à própria ciência do carbono e dos polímeros. Embora as interconexões entre esses temas sejam claras, observa-se que ainda são poucos os estudos que procuram utilizá-las em prol do desenvolvimento dos refratários contendo carbono.

1.1 Objetivos

Os principais objetivos deste projeto consistiram em:

- 1) Revisar e analisar as bases da tecnologia dos refratários contendo carbono, especialmente no que diz respeito ao uso de resinas termofixas como ligantes e ao desenvolvimento das fases carbonáceas, de modo a identificar oportunidades para realizar melhorias e inovações;
- 2) Reproduzir, analisar e compreender a tecnologia dos agentes grafitizantes e dos aditivos formadores de nanoestruturas, buscando determinar o impacto destes sobre o desempenho do refratário;
- 3) Definir um procedimento para a avaliação dos difratogramas das amostras de carbono grafitizadas, de forma a permitir que se estime a proporção entre as fases gráficas e não-gráficas.

1.2 Relevância

Tendo como principal foco o desenvolvimento dos refratários contendo carbono resinados, a relevância deste projeto decorre justamente da atual escassez de pesquisas que procurem compreender com profundidade as próprias resinas termofixas, seja com o intuito de aperfeiçoá-las ou de buscar por meio da sua ciência caminhos que promovam inovações na produção de materiais refratários. Além de contribuir para a redução de tal deficiência, esse projeto também se destaca por buscar em outros campos, como na ciência do carbono e na ciência dos compósitos, os caminhos para inovar e expandir a compreensão sobre os refratários contendo carbono.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Os refratários MgO-C: suas características e fontes de carbono

Nos processos siderúrgicos modernos, da redução nos alto-fornos aos vários métodos de refino do aço, o uso de escórias básicas tornou-se predominante pela superior capacidade destas para remover os contaminantes do metal em tratamento. Tal vantagem recai principalmente sobre o fósforo e o enxofre, já que as escórias ácidas são ineficazes para extrair essas duas impurezas [7].

Seguindo um dos principais critérios da seleção de refratários, escórias básicas demandam refratários básicos para que a resistência à corrosão química seja máxima [8]. Assim, surgem como opções para os processos siderúrgicos as duas grandes classes de refratários básicos: os refratários a base de doloma (CaO.MgO), e os refratários a base de magnésia (MgO).

No século XX, essas duas classes concorreram pela preferência do setor siderúrgico, com os refratários de doloma sendo beneficiados pelo seu menor custo e maior disponibilidade. Porém, devido à evolução dos processos siderúrgicos, à maior refratariedade e resistência à hidratação da magnésia, ao aperfeiçoamento da qualidade desta matéria-prima e da sua tecnologia de produção e, por fim, ao desenvolvimento dos refratários magnésia-carbono, o uso dos refratários de doloma acabou sendo quase que completamente suplantado nas siderúrgicas modernas [9].

A refratariedade do óxido de magnésio é realmente uma das mais elevadas dentre todas as substâncias refratárias conhecidas, apresentando um ponto de fusão de 2852°C. Somado a isso, o MgO também conta com uma condutividade térmica elevada em comparação à dos demais óxidos refratários, o que favorece sua resistência ao choque térmico [10]. Contudo, o MgO apresenta duas importantes limitações, que são sua susceptibilidade à hidratação e seu elevado coeficiente de expansão térmica (CET), o qual está em torno de $13,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [11].

O problema da hidratação tem sido contornado por vários caminhos. Um deles reside na própria escolha do tipo de MgO, visto que a reatividade deste óxido diminui com o aumento da temperatura usada em seu tratamento térmico

(uma vez que isso leva à redução da área superficial específica ao favorecer o crescimento dos cristalitos). Sendo menor a reatividade, a sua resistência à hidratação conseqüentemente se eleva. Assim, a magnésia cáustica (obtida por tratamentos a 900-1300°C) é mais susceptível à hidratação que o sínter de magnésia (obtido por tratamentos a 1500-2200°C) que, por sua vez, é mais susceptível à hidratação que a magnésia eletrofundida (obtida por tratamentos a temperaturas de mais 2800°C) [12].

Outras alternativas para reduzir o problema da hidratação estão na minimização do teor de água nas composições refratárias (especialmente nos concretos) e no desenvolvimento de técnicas para a proteção das partículas de MgO. Entre essas técnicas uma das mais conhecidas envolve a adição de microssílica ao refratário, a qual será responsável por formar um gel protetor de silicato de magnésio hidratado sobre as partículas de MgO [13].

Em relação às conseqüências negativas do elevado CET (como, por exemplo, o prejuízo à resistência ao choque térmico), estas podem ser minimizadas principalmente pela combinação do MgO com materiais menos expansivos, como a alumina e o espinélio $MgAl_2O_4$ (cujos valores de CET estão em torno de $8,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ [11]). Porém, uma opção ainda mais vantajosa se encontra no carbono grafite.

Devido a sua estrutura cristalina lamelar altamente anisotrópica, como ilustra a Figura 2.1, os valores de CET do carbono grafítico sofrem grandes alterações em função da direção cristalina considerada. Nas direções cristalinas “a” e “b” (paralelas aos planos de grafenos e nas quais existem apenas ligações covalentes), esse coeficiente atinge seu valor mínimo, não ultrapassando os $2 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ mesmo a mais de 2000°C. Enquanto na direção cristalina “c” (perpendicular aos planos de grafenos), na qual existem apenas ligações de Van der Waals, o valor de CET ultrapassa os $30 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ já a temperaturas inferiores a 2000°C [14,15].

Contudo, esse elevado valor de CET na direção “c” acaba não sendo prejudicial ao refratário devido à grande compressibilidade da estrutura do grafite nessa mesma direção. Essa compressibilidade, novamente, decorre da ausência de ligações primárias entre os planos de grafenos. Como

conseqüência disso, a estrutura gráfica torna-se capaz até mesmo de absorver parte da expansão sofrida pelo MgO [16,17].

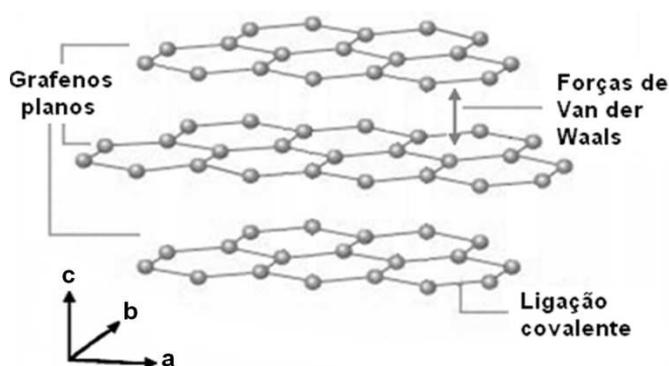


Figura 2.1 Ilustração da estrutura cristalina do carbono grafite.

Outras importantes vantagens do carbono gráfico que podem ser mencionadas são:

- Sua incapacidade para fundir à pressão ambiente, sendo susceptível a sublimar apenas em temperaturas superiores a 3700°C [15].
- Sua elevada condutividade térmica que, combinada com seus baixos valores de CET e com a flexibilidade de sua estrutura cristalina, proporciona ao refratário grande resistência ao choque térmico [12,16,17,18];
- A maior condutividade térmica que confere ao refratário também pode levar à formação de uma camada de metal ou de escória viscosa/solidificada sobre a face quente do revestimento, que acaba por protegê-lo da degradação [12,19];
- Suas boas propriedades mecânicas tanto a baixas como a altas temperaturas [17]; e
- Sua reduzida tensão superficial, que o torna não-molhável pelas escórias siderúrgicas, conferindo ao refratário uma maior resistência química ao ataque desses agentes a altas temperaturas [16,17,20].

O grafite pode estar presente nos refratários MgO-C em teores de 5 a mais de 20%p, exercendo uma influência decisiva sobre as suas principais propriedades termo-mecânicas. Por um lado, ele será o responsável pelo

menor módulo elástico e menor resistência mecânica desses materiais (devido à fraqueza da ligação carbono-óxido [21]), mas, por outro, ele elevará substancialmente o trabalho de fratura do refratário, promovendo sua tenacidade e, novamente, sua resistência ao choque térmico [22].

Entretanto, assim como o MgO, o carbono (seja grafítico ou não-grafítico) também apresenta duas importantes limitações para a sua aplicação em refratários. A primeira está na sua grande susceptibilidade aos processos de oxidação quando se encontra a temperaturas elevadas, e a outra reside na capacidade que as ligas de ferro possuem para molhá-lo e dissolvê-lo. Deste modo, o carbono contido no refratário pode ser solubilizado pelo aço fundido, promovendo a corrosão do revestimento e a contaminação do metal.

Nessas circunstâncias, a combinação do carbono com óxidos refratários demonstra outra grande conveniência, já que estes últimos são mais resistentes à solubilização e ao ataque químico do metal, além de indiferentes ao oxigênio. Como os óxidos refratários não apresentam esse mesmo nível de resistência em relação à escória, acaba então surgindo um sistema de proteção mútua, com carbono protegendo o óxido da escória, enquanto o óxido o protege do metal e do oxigênio [16,17,23].

Verifica-se assim que a dupla magnésia-carbono se destaca não somente por suas ótimas propriedades individuais, mas também por essas acabarem sendo complementares entre si. Inclusive, o sistema de proteção mútua entre óxido e carbono acaba dando um passo a mais nessa classe de refratários, devido ao fenômeno de constituição de uma camada densa de MgO [12,24].

As próximas seções estarão focadas em apresentar e analisar os possíveis componentes dos refratários contendo carbono que participam e/ou interferem na formação das fases carbonáceas. Componentes que aparentemente ainda não teriam sido cogitados ou estudados a fundo pela literatura também serão comentados, o que é relevante, uma vez que matérias-primas alternativas são sempre desejáveis.

Entretanto, na busca pela formulação ideal, deve-se ter em mente a enorme diversidade de aplicações que os refratários contendo carbono

encontram nos processos siderúrgicos modernos. Somente no caso específico dos refratários MgO-C ligados por resinas, esses são destinados tanto a áreas críticas como não críticas dos revestimentos de convertedores a oxigênio (zona dos munhões, soleira, parte inferior da soleira, cone, etc.), fornos a arco elétrico (linha de escória, “hot-spots” nas paredes laterais, canal de corrida, etc.) e fornos panela (linha de escória, bordas livres, etc.) [12]. Cada uma destas aplicações pode apresentar suas necessidades particulares, exigindo assim soluções diferenciadas.

2.1.1 Grafitezabilidade das fontes de carbono

Entre o carbono completamente amorfo e o cristal de grafite, parece ser possível atingir diversos níveis de organização cristalográfica por meio da escolha da fonte de carbono e de suas condições de tratamento (temperatura, pressão, atmosfera, etc.), proporcionando uma diversidade de estruturas que não é tão convencional para outras substâncias refratárias [25]. Essas estruturas intermediárias entre o carbono amorfo e o cristalino são denominadas como não-grafíticas, não podendo ser definidas como amorfas por já apresentarem alguma organização bidimensional de extensão superior a 1,0 nm [26,27]. Esses elementos bidimensionais são justamente fragmentos de grafenos, os quais ainda podem estar empilhados em arranjos mais ou menos paralelos [27].

Considerando a questão da capacidade das fontes de carbono para se cristalizarem como grafite, torna-se possível classificá-las em dois grandes grupos: o das fontes grafitezáveis e o das não grafitezáveis. No caso das primeiras, o seu processo de carbonização (também denominado como pirólise) levará inicialmente à formação de um carbono não-grafítico, o qual poderá se grafitar se for tratado a temperaturas superiores a 2200°C [28], sendo este justamente o caso do piche de alcatrão e do piche de petróleo (ou ao menos de algumas variedades dessas substâncias).

Já no grupo das fontes não grafitezáveis (em que se encontram os polímeros termofixos mais convencionais), o carbono não-grafítico produzido na carbonização não é capaz de se grafitar mesmo quando submetido a

temperaturas da ordem de 3000°C. Na tentativa de explicar a causa deste comportamento diversas teorias e modelos já foram elaborados, sendo que os principais são revisados e analisados por Harris [29]. Inclusive, este pesquisador também propõe um novo modelo para o carbono não-grafitizável, o qual tem por base a estrutura dos fulerenos, e que será comentado na seção 2.2.5.

Assim, pelas informações apresentadas acima, chega-se à conclusão de que não se pode esperar que, de maneira espontânea, o grafite se forme “in situ” nos refratários com carbono aplicados à siderurgia, visto que esses costumam ser produzidos e utilizados a temperaturas inferiores a 2000°C. Ou seja, tomando-se novamente os ligantes orgânicos como exemplo, carbonos não-grafíticos seriam formados tanto no caso do uso do piche como dos polímeros termofixos. Porém, como o nível de organização cristalográfica da estrutura não gráfica pode ser muito diverso, as propriedades do carbono gerado por essas duas fontes acabam sendo totalmente distintas.

Essa diversidade da estrutura não gráfica fica clara por meio dos exemplos da Figura 2.2, que apresenta as imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET-AR) de dois carbonos classificados como não-grafíticos, produzidos pelo tratamento a 1000°C de uma fonte de carbono grafitizável (a antracita) e de outra não grafitizável (a sucrose).

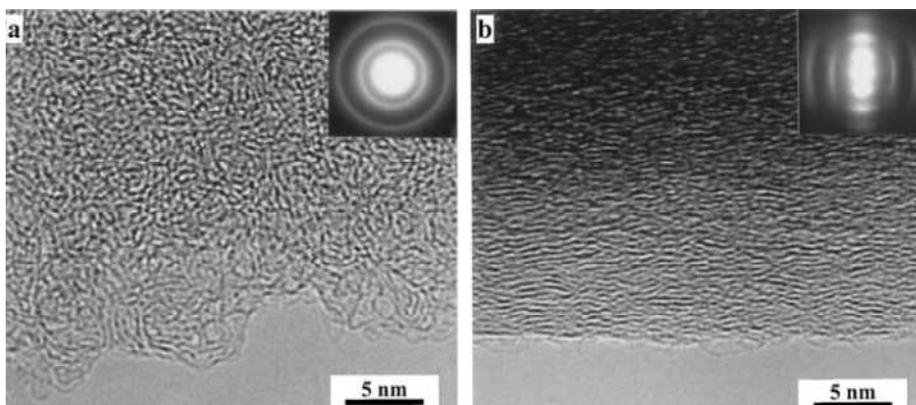


Figura 2.2 Imagens obtidas por MET-AR e padrões de difração de amostras de (a) sucrose e (b) antracita, ambas tratadas a 1000°C [29].

Confrontando-se as duas imagens, logo é possível concluir que as propriedades do carbono não-grafítico derivado da antracita certamente serão mais próximas das do grafite do que as propriedades do carbono não-grafítico obtido da sucrose, tudo em razão da maior orientação (anisotropia) e empacotamento dos grafenos na Figura 2.2b. Estruturas similares às dos carbonos da sucrose e da antracita poderiam ser esperadas para os carbonos obtidos dos polímeros termofixos e do piche, respectivamente.

Portanto, verifica-se que fontes de carbono grafitizáveis realmente são as mais vantajosas para a aplicação em refratários, mas fica claro que essa vantagem não está de fato na formação do grafite, e sim no estabelecimento de uma estrutura não-grafítica altamente anisotrópica. Quanto menor for o seu grau de anisotropia, mais distantes as características do carbono não-grafítico estarão das características do grafite (alta condutividade térmica, compressibilidade, etc.) e, portanto, dos benefícios que elas proporcionam.

Somado a essas propriedades inferiores, a principal limitação do carbono, sua baixa resistência à oxidação, também acaba por ser agravado com a redução da anisotropia. O grafite já é susceptível ao ataque do oxigênio, do CO_2 e demais gases oxidantes a temperaturas acima de 350-400°C [15,17], sendo que a taxa de oxidação torna-se significativa a partir de temperaturas da ordem de 600 a 700°C [20]. Com a redução do nível de cristalinidade e o conseqüente aumento do número de sítios reativos (como ligações insatisfeitas) e da área superficial interna à estrutura do carbono, tais reações de oxidação acabam sendo ainda mais facilitadas [17,15,20,29].

No entanto, é interessante comentar que as fontes de carbono não grafitizáveis não são completamente desvantajosas para o refratário. O carbono isotrópico que esses materiais formam ainda apresenta valores de CET reduzidos, da ordem de $4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [30], o que já auxiliaria a contrabalancear a expansividade do MgO. Assim, as fontes não grafitizáveis ainda contribuem para elevar a resistência ao choque térmico do refratário, embora em uma escala bem inferior à do grafite.

De acordo com os trabalhos de Sahajwalla et al [31,32,33], outra vantagem do carbono não-grafítico seria sua maior resistência à solubilização

pelas ligas de ferro fundidas. Em [33], Wu e Sahajwalla observam tal comportamento ao compararem a dissolução do grafite natural e sintético à de diversos tipos de carvão mineral, no que constataram que a taxa de dissolução do grafite pode ser mais de vinte vezes superior às taxas que se estabelecem no caso dos carvões. Como outros fatores não seriam suficientes para justificar diferença tão expressiva, Wu e Sahajwalla propõem em [32] que a rede bidimensional de ligações covalentes que forma o grafite acaba por facilitar a sua dissolução. Já os carvões minerais possuem estrutura não-grafítica, a qual, por ser mais complexa em razão da tridimensionalidade de sua rede de ligações primárias, acabaria por dificultar a ação do metal líquido como solvente.

Entretanto, essa vantagem do carbono não-grafítico pode se tornar pouco relevante nos refratários que combinam o carbono com óxidos, uma vez que estes últimos já atuam como uma barreira física contra o metal. Khanna et al [31] puderam observar essa tendência ao submeterem diversas misturas entre alumina e grafite (natural e sintético) e alumina e coque de petróleo (que é classificado como não-grafítico) ao contato com um ferro de alta pureza. Verificou-se que sempre que o teor de alumina nestas misturas ultrapassava a faixa dos 40-50%p a dissolução do carbono pelo metal líquido atingia um mesmo patamar mínimo, independentemente da fonte de carbono avaliada. Destas informações é possível concluir que a resistência à dissolução pelas ligas de ferro seria uma característica mais importante no caso de refratários com elevado teor de carbono (como os que são empregados em alto-fornos) e também no caso da produção de ligas especiais que exigem teores de carbono muito reduzidos.

2.1.2 Fontes de carbono particuladas

De modo geral, pode-se considerar que as fontes de carbono particuladas teriam como principal função enriquecer a composição do refratário com um carbono que apresente melhores propriedades e maior resistência aos processos de degradação (como a oxidação), isso quando comparado ao que será formado na fase matriz pela carbonização dos ligantes

orgânicos. Desta forma, possibilita-se que os ganhos de desempenho proporcionados pelo carbono sejam realmente significativos e que se mantenham por tempo suficiente, garantindo ao refratário uma vida útil adequada. Entretanto, como será visto a seguir, essas matérias-primas ainda podem exercer outras funções relevantes.

Na literatura é possível identificar ao menos seis fontes de carbono particuladas que teriam potencial, ou mesmo já seriam comumente aplicadas na composição de refratários: o grafite em “flakes”, o grafite microcristalino (grafite amorfo), o negro de fumo (“carbon black”), o coque de petróleo (coque verde), a antracita e as resinas termofixas em pó.

Entre todas essas fontes, o grafite na forma de “flakes” é a mais utilizada e também a mais interessante. Isso não apenas em razão das já comentadas desejáveis propriedades do grafite, mas também pelo fato de que, sendo fornecedores diretos de um material de elevada pureza e cristalinidade, os “flakes” acabam liberando poucos voláteis, proporcionam uma menor formação de fases indesejáveis em meio ao refratário, e passam por alterações mínimas durante a queima (como variações volumétricas devido a reações químicas, transformações de fase, etc.). Além disso, estando grafitizados desde o princípio e sendo pouco porosos, os “flakes” aceleram o aquecimento do refratário e já detêm uma maior resistência à oxidação em comparação às demais fontes de carbono.

Contudo, apesar de todas essas vantagens, a adição dos “flakes” acaba sendo limitada devido a sua morfologia lamelar e à baixa molhabilidade do grafite pelos meios dispersantes que participam da composição do refratário, sejam esses líquidos inorgânicos (como a água) ou orgânicos (como o piche e as resinas) [16,20,34]. Essas características então dificultam a dispersão dos “flakes”, facilitam sua segregação durante o processamento do refratário e prejudicam a densificação deste [20,35].

No caso da produção de concretos contendo carbono, essa dificuldade se torna ainda mais significativa por ser necessário formar uma suspensão estável e com boa fluidez. Inclusive, a própria fluidez elevada dos concretos atua como um terceiro estímulo à segregação dos “flakes”, visto que, com ela,

passa a se pronunciar a grande diferença de densidades existente entre o grafite e os óxidos refratários.

Segundo Zhang e Lee [36], os problemas de dispersão e de fluidez causados pela baixa molhabilidade do grafite levam a composição do concreto a demandar um maior teor do líquido que atua como meio dispersante. Eles exemplificam isso através dos resultados do trabalho de Teranishi et al, que verificaram que concretos produzidos com “flakes” de grafite exigiriam um teor de água até três vezes maior em comparação ao necessário para atingir uma fluidez semelhante quando do uso de outras fontes de carbono sólidas de menor cristalinidade, como o negro de fumo e o grafite microcristalino.

Os “flakes” de grafite podem ser naturais ou sintéticos, sendo os sintéticos produzidos pelo tratamento a altas temperaturas de fontes de carbono grafitizáveis como o coque e a antracita. Entre os parâmetros a serem controlados quanto à qualidade dessa matéria-prima estão os teores de umidade, de voláteis e de cinzas, sendo exigência usual que este último esteja abaixo dos 10%p [37]. A própria composição das cinzas também é relevante, sendo necessário avaliar a sua compatibilidade para com o restante da composição refratária e seus possíveis impactos sobre a refratariedade [12]. “Flakes” cujas cinzas apresentem altos teores de álcalis e de outros agentes fluxantes devem ser evitados.

A granulometria dos “flakes” seria outro parâmetro ao qual é necessário dispensar atenção para direcionar as propriedades do refratário. De acordo com a literatura, “flakes” finos são mais favoráveis à densidade do refratário, à resistência mecânica e à resistência ao ataque por escórias, enquanto os grosseiros proporcionam maiores condutividade térmica e resistência ao choque térmico [23,20].

Outra qualidade de grafite aplicada à produção de refratários é o denominado grafite microcristalino, mais conhecido comercialmente como grafite amorfo (embora tal nomenclatura seja errônea) [12,20,38,39]. Em razão de sua estrutura cristalina mais defeituosa, essa variedade de grafite tem propriedades e características inferiores às dos “flakes”, como uma menor

resistência à oxidação e uma menor condutividade térmica, além de também apresentar um maior teor de impurezas [38,39].

No entanto, assim como todas as fontes de carbono que possuem uma cristalinidade inferior à dos “flakes”, o grafite microcristalino apresenta a vantagem de ser mais facilmente molhado e disperso pelos líquidos e/ou ligantes da composição refratária. Desse modo, esses componentes podem ser adicionados em quantidades inferiores às que costumam ser necessárias para dispersar os “flakes” [36]. Essa capacidade das fontes de carbono menos cristalinas advém da maior concentração de grupos polares que pode estar presente na superfície de suas partículas, permitindo que elas desenvolvam uma melhor interação com o meio.

Outras possíveis vantagens do grafite microcristalino podem ser analisadas pelo trabalho de Chen et al [19], no qual se avalia o desempenho de três composições de refratários de alto teor de carbono compostas por diferentes agregados carbonáceos. Nas três composições, o teor desses agregados foi mantido em 66%p da fração sólida total.

O grafite microcristalino ganhou destaque por proporcionar a sua composição uma alta resistência mecânica a frio, alta resistência ao ataque por álcalis e pelo ferro líquido, e uma porosidade predominantemente submicrométrica. Segundo os autores, essa porosidade foi justamente um dos fatores que ajudou a minimizar a infiltração e o ataque do metal. Adicionalmente, o grafite microcristalino também apresentou elevada reatividade para com o silício metálico, permitindo a formação de grande quantidade de whiskers de SiC. O seu único aspecto negativo em comparação a outros agregados avaliados (antracita calcinada e sucata de eletrodos de grafite) foi sua menor condutividade térmica.

Analisando agora o negro de fumo, este componente não é classificado como uma fonte de carbono grafitizável [40], mas ainda assim pode trazer benefícios muito interessantes ao desempenho dos refratários. Em trabalho de Lum et al, citado em um artigo revisão de Rand e McEnaney [41], verificou-se que a adição de negro de fumo à composição de refratários ligados por resinas fenólicas levou a uma redução significativa da produção de voláteis durante o

processo de pirólise, um comportamento atribuído à interação desses voláteis com os grupos funcionais presentes na superfície dessas minúsculas partículas de carbono. Já quando bem disperso em meio ao piche, o negro de fumo também teria a capacidade de fortalecer a matriz carbonácea formada com a pirólise [17].

Os teores de negro de fumo que proporcionam tais benefícios aparentam ser sempre de apenas alguns poucos percentuais, o que deve ser levado em consideração ao se determinar a viabilidade de seu uso. Além disso, sendo um subproduto de diversos processos, o negro de fumo também pode apresentar vantagens quanto a custos. Contudo, a literatura recomenda atenção na escolha do tamanho de partícula do negro de fumo, pois partículas muito finas significarão um grande aumento da área superficial do refratário, o que elevará a quantidade de ligante necessária à composição [12]. Neste caso, variedades de negro de fumo com tamanho de partícula médio são indicadas.

O coque de petróleo, também conhecido como coque verde, é um subproduto do processo de craqueamento dos óleos residuais pesados, que são os resíduos do processo de destilação do petróleo [42,43]. Essa fonte de carbono apresenta aspectos atrativos para a aplicação em refratários, já que possui um alto teor de carbono fixo (90 a 95%p), baixos teores de cinzas (0,1 a 0,2%p) e de componentes voláteis (8 a 10%p, que ainda pode ser reduzido com a calcinação), além de ser grafitizável [42,44]. Inclusive, o coque de petróleo costuma ser mais grafitizável do que o obtido da carbonização do piche derivado do alcatrão [45].

Apesar de o seu uso ser comentado em algumas referências, não foram encontrados estudos que avaliassem em detalhes o desempenho dessa fonte de carbono. Porém, acredita-se que ela possuiria algumas características que poderiam torná-la vantajosa frente aos “flakes” de grafite, como partículas de formato não-lamelar e mais facilmente molháveis pelos ligantes da composição refratária, além de um custo reduzido. Tais possibilidades necessitariam ser averiguadas.

Das variedades de carvão mineral existentes, a antracita aparenta ser a única com características adequadas para ser aplicada como um agregado nas composições de refratários com carbono. Porém, o seu uso para tal finalidade provavelmente é viável apenas em países que detêm grandes reservas desta fonte de carbono grafitizável e de alta pureza, como os Estados Unidos e a China. Segundo Chen et al [19], a antracita calcinada apresenta como vantagens uma excelente estabilidade volumétrica, uma alta resistência ao ataque de álcalis e à erosão causada pelo metal fundido, além de uma boa condutividade térmica. No entanto, a temperatura do seu processo de calcinação não deve ser excessiva, caso contrário a porosidade do agregado se tornará grosseira e haverá perda de resistência mecânica.

A última fonte de carbono levantada nesta seção são as resinas termofixas na forma de pó que, segundo Zoglmeier [35] e Gardziella et al [46], teriam capacidade de beneficiar o desempenho do refratário por meio do aumento da resistência mecânica a verde e da produção de carbono durante a pirólise, e também pela redução das emissões de voláteis e da porosidade da estrutura do carbono formado. A redução da porosidade, por sua vez, levaria a ganhos nas propriedades mecânicas do refratário tanto a frio como a quente, em porcentagens que, segundo dados de Zoglmeier, poderiam chegar a mais de 300% para o módulo de ruptura a frio (CMOR, "Cold Modulus of Rupture") e a quase 50% para o módulo de ruptura a quente (HMOR, "Hot Modulus of Rupture"), e isso com adições dessas resinas em teores inferiores a 1,5%p.

As resinas em pó também podem servir como veículo para a incorporação de aditivos ao refratário, como no caso de agentes de cura [46]. Em trabalho de Aneziris et al [18], por exemplo, utiliza-se como ligante uma resina novolaca líquida cuja fonte do agente de cura hexametilenotetramina (HMTA) está em uma resina novolaca em pó, a qual contém 28%p dessa substância e possui partículas predominantemente abaixo dos 45 µm. Cogita-se que o mesmo procedimento poderia ser adotado para outros aditivos, como os agentes antioxidantes.

As novolacas sem dúvida seriam as resinas mais interessantes para serem adicionadas na forma de pó, uma vez que elas já são usualmente

encontradas no estado sólido e ainda teriam a vantagem de liberar menos voláteis durante a cura em comparação aos resóis. Adicionalmente, como o mecanismo de atuação desse pó (o qual não é muito esclarecido pela literatura) talvez envolva a sua fusão e espalhamento pela porosidade do refratário a verde, proporcionando assim o preenchimento desta, supõe-se que o peso molecular médio dessas resinas não deva ser demasiado elevado para que elas possam alcançar uma viscosidade relativamente baixa quando fundidas.

Concluindo essa seção, foi possível verificar que, das seis fontes de carbono analisadas, apenas a antracita poderia ser descartada por seu possível maior custo e menor disponibilidade no Brasil. Quanto ao negro de fumo e às resinas em pó, acredita-se as duas poderiam ser aplicadas até mesmo em conjunto, pois os teores em que ambas precisariam ser adicionadas para causar os efeitos desejados ainda representariam pouco dentro do teor total de carbono de certas composições refratárias. No caso de ser necessário fazer uma única opção, as resinas em pó possivelmente seriam a melhor escolha por proporcionarem um maior número de benefícios.

Já a adição dos “flakes” de grafite seria indispensável por suas propriedades superiores e por sua maior resistência ao primeiro ciclo de aquecimento do refratário. A escolha mais difícil realmente parece estar entre o grafite microcristalino e o coque de petróleo pela falta de informações sobre este último. Sendo possível que os desempenhos desses dois materiais sejam relativamente semelhantes, outros parâmetros como custo podem acabar sendo mais decisivos.

2.1.3 Fontes de carbono que atuam como ligantes

Nos refratários compostos por grafite, a presença de um ligante se faz sempre necessária pela impossibilidade deste material desenvolver reações de sinterização em condições praticáveis [20]. Considerando a interação entre as fontes de carbono e os óxidos, a ocorrência de qualquer sinterização também é barrada por uma questão de incompatibilidade, visto que de um lado têm-se matérias covalentes e, de outro, materiais iônicos [20,22].

Cimentos de aluminato de cálcio, alumina hidratável e diversos outros ligantes inorgânicos são matérias-primas largamente aplicadas na produção de tijolos e concretos refratários, sendo seu uso vantajoso principalmente pelas facilidades e pelos baixos custos que proporcionam ao processamento e à aplicação desses materiais. No entanto, no caso de refratários destinados ao setor siderúrgico e que deverão permanecer em contato com as escórias fundidas, a presença desses ligantes pode levar a uma significativa queda de desempenho. A primeira causa deste comportamento está na necessidade da adição de água à composição refratária para desenvolver o processo de pega do agente ligante, o que então leva ao aumento da porosidade do revestimento, à inutilização parcial de possíveis antioxidantes metálicos adicionados, e ainda ocasiona a hidratação de óxidos como o MgO e o CaO. Essas reações, por sua vez, provocam intensas expansões volumétricas que, juntamente com o aumento da porosidade, resultarão em prejuízos às propriedades mecânicas do refratário [36].

Já a segunda causa da queda de desempenho está relacionada à própria composição química dos ligantes inorgânicos, pois, no caso destes conterem óxidos como o CaO e o SiO₂, a formação de fases líquidas nas temperaturas de trabalho do refratário seria facilitada, levando assim à redução da sua resistência à corrosão e de suas propriedades mecânicas a quente [36].

Portanto, todos esses fatores favoreceriam a aceleração do desgaste do revestimento e, conseqüentemente, o agravamento do problema da contaminação do metal. Apesar de ser possível minimizar o teor desses ligantes inorgânicos na composição refratária para reduzir o nível de tais prejuízos (como no caso dos concretos de ultra-baixo teor de cimento), ainda assim compreende-se o grande interesse que existe por substituí-los.

Em vista disso, o uso de fontes de carbono que também desempenhem o papel de ligantes, como o piche de alcatrão e as resinas termofixas, seria duplamente vantajoso. Isso porque, além de evitar os problemas causados pelos ligantes inorgânicos, essas substâncias ainda poderiam trazer para a matriz do refratário as desejáveis propriedades do carbono, como sua maior resistência às escórias e aos danos por choque térmico. Porém, é necessário

estabelecer algumas exigências básicas para a seleção desses ligantes orgânicos [47,48]:

- Que sejam seguros ao ambiente;
- Que possuam um alto teor de carbono em sua composição, e que consigam fixar grande parte dele com a pirólise;
- Que tenham estabilidade para serem estocados;
- Que tenham boas características quanto a sua fluidez e sua adesão às partículas da fração sólida do refratário, permitindo que a composição deste seja homogênea e se mantenha assim nas etapas posteriores à mistura; e
- Que sejam facilmente acessíveis no mercado e por um preço razoável.

O alcatrão e o piche de alcatrão obtidos do carvão mineral foram os primeiros ligantes orgânicos usados na produção de refratários, e ainda hoje se destacam por sua alta capacidade de fixação de carbono (por volta de 50%p [6]) e por este ser usualmente do tipo grafitizável. Porém, como são matérias-primas de composição muito diversa, é necessário frisar que o seu nível de grafitização não é constante, existindo até mesmo variedades não grafitizáveis [25]. Outras vantagens importantes do alcatrão e do piche são o baixo custo, a boa adesão que têm para com a fração sólida do refratário [6,18,49] e o teor mínimo de água em suas composições.

O primeiro inconveniente desses componentes surge do fato de que, sendo sólidos à temperatura ambiente, eles acabam exigindo que a mistura da composição refratária seja feita sob aquecimento (usualmente, aplicando 100 a 200°C [17]) para que assim possam atingir seu ponto de amolecimento e ainda adquirir a fluidez necessária. Além disso, como eles não perdem esse comportamento termoplástico após a conformação do refratário, a carbonização do mesmo deve ser realizada inicialmente a temperaturas não muito elevadas para que a integridade do produto não seja prejudicada [17].

No entanto, a principal desvantagem do alcatrão e do piche está nas elevadas quantidades de substâncias poluentes e tóxicas, inclusive cancerígenas, que eles acabam por liberar durante a pirólise, sendo os

hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP's), como o benzopireno, as mais preocupantes [6,29,36,50]. Segundo Hampel e Aneziris [49], os piches convencionais costumam apresentar concentrações de benzopireno de 10.000 a 15.000 ppm, enquanto teores de 50 ppm já seriam considerados perigosos.

Como alternativas para reduzir/evitar os problemas de salubridade causados por essas substâncias, tem-se feito uso de piches derivados do petróleo (que naturalmente já apresentam teores reduzidos de HAP's e de outras substâncias nocivas [49,51]), e também de produtos como o denominado Carbores[®] P (da empresa alemã Rütgers SA), o qual é obtido através do beneficiamento do alcatrão de carvão mineral, feito justamente no intuito de minimizar o seu teor HAP's [6]. Além de menos tóxico, o piche de petróleo também teria como vantagem sua maior grafitizabilidade em comparação ao piche de alcatrão, o que o levaria a formar um carbono mais anisotrópico e, portanto, com propriedades superiores [52]. Por outro lado, o piche de petróleo teria a desvantagem de apresentar uma menor capacidade de fixação de carbono, um comportamento que possivelmente decorre do seu menor teor de compostos aromáticos insolúveis, combinado a uma maior presença de hidrocarbonetos alifáticos [12,49].

No entanto, assim como também pode ser feito no caso do piche de alcatrão e do Carbores[®] P, a adição ao piche de petróleo dos aditivos denominados agentes dehidrogenantes seria capaz de proporcionar aumentos significativos da sua produção de carbono, além de tornar este mais denso, menos poroso e de melhorar suas propriedades [53]. O princípio de ação desses agentes estaria basicamente na sua capacidade de remover o hidrogênio e de formar ligações cruzadas entre as moléculas que compõem o ligante orgânico, dificultando assim a formação de voláteis que contenham carbono [53]. Ou seja, pela literatura consultada, entende-se que essas ligações cruzadas não estariam causando a redução da grafitizabilidade dessas fontes de carbono e, portanto, não estariam prejudicando a anisotropia da estrutura do carbono produzido.

O enxofre e alguns de seus derivados aparentam ser os agentes dehidrogenantes mais aplicados, ainda existindo outros como nitratos

inorgânicos, compostos aromáticos clorinados, ésteres e ácidos de Lewis [49]. Boenigk et al [53] apresentam resultados em que a adição de 15%p de enxofre a uma mistura de ligantes orgânicos proporcionou um aumento de quase 10%p na fixação de carbono. Porém, não foram encontrados comentários sobre as conseqüências da adição do enxofre e de seus compostos sobre a toxicidade dos voláteis liberados com a queima do refratário, sendo que gases como o SO₂ e H₂S são classificados como perigosos.

Voltando à descrição das variedades de ligantes orgânicos, algumas características básicas do Carbores[®] P e da sua versão dissolvida, o Carbores[®] T10, podem ser observadas na Tabela 2.1. Verifica-se que ambos realmente apresentam teores de benzopireno bem inferiores ao do piche convencional. Apesar da vantagem de ser líquido à temperatura ambiente, a fixação de carbono do Carbores[®] T10 acaba sendo muito reduzida em comparação à do Carbores[®] P, o que sem dúvida é uma conseqüência da presença do solvente (cuja composição não é informada).

Tabela 2.1 Descrição das variedades de resinas carbonáceas produzidas a partir do piche de alcatrão pela Rütgers SA [18].

Características	Ligante	
	Carbores [®] P	Carbores [®] T10
Descrição	Pó de resina carbonácea	Resina carbonácea líquida
Temperatura de transição vítrea (°C)	213	-
Fixação de carbono (ISO 6998) (%)	85,5	32
Teor de benzopireno (ppm)	300	300
Granulometria (< 200 µm) (%)	90	-
Viscosidade dinâmica a 20°C (mPa.s)	-	3200

Segundo trabalhos de Aneziris et al [18] e Boenigk et al [53], um ligante formado pela combinação entre o Carbores[®] P e o Carbores[®] T10 (que também recebem a denominação de resinas carbonáceas) apresentaria diversas vantagens. Dessas, destaca-se a possibilidade de realizar a mistura da composição refratária a frio, e a obtenção de uma matriz carbonácea totalmente anisotrópica (já que ambas as variedades de Carbores[®] são grafitizáveis). Além disso, outras características como porosidade e densidade seriam similares às que são obtidas quando do uso de resinas termofixas como

ligantes, sendo que tanto o Carbores[®] P como o Carbores[®] T10 teriam um custo inferior ao desses polímeros.

Em relação às resinas termofixas, a aplicação destas na produção de refratários já se encontra muito difundida, sendo o ligante predominante no Reino Unido, Estados Unidos e Ásia [53], havendo especialistas que chegam a afirmar que elas já seriam os ligantes mais aplicados na produção de tijolos de MgO-C [4,6]. Porém, as vantagens que esses polímeros proporcionariam podem ir muito além da questão de sua reduzida toxicidade, sendo também possível mencionar:

- Possibilitam um maior teor de sólidos na composição do refratário, inclusive de partículas de grafite e negro de fumo [17,46];
- O consumo de energia para o processamento do refratário é reduzido quando do uso de resinas que permitem que o processo de mistura seja realizado a frio [12,17,46,49];
- Após sua cura, a resina confere uma alta resistência mecânica ao refratário a verde [34,41];
- Ao contrário do piche, as resinas não passam por uma fase termoplástica durante o seu aquecimento até a temperatura de pirólise [17,41,46,49], permitindo que a peça refratária mantenha certa resistência e sua geometria, mesmo que essa seja de grande complexidade;
- Podem colaborar para a redução da porosidade do refratário [24,35];
- Produzem pouca fumaça durante a pirólise [9,54];
- Sua pirólise pode levar à fixação de maiores porcentagens de carbono [12,47,55];
- Sendo sintéticas, suas propriedades são mais reprodutíveis; e
- A grande variedade de resinas permite a escolha do tipo mais adequado para cada aplicação [17,35,48,56].

Porém, é possível que todos esses e outros aspectos positivos ainda não estejam sendo aproveitados em sua totalidade, isso em razão da raridade de esforços que ainda se verifica para o desenvolvimento de resinas termofixas voltadas especificamente às necessidades do setor de refratários, escassez

que deve estar sendo ainda mais prejudicial para a evolução dos refratários monolíticos ligados por resinas.

Assim, intencionando indicar possíveis caminhos para adequar as resinas termofixas às particularidades da aplicação em refratários, a seção 2.2 faz uma revisão sobre os principais aspectos da síntese e da composição desses polímeros, analisando como suas características e qualidades podem interferir no processamento e nas propriedades dos refratários de MgO-C.

2.2 Resinas termofixas

De um modo geral, as resinas termofixas podem ser definidas como substâncias orgânicas de baixo peso molecular que, sendo submetidas a condições propícias e/ou complementadas com aditivos específicos, começam a sofrer uma série de transformações denominada como processo de cura. Nesse processo, as moléculas que compõem a resina passam a reagir entre si, formando então macromoléculas altamente ramificadas que também terminam por se unir através de ligações covalentes, dando origem a um sólido constituído por uma rede molecular tridimensional de grande complexidade, que é justamente a estrutura característica dos polímeros termofixos.

Nessa estrutura em que predominam ligações químicas primárias, o movimento relativo das macromoléculas (que proporcionaria ao material a capacidade de fluir) acaba não sendo possível, seja por meio da ação de solventes ou pelo o aumento da temperatura, comportamento que é responsável pela denominação “termofixo”. Assim, o aquecimento excessivo leva diretamente à degradação desses polímeros, processo que, em ambientes não demasiado oxidantes, acaba gerando um resíduo carbonáceo a temperaturas elevadas.

Para a aplicação desses polímeros na produção de refratários é interessante que tal processo de degradação seja altamente produtivo, ou seja, capaz de fixar grandes quantidades de carbono na forma sólida. Porém, essa produtividade não é função apenas de variáveis externas, como temperatura e condições do meio, mas também da própria composição química do polímero termofixo e, portanto, da resina que lhe deu origem.

Entre todas as classes de resinas termofixas existentes, as quais se distinguem basicamente pela suas composições químicas, uma se destaca por combinar uma elevada capacidade de fixação de carbono com as vantagens de um custo acessível e de uma grande disponibilidade no mercado atual. Essa é a classe das resinas fenólicas, que podem ser definidas como sendo aquelas produzidas a partir de reações entre aldeídos e o fenol, ou derivados do fenol. Por essas vantagens tão decisivas, ainda mais considerando a competição com produtos de baixo custo como o piche, as resinas fenólicas serão o foco das discussões desenvolvidas nesta seção.

2.2.1 Composição das resinas fenólicas e suas principais características

Apesar da existência de uma grande diversidade de aldeídos e de compostos derivados no fenol, predominam na produção das resinas fenólicas os reagentes mais simples, o formaldeído (metanal, CH_2O) e o fenol (hidroxibenzeno, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$), que dão origem às resinas fenol-formaldeído. Por uma série de motivos descritos por Gardziella et al [46], como custos e liberação de odor, o uso de outros reagentes é pouco comum e limitado à produção de resinas para aplicações mais específicas.

As resinas fenólicas podem ser classificadas em dois grandes grupos de acordo com a proporção molar dos reagentes usada em sua síntese, proporção esta que será representada aqui pela razão F/P (“Formaldehyde”/“Phenol”). No caso de $F/P \geq 1$, tem-se os denominados resóis, enquanto $F/P < 1$ leva à produção das novolacas. Na Tabela 2.2 pode-se verificar algumas das diferenças que existem entre esses dois grupos como consequência dessas razões molares distintas, sendo que o parâmetro estabilidade do produto diz respeito ao tempo e às condições nas quais a resina pode ser estocada sem que as reações de cura ocorram espontaneamente, o que levaria ao seu endurecimento precoce.

Tabela 2.2 Classificação das resinas fenólicas e suas características básicas (adaptado de [46]).

Catalisador	Tipo de resina	Razão molar F/P	Estado físico	Estabilidade do produto	Grupos funcionais
Base ou sal metálico	<u>Resol</u>	≥ 1	Líquido, sólido, solução	Limitado	Metilol, fenólico
Ácido ou sal metálico	<u>Novolaca</u>	< 1	Sólido	Estável	Fenólico

Devido ao excesso de formaldeído em sua síntese, os resóis são constituídos usualmente por misturas entre metilol-fenóis, oligômeros diversos (dímeros, trímeros, etc.) e teores residuais de fenol e formaldeído não reagidos [46]. A Figura 2.3 apresenta as reações que levam à produção dos cinco tipos de metilol-fenóis possíveis aos resóis, pelas quais se verifica que apenas as posições “orto” e “para” do anel benzênico do fenol são reativas com o formaldeído. Processos de síntese seletiva podem levar à predominância da ocupação de uma ou de outra posição do anel, o que então pode afetar significativamente a reatividade e as propriedades da resina final, e também do polímero obtido com a sua cura [46].

As duas reações de condensação que levam à produção dos oligômeros são exemplificadas na Figura 2.4, por meio da reação entre os metilol-fenóis 5 e 6 que foram apresentados na Figura 2.3. Verifica-se que os grupos metilóis podem reagir tanto entre si (reação A) como com o hidrogênio de alguma posição “orto” ou “para” do anel fenólico que permaneceu não-substituída (reação B). A reação A, ao invés de uma ponte metilênica, também pode levar à formação de uma ponte de éter ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$), e nisso não liberar a molécula de formaldeído. Porém, essa ligação é instável e acaba formando a ponte metilênica e liberando o formaldeído em temperaturas acima de 120°C [48].

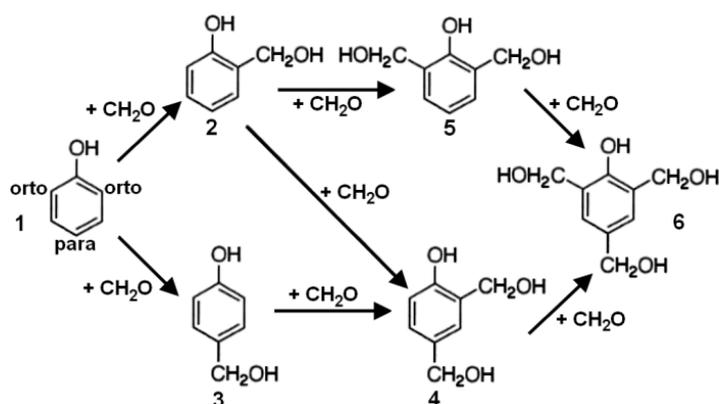


Figura 2.3 Reações para a síntese de metilol-fenóis nas resinas do tipo resol, com formaldeído em excesso e em um meio alcalino [46].

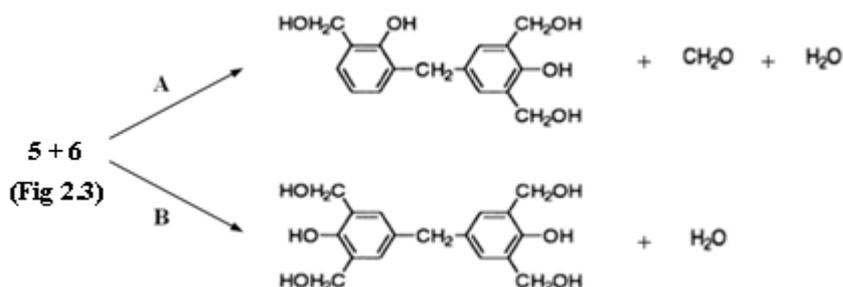


Figura 2.4 Exemplos de possíveis reações de condensação e cura para os resóis (adaptado de [46]).

Para ambas as reações, a formação de ligações entre posições “orto” (pontes orto-orto) é dificultada pela maior reatividade das posições “para” do anel aromático, e também pela maior estabilidade dos grupos orto-metilol (uma consequência da proximidade destes com a hidroxila do fenol) [46]. Porém, utilizando os processos de catálise por sais metálicos, torna-se possível incentivar a ocorrência de ligações orto-orto e inclusive torná-las predominantes, formando as chamadas resinas “high ortho”.

No caso dos resóis líquidos, permite-se que as reações de condensação ocorram até que se produzam moléculas com, no máximo, dois núcleos aromáticos [57]. Parece ser usual que a água formada nessas reações não seja removida por completo, ficando na composição da resina como um solvente. Também é possível que se opte por remover a água para substituí-la por outro solvente, como alcoóis.

Já os oligômeros que compõem os resóis sólidos podem chegar a ter até três ou quatro núcleos aromáticos [57], sendo a água das reações de condensação extraída para a obtenção da resina solidificada. O ponto de amolecimento dos resóis sólidos costuma ser de até 70°C [47].

Passando-se à composição das novolacas, o excesso de fenol em sua síntese leva diretamente ao início da formação dos oligômeros. Esses costumam apresentar de dois a treze núcleos aromáticos em suas estruturas, sendo seis núcleos o valor médio usual, o que acaba por torná-los hidrofóbicos [57]. Portanto, as novolacas puras são encontradas no estado sólido à temperatura ambiente.

Os possíveis dímeros obtidos com as reações de condensação são apresentados na Figura 2.5, pelos quais se verifica que, ao contrário dos resóis, as ligações orto-orto já são usuais para as novolacas. No entanto, as ligações orto-para são predominantes nas novolacas mais comuns, representando 50% das ligações entre os anéis aromáticos da resina, enquanto as ligações orto-orto e para-para representam em torno de 25% cada [46].

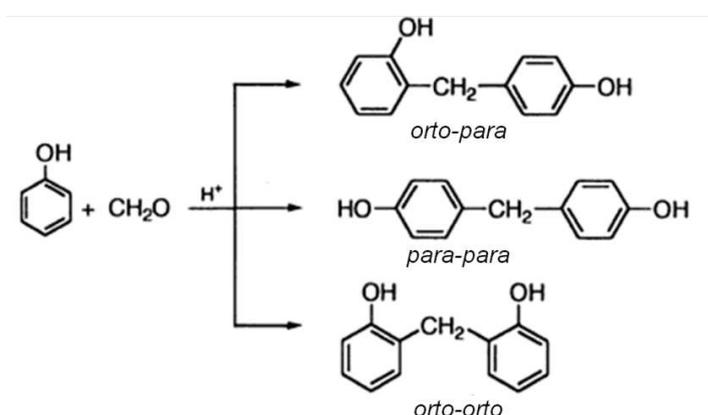


Figura 2.5 Reações de condensação na produção de resinas novolacas (adaptado de [46]).

Porém, assim como para os resóis, a síntese catalisada com sais metálicos também leva à formação de novolacas “high ortho”, as quais apresentam em torno de 57% de ligações orto-orto, 40% de ligações orto-para e apenas cerca de 3% de ligações para-para [46]. Um dos aspectos interessantes dessas resinas “high ortho” é a sua alta reatividade decorrente da

grande quantidade de posições “para” não reagidas, o que permite que a cura seja realizada com rapidez [46]. Para a aplicação em refratários ligados a carbono, não foram encontradas referências quanto ao desempenho das resinas novolacas ou resóis “high ortho” no processo de pirólise.

As novolacas apresentam seu ponto de amolecimento na faixa de 70 a 100°C, temperatura que ainda pode ser reduzida pelo aumento do teor de fenol livre na composição [46]. Porém, nesta escolha deve-se considerar a toxicidade do fenol.

Assim, comparando os dois tipos de resinas fenólicas em suas formas puras e tendo em vista a aplicação em refratários, os resóis seriam mais vantajosos que novolacas por já poderem ser encontrados como líquidos de baixa viscosidade, o que então permite que a sua mistura com a fração sólida da composição refratária seja feita à temperatura ambiente. No entanto, o uso de solventes somado ao controle sobre a distribuição de peso molecular da resina pode permitir a produção de novolacas líquidas e de viscosidade reduzida. Zoglmeyr [35], por exemplo, apresenta gráficos de viscosidade em função da temperatura em que se verificam novolacas em solução e resóis atingindo viscosidades similares nas mesmas condições.

Além disso, a aplicações dos resóis à produção de refratários costuma ser problemática pela presença da água em suas composições e pela sua grande sensibilidade às condições e ao tempo de estoque [58]. A água acaba sendo prejudicial não somente quando o composto refratário é passível de sofrer hidratação, como também por limitar o uso e a eficácia de antioxidantes metálicos como o alumínio (que são inutilizados quando hidratados) e por levar ao aumento da porosidade do material. Assim, ao menos para reduzir os problemas de hidratação, também pode ser interessante substituir a água dos resóis por outros solventes.

Seguindo a tendência tecnológica atual, a ciência das resinas termofixas também tem se voltado com empenho para o desenvolvimento de estruturas engenheiradas em escala nanométrica. Nesse caminho, ganham destaque os chamados polímeros dendríticos, ou “hyperbranched”, uma nova classe arquitetônica de polímeros que possui como característica principal suas

macromoléculas altamente ramificadas, cuja estrutura pode variar de randômica a altamente simétrica, como exemplifica a Figura 2.6. Apesar de alcançarem elevados pesos moleculares, esses polímeros apresentam-se muito solúveis e atingem uma baixa viscosidade em comparação aos polímeros lineares e ramificados comuns, seja quando solvatados ou quando fundidos, propriedades de grande interesse em termos de processabilidade [59,60,61].

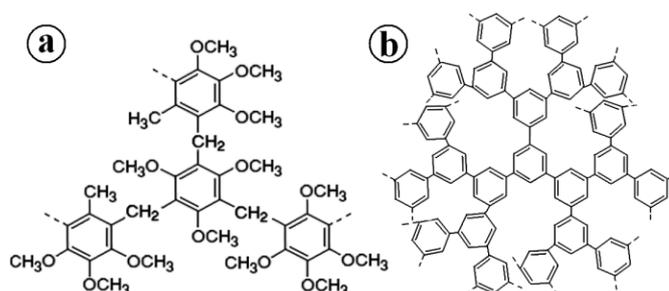


Figura 2.6 Estruturas parciais de (a) uma resina fenólica [62] e (b) um polifenileno “hyperbranched” (adaptado de [60]).

Dependendo de sua composição, esses materiais são susceptíveis à cura como um termofixo convencional, e também seriam capazes de alcançar excelentes propriedades mecânicas [59,60,61]. Nos trabalhos de Maciejewski et al [59] e Ogoshi et al [62], duas resinas fenólicas distintas com estrutura “hyperbranched” são produzidas e analisadas, sendo o modelo estrutural de uma delas apresentado na Figura 2.6a. Contudo, apesar de suas propriedades se mostrarem atrativas para o processamento de refratários, ainda é difícil prever qual será o alcance dos polímeros dendríticos, visto que se trata de um campo de pesquisa ainda muito recente. Porém, exemplos como este vêm a mostrar que em meio à química das resinas fenólicas ainda podem existir muitos campos a serem explorados na busca por se otimizar as propriedades desses polímeros para a produção de refratários.

2.2.2 A viscosidade e o uso de solventes

A viscosidade da resina termofixa é um parâmetro muito visado por seu impacto sobre a processabilidade das composições refratárias, sendo possível variá-lo pela alteração da distribuição de pesos moleculares, pelo acréscimo de solventes e pela aplicação de temperatura à resina. Contudo, no momento de definir a viscosidade desejada para a resina, é interessante analisar que tanto altas como baixas viscosidades proporcionam importantes vantagens e desvantagens para o processamento e mesmo para as propriedades do refratário.

Além de permitirem que a mistura da composição refratária seja realizada a frio, as resinas de baixa viscosidade também possuem a capacidade de recobrir e molhar os agregados refratários de forma rápida e eficaz [35]. Isso significa que poderão ser usados equipamentos de mistura de menor potência e também que a duração desta etapa poderá ser reduzida, diminuindo assim os custos de produção. Adicionalmente, com a composição final apresentando uma maior fluidez e compressibilidade, os processos de conformação são facilitados.

No caso de resinas mais viscosas, apesar de dificultarem e prolongarem o processo de mistura, por outro lado elas permitem um maior teor de sólidos na composição refratária (o que incluiria os “flakes” de grafite) e, na etapa de pirólise, ainda teriam capacidade de atingir maiores porcentagens de fixação de carbono [35]. Portanto, verifica-se que realmente é necessário buscar um equilíbrio nos valores de viscosidade da resina termofixa para que os ganhos em processabilidade não sejam compensados por prejuízos ao desempenho do refratário, ou vice-versa.

Analisando agora os métodos para alterar a viscosidade, pequenas elevações da temperatura já podem promover aumentos significativos na fluidez de algumas resinas (como é possível observar por alguns gráficos discutidos em [35]) a um custo que poderia ser aceitável pelo benefício à processabilidade. Porém, essa opção certamente adéqua-se mais às novolacas, pois a cura dos resoles já pode ser muito acelerada mesmo com

variações de temperatura em intervalos abaixo dos 100°C, o que então dificultaria o controle do tempo de trabalhabilidade da composição.

A diminuição do peso molecular da resina pode levar a expressivas reduções de sua viscosidade. No entanto, o uso isolado desse método dificilmente será viável devido às conseqüências para a cura e para a pirólise do termofixo: além de necessitarem de um processo de cura mais demorado e poderem levar a uma menor fixação de carbono, resinas de menor peso molecular também exigiriam o aumento do teor do agente de cura (no caso de novolacas) e produziriam mais água como subproduto das reações de cura (no caso de resóis). Porém, o peso molecular ainda pode precisar ser alterado, pois ele também exerce grande efeito sobre o terceiro método para a redução da viscosidade, o qual envolve o uso de solventes. É possível verificar essa relação entre o peso molecular e a solubilidade das resinas fenólicas através da Figura 2.7, principalmente no comportamento dos resóis.

Quanto às novolacas, não foi encontrada na literatura qualquer correlação direta entre as características dessas resinas e os tipos de solventes que mais lhe são adequados. Algumas fontes apenas citam que os solventes mais comuns às novolacas seriam a acetona, metanol, etanol, isopropanol, N,N-dimetilformamida, 1,4-dioxano, tetrahidrofurano, 1-butanol, metil-etil-cetona, clorofórmio, cloreto de metila e o dimetilsulfóxido [46,63].

Além do peso molecular, outros aspectos da resina também podem ter importante efeito sobre a sua solubilidade: de acordo com Chanda e Roy [57], por exemplo, os resóis sintetizados pela catálise com NaOH seriam solúveis em água, enquanto a catálise com amônia os torna mais solúveis em alcoóis.

Na seleção do solvente mais apropriado à composição refratária, é necessário considerar características como sua viscosidade, sua capacidade de promover reações de hidratação e os riscos associados ao seu uso. A questão da hidratação é particularmente importante, pois é a principal justificativa para substituir a água por qualquer outra substância, uma vez que, tomando-se os aspectos de custos, riscos associados e disponibilidade, a água certamente sempre acabaria sendo o solvente mais vantajoso.

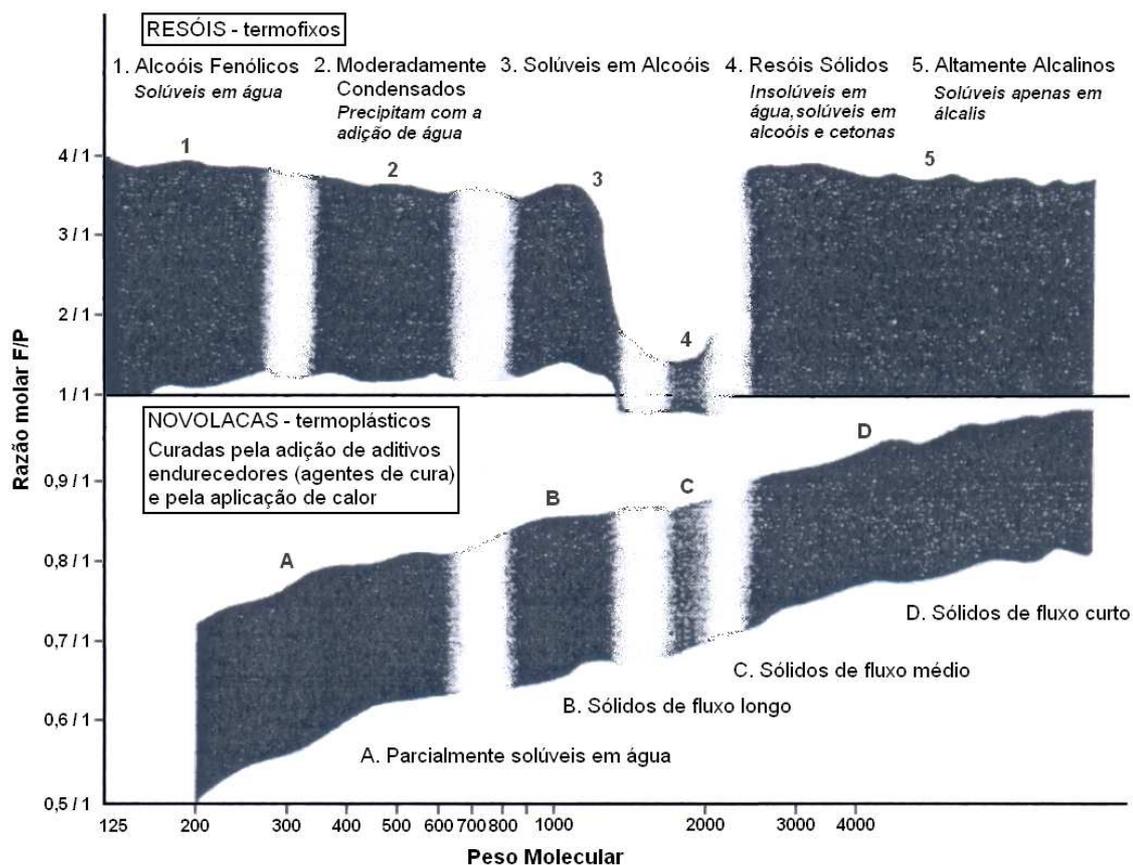


Figura 2.7 Características quanto ao estado físico e à solubilidade das resinas fenólicas em função da razão F/P e da massa molecular (adaptado de [48]).

Para evitar o problema da hidratação dos refratários de doloma, Gardziella et al [46] sugerem o uso de resinas que possuam teores de água inferiores a 0,3%p e que também não produzam água durante as reações de cura (o que excluiria os resóis). A aplicação do etileno glicol como solvente também é desaconselhada, mas os autores não esclarecem como essa substância causa a hidratação. Uma das hipóteses levantadas seria que o etileno glicol poderia se polimerizar em polietileno glicol através da condensação dos seus grupos OH, o que então levaria à formação de água. Contudo, não foi possível confirmar se haveria condições para que essa reação ocorra durante o processamento da composição refratária.

Também segundo Gardziella et al, o álcool furfurílico anidro seria o solvente mais adequado para a preparação das soluções de novolacas

aplicadas à produção de refratários de doloma, pois, além de não causar hidratação, ele também não liberaria odores fortes, um problema que acaba limitando o uso de outros produtos. No entanto, de acordo com os próprios autores, o álcool furfurílico apresentaria o inconveniente de um custo relativamente elevado.

Algumas características físicas desse e dos demais solventes comentados anteriormente são apresentadas na Tabela 2.3 abaixo, juntamente com seus códigos NFPA 704, pelos quais é possível comparar essas substâncias quanto ao nível dos riscos de toxicidade (T), inflamabilidade (I) e reatividade (R) associados ao seu uso.

Tabela 2.3 Características físicas (à temperatura ambiente) e classificação pelo código NFPA 704 de alguns possíveis solventes para as resinas fenólicas [64].

	T ebulição (°C)	Ponto de fulgor em vaso fechado (°C)	T de ignição (°C)	Viscosidade (mPa.s)	NFPA (T, I, R)*
Etilenoglicol	197,6	111	413,0	20	1,1,0
Dimetilsulfóxido	189	87,8	215,0	2,0	1,1,0
Clorofórmio	61,2	Não inflamável	Não inflamável	0,55	2,0,0
N,N-dimetilformamida	153	57,8	445,3	0,92	1,2,0
Etanol	78,3	12,8	365,2	1,11	0,3,0
1-butanol	117,7	28,9	343,6	2,6	1,3,0
Metanol	64,5	12,2	464,2	0,55	1,3,0
Isopropanol	82,5	11,7	400,0	2,05	1,3,0
Metil-etil-cetona	79,6	-6,6	516,5	0,43	1,3,0
Acetona	56,1	-17,8	465,4	0,33	1,3,0
Furfural	161,7	60,0	393,0	-	3,2,0
Álcool furfurílico	170,0	65	391,4	4,6	3,2,1
1,4-dioxano	101,3	12,2	180,1	-	2,3,1
Tetrahidrofurano	66	-14,4	321,0	0,48	2,3,1
Cloreto de metila	-24,2	< 0	632,7	0,18	2,4,0

*Índices de toxicidade (T), inflamabilidade (I) e reatividade (R), que variam de 0 (risco mínimo) até 4 (risco máximo).

Observa-se que os riscos associados ao álcool furfurílico são elevados em termos de toxicidade e inflamabilidade, enquanto o etileno glicol apresentaria um dos melhores conjuntos de características, excetuando-se a sua viscosidade elevada. Quanto à possibilidade de que ele cause reações de

hidratação, cogita-se que essas ocorram apenas a temperaturas acima da ambiente e também sejam bem menos intensas que as causadas pela adição direta da água, o que então já tornaria o uso do etileno glicol compensador. Porém, ainda seria necessário comparar essas substâncias quanto aos seus custos e necessidades específicas (como condições de estocagem).

2.2.3 A cura da resina

As reações envolvidas no processo de cura das resinas fenólicas, tanto no caso de resóis como de novolacas, ainda não são completamente compreendidas. Isso se deve às dificuldades para se analisar materiais que, além de complexos em suas estruturas químicas, não são susceptíveis à fusão ou mesmo à dissolução. No entanto, algumas noções básicas sobre os processos de cura já são suficientes para compreender suas conseqüências, principalmente sobre a capacidade de fixação de carbono desses termofixos.

No caso dos resóis, os processos que levam à cura envolvem basicamente a retomada das reações exemplificadas na Figura 2.4, visto que os resóis ainda permanecem com uma grande quantidade de grupos reativos (os metilóis) depois que são sintetizados. É justamente essa característica que explica a menor estabilidade dessas resinas com o tempo de estoque (ver Tabela 2.2) e a necessidade de armazená-las a baixas temperaturas [58]. Esse problema inclusive se acentua com o aumento da razão F/P usada em sua síntese [48].

De acordo com Lemon [48], existem três métodos básicos para catalisar a cura dos resóis:

- Aquecendo a resina até temperaturas entre 60 e 250°C (mais usualmente, entre 100 e 160°C);
- À temperatura ambiente, com a adição de ácidos como o sulfúrico, o fosfórico, o sulfônico, entre outros, que causariam um processo de cura exotérmico; e
- Para resóis altamente alcalinos (ver Figura 2.7), pela adição de ésteres à temperatura ambiente, levando a um processo de cura pouco exotérmico.

Além desses três métodos, Gardziella et al [46] também acrescenta a cura pela adição de substâncias básicas à resina. Ou seja, qualquer variação de pH, tanto para ácido como para básico, levará os resóis a desenvolverem suas reações de polimerização. Contudo, no caso dos resóis aplicados à produção de refratários, o método de aquecimento seria o mais convencional [65].

É necessário destacar que, estando envolvidas as mesmas reações de condensação da Figura 2.4, a cura dos resóis por qualquer um dos quatro métodos citados também acabará levando à formação e liberação de significativas quantidades de água, o que pode ser muito prejudicial aos refratários contendo MgO e/ou CaO.

Quanto às novolacas, por não possuírem formaldeído livre ou grupos funcionais reativos em seus oligômeros, as suas reações de cura se desenvolvem apenas se lhes forem adicionados agentes de cura como o hexametilenotetramina (HMTA), bisoxazolinias, bisbenzoxazinas, derivados do fenol, ou mesmo o próprio resol sólido, sendo o HMTA o aditivo mais amplamente utilizado [46].

O HMTA é encontrado como um pó branco, muito solúvel em água e menos solúvel em alcoóis como o etanol e o metanol, sendo propenso a explodir quando na forma de pó [46]. No entanto, o perigo de seu manuseio pode ser evitado se ele já vier misturado à própria resina. Como as reações entre o HMTA e a novolaca ocorrem apenas com o aquecimento a temperaturas superiores a 100°C [48], não há o risco de que a cura ocorra de forma espontânea, e assim a resina aditivada continua tendo estabilidade para ser estocada em condições ambientes.

As complexas reações que ocorrem no processo de cura das novolacas com o HMTA são apresentadas em detalhes por Gardziella et al [46]. De forma resumida, é possível descrever esse processo como constituído por dois estágios. No primeiro estágio, o HMTA se decompõe e reage com os anéis benzênicos da resina, adicionando grupos funcionais nitrogenados e formando ligações cruzadas entre eles (que também são constituídas por nitrogênio). No segundo estágio, esses compostos intermediários de nitrogênio se degradam

para dar origem às pontes metilênicas definitivas do polímero termofixo, e também a outros grupos funcionais secundários como amidas, imidas e iminas. Esse processo é esquematizado na Figura 2.8, na qual também se observa a estrutura química do HMTA.

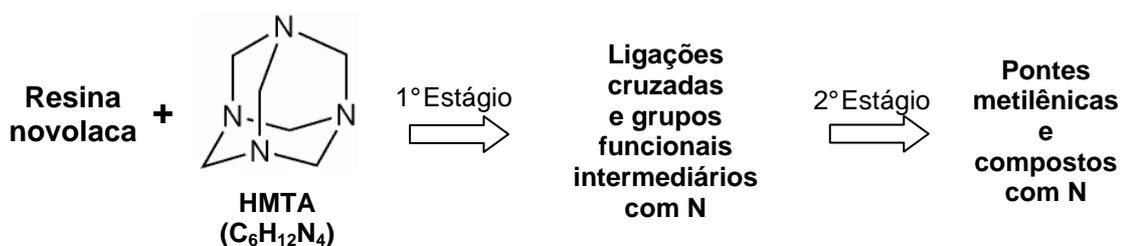


Figura 2.8 Esquema do processo de cura das novolacas com a aplicação do HMTA.

Devido ao tipo de catalisador utilizado em sua síntese, as novolacas acabam apresentando um pH moderadamente ácido, o qual também favorece a aceleração das reações envolvidas no processo de cura. No entanto, o HMTA é um composto básico. Conseqüentemente, o processo de cura será mais lento quanto maior for o teor de HMTA adicionado à resina. Essa e outras conseqüências da variação do teor de HMTA podem ser observadas nos exemplos apresentados pela Tabela 2.4 abaixo.

Assim, observa-se que, diferentemente dos resóis, a cura das novolacas com HMTA não leva à formação de água como um subproduto. Portanto, os problemas de hidratação que o uso de novolacas na composição refratária poderia causar estariam ligados unicamente ao líquido usado como seu solvente, o qual sempre poderá ser modificado.

Tabela 2.4 Efeitos do teor de HMTA no processo de cura das novolacas (adaptado de [46]).

Razão em peso Novolaca/HMTA	Teor de HMTA	pH	Temperatura de reação	Taxa de reação	Estruturas com N retidas	Densidade de ligações cruzadas
94/6	Baixo	+ Ácido	Baixa	Rápida	Poucas	Baixa
80/20	Alto	Ácido	Alta	Lenta	Muitas	Alta

Para realizar a conformação do refratário é necessário observar o tempo de trabalhabilidade que a resina proporciona, o qual é dependente da velocidade do seu processo de cura. Porém, a determinação desse parâmetro pode ser complexa, já que depende não somente da resina e do seu método de cura, mas também das características do refratário. O controle da cura dos resóis pelo ajuste do pH, por exemplo, é dificultada devido ao próprio pH do refratário [58]. Segundo Rand e McEnaney [41], até mesmo a cura de novolacas (com HMTA) seria acelerada na presença de CaO e MgO.

De qualquer modo, acredita-se que as novolacas sempre proporcionariam um processo de cura mais facilmente controlável em comparação aos resóis, já que a ativação do HMTA estaria ocorrendo apenas em temperaturas acima de 100°C, sendo que a temperatura, ao contrário do pH da composição refratária, é um parâmetro de fácil ajuste. Porém, ainda é preciso avaliar se, no caso das novolacas líquidas, essa temperatura não estaria variando de acordo com o solvente usado.

2.2.4 A pirólise do polímero termofixo

Assim como a cura da resina, a pirólise dos polímeros termofixos também é um processo complexo e até hoje não completamente compreendido, estando envolvida nessa transformação grande diversidade de reações de condensação, oxidação e decomposição. Uma descrição detalhada de algumas dessas reações é realizada por Costa et al [63].

Apesar de certamente ocorrer uma extensa quebra de ligações químicas em meios a essas reações, todo o processo de pirólise dos termofixos ocorre no estado sólido, o que é um indicativo claro de que a mobilidade das estruturas moleculares ainda permanece muito restrita. Esse sem dúvida é um dos fatores que dificulta a grafitação desses polímeros, uma vez que ele impede a formação e o alinhamento de planos extensos de grafenos. Já no caso das fontes de carbono grafitizáveis como o piche, o processo de pirólise ocorre com o material estando ao menos parcialmente fundido e, portanto, com suas moléculas apresentando mobilidade significativa.

Como afirmam Ko et al [66], a evolução da microestrutura do carbono da resina ao longo da pirólise parece ter sido foco de poucos estudos até hoje. Buscando justamente compensar tal carência, esses pesquisadores avaliaram por DRX e espectroscopia Raman, e também quanto à perda de massa, retração e densidade, amostras de uma resina fenólica do tipo resol pirolisadas a diversas temperaturas (em atmosfera inerte). Alguns desses resultados são mostrados na Figura 2.9.

Com a degradação do polímero e início do desenvolvimento do carbono, a perda de massa das amostras evoluiu rapidamente (de ≈ 7 a $\approx 34\%$) no intervalo entre 400 e 700°C, se estabilizando em torno de 37% acima de 1800°C. Já a retração volumétrica aumentou lenta e continuamente até 1000°C, ficando praticamente estável em 16% para temperaturas superiores. Ainda assim, segundo Ko et al [66], na verdade o processo de retração poderia ser dividido em três etapas. Até 700°C ele resulta principalmente das reações de condensação e para formação de ligações cruzadas entre as estruturas poliméricas, enquanto entre 700 e 1000°C ele seria devido basicamente ao rearranjo da estrutura do carbono não-grafítico. A maiores temperaturas esse rearranjo prosseguiria acompanhado da formação de mais ligações cruzadas, levando por fim ao desenvolvimento do carbono vítreo, mas nisso a retração resultante já seria mínima.

Em consequência dos comportamentos de perda de massa e retração volumétrica, a densidade volumétrica das amostras variou do modo que se observa na Figura 2.9a: atinge-se um valor mínimo com o tratamento a 500°C, mas em seguida a densidade cresce rapidamente no intervalo até 1000°C, chegando ao valor máximo de $\approx 1,55 \text{ g/cm}^3$ nessa temperatura. Já o pequeno decréscimo que ocorre para a amostra tratada a 1800°C seria devido à formação de poros fechados.

O momento em que o polímero termofixo dá lugar ao carbono pode ser visto ainda com maior precisão pelos resultados de DRX. Na seqüência de difratogramas da Figura 2.9b, verifica-se que os picos referentes à estrutura lamelar do carbono grafítico (em torno de 26° e 43°) já surgem quando a resina é tratada a 500°C. Na medida em que esses picos vão se desenvolvendo com

o aumento da temperatura, o pico largo relativo à organização das cadeias do termofixo ($a \approx 19^\circ$) vai se tornando cada vez menos intenso, até sumir por completo para as amostras tratadas acima de 600°C . Isso então indica que o polímero está sendo consumido, o que está de acordo com a evolução da perda de massa descrita anteriormente.

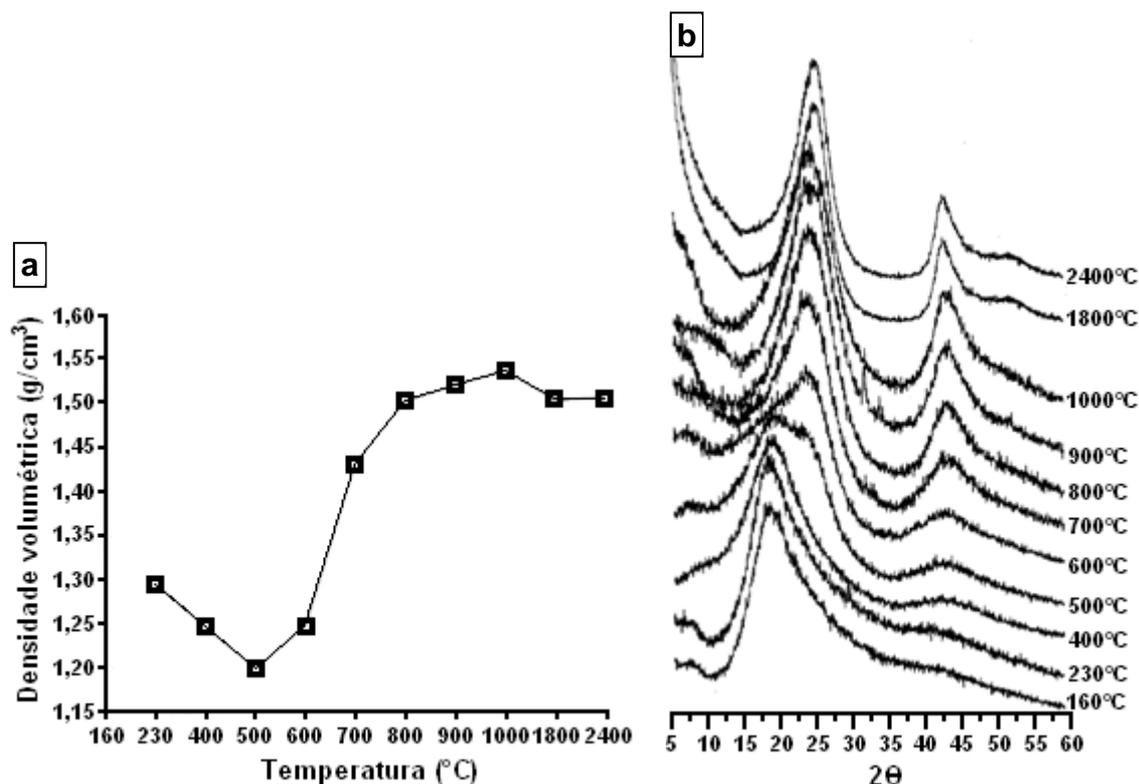


Figura 2.9 Comportamentos da (a) densidade e (b) do perfil de difração por raios-X de amostras de resina pirolisadas a diversas temperaturas (adaptado de [66]).

Em relação à capacidade de fixação de carbono, os principais aspectos do termofixo que determinarão a produtividade de sua pirólise seriam a estrutura molecular da resina que lhe deu origem, a presença de heteroátomos e a densidade de ligações cruzadas da estrutura curada. A relevância do primeiro aspecto está ligada a sua influência sobre a configuração da estrutura tridimensional do termofixo curado, como sua simetria e empacotamento, visto que essas e outras características afetam a permeabilidade dessa estrutura aos voláteis que estarão participando das reações da pirólise.

Um exemplo que pode ser usado para mostrar o grande efeito da estrutura molecular da resina sobre as propriedades do carbono é o caso da resina fenólica produzida com o 3,5-dimetilfenol em lugar do fenol comum. De acordo com trabalhos da literatura, o carbono produzido por essa resina teria alguma capacidade de grafitação [67]. No entanto, essa resina também demonstra ser mais sensível ao oxigênio (o que a leva a fixar menos carbono na pirólise), e o carbono que produz costuma apresentar propriedades mecânicas inferiores às do produzido pelas resinas fenol-formaldeído convencionais [67,68]. Assim, verifica-se que uma modificação relativamente simples na estrutura da resina (nesse caso, a adição de dois grupos metis ao fenol) já pode alterar completamente as características do carbono obtido na pirólise.

A densidade de ligações cruzadas do termofixo está diretamente relacionada à dificuldade para a formação de voláteis contendo carbono. É possível deduzir que uma maior densidade dessas ligações levará à redução da produção de compostos gasosos e a uma maior fixação de carbono pelo termofixo, já que o número de ligações que precisariam ser quebradas para liberar moléculas pequenas se torna maior.

A densidade de ligações cruzadas pode ser aumentada por dois caminhos principais: pela intensificação do processo de cura (adicionando um maior teor do agente de cura, por exemplo), ou não alterando a cura e utilizando resinas de maior peso molecular, já que de ambas as formas acaba-se aumentando a quantidade de ligações primárias no polímero. Inclusive, esse segundo caminho esclarece um dos motivos para que resinas de maior viscosidade (a qual usualmente está atrelada a um maior peso molecular) acabem levando a maiores porcentagens de fixação de carbono [48].

Quanto à presença de heteroátomos na estrutura da resina curada, grandes concentrações de oxigênio seriam naturalmente prejudiciais, já que esse átomo forma ligações químicas instáveis [46,69], as quais serão mais facilmente rompidas com o aumento da temperatura. Assim, a geração de voláteis que contenham carbono também se intensifica, diminuindo conseqüentemente a sua fixação. Nesse aspecto, as resinas resóis estariam

em desvantagem em relação às novolacas, pois sua estrutura curada pode conter ligações do tipo éter. De acordo com as observações feitas por Gardziella et al [46,69] em relação ao comportamento da fixação de carbono dos resóis, o problema da presença de oxigênio na estrutura do termofixo aparenta ser significativo principalmente quando a própria atmosfera da pirólise já é oxidante.

Ao contrário do oxigênio, a presença do nitrogênio na estrutura do polímero termofixo talvez pudesse favorecer maiores porcentagens de fixação de carbono. Segundo trabalho de D. Mang e H.P. Boehm citado por Gardziella et al [46,69], o nitrogênio atuaria como um estabilizante para os carbonos não-grafíticos, tornando-os mais resistentes contra a oxidação. Caso essa capacidade do nitrogênio for significativa nas condições de processamento dos refratários contendo carbono, o uso de altos teores de HMTA para a cura das novolacas seria então duplamente vantajoso, pois proporcionaria uma estrutura mais rica em nitrogênio e com uma maior densidade de ligações cruzadas (Tabela 2.4).

Quanto à influência das condições do meio externo sobre os resultados da pirólise, a concentração de oxigênio talvez seja o fator mais preocupante. No entanto, é interessante observar que variações na concentração de oxigênio de apenas alguns percentuais podem não ser tão relevantes para a degradação da resina em meio ao refratário como são para o caso da pirólise da resina pura. Isso porque, no caso do refratário, a taxa de oxidação também é controlada pela capacidade de difusão do oxigênio pela porosidade da sua estrutura. Inclusive, segundo Hampel e Aneziris [49], esse mesmo motivo leva as taxas de oxidação do carbono isotrópico formado pela resina em meio ao refratário a serem muito similares às do carbono anisotrópico formados pelos piches, isso embora o último devesse apresentar uma resistência à oxidação superior. Assim, quanto à característica de resistência à oxidação, a capacidade do ligante para reduzir a porosidade aberta do refratário pode ser mais importante que sua capacidade de grafitização.

2.2.5 A estrutura do carbono não grafitizável

Em toda a literatura é recorrente o uso do termo amorfo para designar o carbono fixado na pirólise dos polímeros termofixos e de outras fontes de carbono não-grafitizáveis. Contudo, tal designação pode ser considerada incorreta, pois esse carbono já apresenta alguma organização cristalográfica bidimensional de longo alcance (mas ainda limitada à escala nanométrica), enquanto que uma estrutura efetivamente amorfa não deve possuir qualquer organização bidimensional com extensão superior a 1,0 nm [26]. Dessa forma, o termo “carbono não-grafítico” é o mais apropriado para fazer referência ao produto da pirólise de fontes não-grafitizáveis.

A estrutura não gráfica também surge quando o processo de cristalização de fontes de carbonos grafitizáveis não é completado. Por exemplo, na pirólise do piche, segundo Rand e McEnaney [41], as dimensões dos cristalitos lamelares não vão muito além dos 5 nm para tratamentos a temperaturas da ordem de 1500°C, sendo que somente a partir dos 2000°C o crescimento dessas unidades passaria a ser mais intenso. Portanto, na faixa de temperaturas usual para o processamento do aço, Rand e McEnaney afirmam que o carbono presente no refratário, sendo ele derivado de resinas termofixas ou do piche, seria estritamente não-grafítico. Apesar disso, em tais temperaturas os cristalitos lamelares formados por fontes grafitizáveis como o piche ao menos já podem se encontrar bastante alinhados e empacotados entre si. Isso então proporciona ao carbono não-grafítico propriedades macroscópicas mais próximas às do grafite, além de baixa porosidade e baixa área superficial (inferior a 3 m²/g [70]). Esse alinhamento e empacotamento podem ser observados na Figura 2.2a para a amostra de antracita tratada a 1000°C.

Já na pirólise de fontes não grafitizáveis, os diminutos conjuntos de grafenos empilhados permanecem sem qualquer orientação preferencial, formando uma estrutura aberta tal como na amostra de carbono apresentada na Figura 2.2b, obtida do composto orgânico sucrose. Nesse caso, o carbono não-grafítico apresenta grande quantidade de poros, elevada área superficial

(que pode ultrapassar os 500 m²/g [70]) e propriedades muito distantes das do grafite.

Verifica-se então que já são conhecidos os aspectos básicos que permitem distinguir o carbono proveniente de fontes grafitizáveis e não-grafitizáveis. Entretanto, o problema que ainda parece persistir é justamente o de explicar a origem desses comportamentos tão distintos.

Apesar das avançadas técnicas analíticas existentes atualmente, ainda não se teria chegado a um consenso sobre os motivos que impedem as fontes não grafitizáveis de cristalizar mesmo quando tratadas a temperaturas acima de 3000°C. Afinal, em teoria, esse processo seria termodinamicamente favorável em decorrência da grande redução da energia livre que seria causada pela diminuição da área superficial da estrutura do carbono.

Segundo Harris [29], os modelos tridimensionais de lamelas torcidas que já foram criados para representar o carbono não grafitizável (como o de Ban, Crawford e Marsh, mostrado na Figura 2.10) seriam inconsistentes para explicar esse comportamento, isso em razão da grande flexibilidade que caracteriza os grafenos quando eles são compostos exclusivamente por anéis hexagonais de carbono. Tal flexibilidade permitiria que o empacotamento entre os conjuntos de grafenos evoluísse à medida que a temperatura fosse elevada, produzindo a estrutura grafitica.

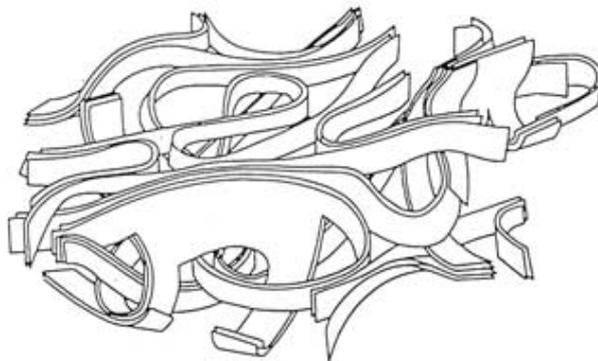


Figura 2.10 Modelo de Ban, Crawford e Marsh para o carbono não grafitizável [29].

Partindo desse fato, Harris propõe que a explicação para a incapacidade de cristalização das fontes de carbono não grafitizáveis estaria na presença de anéis de carbono não-hexagonais em meio às folhas de grafenos, como anéis pentagonais e heptagonais. Tais anéis então causariam a formação de dobras nos grafenos que seriam estáveis mesmo a temperaturas elevadas. Inclusive, a presença desses mesmos anéis não-hexagonais também é usada para explicar o formato de outras estruturas do carbono descobertas mais recentemente: os nanotubos, os fulerenos e as nanopartículas de carbono.

Na Figura 2.11a, por exemplo, dois anéis pentagonais de carbono são indicados por setas no modelo do fulereno C_{540} . No caso dos nanotubos, os anéis de carbono não-hexagonais seriam encontrados em suas extremidades justamente para permitir seu fechamento, como na posição indicada pela seta no nanotubo múltiplo apresentado na Figura 2.11b.

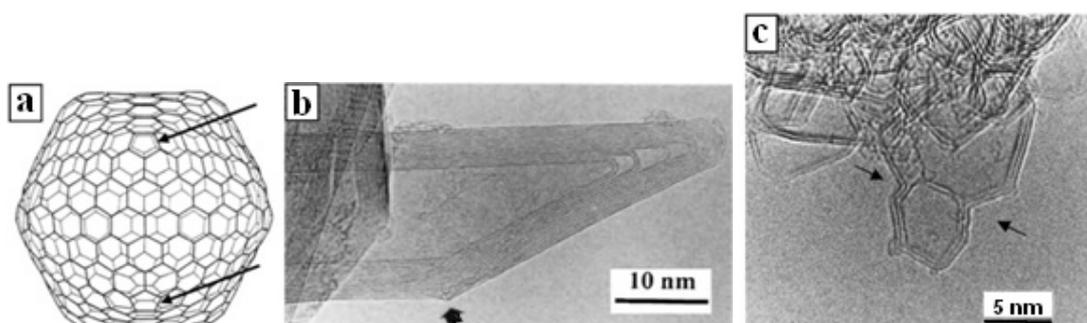


Figura 2.11 (a) Modelo do fulereno icosaedral C_{540} e imagens de HRTEM da (b) extremidade de um nanotubo múltiplo e (c) do carbono obtido do policloreto de vinilideno e tratado a 2600°C (adaptado de [29]).

Já a Figura 2.11c apresenta a micrografia do carbono obtido com o tratamento a 2600°C de uma amostra de policloreto de vinilideno, na qual se verifica estruturas similares a nanopartículas de carbono (que podem ser definidas como fulerenos concêntricos). Partindo disso, Harris supõe que fontes de carbonos não grafitizáveis submetidos a temperaturas não tão elevadas (como a sucrose na Figura 2.2a) apresentariam estruturas pré-fulerênicas que, sendo estáveis, acabariam impedindo a evolução do arranjo de grafenos planos e paralelos que caracteriza o carbono grafitico.

Harris admite a dificuldade em se obter provas visuais desse efeito por meio das imagens de MET-AR. Porém, seu artigo cita trabalhos de outros pesquisadores que, usando a espectroscopia Raman, teriam encontrado evidências claras da presença de estruturas pré-fulerênicas no carbono derivado da sucrose, tratado a temperaturas entre 1000 e 2300°C.

Assim, baseado nessas correlações e resultados, Harris reapresenta o seu modelo teórico para o carbono não grafitizável, mostrado na Figura 2.12a, o qual já havia sido proposto em um artigo de 1997 [71]. Nesse modelo, descreve-se uma estrutura constituída por fragmentos discretos de folhas de carbono curvadas, que conteriam anéis pentagonais e heptagonais dispersos em suas estruturas. As efetivas unidades fulerênicas estariam se formando apenas a temperaturas muito elevadas, como no caso do chamado carbono vítreo, uma classe especial de carbonos não grafitizáveis obtida com tratamentos a temperaturas da ordem de até 3000°C e cujo modelo é apresentado na Figura 2.12b.

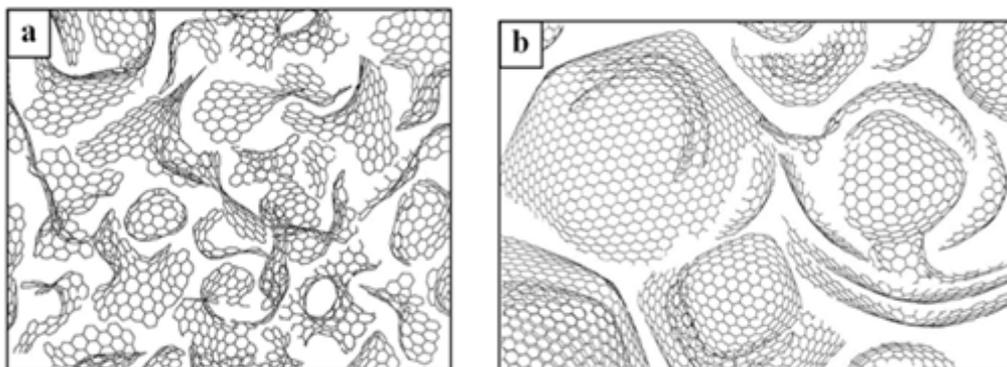


Figura 2.12 Modelos de Harris para (a) a estrutura do carbono não grafitizável comum e (b) para a estrutura do carbono vítreo obtido pelo tratamento a altas temperaturas [29].

Sendo os modelos propostos por Harris realistas, a grafitização do carbono derivado dos polímeros termofixos dependeria de encontrar meios para evitar a formação desses anéis não-hexagonais ou de desfazê-los de algum modo. Esse segundo processo é o que certamente estaria ocorrendo no caso do método de grafitização catalítica com partículas metálicas estudado

por Oya, Otani e pesquisadores adjuntos [72,73,74,75], que será comentado a seguir.

Contudo, um segundo método de grafitação catalítica surgiu mais recentemente, com promessas de atingir alta eficiência usando baixas quantidades de aditivos e atuando já a temperaturas da ordem de 1000°C. Esse novo método, que tem inclusive como principal foco de aplicação justamente a produção de refratários resinados, será discutido em detalhes na seção a seguir.

2.3 Interferência de agentes externos sobre o carbono produzido pelo termofixo

Como já comentado na seção 2.2, o processo de cura das resinas termofixas pode ser significativamente afetado pelos demais componentes do refratário, como no caso da aceleração da cura das resinas fenólicas devido à presença de óxidos básicos. Por outro lado, na formação e nas propriedades do carbono não grafitizável obtido com a pirólise do termofixo, a influência dos óxidos refratários, dos “flakes” de grafite e de outros constituintes usuais dos refratários aparenta ser mínima.

Yamaguchi et al [76] puderam averiguar esse comportamento nos casos dos óxidos Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , MgO e SiO_2 , os quais foram combinados em diversas proporções com o grafite puro e com o carbono obtido da pirólise de uma resina fenólica, sendo essas misturas estudadas quanto à sua resistência à oxidação pela técnica de análise térmica diferencial (ATD).

No caso do grafite, a combinação com os óxidos SiO_2 , MgO , ZrO_2 e TiO_2 proporcionou ganhos expressivos para a sua resistência à oxidação, elevando a temperatura do pico exotérmico dessa reação em algumas dezenas de graus. O efeito desses óxidos pode ser explicado pela capacidade comum a todos eles de doar elétrons à estrutura do grafite, o que a estabiliza e assim dificulta o ataque do oxigênio. Inclusive, devido ao aumento gradativo dessa capacidade quando se passa do SiO_2 , para o MgO , para o ZrO_2 e para o TiO_2 , os incrementos na temperatura do pico exotérmico também aumentaram nessa mesma ordem dos óxidos. Quanto ao efeito do Al_2O_3 , por sua tendência de

roubar elétrons, esse óxido acabou tornando o grafite mais instável e, conseqüentemente, mais sujeito à reação com o oxigênio, causando a redução da temperatura do pico de oxidação.

Já no caso do carbono não grafitizável derivado do termofixo, não se verificou qualquer alteração da sua resistência à oxidação devido à presença dos óxidos refratários, mesmo quando esses foram misturados a ele na proporção de 50% em peso. Tal diferença tão expressiva entre os dois tipos de carbono é explicada pelos autores como uma conseqüência do grande número de defeitos e das ligações carbono-carbono mais fracas que formam o carbono não grafitizável, características que, por facilitarem muito as reações de oxidação, tornariam a influência dos óxidos pouco significativa a ponto desta não transparecer nos resultados de ATD.

Quanto ao efeito das partículas de grafite, de acordo com Rand e McEnaney [41], a presença delas em meio ao termofixo poderia levá-lo a desenvolver alguma grafitização na medida em que ele se contraísse ao redor dessas partículas ao longo da sua pirólise. No entanto, esse chamado processo de grafitização sob tensão parece ter seu alcance muito limitado à vizinhança da partícula do “filler” incompressível (que, nesse caso, seria a partícula de grafite). Da mesma forma, a aplicação de alguma pressão externa durante a pirólise também poderia favorecer e acelerar a formação de regiões cristalizadas em meio ao carbono não-grafítico, mas esse efeito seria igualmente limitado a pequenas espessuras.

Rand e McEnaney também fazem referência à investigação de R. Lum et al sobre o efeito do negro de fumo na pirólise de termofixos, os quais chegaram à conclusão de que tais partículas de carbono têm a capacidade de reduzir significativamente a produção de voláteis na pirólise de resinas novolacas, mesmo que essas não estejam curadas. Tal comportamento foi atribuído à interação dos voláteis com a superfície das partículas de negro de fumo, o que Rand e McEnaney destacam por demonstrar a possibilidade de fazer uso da química de superfícies para aumentar a fixação de carbono.

Portanto, verifica-se por essas informações a dificuldade para se interferir na pirólise dos polímeros termofixos no intuito de efetivamente

modificar as características do carbono que será formado, isso a ponto de que as propriedades do refratário que o contenha sejam afetadas. Talvez agora, frente às novas teorias sobre a estrutura do carbono não grafitizável apresentadas por Harris [29], a dimensão dessa dificuldade comece a ser melhor compreendida.

Na literatura atual é possível identificar uma grande diversidade de técnicas que procuram de alguma forma modificar a estrutura do carbono não-grafítico. Contudo, a maioria delas já se mostra inviável para a aplicação no campo dos refratários por serem adequadas apenas a corpos de pequeno volume, por atuarem apenas em superfícies, por necessitarem de resinas específicas ou mesmo pelos próprios custos que envolveriam.

Entre todas as possibilidades averiguadas, apenas as chamadas técnicas de grafitização catalítica apresentaram aspectos atrativos para a aplicação em refratários resinados, principalmente pela praticidade de seus métodos. Na verdade, a eficácia da grafitização catalítica para a produção de refratários já teria sido comprovada, isso de acordo com os resultados que estão apresentados na patente desenvolvida em 2001 pelos pesquisadores Bartha et al [1], da empresa de refratários alemã Refratechnik. Na próxima seção, essa patente e outros trabalhos sobre a grafitização catalítica são apresentados e discutidos.

2.3.1 Grafitização catalítica

Conseguir desenvolver a capacidade de grafitização do carbono derivado dos polímeros termofixos seria um passo essencial para efetivamente torná-los os substitutos ideais do piche na composição dos refratários contendo carbono e, de fato, esse desafio tem sido o tema de diversas pesquisas pelo mundo.

Compressão mecânica, incidência de radiações, aplicação de campos magnéticos, entre outros tipos de estímulos já foram testados para incentivar a cristalização dos carbonos não-grafíticos. Porém, o único método que tem alcançado resultados significativos e que, ao mesmo tempo, seria tecnicamente

viável para a produção de refratários, aparenta ser o método de grafitação catalítica.

A grafitação catalítica consistiria basicamente na adição à fonte de carbono não grafitizável de metais ou compostos metálicos que, com o tratamento do sistema a temperaturas elevadas, conseguiriam interagir com o carbono não-grafítico formado, levando-o à grafitar. De acordo com os trabalhos dos japoneses Asao Oya e Sugio Otani, que talvez tenham sido os pesquisadores que mais exploraram os processos de grafitação catalítica até hoje, essa interação do agente grafitante com o carbono pode ocorrer por meio de dois mecanismos principais:

- Formação-decomposição: o metal reage com o carbono e forma seu respectivo carbeto, o qual, se a temperatura for propícia, acaba se decompondo em grafite e no metal elementar (que novamente fica disponível para reagir); e
- Dissolução-precipitação: o carbono não-grafítico vai sendo continuamente dissolvido no metal, sendo depois precipitado na estrutura como carbono grafite.

A obra desses pesquisadores, que foi desenvolvida entre os anos de 1970 e 1990, é bem extensa e analisa a ação grafitante de uma grande diversidade de metais, sendo as resinas fenólicas a principal fonte de carbono não-grafítico utilizada. No entanto, é possível ter uma noção geral dos principais resultados e conclusões por eles alcançados através de um artigo de 1979 [72] e outro de 1982 [73], que descrevem em detalhes esses dois mecanismos de grafitação e listam os metais que atuam por cada um.

O níquel aparenta ter sido o metal mais estudado por esses pesquisadores, e exemplos de sua atuação podem ser observados pelos difratogramas da Figura 2.13. Verifica-se por ela como a cristalinidade evolui gradualmente em função da temperatura para amostras de carbono contendo 1 ou 30%p de níquel. Contudo, apesar de realmente terem comprovado a ação grafitante desse e de outros metais, como o alumínio e o ferro, os métodos desenvolvidos por Oya e Otani tiveram pouco sucesso, principalmente por não serem capazes de levar a grafitação a ocorrer de forma homogênea pela

amostra de carbono. Como se observa pela micrografia apresentada na Figura 2.14 para uma amostra de carbono aditivada novamente com níquel, as regiões grafitizadas acabavam surgindo apenas ao redor dos pontos onde as partículas de metal se encontravam inicialmente (os quais se transformam em poros com a difusão do metal).

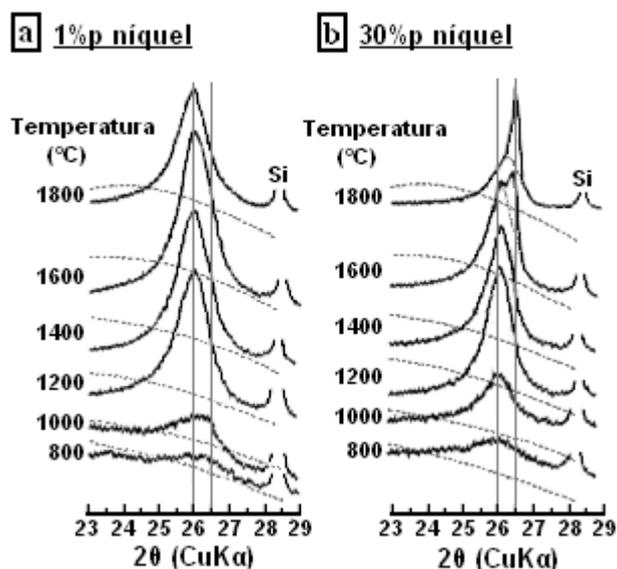


Figura 2.13 Difratomogramas de raios X para amostras de carbono com (a) 1%p e (b) 30%p de níquel, tratadas de 800 a 1800°C. As linhas pontilhadas representam amostras isentas de níquel [74].

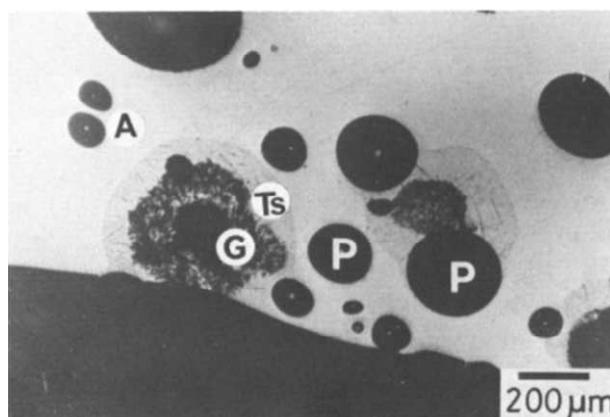


Figura 2.14 Microestrutura do carbono da resina fenólica aditivado com partículas de níquel (100 μm). G = fase grafitica, Ts = fase turbostrática, A = carbono não-grafítico original, P = poro [75].

Além disso, como também ficou visível pela Figura 2.13, a formação da efetiva fase gráfitica ocorria apenas utilizando teores elevados do aditivo e tratamentos a temperaturas acima de 1600°C (ou seja, já acima da temperatura de uso de muitas classes de refratários com carbono). Em condições diferentes dessas, surgia apenas uma fase de limitada organização cristalina denominada como fase turbostrática, cujo pico de difração ocorre a ângulos menores, mais próximos a 26°.

O método de grafitização catalítica continuou sem apresentar resultados significativos até o ano de 2001, quando foi publicada uma patente desenvolvida pelos pesquisadores Bartha, Jansen e Daldrup [1], da empresa de refratários alemã Refratechnik. De acordo com essa patente e com um artigo de Jansen de 2007 [3], seria possível obter um alto grau de grafitização da resina termofixa presente na composição do refratário através da adição de compostos metálicos diversos (em teores de 0,1 a 10%p em relação ao teor de resina) e com o tratamento do sistema em temperaturas inferiores a 1000°C.

As diferenças entre a técnica alemã e japonesa já se iniciam nas substâncias utilizadas como catalisadores: enquanto os japoneses aplicavam partículas metálicas, a patente alemã sugere o uso de uma ampla gama de compostos que inclui organometálicos facilmente redutíveis (como metalocenos, benzoatos, octoatos e naftenatos), sais metálicos solúveis na resina termofixa, e óxidos metálicos quimicamente precipitados ou micronizados [1]. Todos esses compostos seriam baseados em metais de transição, havendo preferência pelo cobre, cromo, ferro, níquel e cobalto.

Os autores afirmam e demonstram que esses agentes, quando adicionados às resinas termofixas em teores de 0,1 a 10%p (sendo 1%p o valor típico), seriam capazes de causar a grafitização do seu carbono a temperaturas inferiores a 1000°C. Ou seja, em uma temperatura to talmente adequada para a produção de refratários, e que faria as resinas suplantarem até mesmo a vantagem da capacidade de grafitização do piche (visto que o carbono produzido pelo piche estaria apenas no princípio do processo de cristalização a 1000°C, como pode ser verificado em [2]).

Os difratogramas apresentados na Figura 2.15, extraídos de um dos artigos de Jansen [3], exemplificam o significativo grau de cristalinidade atingido pelo carbono derivado de uma resina aditivada com um agente grafitizante em comparação ao derivado da resina isolada, após tratamentos entre 900 e 1500°C. Já a Figura 2.16 compara as micrografias desses dois materiais, sendo que nas fotos b e c mostra-se o carbono grafitizado obtido com o tratamento a 900 e 1500°C. Porém, nos dois artigos [2,3] em que essas micrografias aparecem elas são comentadas somente de forma superficial, sem qualquer explicação mais profunda.

Em [2] dá-se apenas a entender que os cristais de grafite consistiriam nas estruturas alongadas que aparecem na Figura 2.16b, e na fase organizada em camadas na Figura 2.16c (que seriam similares a flakes de grafite, de acordo com os autores). Já as partículas arredondadas que predominam na Figura 2.16b não são comentadas ou mesmo identificadas. Pelo difratograma da Figura 2.15b, poderia se supor que essas partículas seriam o carbono não-grafítico que ainda permaneceu. Porém, não se vê por qual motivo ele teria adquirido essa morfologia, isso ao invés de aparecer como uma fase contínua e de aspecto vítreo, como é convencional. Por essas micrografias também não é possível afirmar se a grafitização se desenvolveu de modo homogêneo ou heterogêneo, e se formou uma fase contínua ou restrita a regiões isoladas.

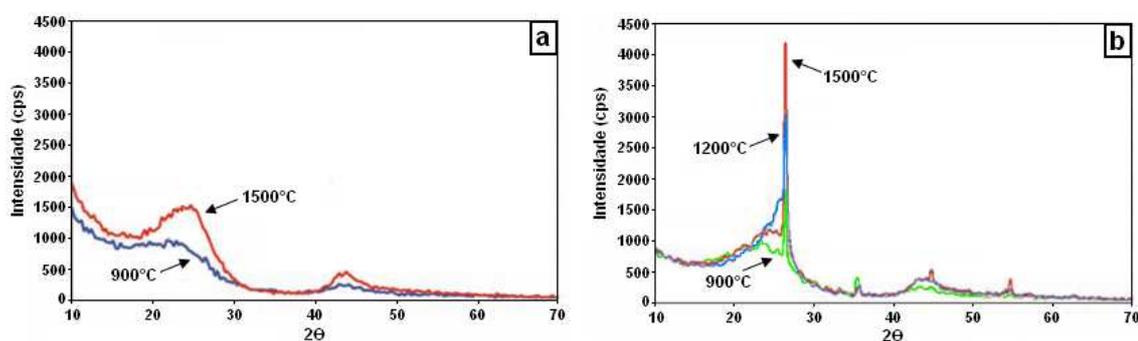


Figura 2.15 Difratogramas do carbono obtido de (a) uma resina fenólica comum e (b) uma resina aditivada com agentes grafitizantes, tratados a 900, 1200 e 1500°C [3].

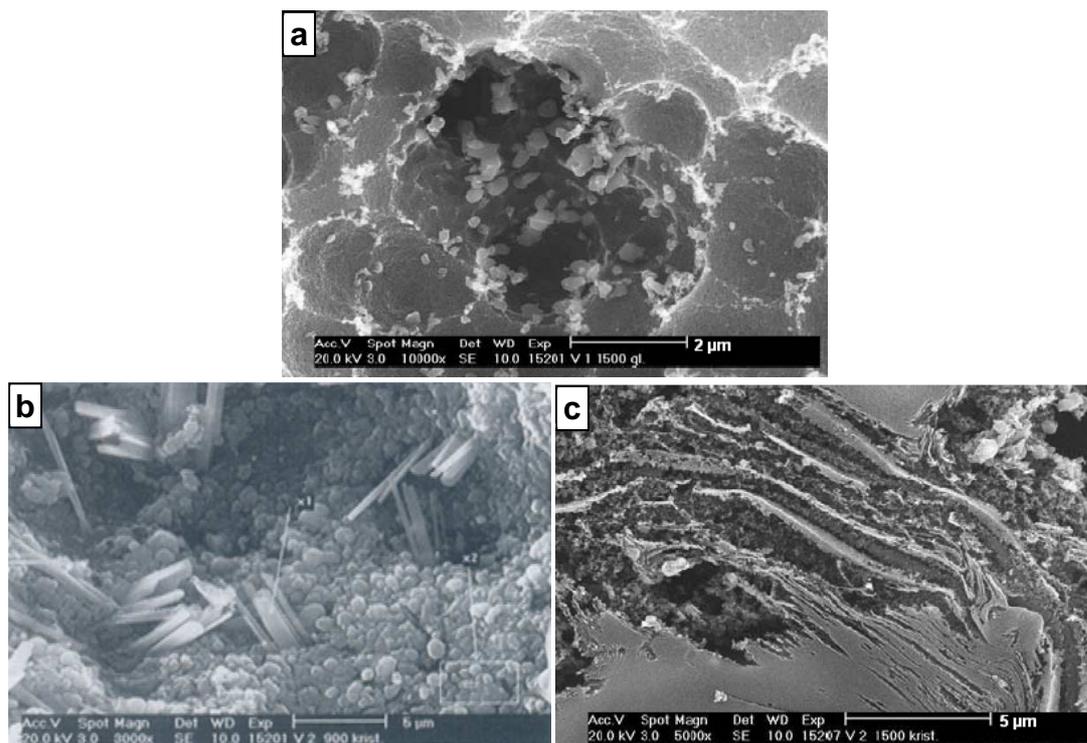


Figura 2.16 Micrografias do carbono obtido de uma resina fenólica comum tratada a 1500°C [2,3] (a) e de uma resina aditivada com agentes grafitizantes tratada a 900°C [2] (b) e a 1500°C [2 ,3] (c).

Na patente, Bartha et al [1] destacam que um fator crucial para que esses aditivos causem o efeito desejado é que eles estejam disponíveis como moléculas individualizadas logo no início do processo de carbonização do termofixo, entre 400 a 500°C. Para atingir tal dispersão, é válido adicioná-los diretamente como pós micronizados, como suspensões, ou mesmo dissolvidos em um solvente. Como exemplo disso, pode-se citar o procedimento aplicado para produzir uma das composições refratárias descritas pela patente. Neste procedimento, primeiro é feita uma mistura entre um sinter de MgO e o agente grafitizante (o organometálico ferroceno), na proporção de 50:1, a qual então é moída até que o aditivo alcance um tamanho de partícula entre 1 e 10 μm. Esse preparado é em seguida acrescentado a seco ao restante da composição refratária sob mistura.

Também por meio desses exemplos, compreendeu-se que a cura da resina pode ser realizada normalmente antes da etapa de queima do refratário. Isso apenas não ficou completamente claro devido aos autores usarem o termo

“secagem” ao invés do termo “cura”. Quanto ao tipo de resina, a técnica se aplicaria tanto a resóis como a novolacas.

Resultados obtidos pela avaliação de composições de tijolos de MgO-C (preparadas com resinas fenólicas, com e sem a adição do agente grafitizante) atestam que a composição aditivada teria apresentado após a queima menores módulo elástico e porosidade, e maior resistência à compressão a frio, à flexão a frio e à oxidação (a 1000°C), além de uma maior capacidade de fluir a altas temperaturas (o que facilitaria o alívio de tensões e, portanto, reduziria os danos por choque térmico). O artigo de Jansen também apresenta os resultados das propriedades mecânicas a quente das duas composições, sendo que os valores de trabalho de fratura para a composição aditivada chegam a ser superiores em mais de 300% em comparação aos obtidos para a composição comum. Entretanto, os pesquisadores não sugerem qualquer teoria para explicar a eficácia de seu método.

A necessidade de dispor dos aditivos a nível molecular já praticamente descarta que os mecanismos de grafitização atuantes sejam os de formação-decomposição ou de dissolução-precipitação propostos por Oya et al [72,73,74,75]. Assim, ainda seria necessário compreender como operam esses novos agentes grafitizantes. Porém, ao menos no caso do organometálico ferroceno, mais informações sobre o mecanismo de grafitização já têm sido encontradas, como será discutido a seguir.

2.3.2 A ação catalisadora do ferroceno

Como mencionado na seção anterior, o ferroceno ($\text{di}(\eta^5\text{-ciclopentadienil})\text{ferro}$) foi um dos compostos organometálicos que a patente de Bartha et al cita em seus exemplos como opção de agente grafitizante [1]. Neste projeto este aditivo foi também escolhido para realizar os principais experimentos de grafitização, isso especialmente em razão do seu menor custo e da sua maior estabilidade em comparação a outros organometálicos.

A estrutura molecular desse composto pode ser observada na Figura 2.17, sendo ele encontrado como um sólido em pó, de cor alaranjada, insolúvel em água, mas solúvel em solventes orgânicos.

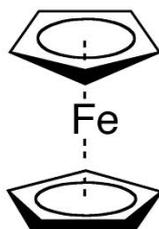


Figura 2.17 Estrutura molecular do composto $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (ferroceno).

Trabalhos que avaliassem a atuação desse e de outros agentes grafitizantes listados por Bartha et al não haviam sido encontrados até recentemente, quando então deparou-se com um artigo dos pesquisadores Stamatin et al [77]. Apresentando resultados de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de raios X, tal artigo procura analisar como o ferroceno estaria interferindo no desenvolvimento do carbono obtido da pirólise de resinas fenólicas.

Contudo, algumas informações trazidas por esse trabalho acabam contrapondo o que se esperava da técnica de Bartha et al. Pelos resultados apresentados, os autores mostram que o ferroceno de fato atua na grafitização, mas de forma indireta: ao se decompor com o aumento da temperatura, o ferroceno forma nanopartículas de Fe e Fe_3C cujas superfícies serviriam como sítios para a estruturação de folhas de grafenos a partir do carbono não-grafítico. Portanto, a grafitização estaria se desenvolvendo de forma heterogênea, e não homogeneamente pela amostra de carbono.

Como já foi comentado na análise das técnicas de Oya et al [72,73,74,75], os processos grafitização heterogênea podem acabar não proporcionando muitas alterações às propriedades macroscópicas do carbono (como condutividade térmica e elétrica), pois a fase gráfitica fica ilhada por uma matriz de carbono não-grafítico.

Porém, outra informação ainda mais relevante que o trabalho de Stamatin et al [77] traz é que o carbono gráfitico formado sobre as partículas dos compostos de ferro não estaria se estruturando como grafite (como fica sugerido na Figura 2.16b e c), mas sim como nanopartículas e nanotubos de carbono de paredes múltiplas. A Figura 2.18 dá exemplos dos resultados que eles obtiveram com a pirólise a 900°C (em atmosfera inerte) de duas

composições em que o ferroceno foi adicionado de modo que os teores de ferro em relação à resina novolaca fossem iguais a 2,5%p e 5%p (composições denominadas como NH-Fe-2.5 e NH-Fe-5, respectivamente).

Já a Figura 2.19 apresenta os difratogramas dessas mesmas composições, que inclusive se assemelham em formato e intensidade aos da Figura 2.15b (um dos quais também é referente a uma amostra pirolisada a 900°C). A semelhança fica sugerida principalmente a o se comparar as intensidades dos picos formados com as intensidades das bandas relativas ao carbono não-grafítico. Portanto, as composições de Stamatin et al parecem ter atingido níveis de grafitização muito similares às de Jansen.

Por meio das micrografias Stamatin et al [77] também observaram que a formação de nanopartículas predomina com o uso de menores concentrações de ferroceno, enquanto nanotubos mais largos e alongados se tornam mais freqüentes com o aumento dessa concentração e também com o uso de taxas de aquecimento mais lentas. Entretanto, como se pode verificar pela Figura 2.18b, esses nanotubos não são ideais, apresentando uma série de defeitos que acabam distorcendo o seu formato.

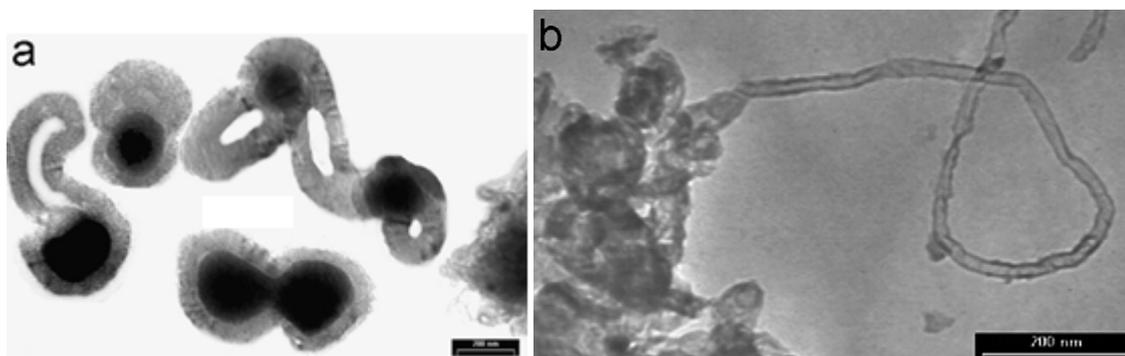


Figura 2.18 (a) Arranjos de grafenos desenvolvidos ao redor de nanopartículas de ferro na composição NH-Fe-5 e (b) nanotubo formado na composição NH-Fe-2.5. Em ambas as imagens a barra de escala representa 200 nm [77].

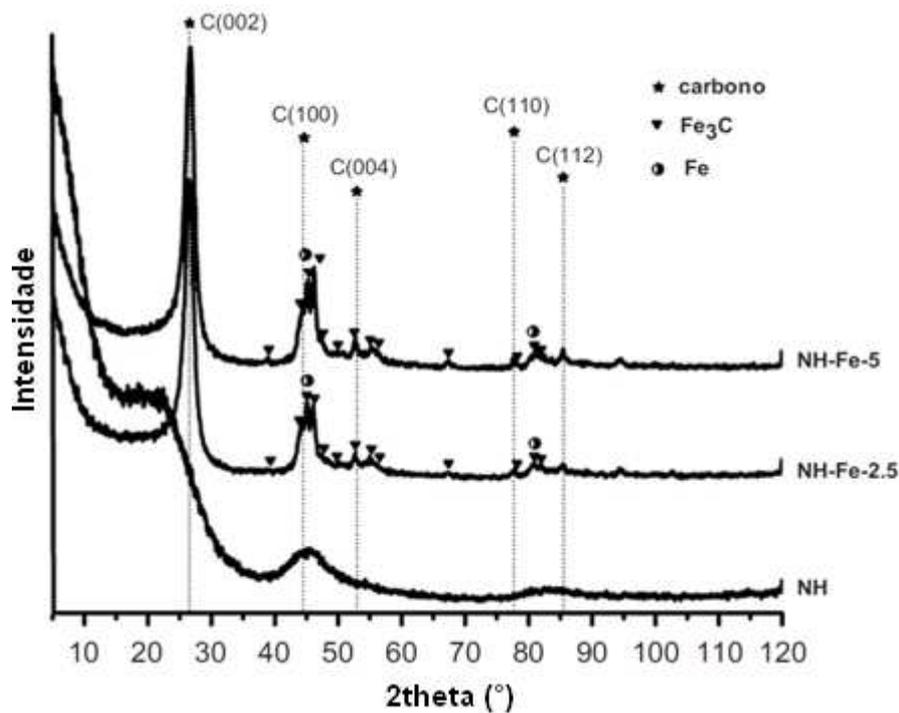


Figura 2.19 Comparação entre os difratogramas das composições aditivadas com ferroceno e o da composição isenta desse aditivo (NH), todas pirolisadas a 900°C [77].

Quanto ao processo responsável pelo desenvolvimento dessas nanoestruturas de carbono, Stamatin et al apenas mencionam que ele envolveria mecanismos complexos de difusão e reorganização a nível atômico, os quais então resultam no crescimento dos grafenos paralelamente aos planos cristalinos das partículas de Fe e Fe₃C.

Entretanto, os autores não revelam em [77] qual seria a representatividade da quantidade de nanoestruturas formadas em relação à matriz não-grafítica. Essa informação seria essencial para determinar se a adição do ferroceno realmente seria capaz de produzir alterações significativas nas características e propriedades do carbono.

Outra ressalva que deve ser feita é que Stamatin et al [77] não avaliaram amostras tratadas a temperaturas superiores a 900°C. Portanto, ainda não é possível ter certeza de que o carbono grafítico continuaria a evoluir apenas como nanopartículas e nanotubos. Assim, seria necessário prosseguir a análise da evolução dessas estruturas com a temperatura.

Por fim, ainda mais um importante aspecto que deve ser investigado refere-se à possibilidade de haver diferenças entre os resultados da grafitação catalítica quando essa se desenvolve em um corpo composto exclusivamente por carbono, e quando estão presentes grandes quantidades de outras substâncias, como no caso dos óxidos e dos demais componentes das composições refratárias. Não levar em consideração as diferenças significativas que existem entre essas duas situações aumenta em muito o risco de se chegar a conclusões imprecisas a respeito da capacidade dessa técnica.

2.4 Aditivos para formação de fases especiais

Além da composição química e da estrutura cristalina, uma terceira variável que vem merecendo atenção crescente nos últimos anos para o planejamento da microestrutura dos refratários contendo carbono é a morfologia das fases que os compõem.

O grande impacto da morfologia das fases sobre as propriedades dos materiais já é um comportamento bem conhecido e empregado na ciência e na indústria dos compósitos, assim como também no desenvolvimento de algumas cerâmicas técnicas. Já no campo das cerâmicas refratárias estruturais, o aproveitamento do real potencial que há por trás do controle da morfologia ainda aparenta estar em seus primeiros passos, mesmo em nível de pesquisa.

Porém, para o caso dos refratários contendo carbono, talvez essa situação passe a se modificar em consequência dos resultados muito positivos de uma série de trabalhos que vêm sendo publicados desde 2005 pelos grupos de pesquisa ligados ao pesquisador Christos Aneziris [4,5,6,78]. Tais trabalhos, entre outras descobertas, atestaram que o desenvolvimento “in situ” de fases em formato de whiskers pode trazer grandes benefícios não apenas às propriedades mecânicas, como também à resistência à oxidação de importantes famílias de refratários contendo carbono. Apresentando efeitos tão significativos, essas estruturas prometem alterar sensivelmente a ordem de prioridade das características desejadas a essas cerâmicas.

Entretanto, os whiskers estudados por Aneziris não envolvem apenas os de morfologia acicular (em formato de agulha) já famigerados nos dias atuais, mas principalmente os chamados whiskers “dumbbell-shaped” (em tradução para o português, whiskers em formato de halteres). Essa diferença é muito relevante, visto que já existiriam tanto resultados laboratoriais como modelos teóricos que comprovam a vantagem do formato “dumbbell-shaped” sobre o acicular em relação ao nível dos benefícios conferido às propriedades dos materiais compósitos [78]. Nos exemplos dados na Figura 2.20, é possível observar as diferenças existentes essas duas estruturas.

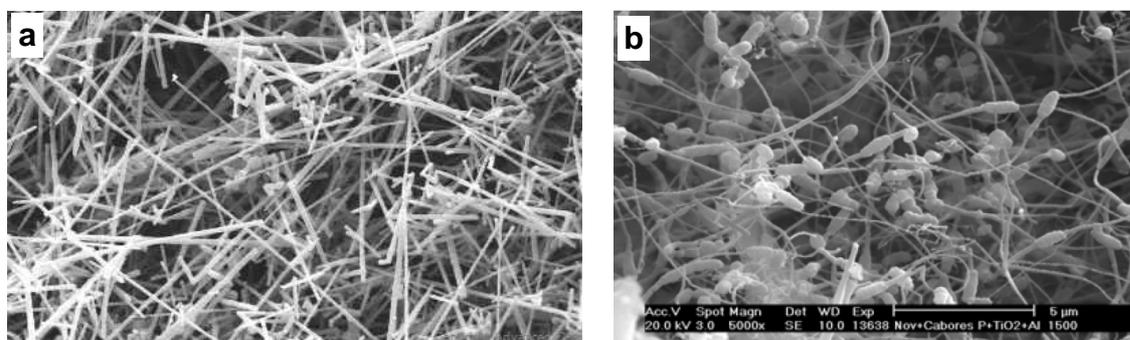


Figura 2.20 Diferentes morfologias de whiskers: (a) whiskers aciculares [79], (b) whiskers “dumbbell-shaped” [4].

Também é interessante salientar que estes whiskers especiais não surgem do desenvolvimento de uma única fase cerâmica. Nos trabalhos realizados pelos grupos de Aneziris, que são discutidos a seguir, será possível verificar que uma grande diversidade de fases pode gerar essas estruturas, principalmente carbetos. Além dos whiskers, outras morfologias que também beneficiariam o desempenho dos refratários contendo carbono serão apresentadas e discutidas.

2.4.1 Whiskers de β -SiC nos sistemas Al_2O_3 -C e Al_2O_3 -ZrO₂-C

A eficácia do silício metálico como antioxidante, assim como seus benefícios às propriedades mecânicas do refratário devido à formação “in situ” de whiskers de SiC, já são bem conhecidos e aplicados na pesquisa e na

indústria de refratários. Porém, a importância da morfologia desses whiskers e de outras estruturas formadas pelo silício parece ter vindo à tona apenas em meados de 2005, com a publicação de um artigo desenvolvido por Aneziris e pelo grupo de pesquisadores chineses Li, Yi, Jin e Li, que revelou a presença de whiskers “dumbbell-shaped” de β -SiC nos sistemas refratários Al_2O_3 -C e Al_2O_3 - ZrO_2 -C [78].

Os autores puderam analisar a formação e evolução desses whiskers através da análise de duas composições de tijolos, às quais foram adicionadas 18%p (para o sistema Al_2O_3 -C) e 7%p (para o sistema Al_2O_3 - ZrO_2 -C) de silício metálico em pó com uma granulometria de 200 mesh. Ambas as composições utilizaram como fontes de carbono “flakes” de grafite e negro de fumo. No caso sistema Al_2O_3 -C, também foi adicionada uma resina fenólica novolaca para atuar na função de ligante. Já na descrição do sistema Al_2O_3 - ZrO_2 -C não se mencionou a adição de qualquer ligante, o que leva a subentender que a mesma resina teria sido usada.

Com a queima das amostras de Al_2O_3 -C a temperaturas entre 1200 e 1600°C, e com a análise das mesmas por meio de difração de raios X e por imagens de microscopia eletrônica de varredura, pode-se observar a contínua transformação das fases contendo silício. Logo na queima a 1200°C, o silício metálico já proporcionou o surgimento de whiskers de β -SiC com diâmetros de dimensões nanométricas, tanto no formato acicular como “dumbbell-shaped”, além de estruturas esferoidais que foram identificadas como sendo a fase cristobalita. Porém, para temperaturas de sinterização superiores, o desaparecimento da cristobalita indica que, assim como o próprio silício metálico, esta fase também estaria sendo consumida para a formação dos whiskers. De acordo com os autores, 1200°C realmente seria a temperatura mínima necessária para a formação dos whiskers “dumbbell-shaped”.

Com a queima 1300°C, a quantidade de whiskers “dumbbell-shaped” nanométricos atingiu seu nível máximo e, estando distribuídos uniformemente pela matriz das amostras (juntamente com os whiskers em agulha e as esferas de cristobalita), eles acabaram por formar uma espécie de rede, ou malha, em meio à estrutura do refratário.

Essa rede de whiskers também é formada com a queima das amostras a 1400°C, enquanto o tratamento a 1500°C já começa a proporcionar uma microestrutura mais grosseira, com os whiskers atingindo dimensões micrométricas em seus diâmetros e apresentando uma distribuição menos uniforme pela fase matriz.

Segundo as informações passadas pelos autores, compreendeu-se que a explicação para tal evolução da microestrutura do refratário estaria no aumento da reatividade do SiO com a elevação da temperatura de queima, sendo este um composto gasoso formado a partir da oxidação do pó de silício. Tornando-se mais reativo, a difusão homogênea desse gás pela microestrutura passaria a ser dificultada, levando então ao aumento do diâmetro dos whiskers e concentrando a formação destes em pontos mais isolados (ou seja, a malha de whiskers perderia sua uniformidade).

Além disso, a maior reatividade dificultaria a deposição do gás de SiO sobre as falhas de empilhamento dos whiskers de SiC formados previamente, sendo que este processo de deposição seria o responsável pela formação das estruturas esféricas que compõem os whiskers “dumbbell-shaped”, as quais são denominadas pelos autores como “beads” (ou seja, os whiskers “dumbbell-shaped” seriam construídos a partir dos whiskers aciculares [80]). Inclusive, a análise desses “beads” por fluorescência de raios X realmente mostrou o predomínio dos elementos silício e oxigênio em sua composição, enquanto o exame por difração de elétrons determinou tais estruturas como sendo amorfas.

Passando-se agora aos resultados obtidos para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$, as amostras deste foram submetidas a ensaios de resistência à flexão a frio, pelos quais foi possível observar que as melhores propriedades foram atingidas pelas amostras tratadas a 1300 e 1400°C. Ou seja, nas mesmas temperaturas de queima em que se havia observado a formação da rede de whiskers no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$, o que sugere que tal microestrutura seja a responsável pela melhoria das propriedades mecânicas. Considerando, por exemplo, o comportamento do módulo de ruptura a frio, este passou de aproximadamente 30 MPa, para as amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$ queimadas a 1200°C, para mais de

40 MPa com a queima a 1400°C, o que significa um ganho de resistência de quase 35%.

Em um segundo trabalho sobre esse sistema refratário, do ano de 2007, Aneziris et al [5] inovam ao complementá-lo não apenas com silício metálico, mas também com alumínio e titânia (TiO₂) em pó (inovação que gerou a patente [81]). A descrição das composições desenvolvidas, variando a combinação desses aditivos, é apresentada na Tabela 2.5. As amostras foram preparadas por prensagem e queimadas a 1100 e 1350°C, sendo avaliadas quanto à resistência mecânica à compressão (a frio), antes e depois da aplicação de cinco ciclos de choque térmico (realizado a 1000°C e com resfriamento por ar comprimido).

Os resultados desses ensaios são apresentados na Figura 2.21, pela qual se verifica a grande superioridade da composição A (que combina os três aditivos) tanto entre as amostras queimadas a 1100 como a 1350°C. Ela se mantém como a mais resistente mesmo após a aplicação dos choques térmicos (CT), enquanto as demais composições sofrem quedas de resistência que, na maioria das vezes, ultrapassam os 30%.

Tabela 2.5 Composições do sistema Al₂O₃-ZrO₂-C usando cinco combinações de aditivos [5].

Matéria-primas	Granulometria	Composições (%p)				
		A	B	C	D	E
Alumina	8 – 14 mesh	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
	14 – 28 mesh	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
	< 28 mesh	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
Córindon branco	< 5 µm	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Alumina-zircônia fundida (73%p Al ₂ O ₃ , 26,5%p ZrO ₂)	14 – 28 mesh	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
	< 28 mesh	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
	< 325 mesh	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Alumina calcinada	-	3,1	5,6	6,1	8,6	3,5
“Flakes” de grafite	< 200 mesh	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Negro de fumo	-	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Silício	< 200 mesh	3,0	3,0	-	-	3,0
Alumínio	< 200 mesh	2,5	-	2,5	-	2,5
Titânia	d ₅₀ = 1,5 µm	0,4	0,4	0,4	0,4	-
		100%	100%	100%	100%	100%
Ligante: resina fenólica novolaca		4,0	4,0	4,0	4,0	4,0

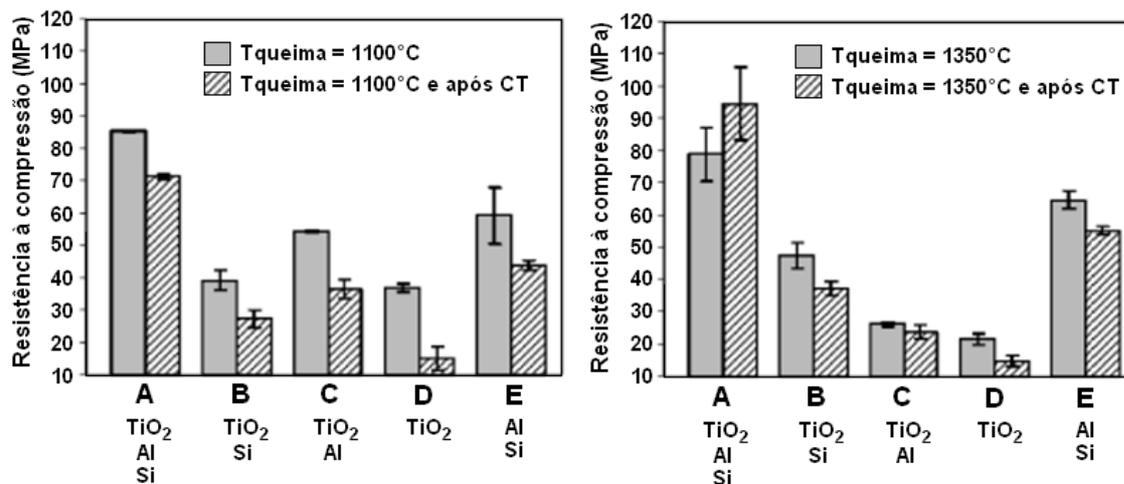


Figura 2.21 Resistência à compressão das composições queimadas a 1100 e 1350°C, antes e após cinco ciclos de choque térmico [5].

Para as amostras tratadas a 1350°C os resultados se apresentam ainda mais interessantes, pois a composição A, ao invés de apresentar a esperada piora de suas propriedades, acaba tendo sua resistência elevada em mais de 20% após as cinco sessões de choque térmico. Ou seja, as solicitações térmicas a teriam fortalecido.

Os autores atribuem tal comportamento incomum às fases que surgem na composição A com o tratamento a 1350°C, que são novamente os whiskers “dumbbell-shaped” de β -SiC, mais o SiAlON, alumina condensada, sílica, Al_4C_3 e a fase $Ti(C_{1-x}N_x)$. Essa última apresentaria uma morfologia similar a de tecidos como o feltro (originando o termo “felt-like $Ti(C_{1-x}N_x)$ ”) e em escala nanométrica. Estando bem distribuída pela matriz, essa fase acabaria atuando como um reforço para a mesma.

Contudo, não é revelado o que exatamente ocorreria com essas seis fases durante a solicitação de choque térmico para que elas causassem o aumento da resistência mecânica da composição A. Não se poderia afirmar com certeza, por exemplo, que isso seria uma consequência dos choques térmicos representarem um incentivo para formação dessas fases, o que então intensificaria o reforço do refratário. Portanto, ainda seria necessário compreender os mecanismos por trás desse resultado.

Uma ressalva interessante feita pelos autores sobre as vantagens da adição do silício em pó ao sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$, ou mesmo a outros refratários, seria o problema da contaminação do aço por esse metal, já que a formação dos whiskers pode não consumir o silício completamente. Por essa razão, eles propõem que os whiskers de $\beta\text{-SiC}$ sejam pré-fabricados e depois incorporados à composição refratária definitiva. No entanto, tal processo seria obviamente mais trabalhoso e caro.

Duas questões que podem ser levantadas nesta e também na próxima seção se referem a qual ou quais fontes de carbono estariam participando das reações responsáveis pelo desenvolvimento dos whiskers “dumbbell-shaped”, e se haveria uma fonte de carbono mais favorável para a formação desses whiskers.

2.4.2 Whiskers de Al_2OC , $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ e Al_4C_3 no sistema MgO-C

A adição de alumínio em pó à composição de refratários com carbono é um procedimento bastante comum, visto ser esse um dos agentes antioxidantes mais convencionais. No entanto, em três trabalhos dos anos de 2006 e 2007, Aneziris et al [4,5,6] demonstram que adições de titânia e, principalmente, de combinações de alumínio metálico com titânia, podem superar em muito tanto o efeito antioxidante como também o benefício às propriedades mecânicas que o alumínio seria capaz de proporcionar quando aplicado sozinho.

O TiO_2 também é reconhecido por sua ação antioxidante, embora o seu uso para tal finalidade não seja tão disseminado quanto o do alumínio. Assim como outros óxidos antioxidantes, o mecanismo de ação do TiO_2 estaria baseado na sua capacidade de doar elétrons ao grafite, proporcionando a ele uma distribuição eletrônica mais estável que aumentaria sua resistência ao ataque do oxigênio [6,82]. No entanto, de acordo com os resultados obtidos por Aneziris et al [4,5,6], os benefícios do uso da titânia não seriam devidos a este mecanismo.

O sistema refratário utilizado para analisar as conseqüências do uso da titânia e do alumínio metálico consistiu em uma composição de tijolos de MgO-

C contendo como fontes de carbono o grafite em “flakes” e um sistema ligante composto por 2,1%p de uma resina novolaca líquida e cerca de 1,0%p da resina carbonácea Carbores[®] P. A essa composição básica foram acrescentados, tanto isoladamente como combinados, 0,4% de TiO₂ (como um pó de granulometria nanométrica) e 2,4% de Al (como um pó com granulometria micrométrica), resultando assim nas quatro composições descritas pela Tabela 2.6.

Amostras dessas composições foram conformadas por prensagem, curadas a 180°C e queimadas a 1000°C [6] e 1500°C [4,5], em recipientes preenchidos com carbono granular. Por meio delas foram feitas avaliações do comportamento da porosidade, da resistência à oxidação (a 1200°C) e das propriedades mecânicas a frio (por meio de ensaios de resistência à compressão em [6], e por ensaios de flexão e resistência à flexão por três pontos em [4,5]).

Tabela 2.6 Variações da composição do sistema MgO-C avaliadas por Aneziris et al [4,5,6].

Matérias-primas (%p)	Composições			
	Isenta de aditivos	+ Al	+ TiO ₂	+ (Al + TiO ₂)
MgO (2 - 4 mm)	19,8	19,4	19,5	19,0
MgO (1 - 2 mm)	31,4	30,7	31,4	30,6
MgO (0 - 1 mm)	21,3	20,8	21,2	20,7
MgO em pó	12,6	12,3	12,7	12,4
Grafite (1 m ² /g)	11,6	11,3	11,6	11,3
Novolaca líquida	2,1	2,1	2,1	2,1
HMTA	0,2	0,2	0,2	0,2
Carbores [®] P	1,0	0,9	1,0	0,9
TiO ₂ em pó (< 1 µm)	-	-	0,4	0,4
Al em pó (45 a 75 µm)	-	2,4	-	2,4

Para analisar o desenvolvimento da microestrutura em função da temperatura de queima, outras amostras dessas composições foram preparadas sem a adição das frações agregadas grosseiras (ou seja, os “flakes” de grafite e os agregados MgO). Essas composições, denominadas pelos autores como composições modelo, foram queimadas em cadinhos a 1000, 1300 e 1500°C (em meio a uma atmosfera não controlada, mas

recobertos por carbono em pó), sendo em seguida analisadas pelas técnicas de difração de raios X, difração de elétrons retroespalhados, fluorescência de raios X por dispersão de energia e microscopia eletrônica de varredura. A análise da evolução da microestrutura é apresentada de forma completa na referência [6], sendo suas principais observações e conclusões destacadas a seguir.

Para a composição modelo aditivada apenas com o alumínio metálico e tratada a 1000°C, os autores puderam observar a formação de whiskers cristalinos das fases Al_4C_3 e Al_2OC , possuindo esses a morfologia acicular convencional. No entanto, tais whiskers cristalinos dão lugar a whiskers amorfos com a elevação da temperatura de queima para 1300°C.

Já na composição aditivada apenas com TiO_2 , ocorreu a formação da fase cristalina $TiCN$ cúbica para temperaturas a partir de 1200°C (cujo aspecto pode ser observado na Figura 2.22a). Nisso, a vantagem do TiO_2 sobre o Al na função de antioxidante se revelaria, pois os resultados dos ensaios de resistência à oxidação apresentados pela Tabela 2.7 indicam que essa composição alcançou um desempenho significativamente superior ao daquela em que apenas o alumínio em pó foi adicionado. Portanto, a fase $TiCN$ seria mais eficiente que os whiskers amorfos para dificultar oxidação, comportamento que os autores parecem sugerir ser devido à forte coerência que essa fase cria entre os grãos de MgO e a matriz, o que então reduziria a permeabilidade da estrutura aos gases oxidantes e ainda proporcionaria algum incremento nas propriedades mecânicas.

Com a combinação do alumínio e da titânia, novamente se observa nas amostras tratadas a 1000°C o surgimento de whiskers das fases Al_4C_3 e Al_2OC (e depois também da fase Al_4O_4C , a 1300°C). Porém, agora esses whiskers se mantêm cristalinos mesmo com a elevação do tratamento térmico a 1500°C e, além disso, passam a apresentar a morfologia “dumbbell-shaped”, como se pode verificar pela Figura 2.22b. Essas estruturas explicariam então a resistência mecânica em média 30% superior apresentada por esta composição em relação às demais (Tabela 2.7).

Tabela 2.7 Características e propriedades das composições analisadas em [6].

Características/Propriedades	Composições		
	+ Al	+ TiO ₂	+ (Al + TiO ₂)
Porosidade aberta (% vol)	13,05 ± 0,05	13,1 ± 0,05	11,3 ± 0,05
Resistência à compressão (MPa)	22,1 ± 0,5	23,5 ± 0,5	32,2 ± 0,5
Profundidade de oxidação (mm)	9 ± 1	3 ± 1	2 ± 1

Assim como explicado anteriormente para o caso da fase β -SiC, os whiskers desses carbetos e oxicarbets de alumínio se organizariam em uma estrutura de malha pela matriz do refratário, conferindo a este maior flexibilidade, resistência mecânica, além de uma estrutura mais densa. Esse último ganho somado à maior resistência desses whiskers cristalinos à oxidação (em comparação aos amorfos) e à formação da fase TiC cúbica (que teria comportamento semelhante à da fase TiCN quanto à coerência que promove entre a matriz e os agregados) teriam sido os responsáveis pelo elevado desempenho dessa composição nos ensaios de resistência à oxidação, como indica a Tabela 2.7.

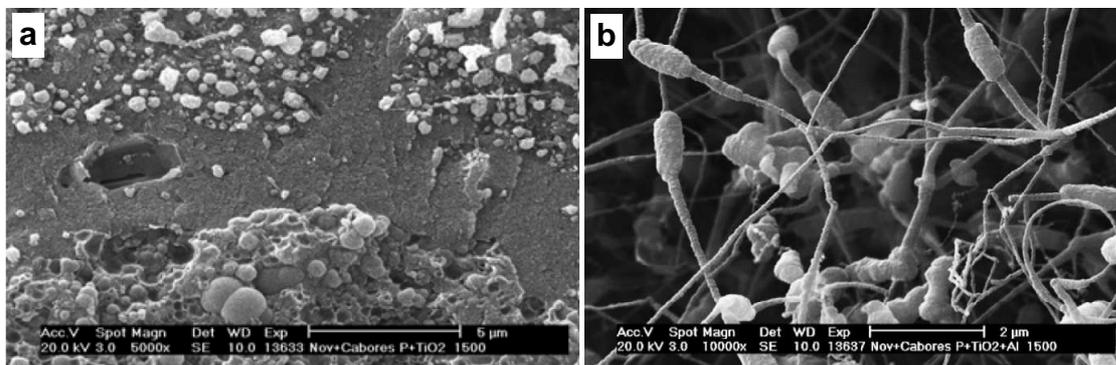


Figura 2.22 (a) a fase TiCN na superfície de poros [4] e (b) whiskers “dumbbell-shaped” de Al₂OC, Al₄O₄C e Al₄C₃ [6], ambos formados na composição modelo contendo Al e TiO₂, queimada a 1500°C.

Adicionalmente, os autores também concluem que a maior coerência produzida pelas fases TiCN e TiC entre a fase matriz e os agregados seria a responsável pela maior resistência à abrasão observada nas duas composições aditivadas com TiO₂.

Assim, de acordo com a referência [6], organizou-se a Tabela 2.8 com as principais fases formadas e suas morfologias, em função dos aditivos e das temperaturas de queima das composições modelo do sistema MgO-C. Nas referências [4] e [5], os autores freqüentemente retomam essa análise da evolução das fases para explicar outros resultados obtidos. Contudo, alguns comentários feitos nessas referências vão muitas vezes contra o que havia sido apresentado ou compreendido em [6].

Tabela 2.8 Principais fases observadas em função da temperatura de queima de acordo com [6].

T _{queima}	Composições		
	+ Al	+ TiO ₂	+ (Al + TiO ₂)
1000°C	Al ₄ C ₃ e Al ₂ OC (whiskers em agulha cristalinos)	-	TiC cúbico
1300°C	Whiskers em agulha amorfos	TiCN cúbico	Al ₄ C ₃ e Al ₂ OC (whiskers cristalinos “dumbbell-shaped”)
1500°C	Whiskers em agulha amorfos	TiCN cúbico	

Enquanto em [6] os autores sugerem que a fase TiCN teria surgido a temperaturas acima de 1200°C (temperatura do ensaio de resistência à oxidação) e os resultados da difração de raios X deixam claro que ela teria se formado apenas na composição aditivada com TiO₂, em [4], Aneziris e Klippel comentam que a fase TiCN já se formaria a 1000°C e também na composição que combina Al e TiO₂ (inclusive, a micrografia mostrada na Figura 2.22a seria dessa amostra)

Em [6] também se dá a entender que os whiskers “dumbbell-shaped” de Al₄C₃ e Al₂OC já teriam sido formados a 1000°C, já que os autores discutem sua interferência nas propriedades mecânicas com base nos resultados de resistência à compressão de amostras tratadas a essa temperatura. No entanto, comenta-se em [4] que os whiskers “dumbbell-shaped” da fase Al₄C₃ se formariam a 1500°C, e os whiskers dos oxicarbeto s teriam a morfologia acicular com o tratamento a 1000°C. Já em [5], esses mesmos comentários são feitos, e inclusive se afirma claramente nas conclusões que não houve a formação de whiskers “dumbbell-shaped” nas amostras aditivadas com TiO₂ e Al e queimadas a 1000°C, sendo que eles surgiriam apenas a 1300°C, a partir da metamorfose dos whiskers aciculares.

Apesar dessas controvérsias quanto à evolução das fases, o comportamento que sempre fica evidente é que o uso da titânia em combinação com o alumínio proporciona a estabilização dos whiskers cristalinos de carbetos e oxicarbeto a altas temperaturas, permite a esses desenvolver a morfologia “dumbbell-shaped”, e ainda suporta o desenvolvimento das fases TiC e o TiCN. Os resultados das propriedades mecânicas, que são mostrados a seguir, comprovariam como todo esse grupo de fases resulta em benefícios para o refratário.

Nas tabelas 2.9 e 2.10 podem ser analisados os dois conjuntos de resultados de porosidade e dos ensaios de flexão a três pontos que foram apresentados pelas referências [4] e [5], respectivamente. Optou-se por exibir ambos, pois se verifica que eles são complementares com respeito a algumas composições. Já outras composições têm seus resultados repetidos, mas esses não se mantiveram totalmente semelhantes de uma referência para outra. Embora algumas dessas diferenças sejam significativas, elas não chegam a afetar completamente as conclusões sobre o efeito dos aditivos e, portanto, serão desconsideradas aqui. O mesmo ocorre para os resultados de resistência ao choque térmico apresentados nas tabelas 2.11 e 2.12.

Pelos resultados do módulo de ruptura a frio (CMOR), verifica-se que todas as composições aditivadas foram superiores à composição básica, sendo, no mínimo, 25% mais resistentes. Além disso, as composições que atingem os melhores desempenhos, tanto entre as amostras tratadas a 1000 como a 1500°C, são justamente as duas para as quais se espera a formação de whiskers (aciculares ou “dumbbell-shaped”), ou seja, as composições aditivadas com Al e com a combinação Al + TiO₂. E o fato desta última ter alcançado sua resistência máxima a 1500°C, ultrapassando a tensão de ruptura de todas as demais em mais de 15%, reforçaria a idéia de que os whiskers “dumbbell-shaped” realmente teriam sido formados apenas a temperaturas superiores a 1000°C, que é uma das controvérsias discutidas anteriormente.

Quanto aos demais resultados do ensaio de flexão apresentados nas tabelas 2.9 e 2.10, esses foram utilizados para avaliar o nível de deformação

elástica e “plástica” atingível pelas composições quando essas são submetidas a cargas equivalentes a 40 e 80% de suas tensões de ruptura. Esses resultados incluem o módulo elástico, o deslocamento absoluto da amostra durante o esforço de flexão (flecha) e a porcentagem de deformação “plástica” contida nesse deslocamento. A flecha, segundo os autores, pode ser vista como uma medida da “flexibilidade” do material [4].

Tabela 2.9 Resultados para a porosidade e propriedades mecânicas de acordo com [4].

T _{queima}	Características/ Propriedades	Composições						
		Isenta de aditivos		+ Al		+ TiO ₂		+ (Al + TiO ₂)
1000°C	Porosidade aberta (%)	12,5 ± 0,6		12,4 ± 0,1		13,1 ± 1,2		-
	CMOR (MPa)	2,4 ± 0,4		5,2 ± 0,8		2,9 ± 0,3		-
	Módulo elástico (GPa) *	1,8	1,7	4,3	4,8	1,4	1,2	-
	Flecha (µm) *	80	205	81	148	198	461	-
	Def. “plástica” (%) *	45	50	48	47	57	59	-
1500°C	Porosidade aberta (%)	-		-		11,9 ± 0,6		12,5 ± 0,4
	CMOR (MPa)	-		-		2,4 ± 0,3		6,2 ± 0,8
	Módulo elástico (GPa) *	-		-		1,7	1,5	3,4 3,3
	Flecha (µm) *	-		-		134	329	169 336
	Def. “plástica” (%) *	-		-		65	63	61 59

* Resultados em fundo branco correspondem aos obtidos aplicando a carga de 40% do CMOR, e os resultados em fundo cinza com a carga de 80% do CMOR.

Tabela 2.10 Resultados para a porosidade e propriedades mecânicas de acordo com [5].

T _{queima}	Características/ Propriedades	Composições						
		Isenta de aditivos		+ Al		+ TiO ₂		+ (Al + TiO ₂)
1000°C	Porosidade aberta (%)	12,5		12,4		-		11,7
	CMOR (MPa)	3,6		5,8		-		4,5
	Módulo elástico (GPa) *	2,0	1,7	3,2	3,3	-		3,4 3,1
	Flecha (µm) *	168	338	156	274	-		96 197
	Def. “plástica” (%) *	63	55	58	52	-		51 43
1500°C	Porosidade aberta (%)	11,5		13,4		-		12,5
	CMOR (MPa)	3,1		5,3		-		6,2
	Módulo elástico (GPa) *	2,2	1,9	3,5	3,6	-		3,4 3,3
	Flecha (µm) *	120	332	158	276	-		168 336
	Def. “plástica” (%) *	60	65	64	61	-		61 59

* Resultados em fundo branco correspondem aos obtidos aplicando a carga de 40% do CMOR, e os resultados em fundo cinza com a carga de 80% do CMOR.

Está-se colocando os termos flexibilidade e deformação plástica entre aspas apenas para manter as mesmas expressões utilizadas pelos autores,

pois se sabe que os fenômenos de deformação observados a temperatura ambiente devem-se à propagação estável de trincas. Porém, isso não foi esclarecido nesses artigos, o que muitas vezes dificulta sua interpretação.

Em [4] e [5], os autores salientam que uma alta capacidade de deformação “plástica” e um módulo elástico relativamente baixo (e que ainda diminua com o aumento da carga aplicada) são fatores positivos para o refratário, pois facilitariam o alívio de tensões térmicas, o que por sua vez se refletiria em uma maior resistência ao choque térmico. Considerando isso e analisando-se os resultados dos ensaios de flexão como um todo, verifica-se que a composição preparada com Al e TiO₂ permaneceria como a mais vantajosa, pois seus resultados se apresentam sempre comparáveis ou superiores aos das demais nos três quesitos quanto a deformabilidade.

Assim, nessa composição se uniriam as vantagens da elevada resistência mecânica e da elevada resistência ao choque térmico, o que fica comprovado pelas tabelas 2.11 e 2.12. Nestas é apresentada a resistência residual das amostras após a primeira (1 CT) e quinta (5 CT) sessões de choque térmico, que foram realizadas com o aquecimento das amostras a 970°C, seguido pelo resfriamento com ar comprimido.

A composição com Al e TiO₂ queimada a 1500°C logo se destaca por não sofrer qualquer dano na primeira solicitação térmica, apresentando, aliás, um sutil fortalecimento. Após a quinta solicitação, a sua perda de resistência permanece muito inferior à sofrida pelas demais composições, acabando assim por aumentar ainda mais a distância entre seus desempenhos. Já quando queimada a 1000°C, repete-se o comportamento da perda mínima de resistência com a primeira solicitação (3%), mas do primeiro para o quinto choque térmico a queda de desempenho (31%) já é muito próximo do apresentado pelas outras.

De uma forma geral, todas as composições aditivadas foram significativamente superiores à composição de MgO-C comum, sendo a única exceção a composição com TiO₂ tratada a 1500°C que, ao final da aplicação do quinto choque térmico, apresentou praticamente o mesmo valor de resistência que ela. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato das

amostras da composição com TiO_2 queimadas a 1500°C já partem de um nível de resistência inferior (2,4 MPa), em comparação às queimadas a 1000°C (2,9 MPa), e também pelo efeito antioxidante do TiO_2 .

Tabela 2.11 Resultados da avaliação da resistência ao choque térmico de acordo com [4].

	1000°C				1500°C			
	Isenta de aditivos	+ Al	+ TiO_2	+ (Al+ TiO_2)	Isenta de aditivos	+ Al	+ TiO_2	+ (Al+ TiO_2)
CMOR 0 CT (MPa)	2,4	5,2	2,9	-	-	-	2,4	6,2
CMOR 1 CT (MPa)	2,0	4,8	2,9	-	-	-	1,8	6,3
CMOR 5 CT (MPa)	1,5	3,2	2,0	-	-	-	1,6	5,4
Perda 0-1 CT (%)	17	8	0	-	-	-	25	0
Perda 0-5 CT (%)	38	38	31	-	-	-	33	13

Tabela 2.12 Resultados da avaliação da resistência ao choque térmico de acordo com [5].

	1000°C				1500°C			
	Isenta de aditivos	+ Al	+ TiO_2	+ (Al+ TiO_2)	Isenta de aditivos	+ Al	+ TiO_2	+ (Al+ TiO_2)
CMOR 0 CT (MPa)	3,6	5,8	-	4,5	-	-	-	6,2
CMOR 1 CT (MPa)	3,0	4,9	-	4,4	-	-	-	6,3
CMOR 5 CT (MPa)	2,2	3,7	-	3,1	-	-	-	5,4
Perda 0-1 CT (%)	15	16	-	3	-	-	-	0
Perda 0-5 CT (%)	38	36	-	32	-	-	-	13

Segundo Aneziris e Klippel [4], o tratamento a 1500°C teria consumido o TiO_2 para a formação da fase TiCN , fazendo então com que essa composição perdesse o efeito antioxidante do TiO_2 , tornando-a assim mais susceptível ao primeiro choque térmico. Porém, como o choque térmico levaria à oxidação parcial do TiCN , o TiO_2 formado nesse processo passaria depois a proteger a matriz de carbono nos choques térmicos subseqüentes. Isso então explicaria a queda menos brusca da resistência do primeiro para o quinto choque térmico

no caso da composição com TiO_2 tratada a 1500°C . No caso das amostras tratadas a 1000°C , a titânia já estaria presente no refratário desde o início, reduzindo significativamente o dano causado pelos primeiros choques de temperatura, que é o que se observa na Tabela 2.11.

Portanto, verifica-se que a combinação entre o pó de alumínio e a titânia nanométrica, mesmo quando adicionados em teores tão baixos quanto 2,4 e 0,4%, já pode proporcionar ganhos substanciais às mais importantes propriedades dos refratários de MgO-C . Isso principalmente se houver condições propícias para a formação de whiskers “dumbbell-shaped” e para que estes fiquem distribuídos uniformemente pela matriz, de modo a criar a microestrutura de malha de whiskers.

Adicionalmente, a combinação da titânia com o alumínio ainda contaria com a vantagem de não apresentar o problema do silício quanto à possibilidade de contaminação do aço, como havia sido comentado na seção anterior para o caso dos refratários de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$. Contudo, apesar desse inconveniente do silício, acredita-se que ainda seria interessante averiguar que resultados a combinação $\text{TiO}_2 + \text{Al} + \text{Si}$ proporcionaria ao sistema MgO-C , uma vez que Aneziris et al [4,5,6] parecem ter aplicado este trio de aditivos apenas ao sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$.

Também se observa que não teriam sido realizados testes em que composições contendo whiskers “dumbbell-shaped” de Al_4C_3 , Al_2OC e $\text{Al}_2\text{O}_4\text{C}$ fossem submetidas ao contato com o metal ou com as escórias metalúrgicas líquidas. Esses ensaios seriam de grande importância, pois mostrariam o comportamento dessas estruturas quanto à resistência à corrosão química causadas por outras substâncias que não as fontes de oxigênio gasosas.

A respeito desses whiskers de carbetos e oxi-carbetos de alumínio, outra questão cuja análise deve ser de grande interesse para que realmente se consiga interferir no desenvolvimento da microestrutura do refratário diz respeito a como eles se formam. Isso porque Aneziris et al [4,5,6] não apresentam qualquer explicação sobre a evolução dessas estruturas, assim como havia sido feito para o caso dos formados pela fase $\beta\text{-SiC}$ [78]. A composição dos “beads” desses whiskers, por exemplo, não foi revelada.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para as composições refratárias analisadas neste projeto, foram utilizadas as matérias-primas descritas nas tabelas 3.1, 3.2 e 3.3 a seguir:

Tabela 3.1 Ligantes aplicados nas composições desenvolvidas.

	Sigla	Fornecedor	Características
Novolaca Prefere® 88 5010R	Nv	Dynea - Brasil	Líquido (solvente etileno glicol) Densidade = 1,18 g/cm ³
Hexametilenotetramina	HMTA	Dynea - Brasil	Sólido em pó
Carbores® P	Cb	Rütgers - Alemanha	Sólido em pó Granulometria: 90% < 200 µm Fixação de carbono = 85,5%

Tabela 3.2 Frações agregadas aplicadas nas composições desenvolvidas.

	Sigla	Fornecedor	Características
MgO sínter M-30 <45 µm	M30<45	Magnesita – Brasil	%MgO = 98,17 Razão CaO/SiO ₂ = 2,54 Área superficial = 1,05 m ² /g Densidade = 3,53 g/cm ³
Grafite Graflake® 9980	F9980	Nacional de Grafite - Brasil	Teor de carbono ≥ 99% Teor de cinzas ≤ 1% Teor de umidade ≤ 0,3% % retida em malha 80# (180 µm) ≥ 80% Densidade = 2,10 g/cm ³ Área superficial ≈ 1,0 m ² /g
Negro de fumo	NF	Nacional de Grafite - Brasil	Área superficial = 8,94 m ² /g Densidade = 1,88 g/cm ³

Tabela 3.3 Aditivos aplicados às composições desenvolvidas.

Função	Aditivo	Sigla	Fornecedor	Características
Agentes grafitizantes	Ferroceno	Fc	Aldrich – EUA	Sólido em pó Pureza = 98%
	Hematita	Hm	Magnesita – Brasil	100%p < 200 µm
Reagentes para a síntese do nano-Fe₂O₃	Nitrato de ferro nanohidratado	-	Synth – Brasil	Grau P.A.
	Bicarbonato de amônio	-	Synth – Brasil	Grau P.A.
Antioxidantes e formadores de nanoestruturas	Titânia	TiO ₂	Magnesita – Brasil	Sólido em pó
	Silício	Si	Magnesita – Brasil	< 45 µm (≥ 95%p) Fe ₂ O ₃ ≤ 1,15%p Al ₂ O ₃ ≤ 1,0%p
	Alumínio	Al	Magnesita – Brasil	< 45 µm (75 a 90%p) Fe ≤ 0,25%p; Si ≤ 0,15%p

Para permitir comparações entre os aditivos testados e com os resultados encontrados na literatura, a distribuição granulométrica da hematita e da titânia foram avaliadas por sedigrafia (para as frações inferiores a $50\mu\text{m}$), usando o equipamento SediGraph 5000 D, da Micrometrics. Os gráficos de percentual de massa acumulada em função do diâmetro de partícula são apresentados na Figura 3.1. Já a granulometria das amostras de nano- Fe_2O_3 sintetizadas em laboratório precisou ser avaliada por MEV, como será comentado na seção de resultados.

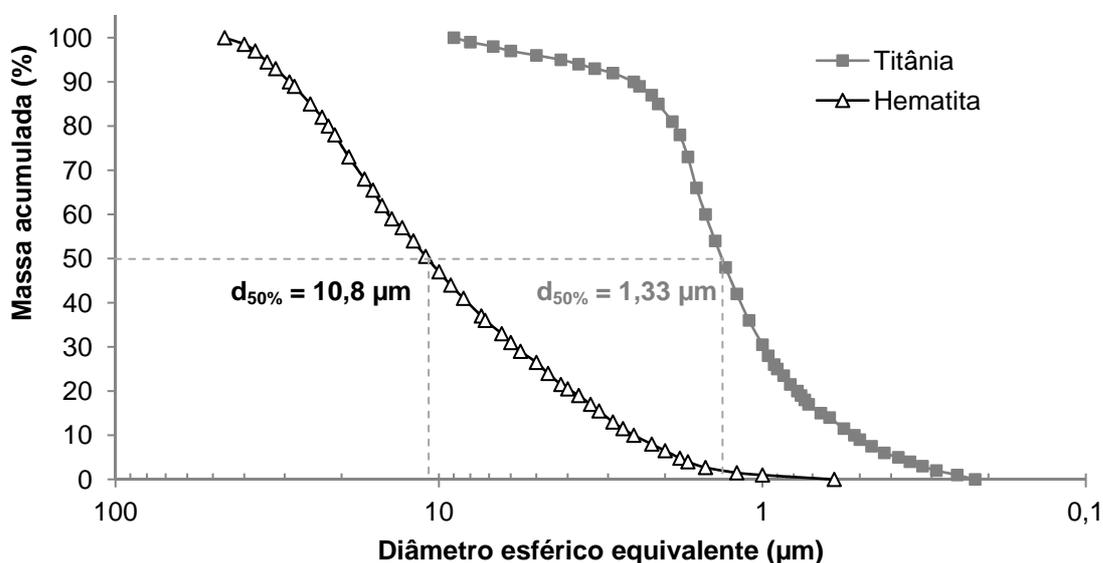


Figura 3.1 Distribuições granulométricas da hematita e da titânia.

3.1 Planejamento, preparação e pirólise das composições resinadas

Todas as composições modelo analisadas foram elaboradas considerando-se a massa dos componentes adicionados em relação à massa da resina novolaca Prefere[®] 88 5010R. Assim, as quantidades desses componentes foram calculadas com base em 10 ou 20g de resina, usualmente.

Um misturador de bancada convencional provido de um elemento de agitação simples (do tipo hélice com duas pás inclinada) foi o utilizado na preparação dessas composições. O tempo total de mistura foi de 20 a 30 minutos, aplicando velocidades de rotação da ordem de 700 rpm.

Quanto à ordem de mistura, todos os componentes sólidos eram primeiro misturados manualmente para em seguida serem adicionados à resina sob agitação. Tal método só não foi utilizado no caso dos agentes grafitizantes, pois se verificou pelos resultados de DRX dos primeiros testes com o ferroceno que acrescentar esse aditivo à resina antes dos demais sólidos (como o HMTA) seria um procedimento mais favorável para a grafitização catalítica. Nisso, decidiu-se por também adotá-lo quando do uso da hematita e do nano-Fe₂O₃.

Após misturadas por 20 a 30 minutos, as composições logo eram colocadas em pequenos cadinhos de alumina providos de tampas e com capacidade de 40ml, mas que não chegavam a ser totalmente preenchidos. Depois de colocados em caixas refratárias de carbetto de silício (ou também em um recipiente de alumina-zircônia com tampa de SiC), os cadinhos tampados eram totalmente recobertos com coque de petróleo calcinado para criar a atmosfera redutora durante a pirólise, e assim reproduzir as condições usadas no processamento dos refratários contendo carbono.

Devido à grande liberação de voláteis com a cura e com o início da pirólise da resina, essas duas etapas do tratamento térmico das amostras precisaram ser realizadas em muflas instaladas em uma capela com exaustor. Usualmente, a etapa de cura consistiu em um patamar de 4h a 100°C, enquanto a pirólise prévia foi realizada pelo aquecimento até 500°C somado a um patamar de 1h a essa temperatura. Dessa maneira pôde-se garantir a saída da maior parte dos voláteis produzidos com a carbonização do polímero termofixo.

Para finalizar o tratamento térmico das amostras, patamares de 6 minutos a 10 horas foram realizados em temperaturas de 600 a 1400°C. No caso do uso de temperaturas superiores a 1000°C, as caixas refratárias com as amostras pré-queimadas a 500°C foram transferidas das muflas para fornos para dar continuidade ao seu tratamento.

Quanto à taxa de aquecimento, da mesma forma que a temperatura e o tempo dos patamares, esse parâmetro também foi variado (de 1 a 4°C/min) para que se pudesse avaliar o seu efeito sobre a atuação dos agentes grafitizantes.

Finalizada a pirólise, as amostras obtidas eram lacradas individualmente em embalagens plásticas com identificação. No caso das amostras de composições que continham alumínio, essas ainda precisaram ser mantidas em dessecador, pois apenas a embalagem plástica não se mostrou suficiente para impedir a penetração da umidade ambiente (a qual causava então a hidratação da fase Al_4C_3 e a conseqüente expansão e fragmentação das amostras).

Quanto à nomenclatura das composições, o seguinte padrão foi estipulado: “Nv + %aditivo1 + %aditivo2 - taxa de aquecimento - patamar de queima”. Os aditivos são citados utilizando-se as siglas da tabelas 3.1, 3.2 e 3.3. Já a resina novolaca Prefere[®] 88 5010R é referenciada pela sigla Nv.

Citando um exemplo, a composição “Nv + 3%p Fc + 20%p Al - 1400°C (5h)” foi preparada aditivando-se a resina com 3%p de ferroceno e 20%p de alumínio. Como nem o teor de HMTA nem a taxa de aquecimento foram citados, isso significa que foram utilizados os valores convencionais de 10%p e 2°C/min, respectivamente. Os parâmetros das etapas de cura e de pré-queima também serão citados apenas caso não sejam as convencionais 4 horas a 100°C e 1 hora a 500°C.

3.2 Avaliação do desenvolvimento e das características das fases

(a) Difração de Raios X (DRX) – as composições pirolisadas e algumas matérias-primas foram analisadas pela técnica de DRX para estudá-las quanto aos seguintes aspectos:

- Composição química qualitativa;
- Nível de cristalinidade das fases presentes; e
- Composição química semi-quantitativa.

O difratômetro utilizado foi o modelo D8 Focus, da Bruker, equipado com goniômetro de 200,5 mm de raio, tubo de cobre (40 kV, 40 mA, $\lambda_{CuK\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$), filtro de níquel (para reter a radiação $CuK\beta$) e fenda de 0,6 mm. O intervalo de varredura avaliado foi de 4 a 80°, em passos de 0,021° com duração de 0,2 segundos cada.

Quanto à preparação das amostras, no caso das composições pirolisadas e das matérias-primas sólidas com partículas grosseiras precisou-se primeiramente processá-las em um moinho vibratório (Comercial AMEF Ltda, modelo AMP1-M) para que elas atingissem uma granulometria inferior a 325 mesh. Nesse moinho a amostra é colocada em uma espécie de panela revestida com carbeto de tungstênio, juntamente com um elemento de moagem cilíndrico e outro de formato anelar (também constituídos por esse carbeto) que são posicionados de maneira concêntrica. O tempo de moagem foi fixado em 15 segundos.

Obtidos os difratogramas das amostras, esses foram então comparados e analisados quanto a sua composição química por meio do software DIFFRAC^{plus} EVA (Bruker). Para realizar a identificação das fases utilizou-se os padrões de difração de pós da base de dados de compostos minerais PDF-2, do Centro Internacional de Dados de Difração (ICDD).

Para a análise do nível de cristalinidade desenvolvido nas composições aditivadas com agentes grafitizantes, aplicou-se um método de análise semi-quantitativa por meio do software OriginPro 8.5.1 (descrito com maiores detalhes na seção 4.1.2). Utilizando a ferramenta Peak Analyzer (na modalidade “peaks fit”), esse software permitiu que os difratogramas fossem simulados a partir da somatória de várias equações distintas. Dessa maneira foi possível então distinguir as áreas dos difratogramas decorrentes do carbono grafítico e não-grafítico, e em seguida relacioná-las para determinar o fator denominado como nível de grafitização (NG). Considerando tal fator como sendo proporcional ao nível de cristalinidade real da amostra, por meio dele pôde-se então comparar como as diversas variáveis analisadas afetaram o processo de grafitização catalítica.

(b) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) associada à Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) – a técnica de MEV foi aplicada principalmente para a análise das composições aditivadas com os agentes grafitizantes e aditivos antioxidantes, objetivando nisso avaliar a morfologia e a distribuição das fases formadas com a pirólise. O microscópio

utilizado consistiu no modelo XL30 FEG, da Philips, ao qual é acoplado o sistema de microanálise por EDS da Oxford. Pela microanálise fez-se uma avaliação semi-quantitativa dos elementos presentes nas microestruturas de interesse, a qual será então relacionada aos resultados de DRX para procurar determinar as fases cristalinas que compõem tais microestruturas.

Porém, como o equipamento de EDS utilizado se mostrou sensível apenas a elementos de peso atômico superior ao do nitrogênio, a identificação precisa de fases como carbetos, oxicarbeto e nitreto foi praticamente impossibilitada. Adicionalmente, em razão disso e pelo fato do oxigênio estar presente em todas as amostras como um contaminante, também foi prejudicada a identificação de óxidos simples (como o Al_2O_3). Devido a tais limitações, o mapeamento da microestrutura foi feito principalmente com base nas proporções entre as fases sugeridas pela observação dos difratogramas de DRX, e também de acordo com informações reportadas na literatura sobre as possíveis morfologias das fases encontradas.

(c) Termogravimetria (TG) – utilizou-se essa técnica para avaliar a resistência à oxidação do carbono produzido pelas composições resinadas e comparar seus desempenhos com os dos flakes de grafite e do carbono fixado pelo piche Carbores[®] P. Com isso pretende-se determinar, sobretudo, se a grafitação catalítica realmente é capaz de interferir nas propriedades do carbono da resina (ou seja, se ela pode melhorar a sua resistência à oxidação).

Na realização dessas análises empregou-se o equipamento STA 449 F3 Jupiter, da Netzsch, constituído basicamente por um forno de carvão de silício, um sensor para DSC-TG com termopar do tipo S, e uma micro-balança com precisão de 1µg. Como porta-amostras foram usados cadinhos de alumina com tampa. O procedimento de ensaio consistiu em uma etapa de aquecimento a 5°C/min até 1000°C, em atmosfera de ar sintético (fluxo de 50 ml/min).

Quanto às amostras, foram utilizadas as mesmas que haviam sido moídas para realizar as análises por DRX. Apenas tomou-se o cuidado de secá-las a 110°C antes de dosá-las nos cadinhos de STA, visando assim evitar a interferência de qualquer umidade absorvida.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Grafitização catalítica

Nesta seção a técnica de grafitização catalítica patenteada por Bartha et al [1] foi explorada em diversos aspectos. Procurou-se determinar seus limites, caminhos que possam otimizar seus resultados e seu desempenho em comparação ao das misturas entre resina e piche. Também se procurou justificar os comportamentos observados com base nas informações trazidas pela literatura, ou mesmo no que se pode deduzir por meio delas e de conhecimentos gerais sobre as reações em estado sólido.

Esse último propósito é particularmente desafiante já que, como se pode perceber pela revisão bibliográfica, tanto o conhecimento sobre o processo de grafitização catalítica como sobre o próprio carbono não-grafítico ainda são limitados. Dessa maneira, ao mesmo tempo em que se deve ter em vista o caráter hipotético de algumas das linhas de raciocínios que serão apresentadas, por outro lado também se deve considerar o seu caráter pioneiro justamente por elas representarem uma tentativa de dar novos passos na expansão de tais conhecimentos.

4.1.1 Desenvolvimento de diferentes fontes de carbono em função da temperatura

De modo a proporcionar referências para a análise da eficácia dos agentes grafitizantes, é relevante verificar primeiramente como o carbono fixado pela resina fenólica novolaca Prefere[®] 88 5010R (aditivada apenas com o agente de cura HMTA) se desenvolve em comparação ao do piche beneficiado Carbores[®] P e ao do grafite em flakes. Assim, as Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 a seguir apresentam os difratogramas dessas três fontes de carbono após serem tratadas em atmosfera redutora por cinco horas nas temperaturas de 1000 e 1400°C. No caso do Carbores[®] P e dos flakes de grafite, também são colocados os difratogramas desses materiais em seus estados originais.

Como já era esperado, o grafite em flakes apresentou picos de difração estreitos, de grande intensidade, e posicionados em ângulos condizentes com os parâmetros cristalinos típicos da estrutura gráfica (porém, alguns deles só

podem ser visualizados com a ampliação dos difratogramas). Esses aspectos mais as poucas bandas e picos sobressalentes confirmam a alta cristalinidade e pureza dessa matéria-prima. Com relação às modificações mínimas que a aplicação dos tratamentos térmicos aparenta ter causado à cristalinidade dos flakes, isso demonstra o alto nível de estabilidade em que esse material já se encontra.

Já os resultados do Carbores[®] P na Figura 4.2 evidenciam bem a capacidade de grafitização dessa fonte de carbono, isso em vista da significativa evolução do pico a $\approx 26,0^\circ$ (referente aos planos 002 da estrutura gráfitica) com o aumento da temperatura de tratamento térmico. No entanto, observa-se que esses e outros picos ainda se encontram deslocados em relação às linhas de difração do grafite, e que ainda outros não chegaram a se desenvolver mesmo para a amostra tratada a 1400°C .

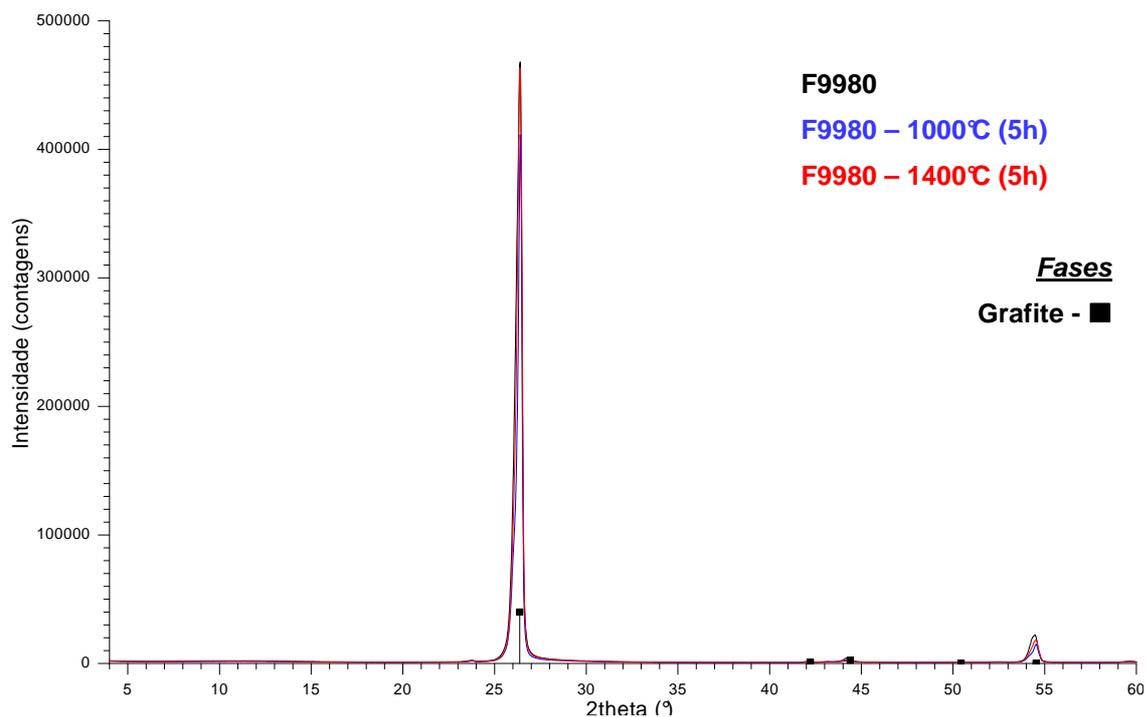


Figura 4.1 Difratogramas das amostras moídas de Graflake F9980, antes e após tratamentos térmicos a 1000°C e 1400°C .

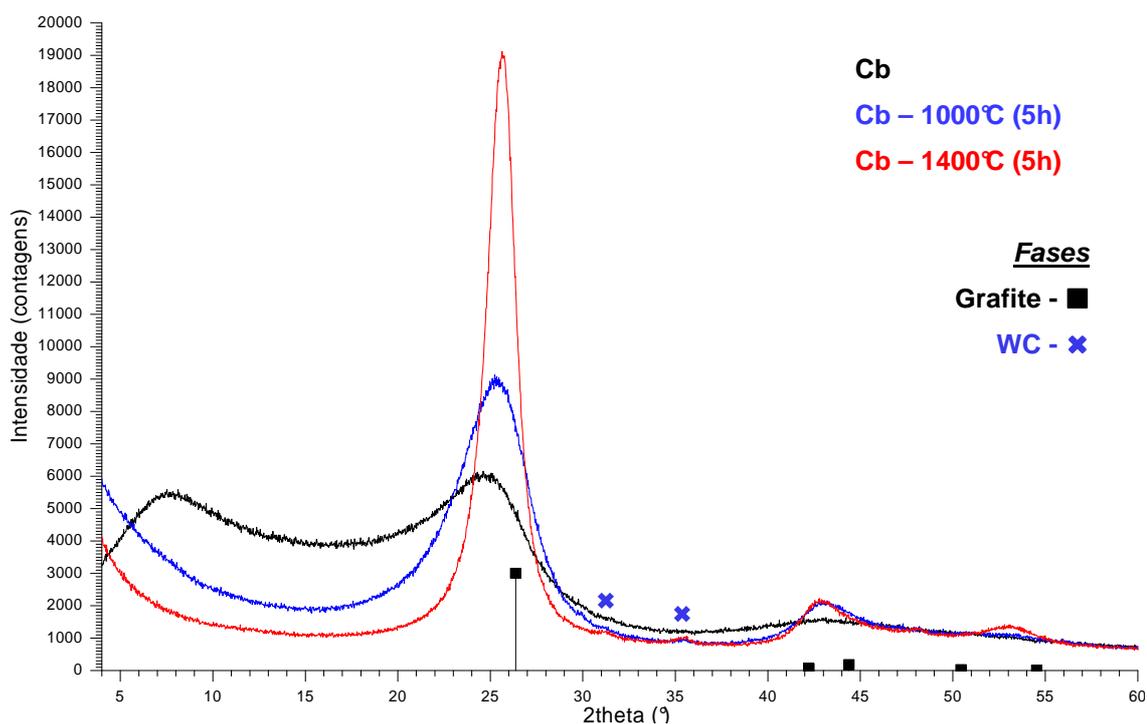


Figura 4.2 Difratoogramas das amostras moídas de Carbores[®] P, antes e após tratamentos térmicos a 1000° e 1400°C.

Porém, o maior contraste entre os resultados do Carbores[®] P e dos flakes de grafite está na largura à meia altura do pico de difração a $\approx 26^\circ$. É principalmente por esse aspecto que se nota como a cristalinidade alcançada pelo carbono do Carbores[®] P ainda está muito distante da dos flakes. Isso então condiz com as colocações de Rand e McEnaney quando esses afirmam que o carbono produzido pelos piches ainda seria do tipo não-grafítico mesmo após o tratamento a temperaturas da ordem de 1500°C [41].

Por sua vez, os difratogramas da resina novolaca pirolisada (Figura 4.3) apresentaram o perfil mais típico do carbono não-grafítico, com bandas bem largas localizadas nas proximidades das principais linhas de difração do grafite. Porém, além desses, verifica-se outros aspectos que também devem ser analisados, como a banda intensa que fica aparente na região de baixos ângulos (e que se torna ainda mais intensa com a elevação da temperatura de tratamento térmico) e os pequenos picos em torno de 31°, 35° e 48°.

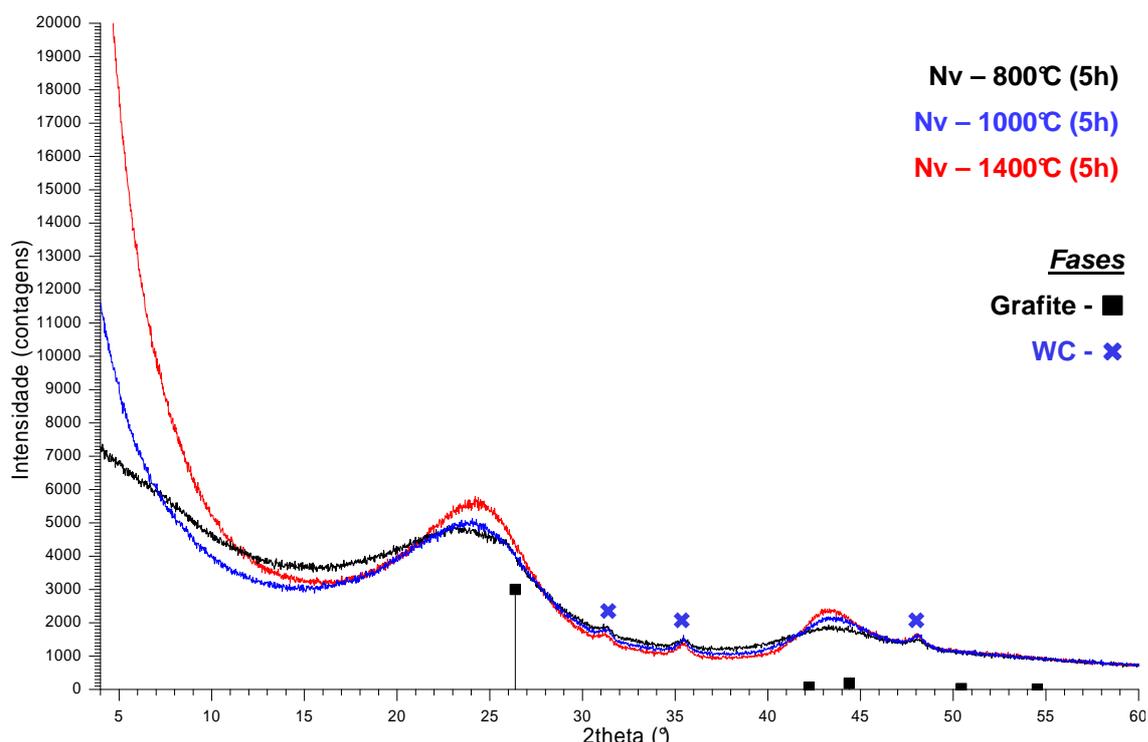


Figura 4.3 Difractogramas das amostras moídas do carbono produzido pela resina novolaca após tratamentos térmicos a 1000° e 1400°C.

No caso desses últimos, eles já haviam ficado aparentes nas amostras de Carbores[®] P queimadas a 1000 e 1400°C (Figura 4.2). Analisando-se pelo banco de dados de padrões de difração as possíveis contaminações cogitadas, concluiu-se que esses três picos são referentes à presença de carbeto de tungstênio, material que reveste o moinho vibratório usado na pulverização das amostras para DRX. A pequena quantidade de material processado em cada ciclo, o tempo de cominuição utilizado e a baixa dureza das amostras de carbono possivelmente levaram a uma fricção intensa entre os próprios elementos de moagem, liberando assim carbeto de tungstênio do revestimento para as amostras.

Quanto à banda formada abaixo de 15° (Figura 4.3), estranhou-se a significativa alteração de intensidade que ela apresenta em função da temperatura de tratamento térmico da amostra. Assim, para certificar que não haveria nenhuma fase difratando em ângulos inferiores a 4°, a amostra Nv - 1400°C foi avaliada novamente com o uso de um difratômetro dotado de um sistema de colimação mais eficiente (Rigaku Geigerflex Analix, 40 kV, 30 mA,

$\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$). A Figura 4.4 mostra o difratograma resultante da varredura entre $1,5$ e 10° , no qual não se observa qualquer sinal de difração significativo. Portanto, a banda a baixos ângulos observada nos resultados da Figura 4.3 estaria associada apenas à divergência do feixe de raios-X.

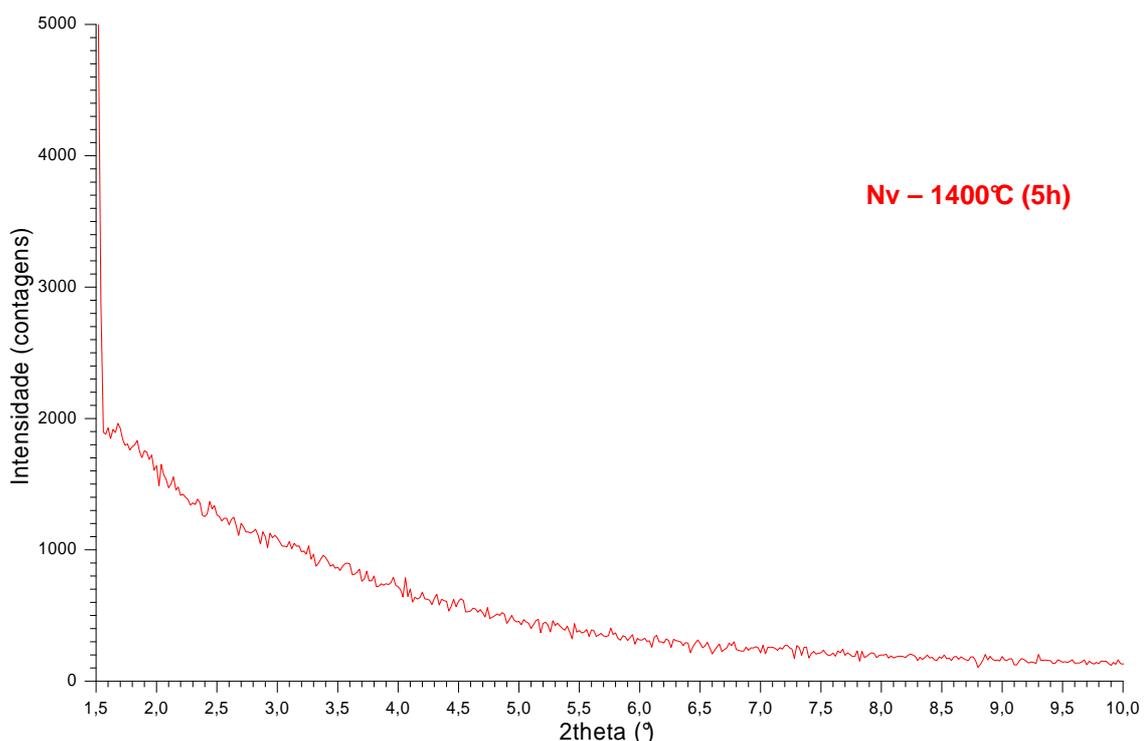


Figura 4.4 Difratograma de DRX, partindo de menores ângulos, para o carbono da resina tratado a 1400°C .

Em face dos diferentes níveis de cristalinidade apresentados pelas três fontes de carbono comentadas até o momento, é possível se obter uma melhor noção do nível do desafio de promover a grafitação do carbono das resinas termofixas. Afinal, como se observou na Figura 4.2, mesmo a cristalização de uma fonte de carbono naturalmente grafitizável (como o piche Carbores[®] P) ainda é muito limitada nas temperaturas em que os materiais refratários costumam ser processados e aplicados.

Por outro lado, é justamente interessante observar atentamente tal limitação, pois ela mostra o quão irreal seria estipular como meta para os processos de grafitação catalítica o alcance de um nível de cristalinidade similar aos dos flakes de grafite da Figura 4.1. Dessa maneira, o modelo de

resultado ideal que se pode estipular neste projeto para avaliar qualitativamente o sucesso da técnica de grafitação catalítica seria o difratograma do Carbores® P pirolisado a 1400°C.

4.1.2 Método para a quantificação da eficácia dos agentes grafitizantes

Intencionando desenvolver uma avaliação mais precisa do que seria possível efetuar por meio da simples análise visual comparativa, a eficiência dos agentes grafitizantes testados foi determinada por meio da análise semi-quantitativa dos difratogramas obtidos. Utilizando a ferramenta Peak Analyzer do software OriginPro® 8.5.1, pôde-se simular as regiões dos difratogramas relacionadas ao carbono não-grafítico e grafitado, quantificar suas respectivas áreas e então estimar por meio delas o nível de grafitação atingido.

Tal procedimento com a aplicação do software OriginPro® foi definido a partir do método descrito por Trovati et al [83]. Optou-se por apresentá-lo neste capítulo ao invés de em Materiais e Métodos com a intenção de garantir a compreensão dos resultados e das discussões que serão expostos nas seções a seguir.

A ferramenta Peak Analyzer apresenta algumas vantagens que a tornam especialmente atrativa para desenvolver tal análise. Primeiramente, ela permite o uso de funções distintas para simular cada trecho do difratograma, funções essas que variam das mais simples, como lorentzianas e gaussianas, às mais complexas, como funções assimétricas. Essas últimas são particularmente interessantes, já que as principais bandas do carbono não-grafítico ($\alpha \approx 24^\circ$ e $\beta \approx 42^\circ$) apresentam uma assimetria significativa (ver Figura 4.3).

Depois de estabelecidas as funções julgadas adequadas, o programa realiza por meio de iterações o ajuste dos parâmetros de cada função (como posição, intensidade, largura a meia altura, etc.). As iterações são repetidas até que o melhor ajuste seja atingido, o que pode ser avaliado pelo valor do coeficiente de determinação (R^2), que é calculado automaticamente. Quanto mais próximo a 1,0 for o valor de R^2 , melhor será o ajuste atingido em relação ao difratograma.

Para minimizar erros e garantir a equiparabilidade das simulações realizadas, desenvolveu-se um procedimento padrão para realizar essa análise semi-quantitativa da grafitação. Primeiramente, o background dos difratogramas foi subtraído pelo software DIFFRAC^{plus} EVA. A Figura 4.5 a seguir mostra pela linha vermelha o formato típico da curva de background adotada. Verifica-se que a banda a baixos ângulos é integralmente considerada como parte do background. Assim, as fases que poderiam estar difratando a ângulos inferiores a 15° não estão sendo consideradas nestes cálculos.

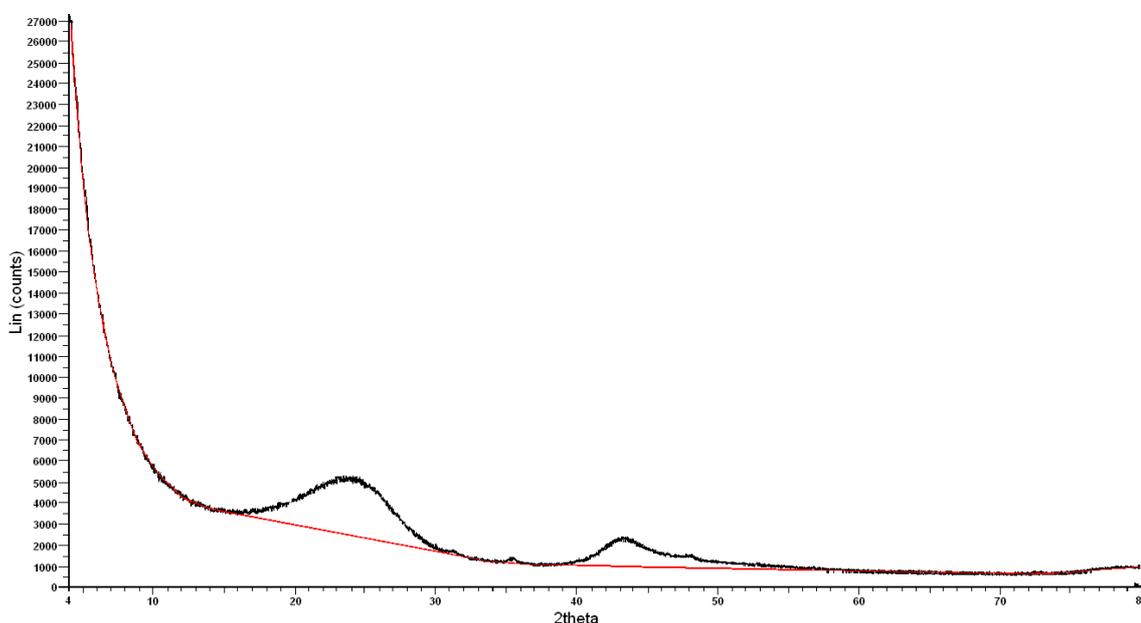


Figura 4.5 Difratograma para a amostra de resina novolaca Nv tratada a 1400°C, em que se observa o perfil da linha de background adotado para realizar a simulação desse e dos demais difratogramas obtidos.

Subtraído o background, os dados dos gráficos resultantes são então transferidos às planilhas do OriginPro[®] onde, para facilitar as comparações entre os vários difratogramas, os valores de intensidade foram normalizados pela máxima intensidade atingida em cada um. Após plotar-se a curva de intensidade normalizada *versus* 2θ, inicia-se o processo de simulação com a ferramenta Peak Analyzer, na modalidade fit peaks.

Para o ajuste dos picos das fases cristalinas (incluindo o do carbono grafitizado) optou-se sempre pelo uso de funções gaussianas (gaussian). Já para o carbono não-grafítico, optou-se pela função sigmoideal dupla assimétrica (Asym2Sig) para a banda a $\approx 24^\circ$, e a função Breit-Wigner-Fano (BWF) para a segunda banda a $\approx 42^\circ$.

Como no caso de certos difratogramas as iterações feitas pelo software poderiam acabar levando a ajustes irreais (por exemplo, alargando os picos cristalinos demasiadamente ou deslocando-os para posições muito distantes do que seria aceitável), certos parâmetros de algumas dessas funções precisaram ser fixados. Como exemplo disso pode-se citar a primeira banda do carbono não-grafítico, que teve sua posição central fixada em $24,3^\circ$. Esse valor foi determinado com base na observação dos difratogramas da Figura 4.3, pelos quais se percebe que o ponto máximo dessa banda de fato pouco se altera mesmo com a variação da temperatura de tratamento térmico.

Outro parâmetro importante cujo ajuste também foi restringido se tratou da largura a meia altura (FWHM) do pico do carbono grafitico a $\approx 44,2^\circ$. Como esse pico nem sempre ficou perfeitamente definido (aparecendo muitas vezes apenas como um “ombro” largo sobre a banda amorfa) o seu parâmetro FWHM foi limitado ao valor máximo de 1,5.

A Figura 4.6 mostra um exemplo do relatório que é gerado pelo programa após a aprovação da simulação realizada. No gráfico, as curvas em verde consistem nas funções utilizadas para ajustar cada pico ou banda, sendo a somatória delas representada pela curva em vermelho. Na tabela inferior alguns parâmetros de cada função são descritos, enquanto acima do gráfico o valor de R^2 mostra a qualidade do ajuste obtido. Esse índice ficou acima de 0,97 para todas as simulações realizadas.

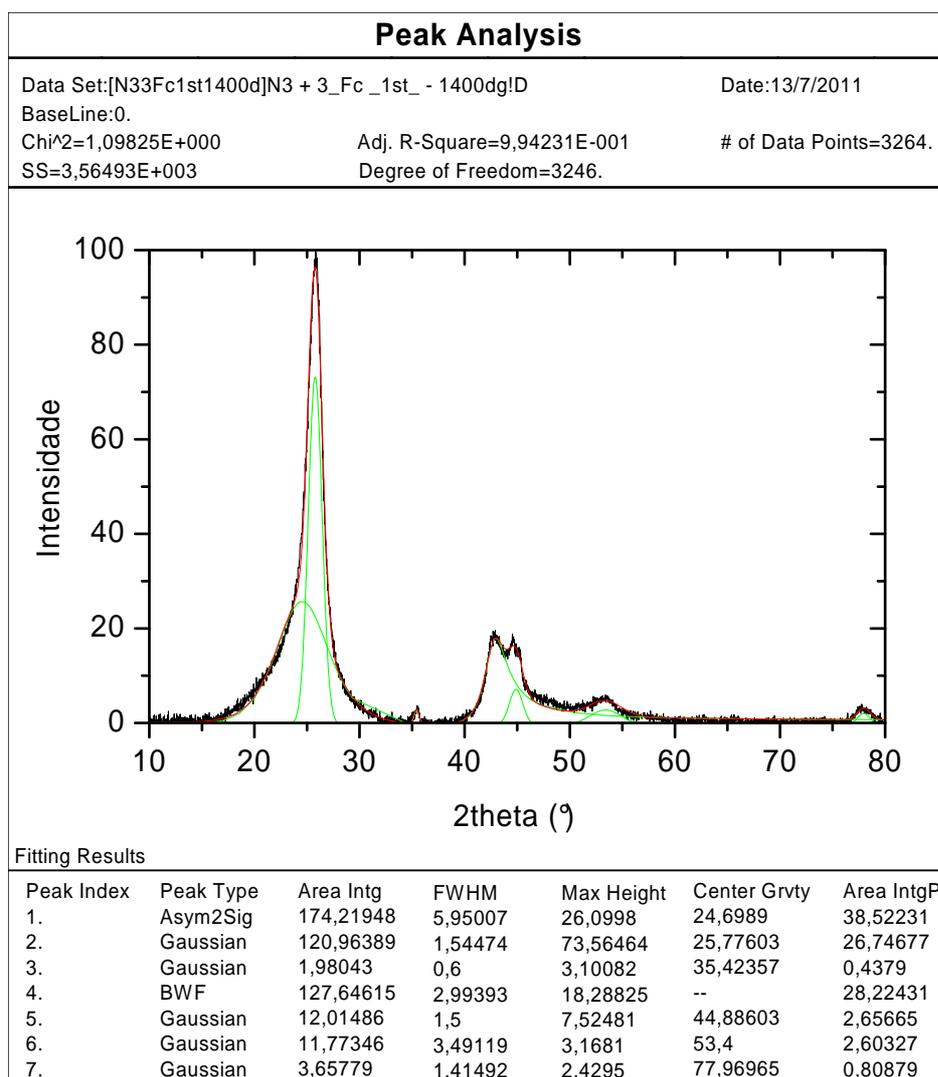


Figura 4.6 Exemplo do relatório de simulação gerado pelo software OriginPro, no qual pode-se verificar a qualidade do ajuste alcançado pelo valor de R^2 (Adj. R-Square), como também os detalhes das funções que simulam cada região.

Na tabela inferior também se encontram a área total (Area Intg) e percentual (Area IntgP) das curvas simuladas. Para definir o nível de grafitação (NG) da amostra estipulou-se a equação 4.1, na qual a área total dos picos do carbono grafítico é dividida pela soma entre essa mesma área e a referente às bandas do carbono não-grafítico. Preferiu-se não fazer essa divisão pela área total do difratograma para minimizar a influência dos picos de contaminantes (como o carbeto de tungstênio) e daqueles decorrentes dos

agentes de grafitação (como os picos de óxido de ferro gerado pelo ferroceno), os quais, por serem menores, são mais afetados pelo erro inerente à simulação.

$$\text{Nível de Grafitação - NG (\%)} = 100 \times \frac{\text{Área } C_{\text{grafítico}}}{\text{Área } C_{\text{grafítico}} + \text{Área } C_{\text{não-grafítico}}} \quad (4.1)$$

Por se tratar de uma análise semi-quantitativa, o valor de NG não deve ser interpretado como sendo igual ou próximo à porcentagem de carbono gráfico realmente formada na amostra, mas apenas como sendo diretamente proporcional a ela. Adicionalmente, como princípio para a comparação dos resultados, a diferença bruta entre os valores de NG será considerada realmente significativa apenas quando for superior a pelo menos 5%, visto ser esse o erro considerado para a própria análise de DRX.

Outra possibilidade avaliada para realizar essa análise foi o software DIFFRAC^{plus} TOPAS, o qual têm como finalidade específica quantificar resultados de DRX por meio da simulação dos difratogramas pelo método de Rietveld. Contudo, ainda há dúvidas sobre como aplicá-lo apropriadamente para avaliar a grafitação catalítica, pois a sobreposição entre os picos cristalinos e as bandas amorfas, somada à assimetria dessas últimas, muitas vezes leva a resultados incoerentes. Pela maior complexidade desse software em comparação à ferramenta Peak Analyzer do programa OriginPro[®], também acaba sendo mais difícil estabelecer os parâmetros que serão aplicados para desenvolver a simulação.

4.1.3 Avaliação da grafitação proporcionada pelo ferroceno e dos parâmetros que a influenciam

Aplicando o procedimento de tratamento térmico estipulado como padrão (cura da resina por 4 horas a 100°C, pré-queima por 1 hora a 500°C e taxa de aquecimento de 2°C/min), composições resina das com teores de ferroceno de 1, 2 e 3%p foram preparadas e pirolisadas nas temperaturas de 1000 e 1400°C por cinco horas. Os difratogramas dessas amostras são

comparados aos do carbono da resina aditivada apenas com HMTA nas Figuras 4.7 e 4.8 a seguir.

Por esses resultados, a primeira conclusão a que logo se chega é que o ferroceno de fato está atuando como um agente grafitizante, visto a evolução dos picos característicos da estrutura gráfitica a $\approx 26^\circ$ (nos dois conjuntos de difratogramas) e também a $\approx 44,5^\circ$ (no caso das amostras tratadas a 1400°C). Quanto à banda que estaria começando a se definir a $\approx 53,5^\circ$, essa provavelmente se deve sobretudo ao óxido de ferro formado pelo ferroceno, isso embora o grafite também difrate nessa região.

Observa-se que o pico a $\approx 26^\circ$ vai se tornando mais estreito com o aumento do teor de ferroceno e com a elevação da temperatura do tratamento térmico. Essa tendência então indica o aumento da organização da estrutura do carbono a nível atômico. A evolução da grafitização também é clara pelo aumento da representatividade da área dos picos da fase gráfitica, o que se reflete nos valores de NG que são mostrados nas legendas dos gráficos. Esses valores atingem cerca de 30% para a amostra com 3%p de ferroceno tratada tanto a 1000 como a 1400°C , o que então reforça a impressão passada pelos difratogramas de que nesses resultados o processo de grafitização já dá sinais de estar atingindo algum limite.

Enquanto a 1000°C o aumento do teor de ferroceno causava um estreitamento gradual do pico a $\approx 26^\circ$, entre as amostras tratadas a 1400°C esse pico já atinge um formato e intensidade muito semelhantes para os três teores de aditivo. Isso ocorreu porque a composição com 3%p de ferroceno não evoluiu muito mais com o aumento da temperatura de pirólise, permitindo a aproximação das duas outras.

Para confirmar essa limitação, composições com 4 e 5%p de ferroceno também foram pirolisadas a 1400°C , e de fato ambas produziram difratogramas muito similares aos da composição com 3%p. O aumento do teor desse agente grafitizante causou apenas algum aumento da representatividade dos picos referentes ao óxido de ferro.

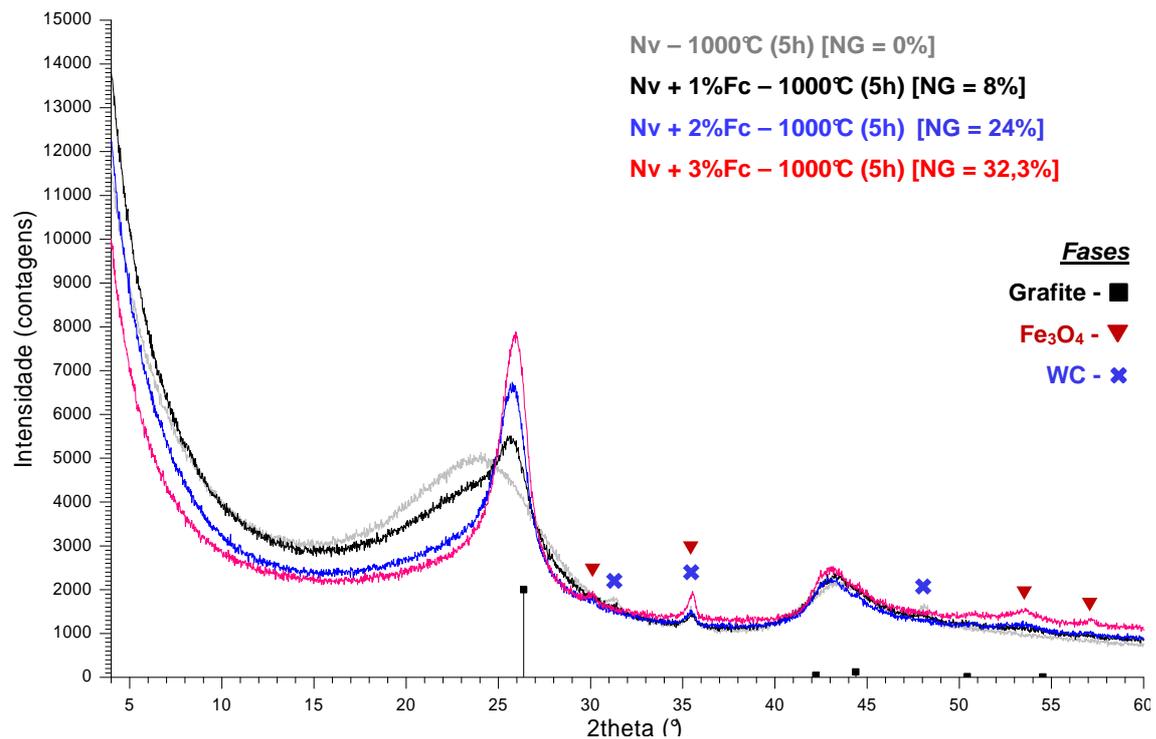


Figura 4.7 Composições resinadas aditivadas com ferroceno e tratadas a 1000°C. NG = Nível de Grafitação.

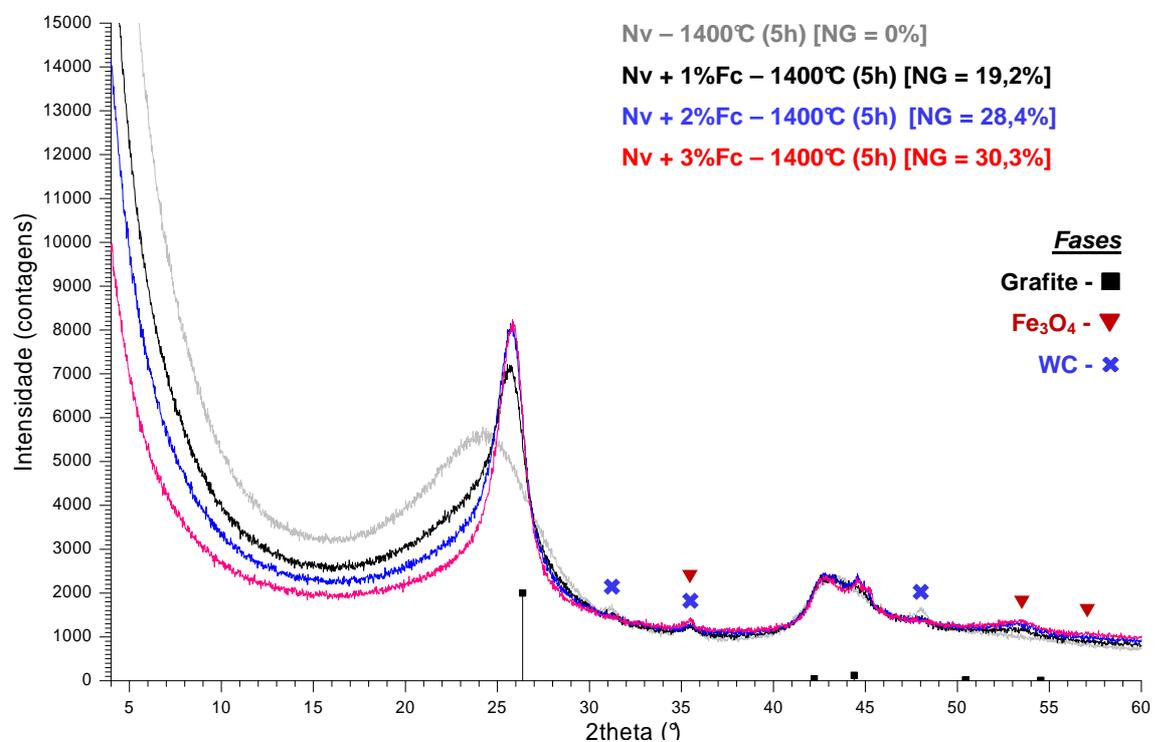


Figura 4.8 Composições resinadas aditivadas com ferroceno e tratadas a 1400°C. NG = Nível de Grafitação.

A propósito, é interessante destacar o fato de que o ferroceno estaria produzindo óxidos de ferro nas composições desenvolvidas, ao invés do ferro metálico e do carbeto observados por Stamatina et al [77]. Essa diferença provavelmente ocorreu por ter-se usado o coque para produzir a atmosfera não-oxidante ao invés de um gás inerte, como foi feito no trabalho desses pesquisadores. Apesar disso, os resultados obtidos pelos dois caminhos aparentam ser muito similares quando se compara as figuras 4.8 e 2.19 (ainda mais considerando que foram usados materiais e métodos distintos). Tal similaridade não seria de todo inesperada, uma vez que o óxido de ferro também é capaz de atuar como um agente grafitizante de acordo com a patente de Bartha et al [1].

Aliás, os difratogramas das amostras preparadas também são comparáveis em termos da intensidade relativa dos picos aos de Jansen [3], mostrados na Figura 2.15b. No entanto, além dos picos a $\approx 26^\circ$ serem mais estreitos (o que denota maior perfeição cristalina), nos difratogramas da Figura 2.15b também é possível definir facilmente a separação entre esse pico e a banda amorfa. Não se sabe se tais aspectos dependeriam apenas do tipo de resina ou do agente grafitizante utilizado, mas o fato é que os difratogramas de Stamatina et al [77] também não apresentaram esse perfil.

Observando-se a superfície de fratura das amostras por meio da técnica de microscopia eletrônica, as semelhanças com os resultados de Stamatina et al [77] se tornam ainda maiores. Na Figura 4.9a pode-se verificar a amostra Nv + 3%p Fc, tratada a 1400°C . Tanto no meio como sobre a sua superfície nota-se a presença de estruturas elípticas que aparentam ser formadas por um núcleo e por uma camada externa de composições distintas (o que fica sugerido pelo contraste entre essas regiões). Pela comparação dessa imagem com a obtida por MET por Stamatina et al [77] (mostrada novamente na Figura 4.9b), pode-se concluir que se tratam de estruturas semelhantes, ou seja, partículas de compostos de ferro envoltas por uma camada de carbono grafitizada.

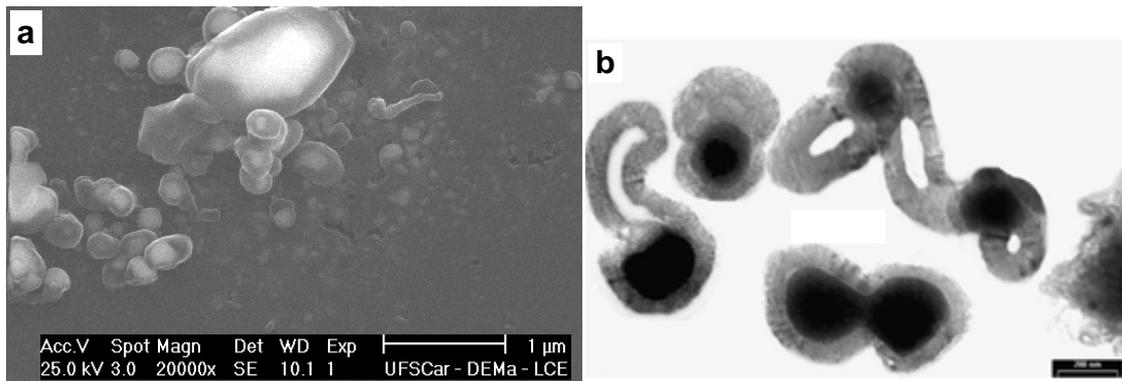


Figura 4.9 (a) Micrografia da superfície de fratura da composição Nv + 3%p Fc, tratada a 1400°C por 5h. (b) Arranjos de grafenos desenvolvidos ao redor de nanopartículas de ferro na composição NH-Fe-5 (a barra de escala representa 200 nm) [77].

Assim, apesar de ter-se utilizado nos tratamentos térmicos temperaturas bem superiores aos 900°C aplicados por Stamatina et al [77], verifica-se que o carbono gráfico continuou evoluindo apenas como nanopartículas e, portanto, de forma heterogênea. Quanto aos nanotubos, essas estruturas também teriam se formado (como sugere o elemento mais alongado no canto superior direito da Figura 4.9a), mas em quantidade bem menores que as nanopartículas.

Na preparação das composições cujos resultados foram apresentados acima foi perceptível que o ferroceno não ficou homogênea distribuído pela novolaca líquida, isso apesar da mistura ser realizada a altas velocidades. Principalmente para os teores de 2 e 3%p, sempre surgiam aglomerados de ferroceno visíveis a olho nu, e que não se desmanchavam mesmo após vinte minutos de homogeneização. Além disso, esses aglomerados ainda tendiam a ficar concentrados na metade superior do recipiente plástico usado para realizar a mistura. Com isso, próximo à parede do recipiente acabava se formando uma borda de cor alaranjada intensa. Assim, na tentativa de otimizar o desempenho do ferroceno, esse aditivo foi peneirado para procurar melhorar a sua dispersão pela resina.

Por peneiramento manual foram então produzidas porções de ferroceno com tamanho de partícula inferior a 106μm (Fc-106μm) e a 44μm (Fc-44μm). No acréscimo dessas granulometrias à resina sob mistura, já foi possível

perceber uma significativa redução da quantidade de aglomerados do aditivo, proporcionando composições visualmente mais homogêneas. No entanto, a borda de cor laranja escura ainda continuou surgindo para os teores de 2 e 3%p.

Os difratogramas no intervalo de 15 a 34° obtidos para essas composições pirolisadas 1400°C são mostrados na Figura 4.10. Verifica-se o ferroceno peneirado realmente promoveu um melhor desenvolvimento da grafitação. No entanto, essa melhoria foi significativa apenas entre as composições com 1%p do aditivo, o que fica mais claro pela análise dos seus valores de NG, visto que entre elas esse fator subiu em mais de 6% (entre os resultados do Fc comum e do Fc-106µm). Para os outros dois teores de ferroceno a variação de NG ficou abaixo de 3% e, portanto, os seus resultados podem ser considerados praticamente iguais.

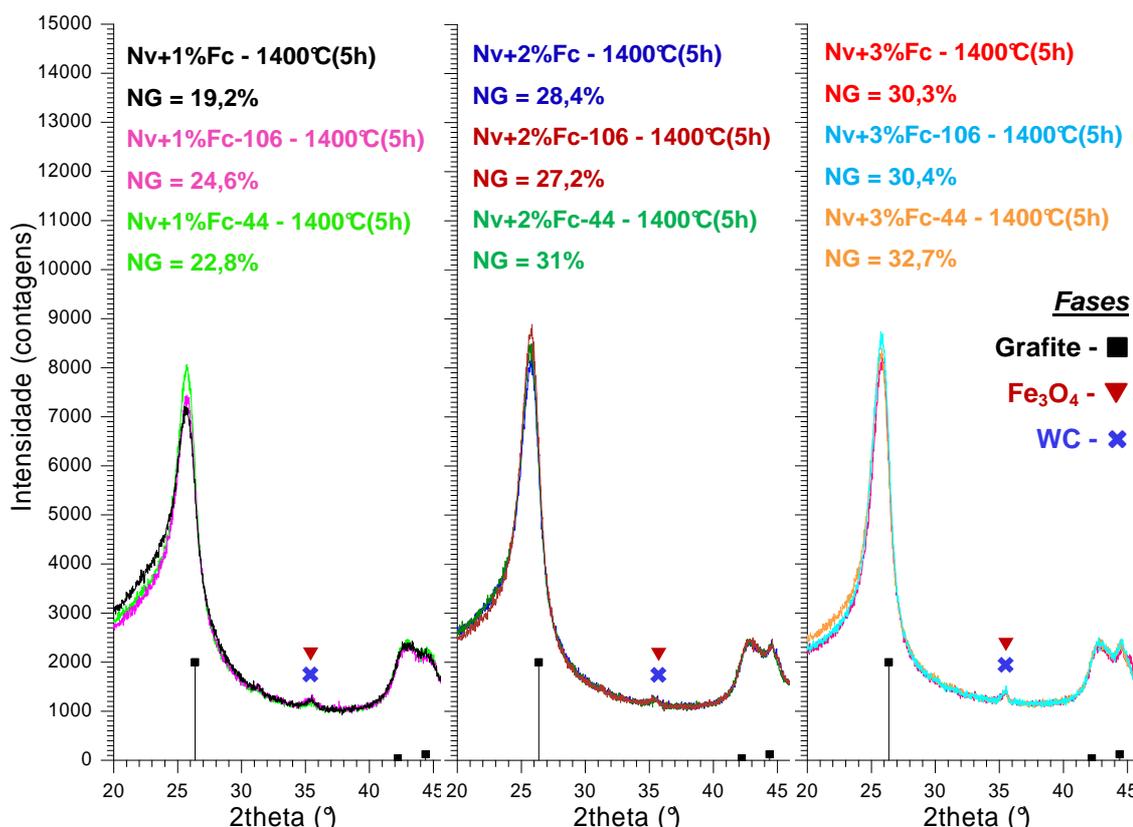


Figura 4.10 Influência da granulometria do ferroceno sobre o desenvolvimento da grafitação a 1400°C. NG = Nível de Grafitação o.

Assim, conclui-se que refinar a granulometria do ferroceno não permite que se eleve apreciavelmente o nível máximo de grafitação passível de ser atingido. Por outro lado, esse beneficiamento ao menos já possibilita que níveis de grafitação maiores sejam alcançados com o uso de teores reduzidos do agente grafitante, informação que já é de grande relevância em vista do interesse por se reduzir os custos da técnica de grafitação.

Porém, os testes que serão descritos a seguir e que analisam o efeito de outras variáveis sobre a grafitação continuarão utilizando o ferroceno bruto ao invés do peneirado. Fez-se essa opção porque alguns desses testes estavam sendo realizados justamente em paralelo aos de granulometria, e também para prevenir que o processo de peneiramento acabasse aumentando o desvio padrão dos resultados.

4.1.3.1 Influência dos parâmetros do tratamento térmico na grafitação

Além do peneiramento, não foram encontrados outros métodos que pudessem modificar as características do ferroceno e que fossem praticáveis com os meios disponíveis. Desse modo, passou-se a avaliar como os parâmetros do tratamento térmico estariam afetando o desempenho desse aditivo.

Começando-se pelo tempo do patamar de queima (tanto a 1000 como a 1400°C), este foi alterado das usuais 5 horas para o valor mínimo de 6 minutos e máximo de 10 horas (patamares mais prolongados não foram testados apenas para não arriscar danificar as caixas refratárias). Os difratogramas obtidos com as amostras tratadas nessas novas condições são apresentados nas figuras 4.11 e 4.12 abaixo.

Para a temperatura de queima de 1000°C (Figura 4.11, na qual apenas os resultados para 1 e 3%p de ferroceno são mostrados), observa-se pelos valores de NG que os resultados da composição com 1%p de ferroceno praticamente não foram afetados pelo tempo de patamar. A composição com 3%p de ferroceno, por sua vez, passou por uma evolução significativa com o aumento do tempo de patamar para mais de 6 minutos. Porém, os resultados para 5 e 10 horas de patamar já pouco se distinguem.

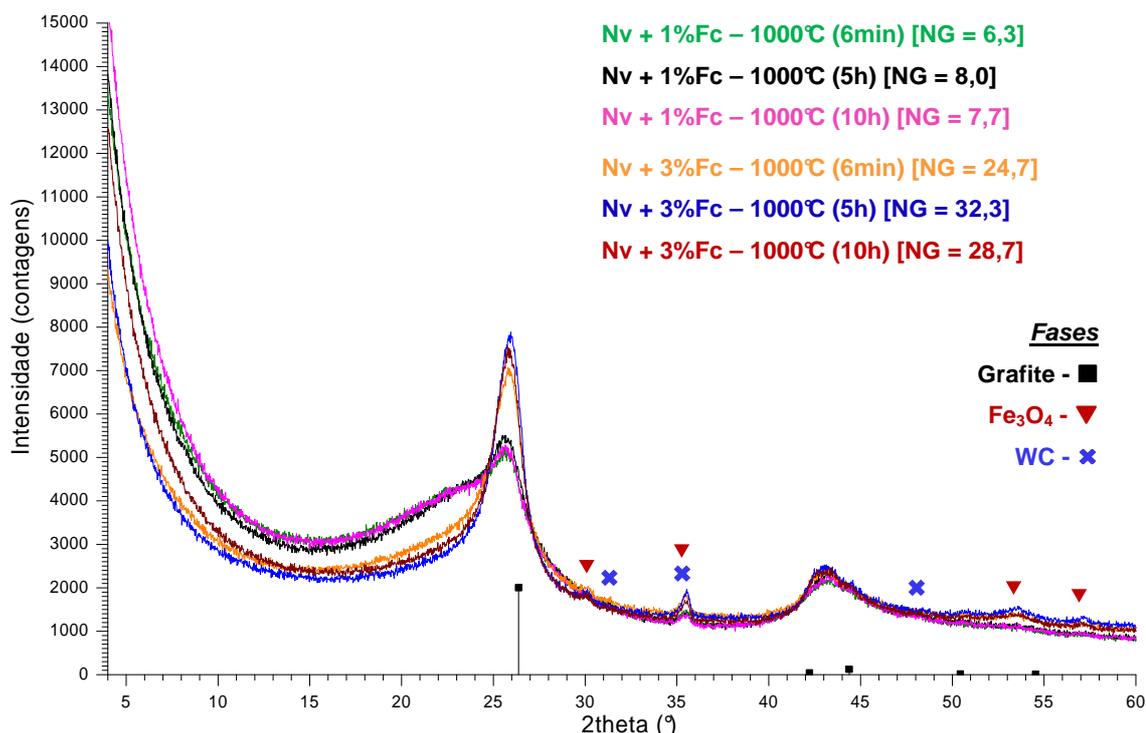


Figura 4.11 Influência do tempo de patamar a 1000°C sobre o des envolvimento da grafitização. NG = Nível de Grafitização.

Com o tratamento a 1400°C (Figura 4.12) a tendência de elevação do nível de grafitização com o aumento do tempo de patamar se torna mais clara. Porém, isso novamente ocorre apenas para os menores teores de ferroceno: com 1%p de Fc o valor de NG varia em quase 8%, enquanto para 2%p de Fc essa variação máxima é de 5,6%. A variação dos resultados de 3%p de Fc está mais uma vez dentro do erro da análise semi-quantitativa.

Em razão desse comportamento, os níveis de cristalinidade atingidos pelos três teores de aditivo se tornam muito similares com o patamar de queima de 10 horas. Isso fica mais visível pela Figura 4.13, que reúne os difratogramas dessas amostras. No entanto, por essa figura também se observa que os maiores teores de ferroceno ainda conseguem levar o pico a $\approx 26^\circ$ a ser um pouco mais estreito, e ainda favorece m que o pico a $\approx 44,5^\circ$ se defina efetivamente.

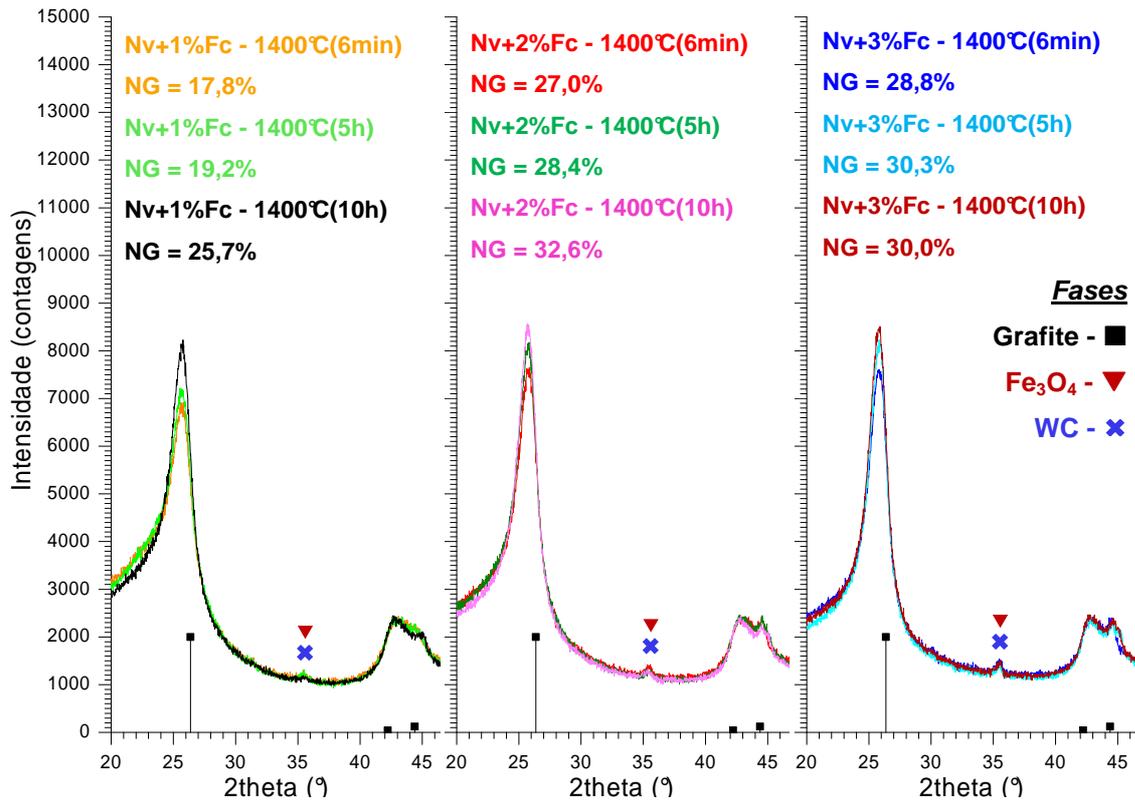


Figura 4.12 Influência do tempo de patamar a 1400°C sobre o des envolvimento da grafitação. NG = Nível de Grafitação.

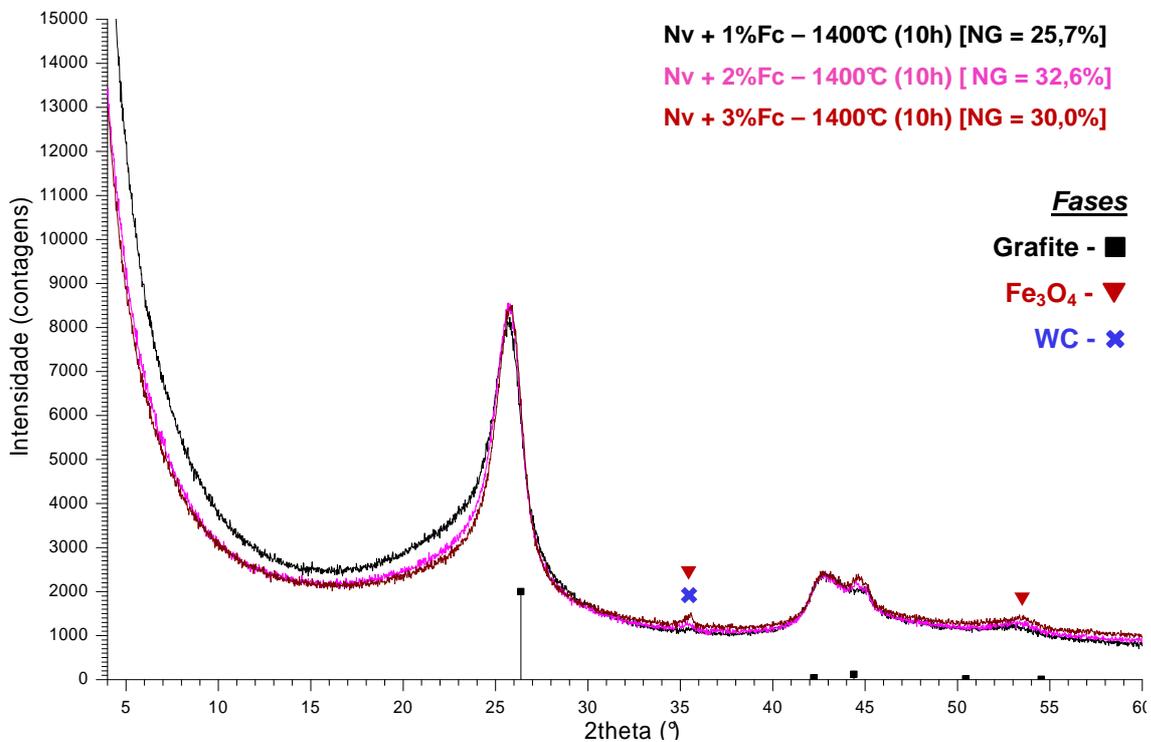


Figura 4.13 Composições com 1, 2 e 3%p de ferroceno tratadas a 1400°C por 10 horas. NG = Nível de Grafitação.

Em vista das diferenças entre os resultados obtidos a 1000 e 1400°C, também é possível concluir que o desenvolvimento da grafitação dependeria, primeiramente, do teor do agente grafitante e da energia disponível no sistema (que é proporcional à temperatura), enquanto o tempo acabaria sendo um fator secundário. Portanto, isso sugeriria que realizar patamares em temperaturas intermediárias pode não trazer nenhum ganho para o resultado final.

Compreende-se que essa dependência da grafitação para com o teor de ferroceno e para com altas temperaturas está de acordo com as informações fornecidas por Stamatina et al [77]. Segundo eles, o desenvolvimento da fase gráfitica ocorre pela difusão dos átomos de carbono até a superfície das nanopartículas formadas por esse organometálico. Desse modo, como ocorre para todos os processos de difusão atômica no estado sólido, a grafitação seria especialmente dependente da energia de vibração dos átomos (que é proporcional à temperatura) e da distância de difusão a ser percorrida (que é menor quanto maior for a quantidade de nanopartículas formadas).

Contudo, essa vantagem das temperaturas elevadas e dos altos teores de ferroceno ainda deve ser melhor avaliada em razão do fato de que, durante o tratamento térmico, dois processos estão se desenvolvendo em paralelo: o da grafitação e o da própria estruturação do carbono não-gráfitico. Conseqüentemente, é grande a possibilidade de que um tenha uma influência determinante na ocorrência do outro e, como será analisado mais adiante na seção 4.1.3.3, é justamente essa hipótese que está sendo cogitada para explicar a razão das limitações que estão sendo vistas para o desempenho do ferroceno como agente grafitante.

Dando prosseguimento aos testes sobre a influência dos parâmetros do tratamento térmico, as composições com 1, 2 e 3%p de ferroceno foram novamente curadas e pirolisadas aplicando-se os patamares de 100°C (4h), 500°C (1h) e 1400°C (5h), mas dessa vez variando-se a taxa de aquecimento dos usuais 2°C/min para 1, 3 e 4°C/min. Apenas a composição com 2%p de Fc

não foi submetida ao patamar de 1°C/min. Os resultados são apresentados na Figura 4.14 a seguir.

Ao contrário do que foi observado variando-se a granulometria e o tempo de patamar, a taxa de aquecimento aparenta ter afetado os três teores de ferroceno em intensidades similares. Os difratogramas das três composições não apresentaram mudanças muito expressivas em função desse parâmetro, mas, novamente, uma tendência parece se delinear.

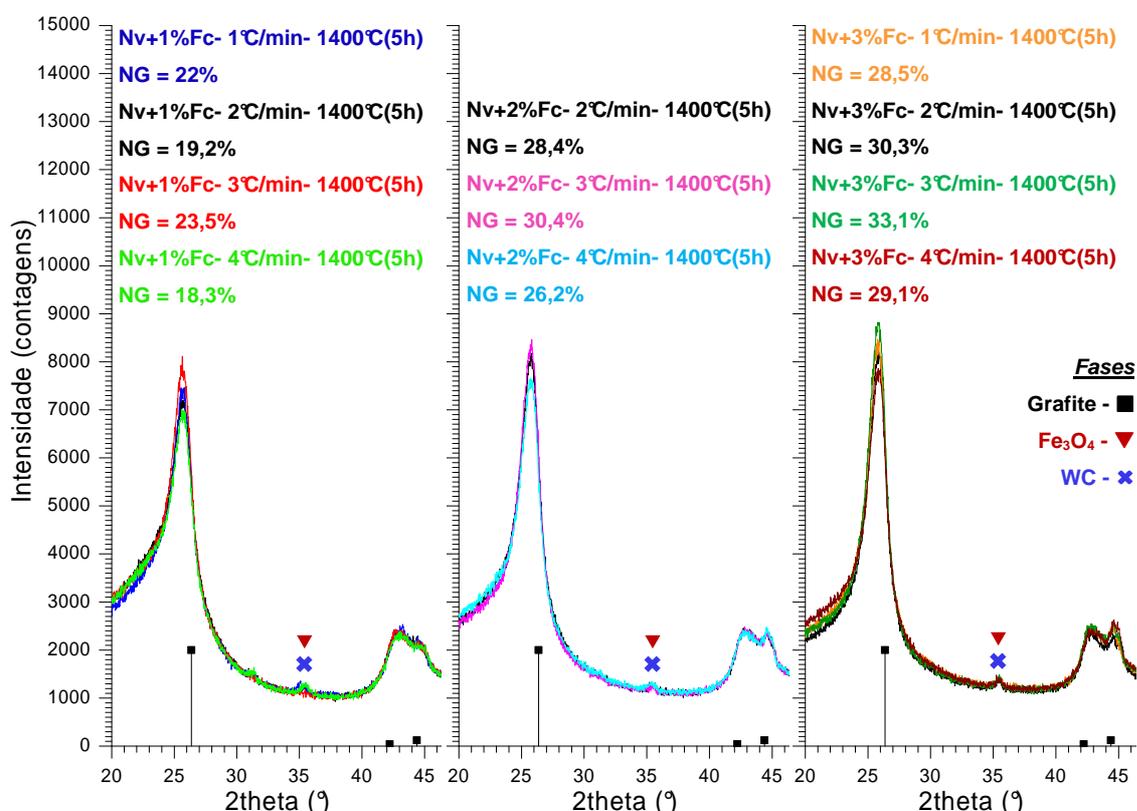


Figura 4.14 Influência da taxa de aquecimento sobre o desenvolvimento da grafitação. NG = Nível de Grafitação.

O que se observa é que há uma tendência do valor de NG aumentar conforme a taxa cresce de 1 para 3°C/min. Quando se alcança 4°C/min, o valor de NG volta a cair para todas as composições, e a um nível próximo ou inferior ao que se havia obtido com 1°C/min. Embora apenas no caso do teor de 1%p de ferroceno a variação de NG tenha sido superior a 5%, fica a impressão de que nem taxas muito baixas ou muito altas seriam favoráveis para o processo de grafitação, sendo 3°C/min aparentemente a mais adequada. Pensando-se

já na produção do refratário, essa taxa também seria apropriada por ser uma condição possível em fornos industriais, dependendo das dimensões do produto.

Até o momento foram então apresentadas as avaliações sobre a influência da temperatura de pirólise, do tempo de patamar nessa temperatura, e da taxa de aquecimento sobre a eficácia do ferroceno, tendo-se chegado a algumas conclusões. Assim, ainda estaria faltando variar os parâmetros (tempo e temperatura de patamar) das etapas de cura e pré-queima. Contudo, as possibilidades para alterar essas etapas (principalmente a de cura) estão limitadas pela necessidade de evitar problemas relativos à taxa de liberação de voláteis, formação excessiva de bolhas, liberação de odor, etc. Assim, preferiu-se postergar a análise desses fatores para que ela seja feita após uma cuidadosa avaliação.

Apesar disso, como foi encontrado no artigo de Stamatina et al [77] um procedimento de tratamento térmico diferente dos que foram testados até o momento, decidiu-se por reproduzi-lo para já verificar se ele poderia trazer algum novo resultado. Tal procedimento consiste das seguintes etapas [77]:

- 1) Cura: aquecimento a 10°C/min até 180°C, com patamar de 1 hora;
- 2) Pré-queima: aquecimento a 2°C/min até 300°C (já em atmosfera de argônio), com patamar 30 minutos;
- 3) Pirólise: aquecimento a 3°C/min até 900°C, com patamar de 1 hora.

Considerou-se que a cura por 1 hora a 180°C poderia não ser adequada para a resina novolaca líquida usada neste projeto (a usada por Stamatina et al [77] era do tipo sólida). Assim, resolveu-se modificar esse procedimento para manter o patamar de cura de 4 horas a 100°C que vinha sendo usado até então. Além disso, por se ter maior interesse pelos resultados obtidos a altas temperaturas, também se manteve o patamar de pirólise de 5 horas a 1400°C. Esse procedimento adaptado será denominado como método Stamatina, e pode-se então notar que a principal diferença entre ele e o método convencional que vinha sendo usado até então reside no patamar de pré-

queima: o primeiro o realiza a 300°C (por 30 min), e o segundo a 500°C (por 1h).

Os resultados obtidos com o método Stamatín para 1, 2 e 3% de ferroceno são apresentados na Figura 4.15, na qual já é feita uma comparação entre eles e os resultados das mesmas composições tratadas pelo método convencional com taxa de aquecimento de 3°C/min (que já haviam sido apresentados na Figura 4.14). Pode-se reparar que o método Stamatín não proporcionou nenhuma vantagem em relação ao convencional para os três teores de ferroceno, já que os valores de NG permaneceram sendo praticamente os mesmos.

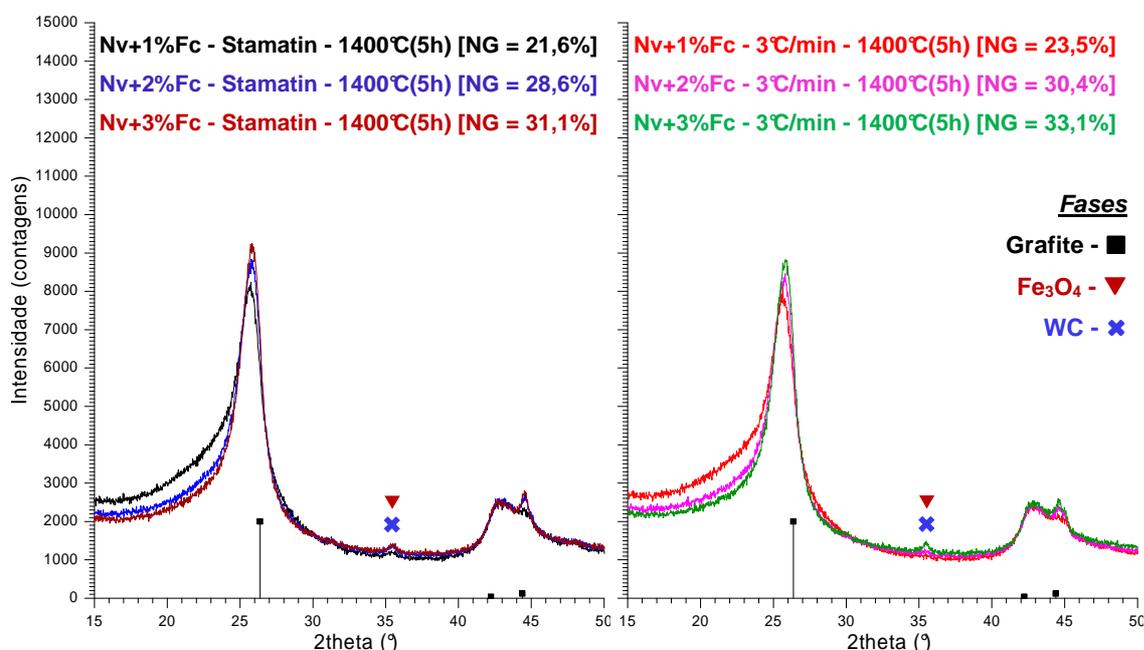


Figura 4.15 Comparação entre o método Stamatín e o método de tratamento térmico convencional (com taxa de 3°C/min). NG = Nível de Grafitização.

Assim, pode-se concluir que a otimização do patamar de pré-queima já aparenta não ser capaz de proporcionar grandes melhorias ao desempenho da grafitação catalítica. Além do mais, verificou-se que reduzir a temperatura de pré-queima para 300°C seria inconveniente, pois as amostras preparadas pelo método Stamatín ainda liberaram voláteis com forte odor durante a etapa de

pirólise (problema que nunca ocorreu com as amostras pré-queimadas a 500°C).

Apesar disso, planeja-se no futuro realizar mais algumas variações dessa etapa do tratamento térmico, pois, novamente segundo Stamatini et al [77], a decomposição do ferroceno estaria começando em torno de 300°C. Assim, esse pode ser um momento crítico para a grafitação catalítica.

4.1.3.2 Influência do HMTA na grafitação

Já se havia comentado na seção 2.2.3 o efeito do teor de HMTA sobre a capacidade de fixação de carbono da resina. No entanto, não foi encontrada qualquer pesquisa que tentasse avaliar o efeito desse agente de cura sobre a estrutura do carbono fixado (e isso se pensando não apenas a nível de poros, mas também atômico). Em vista dessa e de outras possibilidades, considerou-se interessante analisar se o teor de HMTA poderia estar afetando a grafitação catalítica.

Com esse propósito foram preparadas e tratadas a 1400°C quatro composições aditivadas com 3%p de ferroceno e com teores de HMTA diferentes dos usuais 10%p (6, 8, 12 e 14%p). Para esse teste concluiu-se que seria necessário quantificar a perda de massa dessas composições ao longo de todo o tratamento térmico (cura + pirólise), isso com o intuito de verificar se a proporção entre $C_{\text{grafítico}}/C_{\text{não-grafítico}}$ também não poderia estar sendo afetada pela influência do HMTA sobre a capacidade de fixação de carbono.

Contudo, a determinação da perda de massa acabou por mostrar que todas as composições atingiram a mesma porcentagem de carbono fixo, igual a $30 \pm 0,2\%$. Portanto, os seus difratogramas podem ser comparados entre si diretamente, sendo eles apresentados na Figura 4.16.

Apesar de não ter afetado a fixação de carbono da resina no intervalo de teores avaliado, os difratogramas obtidos demonstram que o HMTA tem uma influência muito significativa sobre o desempenho da grafitação catalítica. Quando o teor desse agente de cura é elevado de 6 a 10%p, ocorre um rápido crescimento do pico da estrutura gráfica a $\approx 26^\circ$ e redução da banda amorfa a

≈ 24°, o que acaba se refletindo no fator NG, o qual chega a dobrar de valor (de 10,7% para 21,5%).

Já quando o teor de HMTA sobe de 10 para 12%p, ainda ocorre uma pequena elevação do pico a ≈ 26°, mas o fator NG já se estabilizou em torno de 31% para essas duas amostras e também para a com 14% de HMTA.

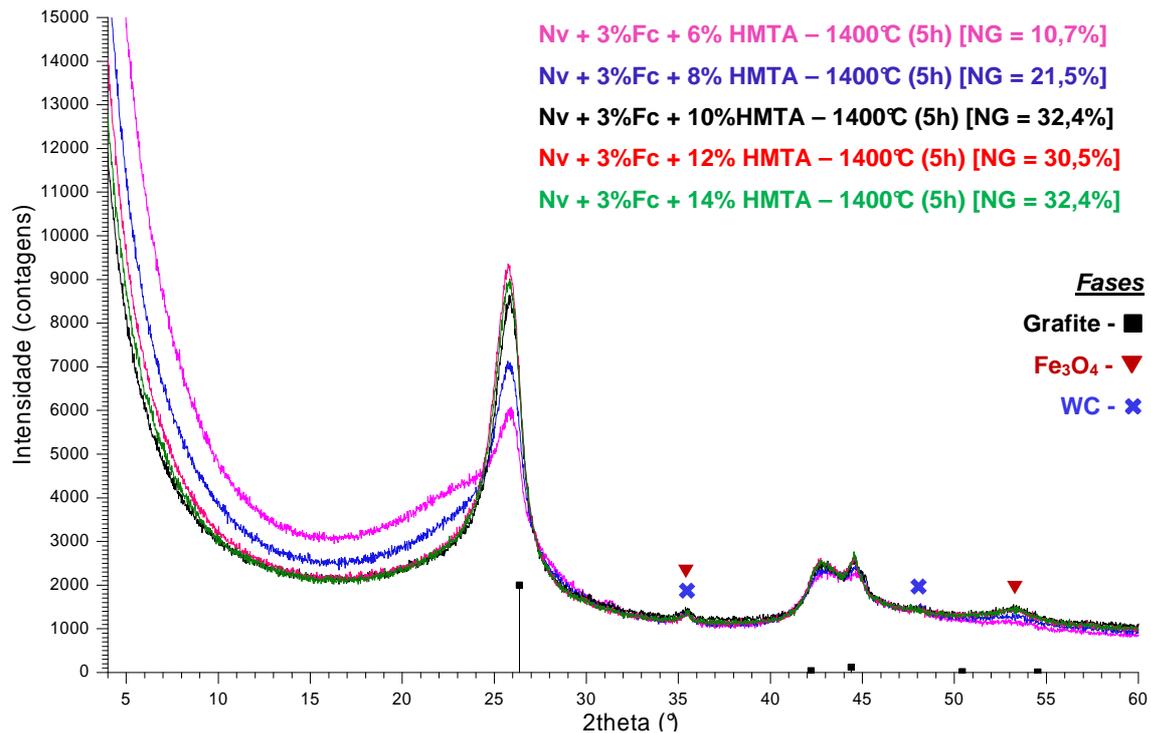


Figura 4.16 Efeito da variação do teor de HMTA em amostras com 3%p de ferroceno e tratadas a 1400°C. NG = Nível de Grafitização.

As razões que levam o aumento do teor de HMTA a favorecer a grafitização catalítica ainda são incertas. Porém, três hipóteses principais foram levantadas:

- Por afetar o pH da resina, o HMTA estaria influenciando a dissolução/dispersão do ferroceno;
- Ao levar o termofixo a desenvolver mais ligações cruzadas (e, portanto, uma estrutura menos aberta) um maior teor de HMTA dificultaria a difusão do ferroceno e/ou das partículas formadas por esse durante a cura e a pirólise da resina. Em consequência disso, partículas menores tenderiam a persistir mesmo a altas

temperaturas (as quais se cogita que sejam mais eficientes para promover a grafitação); e

- Os compostos nitrogenados liberados na degradação do HMTA poderiam ter algum efeito positivo sobre o carbono ou sobre o agente grafitante.

Em testes futuros, planeja-se começar a investigar essas e outras possibilidades. Para isso um dos experimentos que já se têm em mente seria substituir o HMTA por outros agentes de cura (bisoxazolinias ou uma resina resol sólida, por exemplo) para verificar se eles resultariam em um comportamento similar ao da Figura 4.16.

4.1.3.3 Conjecturas sobre os obstáculos para o desenvolvimento da grafitação e idéias para superá-los

Anteriormente já se havia comentado a respeito da importância do fato do processo de grafitação catalítica estar ocorrendo simultaneamente à própria estruturação do carbono não-grafítico. Admitindo que o mais lógico seja que a ocorrência de um esteja restringindo o desenvolvimento do outro, então conseguir otimizar os resultados da grafitação catalítica pode depender principalmente de encontrar procedimentos ou condições mais desfavoráveis para a formação do carbono não-grafítico.

Porém, ao menos quando se pensa nos parâmetros usados para o tratamento térmico das composições resinadas, já se pôde perceber pelos resultados apresentados que encontrar essa condição ótima (e que proporcione ganhos expressivos) pode ser muito difícil. Acredita-se que a principal explicação para essa dificuldade é que as mesmas condições que induzem a grafitação (como altas temperaturas) também devem favorecer muito o desenvolvimento da fase não-grafítica.

Somam-se a isso outros problemas, como o fato da fase não-grafítica já estar se estabelecendo a partir de 400°C [66] (e, portanto, muito antes da grafitação se iniciar efetivamente, o que ocorre a $\approx 800^\circ\text{C}$), e também a tendência da grafitação catalítica ser um processo intrinsecamente lento, já

que ela depende da quebra de ligações covalentes, difusão dos átomos e, por fim, da reconstrução das ligações.

Imagine-se, por exemplo, uma partícula de Fe_2O_3 imersa em uma matriz de carbono não-grafítico e que estivesse atuando na grafitação. Em primeiro lugar, seria necessário fornecer a esse sistema energia suficiente para que os átomos de carbono se libertem da estrutura não-grafítica e difundam. Contudo, sendo o caminho de difusão aleatório, apenas uma fração desses átomos se aproximará da partícula de Fe_2O_3 e se envolverá na grafitação.

Com respeito à distância de difusão, por mais que a partícula de Fe_2O_3 esteja imersa em uma matriz carbonácea, a certa temperatura apenas uma fração de todo esse carbono poderá estar sendo grafitada. Essa fração corresponde aos átomos que adquiriram energia suficiente para romper suas ligações, no que incluiriam principalmente os átomos de carbono que ainda mantinham ligações instáveis e/ou ligações insatisfeitas (como os átomos das bordas dos grafenos, por exemplo). Desse modo, a evolução da fase gráfica poderia estar dependendo de átomos que tenham se difundido tanto por distâncias curtas como longas, até encontrarem a partícula do catalisador.

Quanto ao carbono não-grafítico, como foi comentado na seção 2.2.4 a partir das informações extraídas do trabalho de Ko et al [66], com a saída da maior parte dos voláteis até 700°C , o desenvolvimento dessa fase em maiores temperaturas prosseguiria basicamente pelo rearranjo da estrutura e pela formação de ligações cruzadas entre os minúsculos grafenos que já se encontram próximos. Em consequência disso, não haveria muita necessidade de quebrar ligações primárias e de que átomos se difundam por longas distâncias, levando então esse processo a ser mais rápido do que a grafitação.

Inclusive, se essa interligação entre os grafenos por meio de suas bordas de fato ocorrer com frequência, isso então acabaria extinguindo as regiões que provavelmente são a principal fonte de átomos para o crescimento da fase gráfica. Por essas hipóteses é então possível inferir o quanto esses dois processos concorrem entre si e a posição de desvantagem em que a grafitação se encontra.

Em relação à influência dos parâmetros do tratamento térmico, é razoável supor que deva existir um ponto de equilíbrio entre as condições de tempo e de temperatura que diminua a desigualdade dessa competição. Um exemplo disso talvez tenha sido obtido quando foi verificado que a taxa de aquecimento intermediária de 3°C/min aumentou o desempenho do ferroceno. Essa taxa pode então estar proporcionando que se alcance num tempo adequado as temperaturas em que a quebra de ligações químicas e a difusão ainda são expressivas. Porém, simultaneamente, essa taxa ainda não seria tão rápida a ponto de prejudicar processos que demandam um certo tempo para se completarem, como é o caso da difusão.

Essas hipóteses também levam a se concluir novamente que utilizar patamares intermediários em temperaturas não muito elevadas (da ordem de até 1000°C, possivelmente) não seria benéfico à grafitização, já que apenas o carbono não-grafítico se desenvolveria bem a essas temperaturas. Por outro lado, usar taxas de aquecimento rápidas no início da pirólise e mais lentas no final talvez possa proporcionar melhores resultados. Tal alternativa deve ser analisada em testes futuros.

Com relação ao teor de ferroceno, ainda é necessário encontrar explicações para o fato da grafitização promovida por esse organometálico parar de evoluir quando são usados teores acima de 3%, e também para o fato dos resultados obtidos com 1, 2 e 3% irem se aproximando conforme se elevou a temperatura e se prolongou o tempo do tratamento térmico (figuras 4.7, 4.8 e 4.12, respectivamente).

Para justificar esse segundo comportamento, inicialmente cogitou-se que ele seria uma consequência do crescimento das partículas com ferro acima de 1000°C se tornar mais acelerado quanto maior o teor inicial de ferroceno (já que a distância de difusão para o próprio ferro torna-se menor conforme esse teor aumenta). Isso então causaria grandes reduções da área superficial específica e, portanto, da área disponível para a ocorrência da grafitização. No entanto, depois se percebeu que não é certo que essas partículas continuem a crescer em tais temperaturas, uma vez que elas já estariam envoltas por uma

significativa camada de carbono grafítico (a qual se supõe que prejudicaria muito os processos de difusão dos compostos de ferro).

Outra teoria mais plausível e que poderia justificar ambos os comportamentos citados residiria novamente na idéia de que, a certa temperatura, apenas uma fração do carbono não-grafítico fixado pela resina está susceptível a grafitizar. Como foi explicado anteriormente, essa fração corresponderia aos átomos de carbono que, até a temperatura em questão, adquiriram energia suficiente para serem libertados da estrutura não-grafítica e difundirem até as partículas de compostos de ferro.

Utilizando-se então um teor elevado do agente grafitizante, menor seria o tempo de tratamento térmico necessário para que todos esses átomos em difusão se deparem com as partículas catalisadoras e sejam capturados pela fase grafítica em crescimento. A situação contrária ocorreria no caso de teores baixos do agente grafitizante.

Assim, avaliando os resultados apresentados nas seções anteriores, com o patamar de 5 horas a 1400°C as composições com 2%p ou mais de ferroceno já estariam proporcionando uma densidade de partículas suficiente para grafitizar quase todos os átomos de carbono que estavam se difundindo. Conseqüentemente, o prolongamento do patamar não melhorou muito mais os seus resultados. Já com a adição de 1%p de ferroceno, para atingir uma condição similar foi necessário estender o patamar a 1400°C por pelo menos 10 horas.

Ainda uma segunda explicação que pode ser cogitada para a grafitização não ter se desenvolvido muito mais com o uso do ferroceno em teores acima de 2% baseia-se no tamanho das partículas geradas por esse organometálico.

Quanto maior o teor de ferroceno, pior deverá ser a qualidade da sua dispersão pela resina, o que já facilita que partículas maiores sejam formadas quando ele é decomposto. Além disso, uma maior concentração dessas partículas na amostra leva a distância entre elas a ser reduzida, condição que pode favorecer que elas cresçam por meio de mecanismos de difusão. Assim, com a área superficial específica diminuindo em função do aumento do

tamanho das partículas, o desempenho da grafitação catalítica de fato não melhoraria muito e/ou até poderia acabar sendo prejudicado com o uso de teores excessivos de ferroceno.

Objetivando garantir que o agente grafitante organometálico alcance sempre o melhor nível de dispersão possível, uma idéia que pode ser considerada seria acoplá-lo à resina fenólica a nível molecular. Ou seja, de modo que ele passasse a fazer parte dos oligômeros que constituem a resina antes da cura. A síntese de tal resina já se mostrou possível por alguns trabalhos encontrados na literatura, como o de Omori et al [84], que desenvolvem justamente uma resina fenólica com ferroceno (Figura 4.17) com o objetivo de que partículas de ferro sejam formadas com a sua pirólise a 400°C.

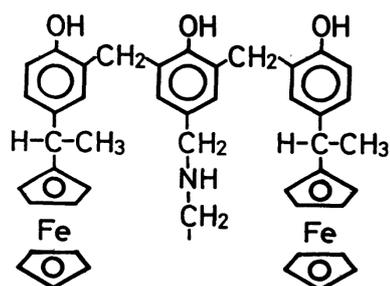


Figura 4.17 Estrutura molecular de uma das resinas fenólicas com ferroceno desenvolvidas por Omori et al [84].

Omori et al não chegaram a analisar por qualquer técnica (como microscopia) qual seria o tamanho e a morfologia das partículas de ferro obtidas. No entanto, ainda assim acredita-se que o uso de resinas organometálicas pode ser o método que levaria os agentes grafitantes e as partículas formadas por eles a alcançarem a melhor dispersão possível pela resina e pelo carbono produzido com a pirólise.

4.1.4 Avaliação da grafitação proporcionada pela hematita e pelo nano- Fe_2O_3 em comparação ao ferroceno

Na patente de Bartha et al sobre agentes grafitizantes (discutida na seção 2.3.1) dá-se destaque à importância de se obter uma dispersão otimizada desses agentes na matriz de carbono para que o processo de grafitação seja favorecido. Em razão disso, surgiu o interesse por se avaliar qual seria o desempenho de pós nanométricos de Fe_2O_3 nessa mesma função, sendo que o óxido desse metal foi escolhido tanto por ser um dos agentes grafitizantes listados na patente, como também para permitir uma comparação mais direta com o ferroceno. Adicionalmente, também foi avaliado o desempenho de uma hematita comum (<200 μm) para assim se obter mais um dado sobre o efeito do tamanho de partícula do aditivo no processo de grafitação.

Contudo, ao invés de adquiri-lo já pronto, optou-se por sintetizar o nano- Fe_2O_3 para que o tamanho de suas partículas pudesse ser escolhido, como também para avaliar o método de síntese de nano-pós descrito pela patente de Woodfield et al [85]. Tal método permitiria a produção de nanopartículas de metais, óxidos metálicos e de outros compostos desses elementos a partir de reagentes acessíveis e aplicando procedimentos experimentais relativamente simples.

Com base no exemplo 6 dessa patente, o nano- Fe_2O_3 foi preparado a partir dos reagentes nitrato de ferro nonahidratado $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ e bicarbonato de amônio, combinados na proporção de 2,9:1. Começando a reagir intensamente entre si logo que colocados em contato, esses reagentes foram então misturados por 25 minutos utilizando-se um conjunto de almofariz e pistilo. Ao final dessa etapa obtém-se o que se denomina material precursor, que, no caso da reação em questão, consiste em uma solução de forte cor avermelhada.

Em seguida à mistura, o precursor foi submetido a uma pré-secagem em estufa a 110°C por 6,5h para remover o excesso de água, formando nisso uma massa higroscópica e de consistência argilosa. Devido a essa consistência a desaglomeração prévia (sugerida pela própria patente [85]) não foi possível,

mas ainda assim se optou por não estender o tempo de secagem, pois o prolongamento dessa etapa levaria à formação de nanopartículas maiores segundo os autores [85].

Chegando à última etapa do processo de síntese, o precursor foi aquecido a 5°C/min e mantido por um patamar de duas horas na temperatura de 300°C, gerando então as nanopartículas de fato. Esse tempo e temperatura de tratamento térmico reduzidos foram escolhidos novamente para proporcionar nanopartículas de menor granulometria [85]. O desenvolvimento de todas essas etapas de síntese pode ser observado pelas fotos da Figura 4.18.



Figura 4.18 Síntese do nano- Fe_2O_3 : da esquerda para a direita mostra-se o início da reação entre o nitrato de ferro e o bicarbonato de amônio, o líquido avermelhado produzido por essa reação, a massa argilosa obtida com a sua secagem e, por último, o nano-pó já pronto.

Ainda de acordo com a patente, a granulometria das nanopartículas também é afetada pela proporção entre os reagentes, pelo tempo de mistura, pela temperatura da secagem e pelas taxas de aquecimento aplicadas. No entanto, como se produziu apenas uma amostra de nano-pó, essas e as demais variáveis não foram modificadas.

Na Figura 4.19 é apresentada uma imagem de MEV do nano- Fe_2O_3 obtido, pela qual se verifica que as partículas obtidas de fato possuem dimensões nanométricas, apresentando diâmetros inferiores a 500nm e sendo predominantes as com menos de 200nm. Porém, talvez a granulometria dessa amostra seja ainda mais fina do que fica aparente em uma primeira análise,

pois, observando a micrografia com mais atenção, percebeu-se que algumas das partículas maiores seriam na verdade aglomerados.

Uma análise por microscopia eletrônica de transmissão seria necessária para confirmar a granulometria dessas partículas, pois no exemplo 6 da patente de Woodfield [85] é dito que o nano-pó preparado com o tratamento a 300°C teria diâmetro inferior a 1,0 nm. No entanto, pelo que se vê na Figura 4.19, acha-se pouco provável que o nano-Fe₂O₃ obtido seja fino a esse ponto.

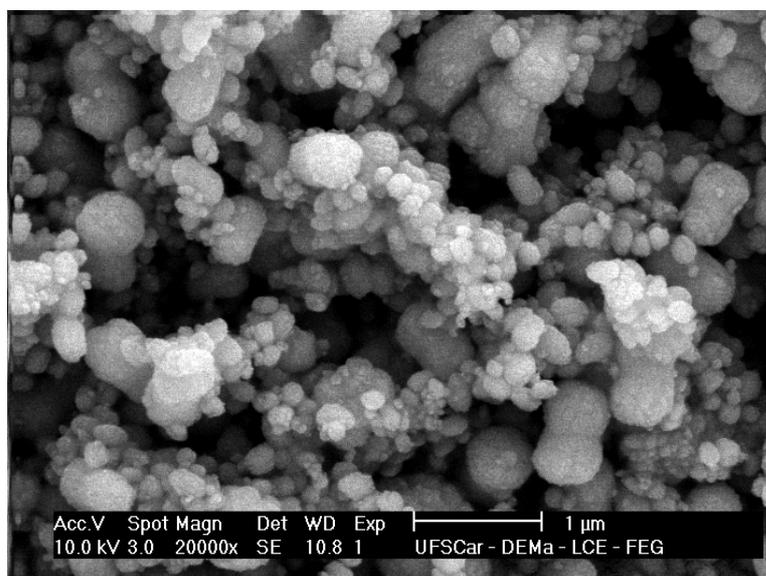


Figura 4.19 Micrografia do nano-Fe₂O₃ sintetizado em laboratório

Sem que passasse por outros procedimentos, o pó nanométrico obtido foi então empregado na preparação de composições com resina fenólica. Os resultados de DRX da composição com 3%p de nano-Fe₂O₃ é comparado aos das composições com 3%p de ferroceno e 3%p de hematita na Figura 4.20. As três foram tratadas a 1400°C por 5h, aplicando a taxa de aquecimento de 2°C/min.

A primeira impressão obtida ao se observar a intensidade dos picos a $\approx 26^\circ$ é que o nível de grafitação atingido com o ferroceno seria muito superior ao proporcionado pelos demais aditivos. Contudo, visto que são as áreas percentuais sob os picos (e não as suas intensidades) que devem ser consideradas para realizar a quantificação das fases, o que acaba se constatando pelos valores de NG é que as três composições teriam

desenvolvido a grafitação em níveis próximos. O menor NG foi obtido com a hematita. Já a diferença entre os resultados do ferroceno e do nano- Fe_2O_3 está dentro do desvio-padrão de 5% e, portanto, esses dois aditivos teriam proporcionado níveis de grafitação similares.

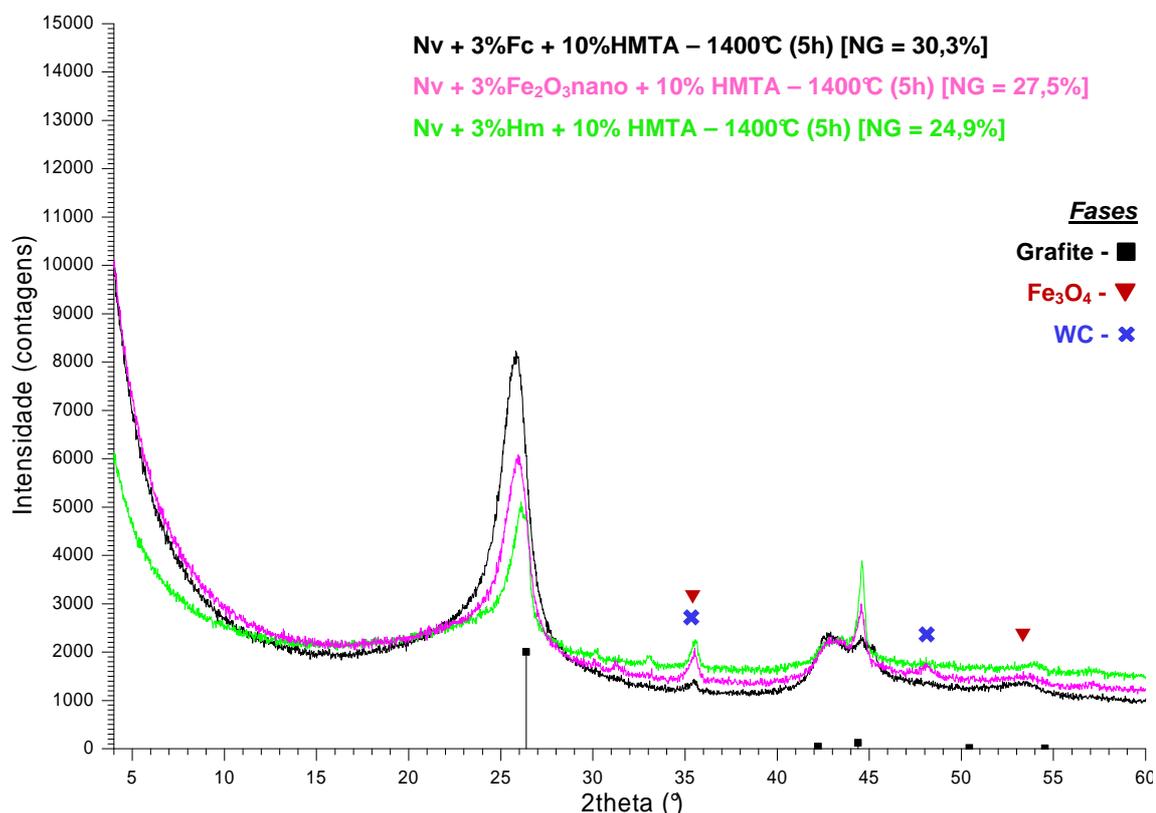


Figura 4.20 Difractogramas comparando a atuação do ferroceno, da hematita e do nano- Fe_2O_3 como agentes grafitizantes. NG = Nível de Grafitação.

Portanto, conclui-se pela Figura 4.20 que de fato seria possível utilizar nano-pós de óxidos metálicos como agentes grafitizantes, e que esses (em termos de NG) poderiam alcançar desempenho similar ao do organometálico ferroceno. No entanto, quanto à morfologia do carbono grafítico, essa muito provavelmente está se alterando em função do agente grafitizante empregado, pois se observa pela mesma figura que a proporção entre os picos a $\approx 26^\circ$ e $\approx 44,5^\circ$ difere para cada composição.

Com o nano-pó e a hematita, o pico a $\approx 44,5^\circ$ (relativo aos planos 101 da estrutura gráfitica hexagonal) tornou-se mais intenso em relação ao pico a $\approx 26^\circ$ (relativo aos planos 002), o que significa que os cristais de grafite teriam passado a crescer mais nas direções paralelas aos planos de grafeno que na direção perpendicular (ver estrutura do cristal de grafite na Figura 2.1). Uma justificativa para tal resultado pode ser obtida pela análise da Figura 4.21, a qual compara as micrografias das amostras grafitizadas com ferroceno e com o nano- Fe_2O_3 .

Nas imagens por elétrons retroespalhados (figuras a e b), os pontos mais claros indicam a presença do ferro, já que o peso atômico desse elemento é superior ao do carbono. Nota-se que esses pontos são, em sua maioria, menores e mais bem distribuídos na composição aditivada com ferroceno, enquanto na com nano- Fe_2O_3 eles são maiores e mais espaçados.

Tal diferença de distribuição certamente se deve ao fato de que, na preparação das amostras, o ferroceno pôde ser mais bem disperso pela resina pela sua qualidade de molécula. Embora sua dissolução na resina esteja limitada a menos de $0,002 \text{ g/cm}^3$ (solubilidade do ferroceno no etileno glicol [86], que é o solvente da novolaca utilizada), durante a mistura o tamanho dos aglomerados de ferroceno seria mais facilmente reduzido que o dos aglomerados de nano- Fe_2O_3 , pois esses são muito resistentes em razão da elevada energia de superfície. Além disso, para formar “in-situ” as nanopartículas de compostos de ferro, o ferroceno precisou primeiro ser degradado, o que então deve ter permitido que os átomos de ferro se difundissem e se distribuíssem ainda mais pela amostra de carbono.

Já o nano- Fe_2O_3 teria sofrido pouquíssimas alterações durante o tratamento térmico das amostras. Desse modo, os aglomerados formados durante a mistura acabaram persistindo durante a pirólise, gerando então os pontos de concentração de ferro da Figura 4.21b, um dos quais é visto ampliado na Figura 4.21d. Contrastando as figuras 4.21c e d, mais uma vez fica aparente o maior isolamento das regiões grafitizadas na amostra com nano- Fe_2O_3 .

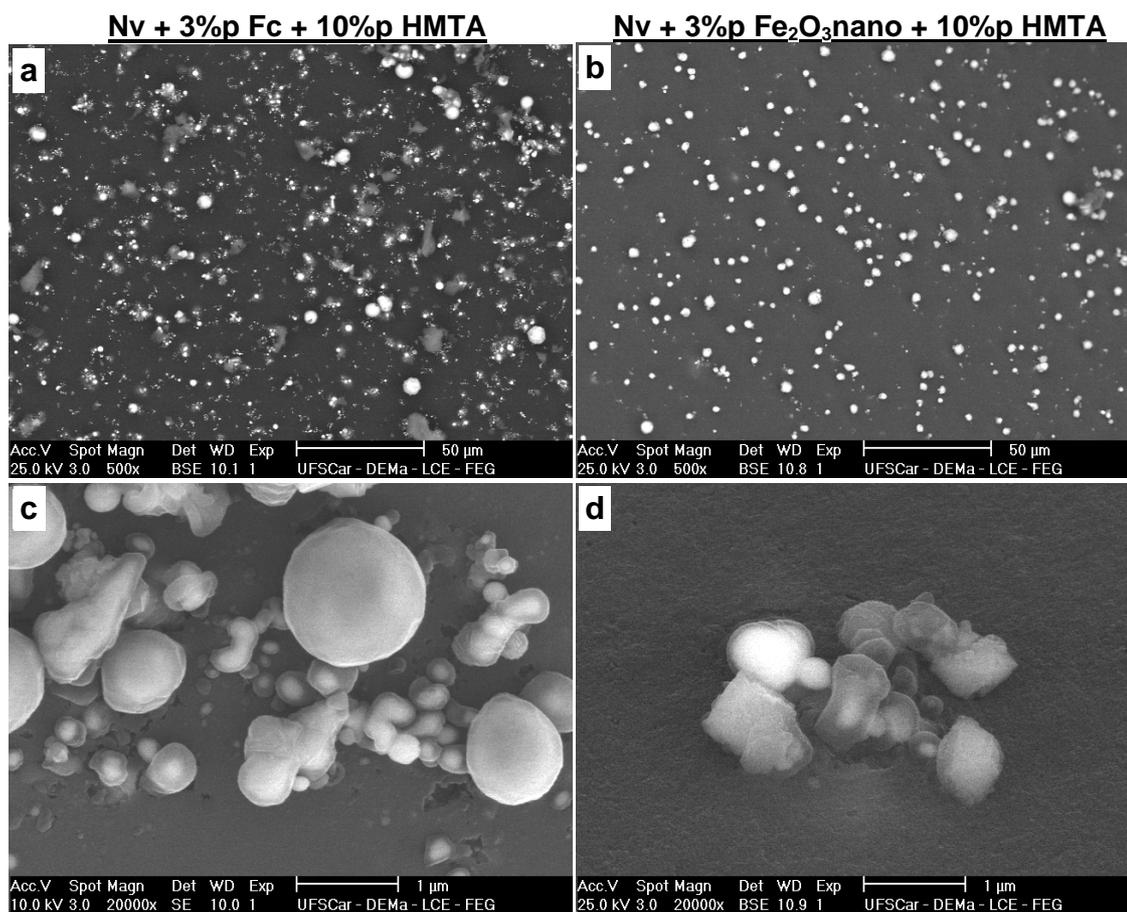


Figura 4.21 Micrografias das composições Nv + 3%p Fc (a e c) e Nv + 3% Fe₂O₃nano2 (b e d), tratadas a 1400°C por 5h.

Retornando-se agora à questão da mudança da proporção entre os picos dos difratogramas da Figura 4.20, a explicação que foi encontrada para esse comportamento é que, sendo o ferroceno capaz de formar partículas de óxido de ferro mais finas que as da hematita e do nano-Fe₂O₃, as camadas de carbono formadas sobre elas acabariam sendo, em média, mais numerosas. Como essas camadas correspondem justamente aos planos 002 da estrutura gráfitica, isso então justifica o pico a $\approx 26^\circ$ ter sido mais intenso (em relação ao pico a $\approx 44,5^\circ$) para as amostras com ferroceno.

Já com o aumento do tamanho da partícula e, conseqüentemente, de sua área individual, os planos 101 cresceriam em detrimento aos planos 002. Isso então condiz com a Figura 4.20, já que a hematita e o nano-Fe₂O₃ seriam justamente os aditivos mais grosseiros, e são as suas amostras que apresentam as menores proporções entre os picos a $\approx 26^\circ$ e a $\approx 44,5^\circ$.

4.1.5 Comparação entre os níveis de grafitação proporcionados pelos agentes grafitizantes e pelo piche Carbores[®] P

Uma vez comprovada a grafitação catalítica com o uso do ferroceno, passou-se a analisar a eficiência dessa técnica frente a outro método que também objetiva melhorar o desempenho do carbono dos termofixos, que é a combinação desses com piches beneficiados como o Carbores[®] P. Segundo a literatura, esse método proporciona uma pirólise mais produtiva, e gera uma matriz de carbono menos porosa e com maior resistência à oxidação. Ainda de acordo com outros pesquisadores, tais combinações poderiam até mesmo promover uma grafitação parcial do carbono gerado pelo termofixo [87].

Elaborou-se então três composições combinando a resina novolaca e o Carbores[®] P nas proporções em massa de 6:1, 4:1 e 2:1. Em termos de porcentagem, elas seriam iguais respectivamente a 16,7%p, 25%p e 50%p de Carbores[®] P em relação à resina. O tratamento térmico das amostras foi feito novamente a 1000 e 1400°C, aplicando o procedimento convencional com taxa de aquecimento de 2°C/min. Os difratogramas obtidos para esses dois conjuntos de amostras são observados na Figura 4.22, na qual também são reapresentados os difratogramas do Carbores[®] P e da resina novolaca sem e com a adição de 3%p de ferroceno, tratados nas mesmas temperaturas.

Verifica-se que para a temperatura de 1000°C as composições resina+Carbores apresentam difratogramas ainda muito similares ao do carbono fixado pela resina pura, mas já se observa que com o aumento do teor desse piche a banda a $\approx 24^\circ$ vai se estreitando e se deslocando para a direita. Esse comportamento se torna mais expressivo com o tratamento das amostras a 1400°C, no que essa banda também já adquire o formato de pico.

Apesar dessa evolução, as três composições com Carbores[®] P aparentaram ter alcançado níveis de grafitação sempre inferiores ao da com 3%p de ferroceno. Tanto a 1000 como a 1400°C, o ferroceno propiciou que o pico a $\approx 26^\circ$ fosse mais estreito e posicionado em um ângulo mais próximo ao da linha de difração do grafite. A 1400°C essa composição também apresenta o outro pico característico do grafite a $\approx 44,5^\circ$, o qual não foi observado nem mesmo para o Carbores[®] P puro quando tratado nessa temperatura.

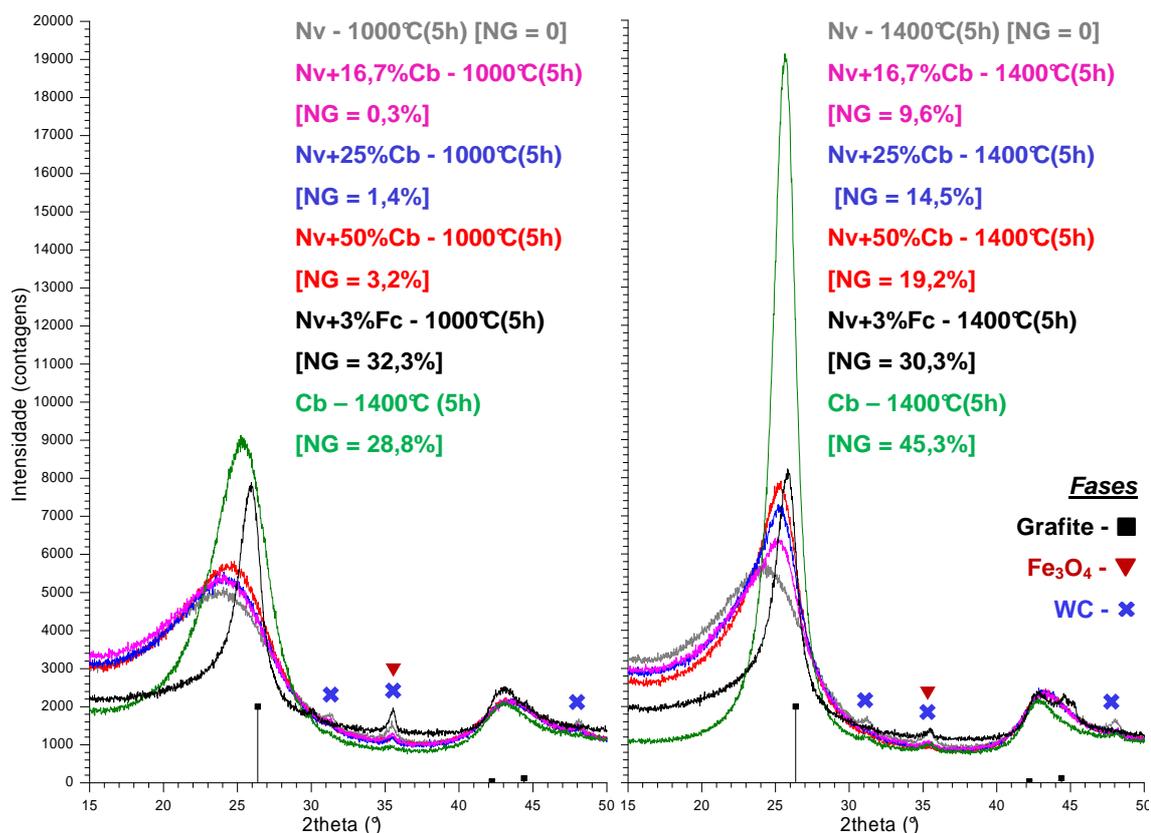


Figura 4.22 Grafitização obtida com o Carbores[®] P puro e misturado à resina em teores diversos em comparação à proporcionada por 3%p de ferroceno, nas temperaturas de 1000 e 1400°C. NG = Nível de Grafitização.

Os valores de NG também confirmam que apenas o Carbores[®] P puro, tratado a 1400°C, supera a cristalinidade da resina aditivada com ferroceno. A propósito, é interessante observar que tanto na patente como no artigo, Bartha et al [1] e Jansen [3] comparam os resultados de DRX da grafitização catalítica e do piche isolado usando apenas amostras tratadas a 1000°C.

De qualquer modo, pelos difratogramas obtidos pode-se concluir que a grafitização catalítica é capaz de desenvolver um carbono grafitico com maior nível de perfeição cristalina que o obtido com combinações entre a resina e o Carbores[®] P. Para avaliar agora se a grafitização pôde de fato alterar o comportamento do carbono do modo como afirmam Bartha et al [1] e Jansen et al [2,3], na seção a seguir algumas dessas mesmas amostras serão analisadas quanto a sua resistência à oxidação pela técnica de termogravimetria.

4.1.6 Análise por termogravimetria do efeito do nível de grafitação sobre a resistência à oxidação do carbono

Por permitir que se determine com precisão o momento em que a oxidação se inicia e a taxa com que ela se desenvolve, aplicando condições controladas de aquecimento e atmosfera, a técnica de termogravimetria (TG) é capaz de proporcionar uma avaliação bem detalhada da resistência à oxidação de diferentes tipos de carbono. Avaliando-se primeiramente a resistência à oxidação dos três tipos de fontes de carbono utilizados neste projeto, a Figura 4.23 apresenta as curvas de TG obtidas para o grafite F9980 e para o carbono fixado pela resina e pelo Carbores[®] P com o tratamento a 1000 e 1400°C. Por elas logo fica claro como a resistência à oxidação do grafite é de fato superior, mesmo quando comparada à de uma fonte de carbono grafitizável.

Ainda assim, é relevante observar que, apesar da significativa diferença entre o nível de cristalinidade do grafite e do Carbores[®] P pirolisado (Figuras 4.1 e 4.2), a grafitação que esse último desenvolve tanto a 1000°C como a 1400°C já foi suficiente para proporcionar que a sua resistência à oxidação seja superior ao do carbono da resina. Ademais, deve-se recordar que, como as amostras usadas nessas análises de TG foram previamente moídas (com exceção apenas do grafite), a diferença de porosidade entre o carbono fixado pelo Carbores[®] P e pela resina não estaria influenciando esses resultados.

Pelas curvas de TG nota-se ainda que o aumento da temperatura de pirólise proporcionou ganhos à resistência à oxidação tanto ao carbono do Carbores[®] P como ao da resina. No entanto, esse ganho foi mais expressivo para o primeiro.

Quanto à taxa em que a oxidação está ocorrendo, essa pode ser observada diretamente pela Figura 4.24, que apresenta a derivada em função do tempo das curvas de termogravimetria (DTG). Verifica-se que essa taxa cresce mais rapidamente e alcança os maiores valores (em módulo) para o carbono da resina. Já o carbono produzido pelo Carbores[®] P atinge uma taxa máxima de oxidação similar à do grafite, mas que é alcançada mais rapidamente e a menores temperaturas.

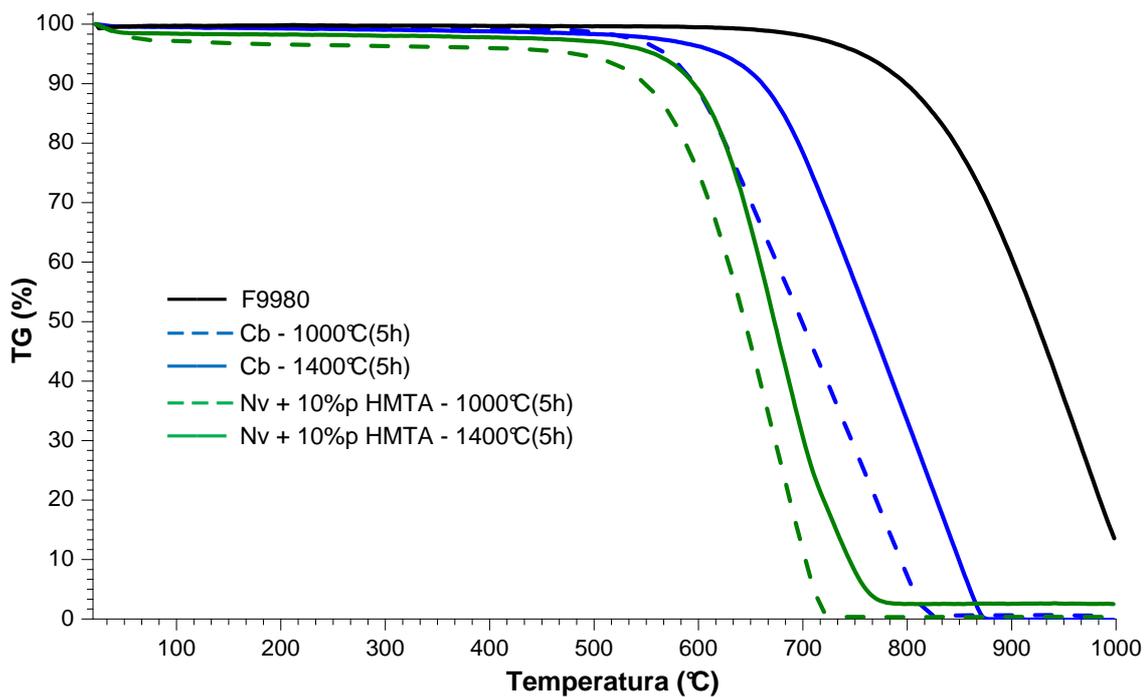


Figura 4.23 Resultados de TG para o grafite (F9980), Carbores[®] P (pirolisado a 1000 e 1400°C) e para a resina (pirolisada a 1000 e 1400°C).

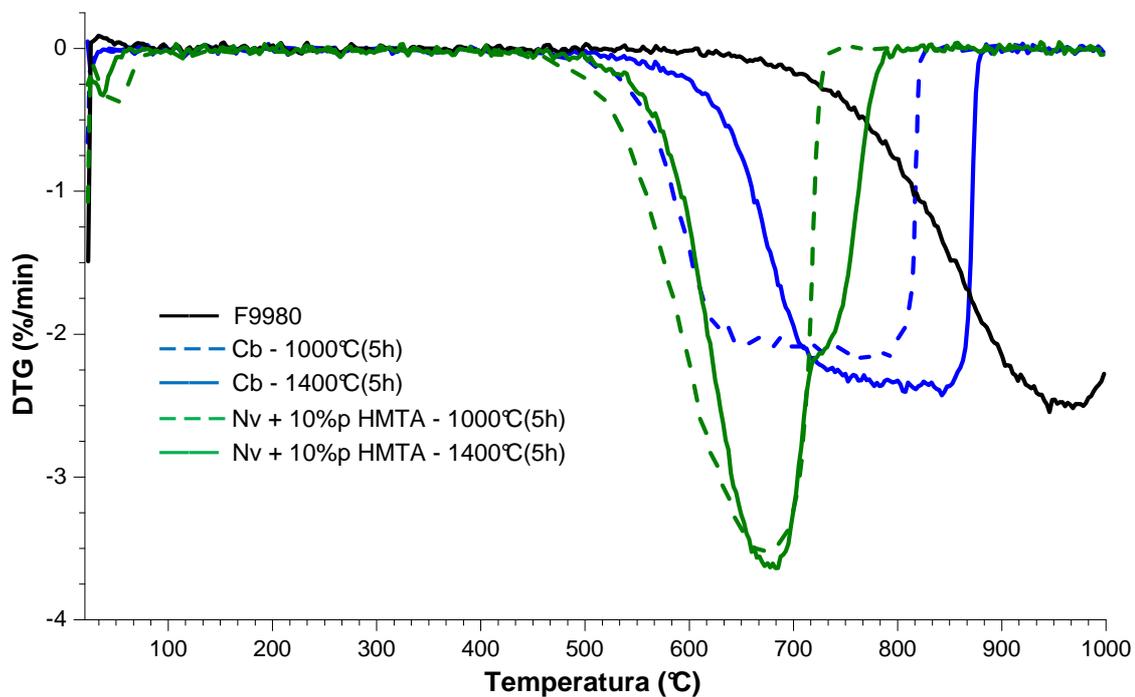


Figura 4.24 Derivadas das curvas de TG do grafite (F9980), Carbores[®] P (pirolisado a 1000 e 1400°C) e da resina (pirolisada a 1 000 e 1400°C).

Passando-se agora aos resultados das combinações entre resina e Carbores[®] P e da resina grafitizado com 3%p de ferroceno (todas pirolisadas a 1400°C), as suas curvas de TG são mostradas na Figura 4.25. Para servirem como referência, são colocadas novamente as curvas para a resina e para o Carbores[®] P puros já comentadas.

Primeiramente, é relevante notar nesses resultados que as amostras de carbono produzidas pela resina pirolisada a 1400°C não estão sendo queimadas por completo durante os ensaios de TG. Uma massa residual de cerca de 3% persiste para essas amostras até o final do ensaio a 1000°C. Abrindo-se os cadinhos após o resfriamento do equipamento, de fato constatava-se dentro deles a presença de um resíduo de com esbranquiçada. Supõe-se que tal resíduo seja proveniente dos reagentes e/ou catalisadores usados para a síntese da resina, ou mesmo pela concentração de impurezas que inevitavelmente ocorre conforme a massa inicial da resina se reduz com a sua cura e queima.

Na Figura 4.25 logo se nota que, apesar dos difratogramas terem apontado que o ferroceno foi capaz de desenvolver um carbono com maior nível de cristalinidade do que o das misturas resina+Carbores (Figura 4.22), as curvas de TG indicam que isso não se refletiu em ganho de resistência à oxidação. A diferença entre as curvas das amostras de resina com e sem ferroceno são mínimas, visto que elas começam e terminam nas mesmas temperaturas.

Já as combinações entre resina e Carbores[®] P obtiveram ganhos de resistência, pois a temperatura em que o processo de oxidação termina torna-se maior conforme o teor de Carbores[®] P aumenta de 16,7 para 50%p. Porém, apesar disso, também se nota que essas composições começam a perder massa em temperaturas mais baixas até mesmo da que ocorre para o carbono da resina pura. Ou seja, é como se a mistura entre a resina e o Carbores[®] P tivesse levado à formação de uma fase carbonácea ainda menos resistente à oxidação. Isso fica ainda mais aparente pelas curvas de DTG (Figura 4.26), nas quais se vê principalmente para as composições com 25 e 50%p de Carbores[®] P que o processo de oxidação estaria ocorrendo em duas etapas.

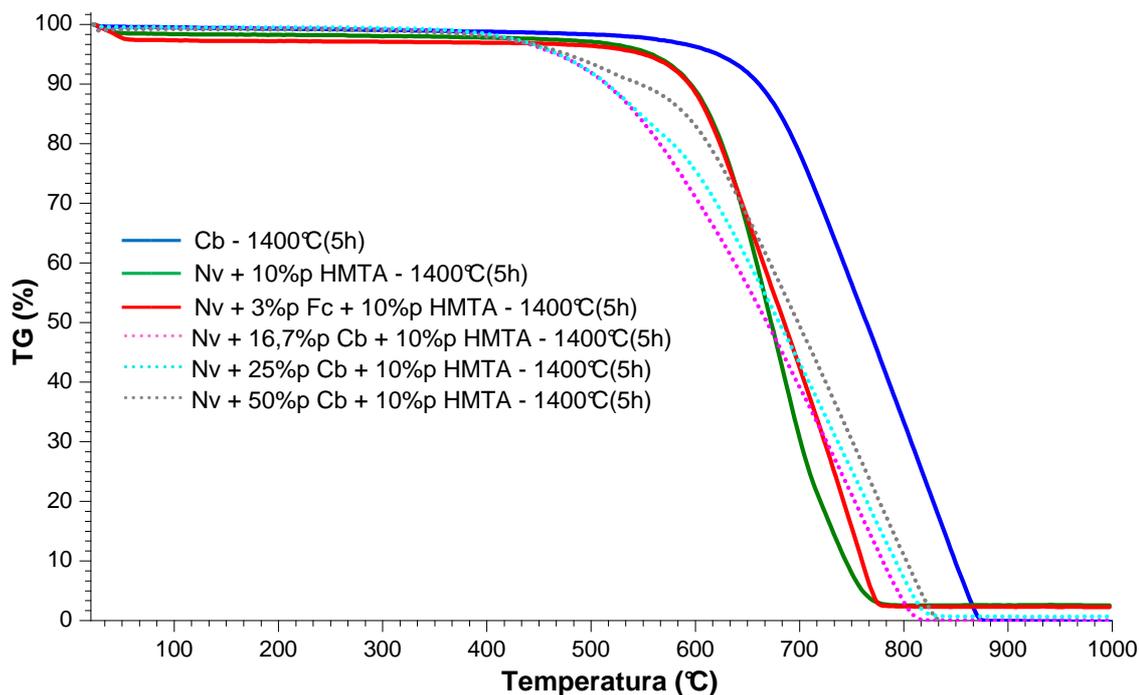


Figura 4.25 Resultados de TG para as combinações entre resina e Carbores[®] P e para a resina aditivada com 3% de ferroceno, todas pirolisadas a 1400°C.

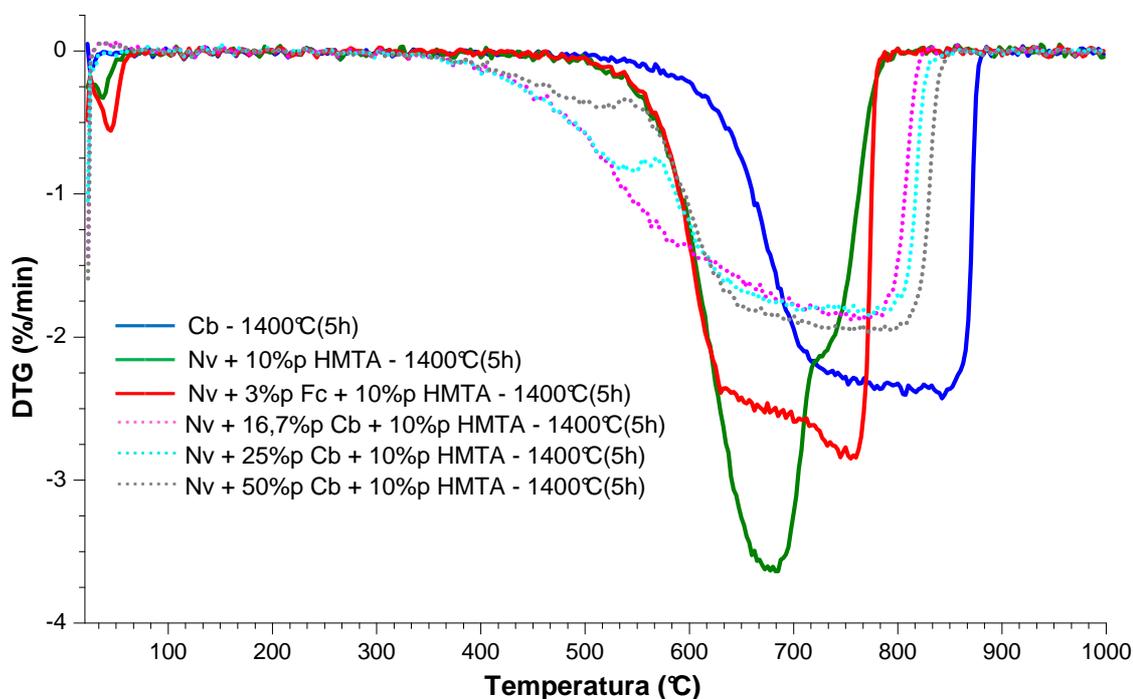


Figura 4.26 Derivadas das curvas de TG das combinações entre resina e Carbores[®] P e da resina aditivada com 3% de ferroceno, todos pirolisados a 1400°C.

Ainda assim, com o aumento do teor de Carbores[®] P observa-se que essa primeira etapa a menores temperaturas vai se tornando mais lenta e menos representativa em todo o processo. Disso se deduz que mesmo essa fase desconhecida também estaria adquirindo maior resistência à oxidação em função do acréscimo de Carbores[®] P.

Uma explicação completa para o surgimento dessa fase ainda não foi elaborada, mas supõe-se que ela possa estar ligada ao comportamento do limite de solubilidade do Carbores[®] P na resina, e a como ele afeta o processo de cura desta (ou mesmo é afetado por ele).

No entanto, a informação mais importante que se extrai dos resultados apresentados nesta seção refere-se à falta de correspondência entre as técnicas de DRX e TG, visto que a grafitação causada pelo ferroceno não trouxe benefícios para a resistência à oxidação do carbono da resina. No entanto, tal falta de correspondência é plenamente justificável, pois essas duas técnicas dependem de maneiras distintas das características das amostras.

O DRX observa apenas a cristalinidade do material, não sendo seus resultados significativamente alterados pelo modo como as fases se encontram distribuídas pela microestrutura. Já para o resultado de resistência à oxidação por termogravimetria, serão relevantes tanto o nível de cristalinidade do carbono como a alteração desse nível ao longo do volume da amostra, sendo possível que esses dois fatores estejam se contrabalanceando.

Como se pôde verificar tanto nas micrografias de Stamatini et al [77] (Figura 2.18) como nas obtidas com as amostras estudadas neste projeto (Figura 4.27a), a grafitação catalítica com o ferroceno se desenvolve de forma heterogênea, levando o carbono grafítico a ficar restrito a pontos isolados. Assim, o carbono não-grafítico que permanece ao redor desses pontos é o mesmo que seria formado pelo termofixo isento do agente grafitante (apresentando, portanto, a mesma baixa resistência à oxidação). Adicionalmente, como também foi observado nessas micrografias, a fase grafítica obtida com o ferroceno está organizada como nanotubos e nanopartículas que podem conter uma significativa quantidade de defeitos. Somando-se essa defeituosidade à área específica naturalmente elevada de

tais nanoestruturas, então mesmo a fase grafitica formada com essa técnica poderia não desenvolver uma resistência à oxidação muito diferente da do carbono não-grafítico.

Já o efeito do Carbores[®] P nas misturas entre esse e a resina ocorre de forma mais homogênea, uma vez que ele estaria sendo parcialmente dissolvido pela novolaca líquida (ainda mais com o posterior aquecimento para desenvolver a cura). Como a dissolução não é total, certamente haverá regiões mais grafitizadas que outras, mas as diferenças entre elas não serão tão abruptas como ocorre nas amostras em que houve grafitização catalítica (Figura 4.27a). Essa maior homogeneidade fica aparente na Figura 4.27b, que mostra a superfície de fratura da composição Nv + 25%p Cb. Além de não se verificar nela uma separação visível entre fases com diferentes níveis de grafitização, também já se percebe outra consequência da adição do Carbores[®] P no fato dessa superfície não apresentar aquele aspecto similar ao da fratura frágil de um vidro (superfície lisa e brilhosa), o qual ficou bem visível mesmo a olho nu tanto nas amostras de carbono da resina pura como nas aditivadas com agentes grafitizantes.

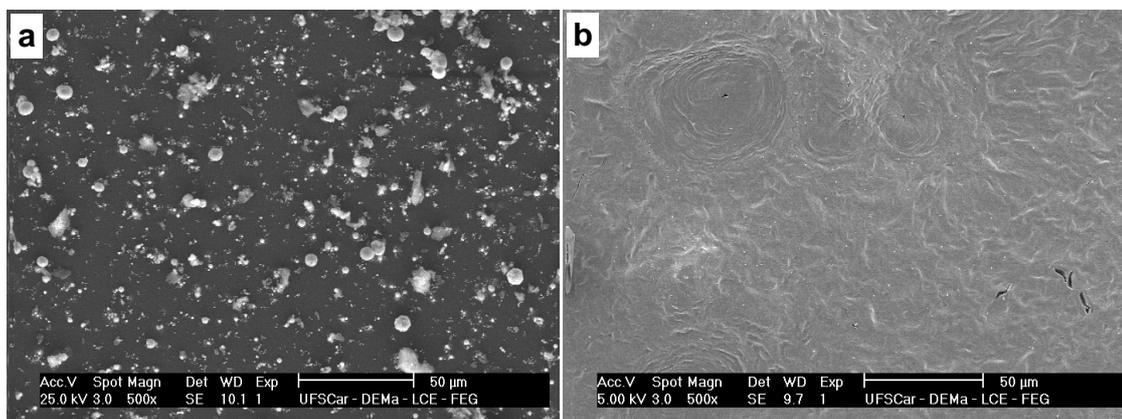


Figura 4.27 Micrografias das composições Nv + 3%p Fc (a) e Nv + 25%p Cb (b), ambas tratadas a 1400°C por 5h.

Dessa forma, a maior parte do volume das amostras que combinam resina e Carbores[®] P deve ter obtido algum ganho de resistência à oxidação, permitindo assim que o desempenho delas fosse intermediário ao do carbono

produzido pela resina e pelo Carbores[®] P isoladamente, como se verificou na Figura 4.25.

Dessa forma, assumindo que a grafitação catalítica iria se desenvolver em meio ao refratário do mesmo modo que se acabou de observar para o caso da resina isolada, supõe-se que tal técnica dificilmente poderá contribuir para com o aumento da resistência à oxidação dos refratários contendo carbono. Essa mesma desvantagem deve ocorrer para qualquer outra técnica que promova a grafitação de forma heterogênea. No entanto, visto que o ganho de resistência à oxidação não é o único motivo do interesse pelo carbono gráfico, na seção 4.2.3 o efeito da grafitação catalítica continuará a ser investigado, mas agora com respeito às suas conseqüências para as reações entre o carbono e os antioxidantes.

4.2 O desenvolvimento das fases a partir dos antioxidantes metálicos

Para os refratários contendo carbono a oxidação é um dos principais mecanismos de degradação atuantes e também um dos mais difíceis para ser barrado, isso especialmente no caso do carbono não-grafítico, como já pôde ser verificado pelos resultados da Figura 4.23. Entre os meios encontrados para amenizar os processos de oxidação, o uso dos aditivos antioxidantes ganha destaque pela eficácia e também pelos demais benefícios que essas substâncias podem acabar proporcionando ao refratário.

Adicionados à composição usualmente em teores de apenas 3 a 5%p, esses aditivos conseguem reduzir a susceptibilidade do carbono à oxidação por meio de uma grande diversidade de mecanismos [17,82]:

- Reagindo com o $\text{CO}_{(g)}$, recuperando assim o carbono sólido;
- Reagindo diretamente com o carbono para a formação de carbetos, os quais são mais resistentes à oxidação que o próprio carbono;
- Reduzindo a porosidade do refratário em decorrência das reações que levam a produtos com maior volume específico e/ou que se depositam em meio aos poros;
- Formando fases líquidas que bloqueiam a porosidade e/ou recobrem a superfície do carbono;

- Formando uma camada protetora sobre a superfície quente do refratário;
- Formando compostos que beneficiam a resistência mecânica e a resistência à corrosão (como whiskers de AlN e SiC, e $MgAl_2O_4$); e
- Reduzindo a pressão parcial de oxigênio na interface em que ocorrem as reações de oxidação.

Os pós metálicos, os carbetos e os boretos destacam-se como os principais grupos de antioxidantes aplicados aos refratários contendo carbono. Como cada substância apresenta suas peculiaridades, a escolha do antioxidante mais adequado deve ser feita com base na análise de fatores como a composição do refratário e as condições de serviço a que este estará sendo submetido. É muito comum o uso combinado de dois ou até mesmo três tipos de antioxidantes diferentes, sendo tal opção vantajosa, uma vez que cada um pode atuar de formas e em faixas de temperatura distintas, promovendo assim uma melhor proteção para o revestimento [17,82].

O alumínio e o silício são os metais mais aplicados como antioxidantes, possuindo como principais vantagens seus custos relativamente baixos e a capacidade de beneficiarem, além da resistência à oxidação, também a resistência mecânica e à erosão [17,35,58,82]. Com o intuito de proporcionar uma visão geral de como esses aditivos podem participar do desenvolvimento das fases do refratário, nesta e nas próximas seções algumas combinações entre eles, a resina e outros componentes de interesse serão analisados por DRX e MEV. Nisso também se objetiva verificar se certos resultados e informações encontrados na literatura se reproduzem, no que se incluem alguns dos resultados obtidos por Aneziris et al [4,5,6] com o uso da titânia.

Complementando esta investigação da evolução das fases das composições resinadas, o tempo de cura destas em função das frações sólidas adicionadas é estudado no Apêndice A. É relevante avaliar tal aspecto uma vez que a cura é uma das etapas mais longas do processamento do refratário.

Iniciando-se agora à análise das reações entre o carbono da resina e cada antioxidante isoladamente, a Figura 4.28 apresenta o difratograma da composição em que a resina foi aditivada com 11%p de TiO_2 . Verifica-se que

esse óxido se tornou reativo apenas acima de 1000°C, formando predominantemente nitreto e/ou carbonitreto de titânio. Os carbonitreto (TiCN e $Ti(C_{1-x}N_x)$) são justamente algumas das fases citadas nos trabalhos de Aneziris et al [4,5,6], segundo os quais elas seriam capazes beneficiar tanto a resistência à oxidação como as propriedades mecânicas de várias famílias de refratários (como foi discutido na seção 2.4). No entanto, sendo os padrões de difração desses carbonitreto idênticos ao do TiN, não é possível ter certeza por meio da técnica de DRX qual tipo de composto teria realmente se formado.

Como poderá ser observado nos próximos resultados, limitações como essa para a extração de informações a partir dos resultados de DRX ocorreram com frequência, e especialmente para as fases constituídas por nitrogênio. Aparentemente esse elemento pode acabar não causando alterações significativas na estrutura cristalina das fases das quais participa. Com isso, em alguns casos, o padrão de difração das fases sem e com nitrogênio chega a ser completamente idêntico apesar de todas as demais diferenças na composição química.

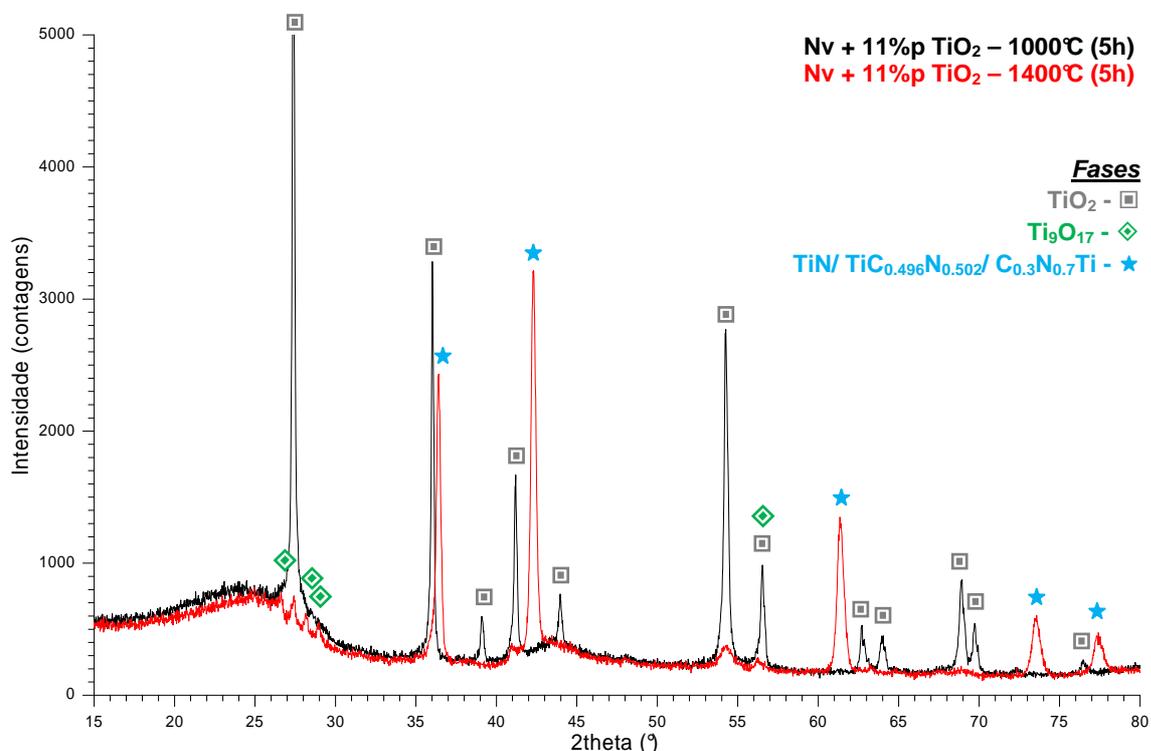


Figura 4.28 Difratogramas da composição Nv + 11%p TiO₂, tratada a 1000 e 1400°C.

Tentou-se compensar tais limitações da DRX realizando-se por meio do software FactSage[®] simulações termodinâmicas dessas mesmas composições queimadas em atmosfera redutora. Desse modo, pretendia-se verificar qual dentre essas fases cuja presença é duvidosa teria mais chances de estar sendo formada.

Contudo, por não se ter conhecimento da composição da atmosfera redutora que se estabelece durante a queima dentro das caixas refratárias preenchidas com coque, e também pelo do fato do FactSage[®] considerar em seus cálculos condições idealizadas, as simulações realizadas acabaram ficando muito distantes dos resultados de DRX, isso mesmo no caso das composições mais simples (como carbono + Al e carbono + Si). Uma condição idealizada especialmente crítica está no software assumir que o equilíbrio termodinâmico já teria sido alcançado. No caso de reações em estado sólido como as que estão sendo analisadas aqui, tal equilíbrio somente é atingido após períodos muito prolongados.

Além disso, outra restrição para o uso desse software diz respeito ao número limitado de fases que ele é capaz simular, o que se deve à falta de dados termodinâmicos sobre muitas das fases que se conhece atualmente (especialmente as mais complexas). O $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ e o Al_2OC que serão observadas nos difratogramas a seguir, por exemplo, ainda não poderiam ser previstos pelo FactSage[®]. Portanto, essa ferramenta de simulação termodinâmica (mesmo na sua versão mais atualizada) ainda não seria totalmente aplicável ao estudo dos refratários contendo carbono.

Voltando-se à análise dos resultados de DRX, a Figura 4.29 apresenta os difratogramas obtidos para a composição Nv + 80%p Al. Embora o alumínio metálico ainda esteja presente a 1000°C, as suas reações demonstram terem se iniciado já a temperaturas mais baixas, formando principalmente o carbeto Al_4C_3 , alumina e o oxicarbeto Al_2OC . Como discutido na seção 2.4.2, tanto o Al_4C_3 como o Al_2OC estão entre as fases que Aneziris et al [4,5,6] afirmam serem capazes de se desenvolverem como whiskers “dumbbell-shaped” na presença de TiO_2 .

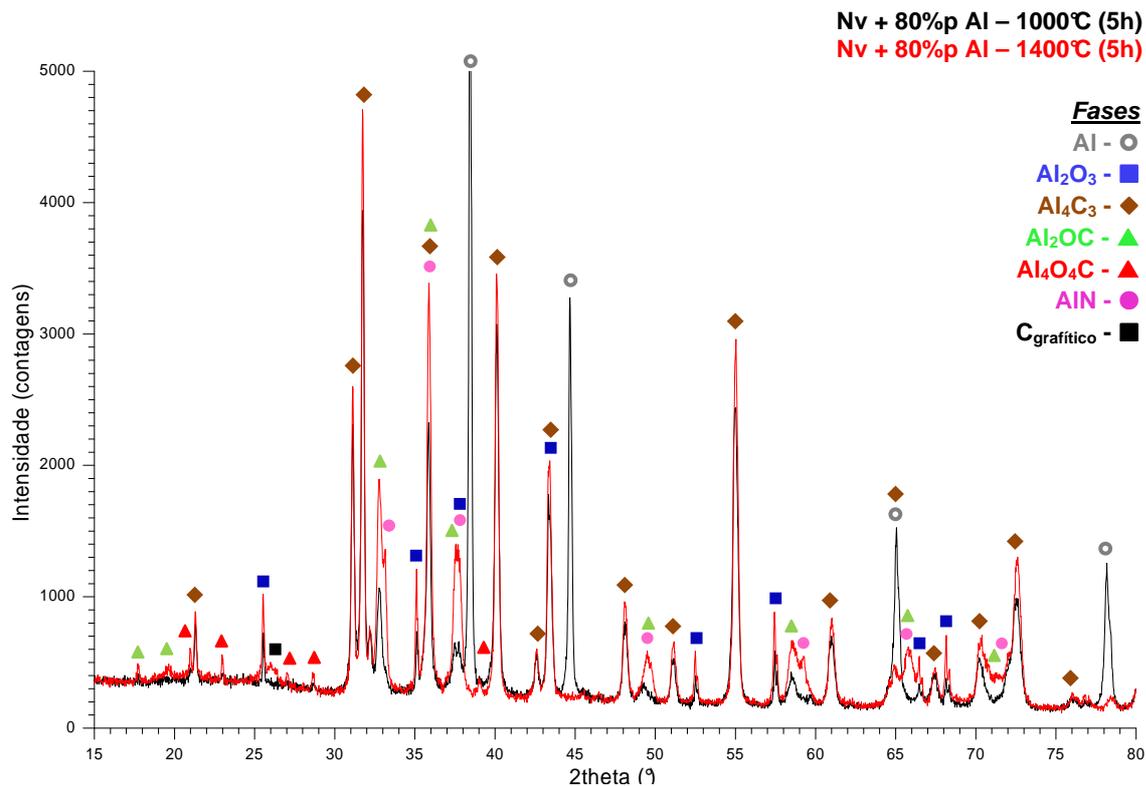


Figura 4.29 Difratogramas da composição Nv + 80%p Al, tratada a 1000 e 1400°C.

Com o aumento da temperatura para 1400°C o alumínio é totalmente consumido e surge o outro oxcarbeto citado por Aneziris et al [5], o Al₄O₄C. Porém, pela reduzida intensidade de seus picos, a quantidade de Al₄O₄C formada seria inferior à de Al₂OC. Também surge o nitreto AlN, o qual se formaria a partir das reações do Al₄C₃ com o nitrogênio gasoso, de acordo com [82]. Porém, é possível que o AlN não seja a única fase com nitrogênio presente nessa composição. Verificou-se que fases mais complexas como Al₄N₃CO, Al₃CON e Al₂₈C₆N₆O₂₁ têm padrões de difração característicos muito similares às dos oxcarbeto Al₂OC e Al₄O₄C. Portanto, apenas pelos resultados de DRX não é possível afirmar qual delas teria se formado de fato.

Outra alteração interessante que se verifica na amostra tratada a 1400°C é o surgimento de uma pequena banda próxima ao ângulo de 26°. Como não se identificou qualquer fase plausível que difrate nessa posição, acredita-se que o mais provável é que essa banda seja conseqüente da grafitação catalítica que o alumínio seria capaz de induzir, isso de acordo com os estudos

de Oya et al [72,73] (discutidos na seção 2.3.1). A reduzida intensidade dessa banda e o fato dela ter surgido apenas a 1400°C vir iam então a confirmar o que foi comentado na seção 2.3.1 a respeito da baixa eficácia da grafitação catalítica com partículas metálicas quando a temperatura é inferior a 2000°C, isso mesmo quando o catalisador está presente em teores elevados.

Em contraste com o alumínio, o silício demonstrou ter uma reatividade bem menor para com o carbono e mesmo para com o oxigênio e o nitrogênio da atmosfera (isso apesar das amostras com esse metal sempre apresentarem em sua superfície uma camada de óxido bem visível). Pelos difratogramas da Figura 4.30 constata-se que o silício metálico permaneceu praticamente inativo até 1000°C, enquanto a 1400°C ele já teria reagido por completo, mas formando quase que exclusivamente o carbeto SiC. Segundo Luz e Pandolfelli [82], essa reação se iniciaria a aproximadamente 1200°C. No entanto, também é possível cogitar a formação do carbonitreto SiCN, pois o padrão de difração dessa fase é idêntico ao do SiC.

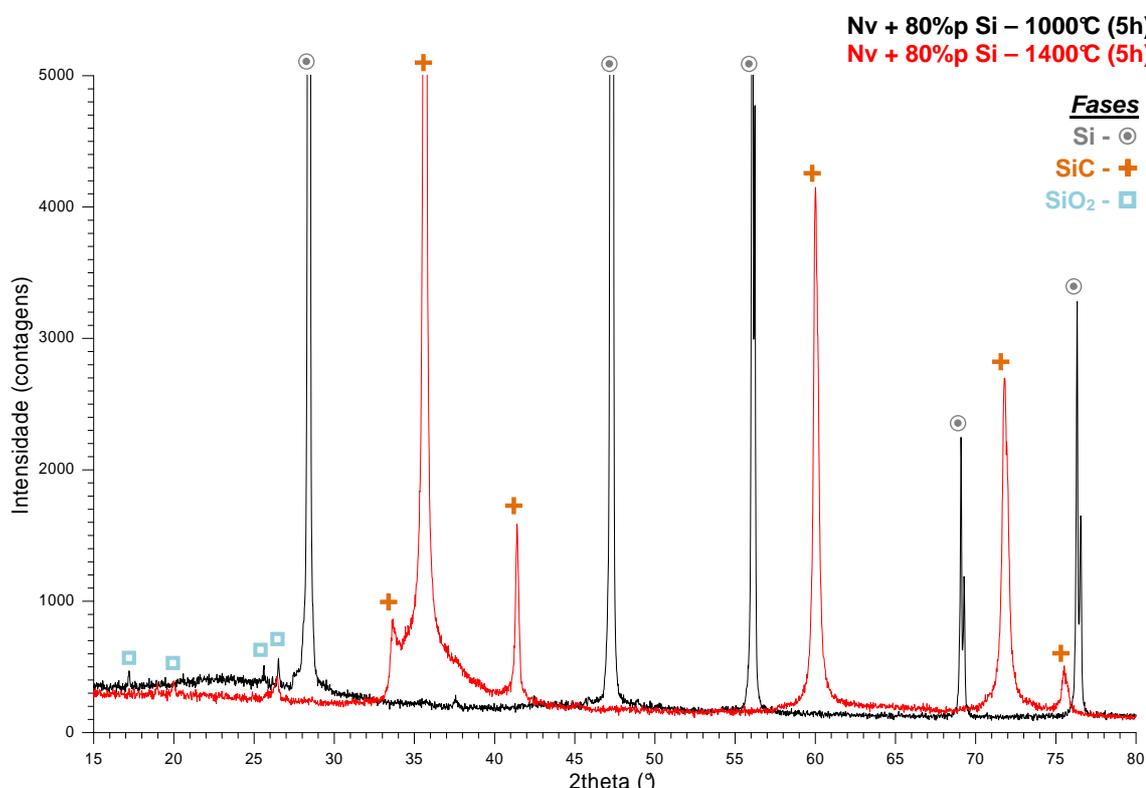


Figura 4.30 Difratogramas da composição Nv + 80%p Si, tratada a 1000 e 1400°C.

Visto que o uso combinado do silício e do alumínio nas composições refratárias é recorrente pelas vantagens da atuação conjunta desses aditivos, também se optou por avaliar as consequências dessa combinação para o desenvolvimento das fases com o carbono. Pelo que se observa na Figura 4.31, as alterações de fato foram muito significativas. Primeiro se constata que a presença do alumínio levou o silício a já reagir quase que completamente até 1000°C, formando mais uma vez o carbeto SiC. Cogita-se que a razão para essa mudança esteja na formação de ligas Al-Si na medida em que esses metais se difundem com o aumento da temperatura (principalmente após a fusão do alumínio a 660°C). Tendo essas ligas um ponto de fusão bem inferior ao do silício puro (como se vê pelo diagrama de fase Al-Si como o mostrado em [88]), esse metal estaria disponível no estado líquido a menores temperaturas, o que então favoreceria as suas reações com o carbono.

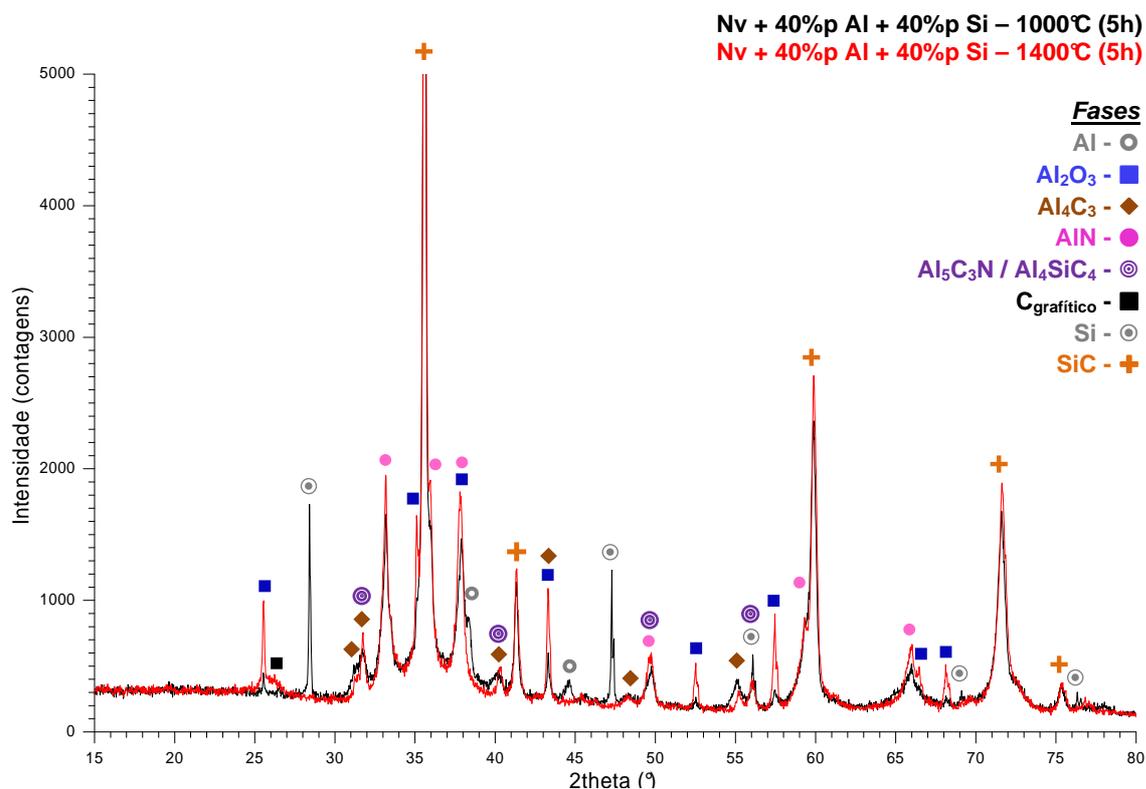


Figura 4.31 Difratogramas da composição Nv + 40%p Al + 40%p Si, tratada a 1000 e 1400°C.

O alumínio, por sua vez, também acabou tendo as suas reações bastante afetadas pelo silício, pois se verifica que enquanto a sua adição isolada resultou na formação do Al_4C_3 como principal fase (Figura 4.29), na presença do silício essa fase passa a ser o AlN. Somado a isso, não se verifica mais a formação dos oxicarbeto $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ e Al_2OC , sendo que na Figura 4.29 esse último apresentava picos com intensidades similares à do AlN.

Ou seja, esses resultados demonstram que o desenvolvimento de compostos alumínio-carbono não estaria sendo favorável na presença do silício, levando o alumínio a reagir preferencialmente com o nitrogênio e o oxigênio. Pela literatura pode-se verificar que esse fenômeno de fato já é conhecido e aplicado, como no caso das ligas de alumínio reforçadas com SiC, nas quais o silício é adicionado como elemento de liga justamente com o intuito de suprimir a formação de Al_4C_3 (que é higroscópico) a partir das reações na interface Al/SiC [89].

Na Figura 4.31, no difratograma da amostra tratada a 1400°C , também se percebe o desenvolvimento de pequena quantidade de uma fase que pode ser um carbeto duplo (Al_4SiC_4) e/ou o carbonitreto $\text{Al}_5\text{C}_3\text{N}$. Adicionalmente, a 26° novamente se constata o surgimento da banda que indicaria a atuação do alumínio como um catalisador da grafitação. Nota-se que ela não ocorreu no caso do silício (Figura 4.30), isso provavelmente por ele ser um dos metais que precisa de temperaturas ainda mais elevadas para causar um efeito catalisador perceptível.

Analisando por MEV a superfície de fratura dessas amostras com silício, alumínio e a combinação entre os dois, tratadas a 1400°C , as microestruturas observadas são exemplificadas na Figura 4.32. Verificou-se que na composição com alumínio (Figura 4.32a) foram formadas apenas partículas simétricas, de formato anguloso. Desse modo não foi possível distinguir as várias fases acusadas no difratograma da Figura 4.29.

Já na composição com silício também se formaram partículas de SiC, mas especialmente uma grande quantidade de whiskers dessa mesma fase (Figura 4.32b). Quanto às dimensões, o diâmetro desses whiskers não variou muito, mantendo-se em torno de 50 nm. Já em termos de comprimento a

variação foi maior (de menos de 1 μm a mais de 5 μm), ficando aparente que whiskers mais longos puderam ser desenvolvidos nas regiões mais abertas (como no meio dos poros).

Pela Figura 4.32b também são perceptíveis alterações no formato dos whiskers, sendo alguns deles bem lineares, enquanto outros apresentam várias curvas e dobras. Isso então teria levado a que eles acabassem se enroscando uns nos outros, ao ponto de em algumas regiões terem sido formados grandes “novelos” dessas nanoestruturas.

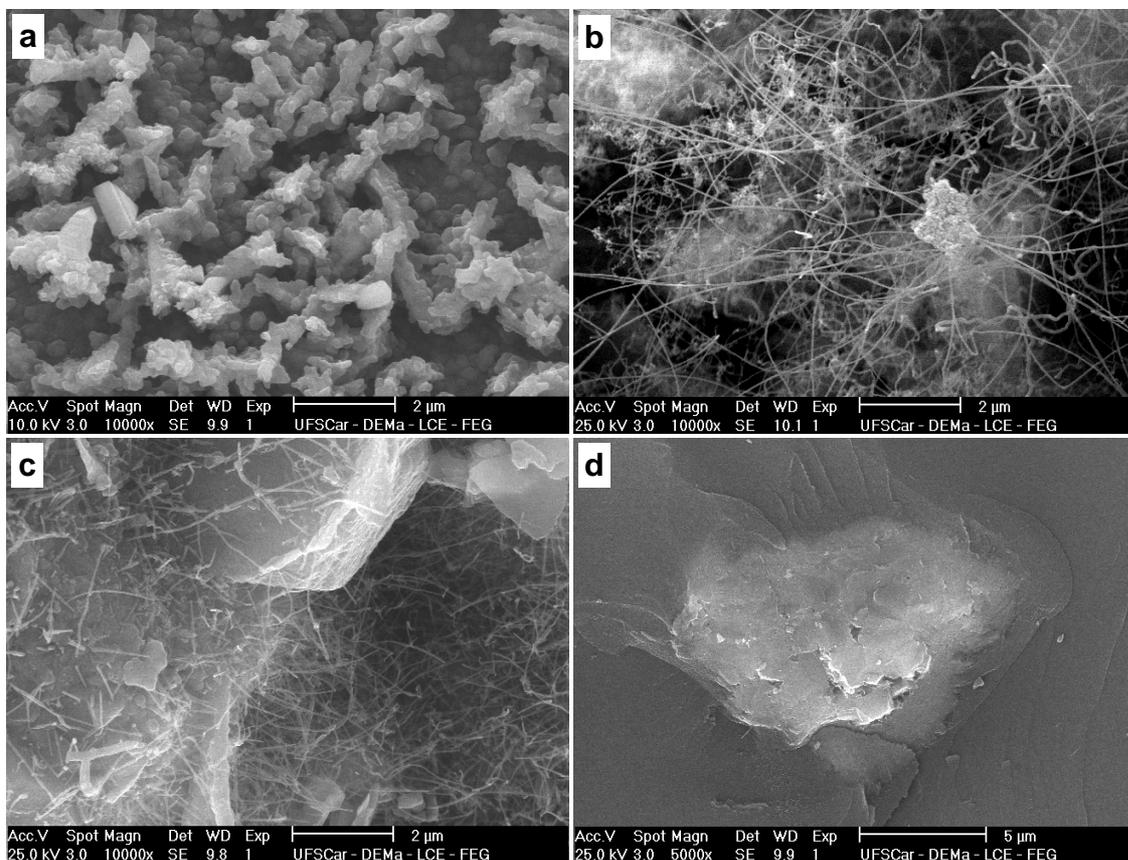


Figura 4.32 Micrografias da superfície de fratura das composições Nv + 80%p Al (a), Nv + 80%p Si (b) e Nv + 40%p Al + 40%p Si (c e d), tratadas a 1400°C por 5h.

A combinação dos dois antioxidantes metálicos também levou à formação de whiskers (Figura 4.32c), mas, assim como ocorreu na análise por

DRX, grandes diferenças surgiram em relação aos resultados obtidos com cada aditivo isolado.

De acordo com a microanálise química realizada por EDS, os whiskers observados na Figura 4.32c seriam compostos majoritariamente por alumínio ($\approx 60\%p$, com $\approx 40\%p$ de Si). Já em regiões como a mostrada na Figura 4.32d, a presença do silício foi predominante ($\approx 86\%p$). Com base nisso e no difratograma da Figura 4.31, supõem-se então que os whiskers sejam formados por Al_2O_3 e/ou pelo nitreto AlN. De acordo com a literatura, essas duas fases realmente podem desenvolver tal morfologia [82,90], embora apenas no caso AlN isso tenha sido observado em meio à microestrutura de refratários contendo carbono.

Em razão do método de microanálise utilizado não ser capaz de identificar elementos de peso atômico inferior ao do oxigênio, essa técnica não permitiu que fases como carbetos, oxicarbets e nitretos (como o AlN) fossem identificados com segurança. Além disso, pelo fato do oxigênio estar presente em todas as amostras como um contaminante, mesmo o reconhecimento de óxidos simples como o Al_2O_3 também acabou sendo problemático. Assim, todas as correlações que serão feitas entre a microestrutura da amostra e sua composição química tomarão como base principalmente as proporções entre as fases que ficam aparentes pelo seu respectivo difratograma, servindo o resultado quantitativo da microanálise por EDS mais como uma referência. Nos trabalhos de Aneziris et al [5,6], essas dificuldades foram contornadas pela combinação do EDS com a técnica de difração de elétrons retroespalhados, a qual permite avaliar tanto a composição como a cristalinidade das fases.

Retomando a análise da amostra Nv + 40%p Al + 40%p Si, de acordo com o resultado de EDS também é possível que o silício esteja participando da formação dos whiskers. No entanto, isso certamente não ocorreu no mesmo nível e da mesma maneira que na composição Nv + 80%p Si. Afinal, os whiskers formados na Figura 4.32c são predominantemente curtos (menos de 4 μm), um pouco mais largos em diâmetro (cerca de 70 a 100 nm) e retilíneos em formato, apresentando apenas curvaturas suaves, sendo assim bem distintos dos da Figura 4.32b.

Portanto, essas imagens mostram novamente que as vantagens da combinação desses antioxidantes metálicos muito provavelmente não provêm da simples soma de seus efeitos individuais. A interferência que um exerce sobre o resultado do outro é relevante, e pode estar ocorrendo tanto em termos da composição das fases finais como de suas morfologias.

4.2.1 Influência do MgO sobre o desenvolvimento das fases

Pelo que se observa na literatura, as chamadas composições modelo (formadas apenas pelos ligantes, aditivos e pelas frações mais finas da composição refratária) são empregadas com certa freqüência nas investigações sobre o desenvolvimento das fases do refratário. Embora proporcione facilidades importantes, principalmente para a análise de fases produzidas em pequenas quantidades, acredita-se que essa metodologia pode levar a conclusões enganosas por não considerar a influência das demais matérias-primas, principalmente no caso daquelas que estariam presentes em grandes quantidades.

Nos trabalhos de Aneziris et al [4,5,6] discutidos na seção 2.4, por exemplo, observou-se que na preparação das composições modelo esses pesquisadores costumam excluir o grafite e o MgO. Em [5] compreende-se que nem mesmo as frações mais finas de MgO estariam sendo adicionadas a essas composições. Assim, para verificar se procedimentos como esse realmente são válidos, avaliou-se o impacto do MgO nas fases formadas pelos antioxidantes Si, Al e TiO₂.

Nestes estudos empregou-se novamente o MgO sinter M30<45µm. Um teste preliminar combinando-o apenas com a resina fenólica mostrou que essa matéria-prima não desenvolveria qualquer reação com o carbono não-grafítico mesmo a 1400°C. Já quando combinado ao TiO₂ na composição Nv + 11%p TiO₂ + 80%p M30<45, a ocorrência de interações entre esses dois óxidos pôde ser visualizada por difratogramas como os da Figura 4.33, referentes às amostras com e sem M30<45µm queimadas a 1400°C.

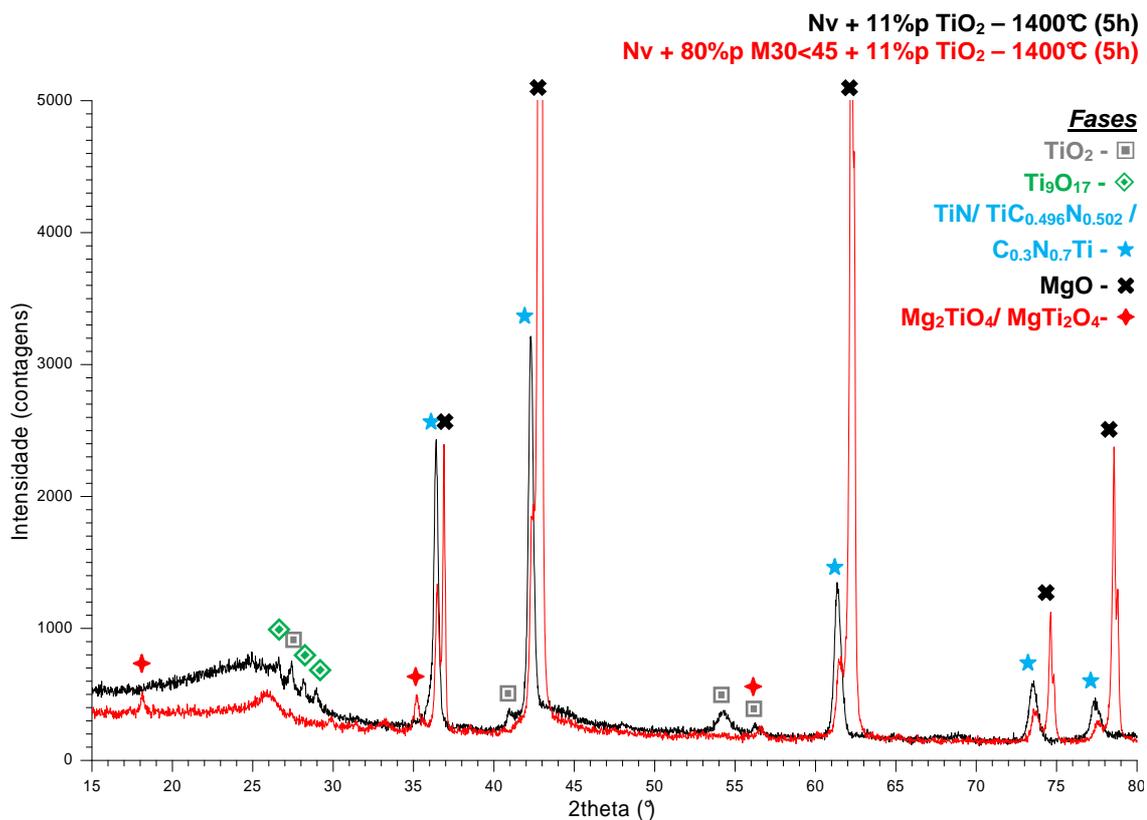


Figura 4.33 Difractogramas das composições Nv + 80%p M30<45 + 11%p TiO₂ e Nv + 11%p TiO₂, tratadas a 1400°C.

Os óxidos duplos Mg₂TiO₄ e MgTi₂O₄ foram formados em pequenas quantidades, enquanto a maior parte do TiO₂ seguiu com suas reações convencionais para a formação de nitretos e/ou carbonitretos. Já o MgO permaneceu inerte em relação ao carbono. Portanto conclui-se que esses dois componentes do refratário não seriam significativamente reativos entre si, mas deve-se considerar que este quadro ainda pode ser alterado na presença de outros componentes, e mesmo com o uso de outros tipos de MgO que sejam mais reativos.

Passando-se à combinação entre Al e MgO, a interação entre essas duas substâncias foi bem mais significativa, levando ao desenvolvimento de quantidades expressivas do espinélio MgAl₂O₄, como se observa na Figura 4.34. No entanto, a adição do MgO e a formação do espinélio não aparentam ter afetado da mesma maneira a quantidade das demais fases formadas. Pode-se notar isso ao se estabelecer os picos do Al₄C₃ como uma referência.

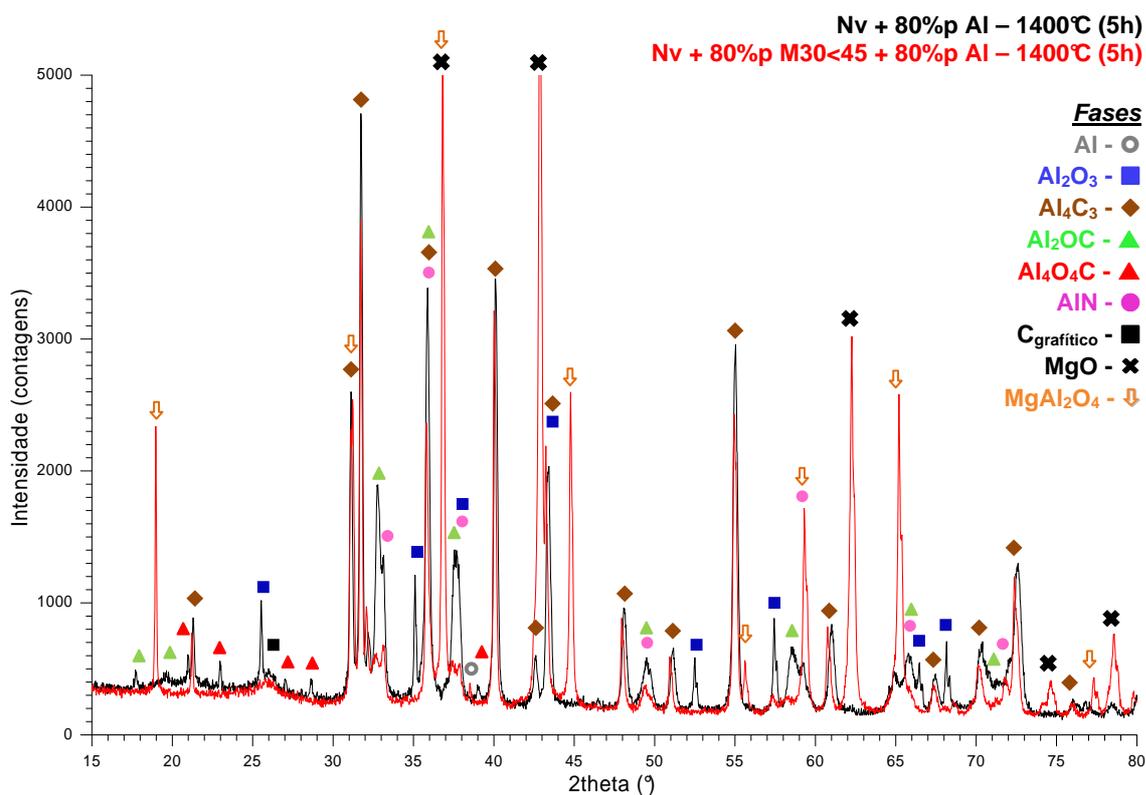


Figura 4.34 Difratomogramas das composições Nv + 80%p M30<45 + 80%p Al e Nv + 80%p Al, tratadas a 1400°C.

Já era esperado que da composição sem para a composição com MgO ocorresse uma queda de intensidade dos picos das fases compostas por alumínio, uma vez que a concentração delas na amostra acaba sendo reduzida com o acréscimo do MgO. Contudo, verifica-se que essa queda foi menor para os picos do Al_4C_3 do que para os das demais fases. Na amostra com MgO, os picos relativos ao Al_2O_3 e ao $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ chegam a desaparecer por completo, enquanto os referentes às fases Al_2OC e AlN são bastante reduzidos, mas ainda permanecem distinguíveis.

Seria possível supor então que a formação do espinélio teria ocorrido pelo consumo preferencial das fases $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ e Al_2O_3 , sendo que, segundo Luz e Pandolfelli [82], o Al_2O_3 de fato participa dessa reação. Porém, outra possibilidade cogitada é que a formação dessas fases poderia ter sido inibida pelo fato do MgO ter reduzido a porosidade da amostra (como pôde-se notar por sua análise visual). Tornando-se a amostra menos permeável, as reações envolvendo substâncias gasosas seriam prejudicadas, sendo que o Al_2O_3 e

$\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ são justamente as duas fases com maior teor de oxigênio em sua composição.

Essa mesma teoria também serviria para explicar a redução da quantidade das fases Al_2OC e AlN . O prejuízo a elas só não teria sido maior em razão da primeira necessitar de um menor teor de oxigênio para a sua formação e, no caso do AlN , pelo fato do teor de nitrogênio na atmosfera ser bem maior do que o de oxigênio.

Adicionalmente, outro fato que ampara essa explicação aparece quando se constata pela Figura 4.34 que a amostra contendo MgO ainda apresenta um pequeno pico a $38,5^\circ$, o qual mais provavelmente se refere à presença de resquícios de alumínio metálico. Assim, esse antioxidante conseguiu resistir até a temperatura de 1400°C , o que já não ocorreu na amostra isenta de MgO .

Portanto, por esses resultados com o alumínio já se constata que o MgO de fato pode exercer uma influência significativa sobre o desenvolvimento das fases estudadas nos trabalhos de Aneziris et al [4,5,6].

Avaliando agora a morfologia das fases, a Figura 4.35a e b revela que a presença do MgO induziu a formação de whiskers, pois esse tipo de estrutura não havia ocorrido na composição $\text{Nv} + 80\%\text{Al}$. Além disso, foram verificados dois formatos distintos de whiskers. Na Figura 4.35a se observa whiskers de seção circular com cerca de 200 nm de diâmetro e comprimentos que chegam a alguns micrômetros. Analisando-os por EDS, detectou-se quantidades significativas tanto de alumínio ($\approx 80\%p$) como de magnésio ($\approx 20\%p$), o que leva a supor que se trate do espinélio MgAl_2O_4 . A literatura confirma que essa fase de fato pode crescer como whiskers [91], mas não foram encontradas menções de que isso pudesse ocorrer em meio aos refratários MgO-C .

Já os whiskers da Figura 4.35b teriam crescido a partir das bordas das estruturas em formato de placa que são observadas junto a eles. Reforçando essa conclusão, a seta aponta um whisker que estaria começando a se desenvolver numa dessas bordas. Adicionalmente, tais placas também foram vistas isoladas em outras regiões da amostra (Figura 4.35c). Pela grande quantidade em que se formaram e por ambos terem apresentado pelo

resultado de EDS um menor teor de magnésio (<10%p), cogita-se que tanto as placas como os whiskers sejam compostos pelo carbeto Al_4C_3 .

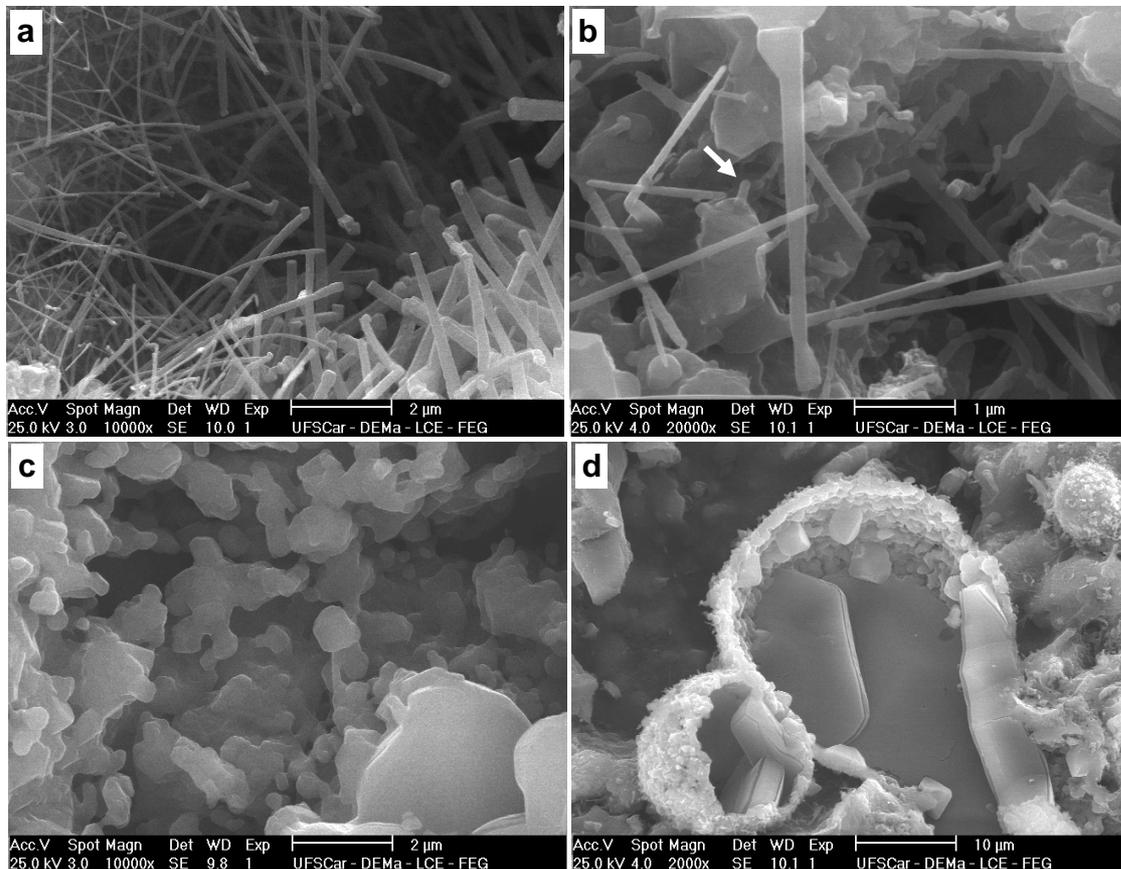


Figura 4.35 Micrografias da superfície de fratura da composição Nv + 80%M30<45 + 80%p Al, tratada a 1400°C por 5h.

Quanto as suas dimensões e formato, esses whiskers de Al_4C_3 da Figura 4.35b são completamente retos e chegam a comprimentos de até 4 μm , só não tendo crescido ainda mais possivelmente pelo espaço disponível ser limitado. Já sua seção transversal aparenta ser retangular e achatada, mas não foi possível ter uma visão lateral dessas estruturas para confirmar essa impressão.

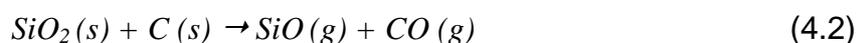
Já na Figura 4.35d mostra um interessante exemplo visual de como as partículas de alumínio se desenvolveram durante a pirólise da composição. Segundo o que descrevem Luz e Pandolfelli [82], ao se atingir a temperatura de fusão do alumínio a 660°C, uma fina camada de Al_2O_3 se formaria ao redor dessas partículas e então aprisionaria o Al líquido temporariamente. No caso

da composição preparada, essa camada deve ter conseguido resistir até 1400°C para algumas partículas (talvez por ter sido reforçada por Al_4C_3), o que então justifica que tenha se identificado por DRX um pequeno teor de alumínio metálico remanescente (Figura 4.34).

Para explicar todas essas alterações microestruturais entre as composições $\text{Nv} + 80\% \text{p Al}$ e $\text{Nv} + 80\% \text{p M30}<45 + 80\% \text{p Al}$, recorre-se ao que já havia sido comentado anteriormente sobre a atmosfera menos oxidante que a adição do MgO teria acabado proporcionando ao reduzir a porosidade da amostra. Sendo menos oxidante, gases como $\text{Mg}_{(g)}$, $\text{Al}_{(g)}$, $\text{AlO}_{(g)}$ e $\text{Al}_2\text{O}_{(g)}$ teriam atingido maiores concentrações no meio que, em combinação com concentrações adequadas das espécies $\text{CO}_{(g)}$ e $\text{CO}_{2(g)}$, teriam permitido então o crescimento dos whiskers observados.

A importância do controle das pressões de $\text{CO}_{(g)}$ e $\text{CO}_{2(g)}$ para o crescimento de whiskers de MgAl_2O_4 pode ser constatada pelo trabalho de Hashimoto e Yamaguchi [91]. Ao submeterem combinações de MgO , carbono e alumínio a tratamentos a 1500°C e em atmosfera controlada (compostas por misturas de $\text{CO}_{(g)}$ e $\text{CO}_{2(g)}$), esses pesquisadores observaram que a formação de grande quantidade de whiskers quando a pressão parcial de oxigênio resultante ficou entre $10^{-12,1}$ e $10^{-11,5}$ MPa. Pressões inferiores a esse intervalo levaram a uma baixa produção de whiskers, enquanto a pressões mais elevadas não houve a formação dessas estruturas.

Quanto aos whiskers de Al_4C_3 , não se encontrou na literatura a descrição das reações que levariam ao desenvolvimento dessa fase com tal morfologia. Porém, acredita-se que seja possível um processo similar ao responsável pela formação de whiskers de SiC pelo mecanismo vapor-sólido, com o Al_2O_3 e as espécies $\text{AlO}_{(g)}$ e $\text{Al}_2\text{O}_{(g)}$ desempenhando o papel do SiO_2 e do $\text{SiO}_{(g)}$, respectivamente. Tal processo consiste na seqüência de reações apresentada pelas equações 4.2, 4.3 e 4.4 a seguir [92].



Analisando agora as composições com silício, os seus difratogramas são apresentados na Figura 4.36, e por eles logo se observa que a adição do MgO levou ao desenvolvimento de duas novas fases: o Mg_2SiO_4 (forsterita) e o Si_3N_4 . Assim, além de reagir com o Si, o MgO de alguma forma também possibilitou a ocorrência de reações entre esse metal e o nitrogênio da atmosfera, já que o Si_3N_4 não foi observado na Figura 4.30 tanto para a amostra queimada a 1000 como a 1400°C.

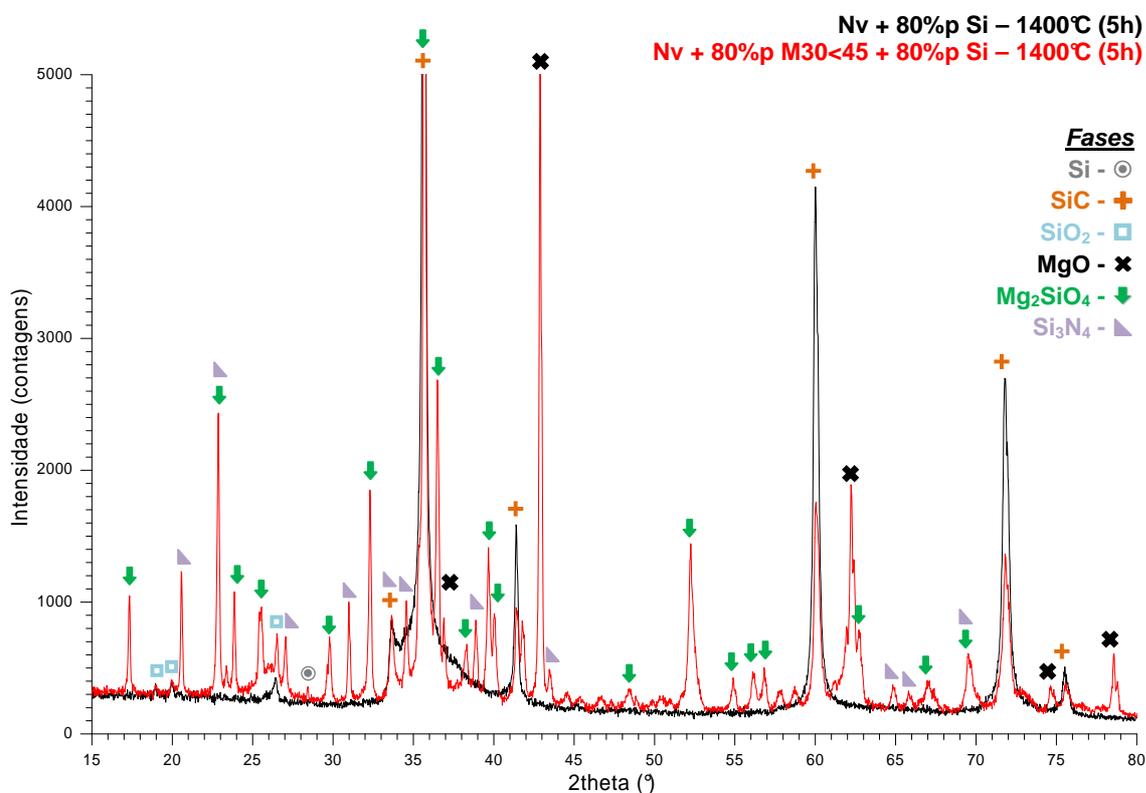


Figura 4.36 Difratogramas das composições Nv + 80%p M30<45 + 80%p Si e Nv + 80%p Si, tratadas a 1400°C.

A literatura de fato cita a formação desse nitreto em refratários magnesianos a temperaturas superiores a 1200°C [82]. Porém, nenhuma das reações químicas mencionadas em [82] envolve diretamente o MgO na formação do Si_3N_4 . Assim, cogita-se que esse óxido ou esteja servindo como uma espécie de catalisador para tal nitreto, ou que esse resultado seria novamente uma consequência das alterações que o MgO acaba causando na interação entre atmosfera e amostra. Tanto que, assim como havia ocorrido

para a Nv + 80%p M30<45 + 80%p Al na Figura 4.34, na Figura 4.36 também se verifica que a composição Nv + 80%p M30<45 + 80%p Si ainda apresenta resquícios de silício metálico. Portanto, a atmosfera no interior da amostra certamente se tornou menos oxidante com o acréscimo do MgO.

Assim, com os resultados obtidos para o silício têm-se um exemplo mais direto de o quanto as composições modelo podem estar distantes da realidade quando não são acrescentadas a elas componentes relevantes como o MgO. Afinal, enquanto a própria literatura indicava que o Si_3N_4 deveria surgir acima de 1200°C [82], na composição modelo isenta de MgO não se observou tal reação.

Observando por MEV a microestrutura da composição Nv + 80%p M30<45 + 80%p Si duas morfologias se destacaram, as quais são mostradas na Figura 4.37. Trata-se de dois tipos de whiskers de dimensões e formatos bem distintos: os da Figura 4.37a se mostram retilíneos, com comprimentos superiores a 50µm e diâmetros de até 1,5µm, enquanto os da Figura 4.37b também se apresentam longos, mas com diâmetros da ordem de 50nm e, na maioria dos casos, bastante ondulados.

Esse segundo conjunto de whiskers acaba sendo então muito similar ao que foi observado para a composição Nv + 80%p Si (Figura 4.32b), o que leva a se supor que eles também sejam compostos por carbeto de silício. Por EDS não foi possível confirmar essa hipótese, pois para essa e todas as demais fases analisadas sempre foram acusados teores de Mg acima de 30%p.

Ainda assim, como para os whiskers da Figura 4.37a o teor de magnésio chegou a 50%p e eles se formaram em grande quantidade, acredita-se a forsterita deva ser a sua fase constituinte, uma vez que ela é uma das principais fases observadas no difratograma dessa amostra (Figura 4.36). Já o nitreto Si_3N_4 não pôde ser detectado por EDS e, portanto, não houve como avaliar a sua morfologia. Segundo a literatura esse composto também poderia se desenvolver como whiskers nos materiais refratários [82].

Portanto, a adição do MgO não teria proporcionado tantas alterações na microestrutura da composição com silício como causou na da com alumínio, já que os whiskers de SiC mantiveram suas características básicas. Assim, teria

ocorrido praticamente o acréscimo das novas fases devidas ao MgO, além do Si_3N_4 .

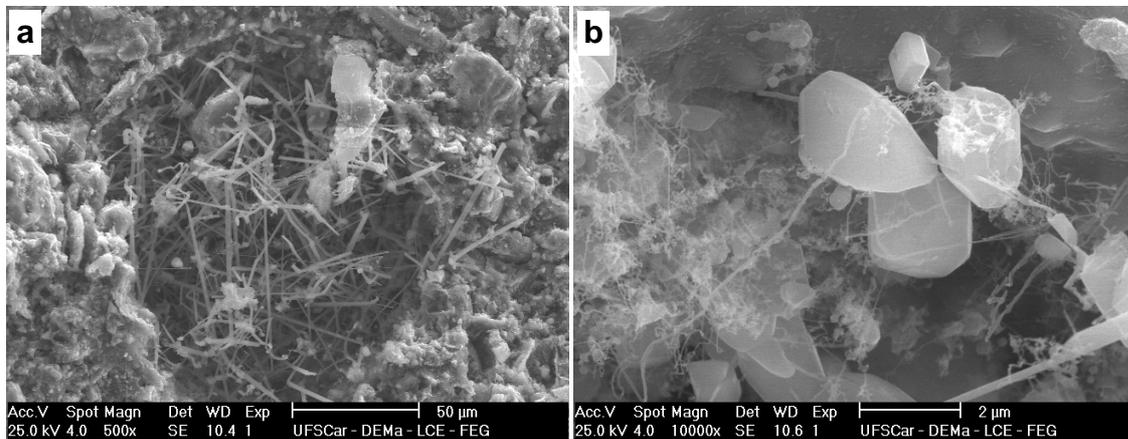


Figura 4.37 Micrografias da superfície de fratura da composição Nv + 80%p M30<45 + 80%p Si, tratada a 1400°C por 5h.

Fazendo-se agora a combinação entre silício, alumínio e MgO, mais uma vez os resultados obtidos (Figura 4.38) vêm a mostrar o quanto esses dois antioxidantes metálicos podem interferir um nas reações do outro. Repetindo o que já havia sido observado na Figura 4.31, novamente ocorreu uma inibição da formação de Al_4C_3 devido à presença do silício, e a não formação dos oxicarbeto $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ e Al_2OC . Por outro lado, reproduzindo o comportamento visto na Figura 4.34, o Al_2O_3 não teria se formado e a quantidade de AlN foi bastante reduzida, tornando então o espinélio MgAl_2O_4 a principal fase contendo alumínio. Assim, pelo difratograma, já se visualizaria duas vantagens da combinação Al + Si, já que o Al_4C_3 também é indesejável nos refratários devido a sua higroscopia e à grande expansão volumétrica que ocorre na formação do hidróxido de alumínio, enquanto o espinélio favorece a resistência mecânica e a resistência à corrosão pelas escórias siderúrgicas [11].

Já as reações envolvendo o Si ocorreram de maneira bem diversa do que havia sido visto pela Figura 4.36, pois nem a forsterita nem o Si_3N_4 foram desenvolvidos, voltando-se ao predomínio completo do SiC. Analisando os difratogramas das amostras tratadas 1000°C das composições que combinam o MgO a cada antioxidante isoladamente (que não são mostradas aqui), uma

explicação que surge para a não formação da forsterita nessa composição Nv + 80%p M30<45 + 40%p Al + 40%p Si se baseia no fato dessa fase precisar de temperaturas mais elevadas para se desenvolver em comparação ao espinélio.

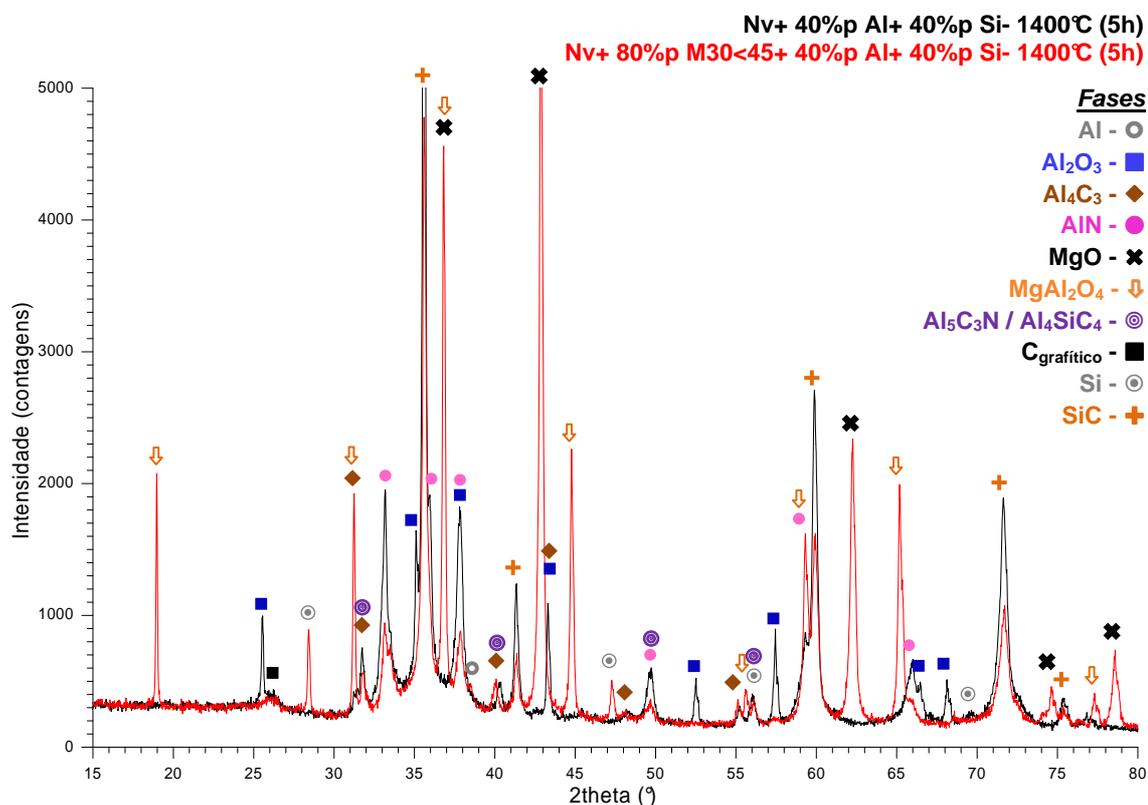


Figura 4.38 Difractogramas das composições Nv + 40%p Al + 40%p Si e Nv + 80%p M30<45 + 40%p Al + 40%p Si, tratadas a 1400°C.

Na composição Nv + 80%p M30<45 + 80%p Al tratada a 1000°C a presença do espinélio já foi marcante, enquanto não houve qualquer sinal da forsterita na composição Nv + 80%p M30<45 + 80%p Si pirolisada nessa mesma temperatura. Desse modo, cogita-se que quando foram atingidas as condições propícias para a formação da forsterita durante o tratamento da composição Nv + 80%p M30<45 + 40%p Al + 40%p Si, a maior parte do MgO disponível para reagir (como a superfície das partículas e o Mg_(g) volatilizado) já havia sido consumida na formação do espinélio.

Além disso, outro fator que pode ter contribuído para esse resultado é o maior valor em módulo da entalpia de formação do espinélio (-2299,9 kJ/mol)

em comparação ao da fosterita (-2174,0 kJ/mol), isso segundo os dados obtidos em [93]. Portanto, a formação do espinélio também pode ser mais favorável termodinamicamente.

Quanto ao desaparecimento do Si_3N_4 , para essa ocorrência não foi encontrada uma justificativa simples. Supõe-se que mudanças na atmosfera interna da amostra tenham levado o SiC a se tornar mais estável, o que então desfavoreceu a sua transformação em nitreto. Aliás, assim como ocorreu nos difratogramas das duas composições anteriores, nos da Figura 4.38 também se nota que a composição com MgO apresenta resquícios de alumínio metálico e quantidade mais expressiva de silício metálico não reagido. Portanto, novamente a adição desse óxido levou ao estabelecimento de uma atmosfera menos oxidante durante a pirólise.

Partindo-se para a análise da microestrutura, outras mudanças expressivas puderam ser notadas. Como fica visível pela Figura 4.39, não foi encontrado qualquer tipo de whisker nessa composição. Dentro dos poros (Figura 4.39a), regiões nas quais os whiskers sempre costumaram aparecer em maior quantidade, foram verificadas apenas estruturas de placas finas (espessura de 50 a 100 nm) que se inter cruzam de maneira angulosa (Figura 4.39b). Segundo o resultado de EDS, essas placas conteriam mais de 70%p de silício, 25%p de alumínio e uma quantidade mínima de magnésio, o que então sugere que elas sejam constituídas por SiC.

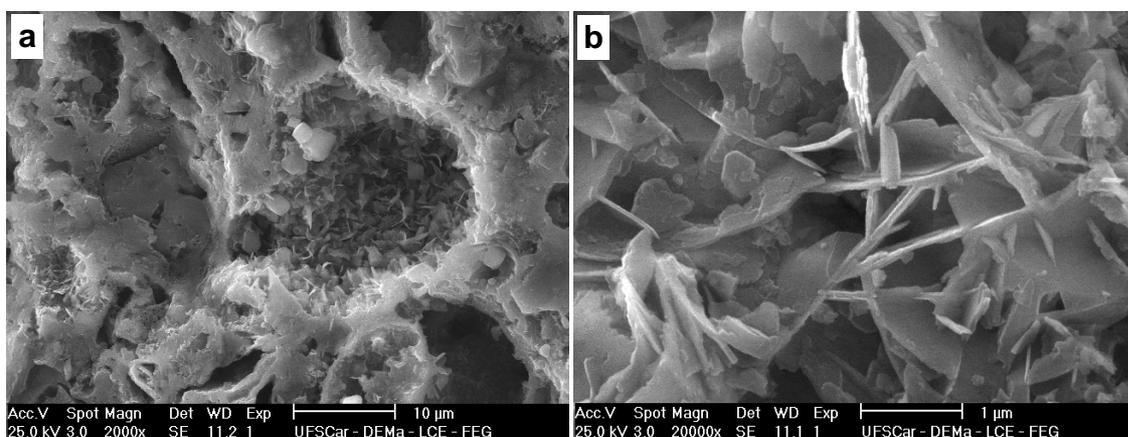


Figura 4.39 Micrografias da superfície de fratura da composição Nv + 80%M30<45 + 40%p Al + 40%p Si, tratada a 1400°C por 5h.

Já o espinélio foi encontrado como partículas simétricas com dimensões da ordem de $2\mu\text{m}$, mas sem qualquer formato específico. Assim, a microestrutura dessa composição foi bem distinta das anteriores em razão da ausência de whiskers. O motivo para essa morfologia não ter surgido é incerto, podendo estar ligado a diversos fatores como à pressão parcial dos reagentes gasosos ($\text{Al}_{(g)}$, $\text{Si}_{(g)}$, $\text{CO}_{(g)}$, etc.), à falta de sítios de nucleação propícios para que eles iniciassem seu crescimento e, novamente, à interferência que se dá entre os antioxidantes silício e alumínio.

4.2.1.1 Conclusões quando ao efeito do MgO e quanto à credibilidade das composições modelo

Em vista de todas as análises desenvolvidas na seção 4.2.1, é possível concluir que a presença do MgO realmente causa alterações muito relevantes nas fases formadas pelos antioxidantes metálicos Si e Al, tanto em termos de composição química como em termos de morfologia. Inclusive, pôde-se verificar em alguns casos que o acréscimo do MgO levou a evolução das fases das composições modelo a ser mais semelhante ao que a literatura descreve como sendo o que ocorre nos refratários reais.

Adicionalmente, outra conclusão a que se chega é que o uso de composições modelo para o estudo das fases dos refratários não é um procedimento confiável, ainda mais se tais composições forem muito simplificadas, como no caso das avaliadas por Aneziris et al [4,5,6], das quais o MgO foi completamente excluído. Aliás, também se averiguou pelos resultados obtidos que duas das fases estudadas por esses pesquisadores, o Al_2OC e o Al_4OC , podem estar tendo sua formação desfavorecida quando na presença do MgO.

No entanto, acredita-se que mesmo pelas composições modelo com MgO estudadas neste trabalho não se pode chegar a conclusões definitivas sobre essas e outras fases. Verifica-se que o desenvolvimento da microestrutura do refratário depende muito de componentes gasosos (como é inquestionável no caso dos whiskers), e esses, por sua vez, são muito afetados pela porosidade e pelo tamanho da amostra, além de pela própria atmosfera de

queima. Não se pode esperar que uma composição modelo consiga reproduzir tais condições fielmente, e nisso a composição e/ou morfologia das fases finais terão grandes chances de serem bem distintas das que ocorrem no refratário real.

Posteriormente se concluiu que um estudo similar a este realizado com o MgO também precisaria ser efetuado com os flakes de grafite e até mesmo com o piche Carbores[®] P. Como será visto na seção 4.2.3, trabalhos recentes da literatura e mesmo os próprios resultados obtidos mostram que carbono grafítico pode ter grande efeito sobre as fases desenvolvidas pelos antioxidantes silício e alumínio.

4.2.2 Conseqüências da adição de TiO₂ para as fases desenvolvidas

Procurando reproduzir os resultados de Aneziris et al [4,5,6], as mesmas composições de resina novolaca aditivadas com 80%p Al, 80%p Si e 40%p Al + 40%p Si foram preparadas novamente com o acréscimo de 11% de TiO₂. Tais teores foram definidos com base nas proporções utilizadas por esses pesquisadores, mas também para garantir ao máximo que as principais fases formadas poderiam ser identificadas por DRX (cujo limite de detecção é da ordem de 5%). Posteriormente também se adicionou o piche Carbores[®] P a essas composições devido às observações que serão feitas sobre a influência do carbono grafítico nas fases formadas, e pelo fato de Aneziris et al [4,5,6] também terem feito uso dessa fonte de carbono em suas composições modelo.

Como havia se constatado pela Figura 4.28, na presença apenas do carbono não-grafítico a titânia não desenvolve qualquer reação em temperaturas inferiores a 1000°C, permanecendo inerte. Porém, na presença do alumínio esse comportamento já se altera muito, pois o TiO₂ acaba sendo quase completamente consumido logo com o tratamento a 1000°C, como se observa pela Figura 4.40.

Contudo, ao invés do nitreto e dos carbonitreto vistos nas Figuras 4.28 e 4.33, agora os produtos da reação do TiO₂ foram o carbeto TiC e o composto intermetálico Al₃Ti. A presença deste último pode ser então uma indicação do mecanismo que levou o TiO₂ a reagir a menores temperaturas, mecanismo o

qual seria então similar ao que se cogita que tenha causado a redução da temperatura de formação do SiC nas composições que combinam Si e Al.

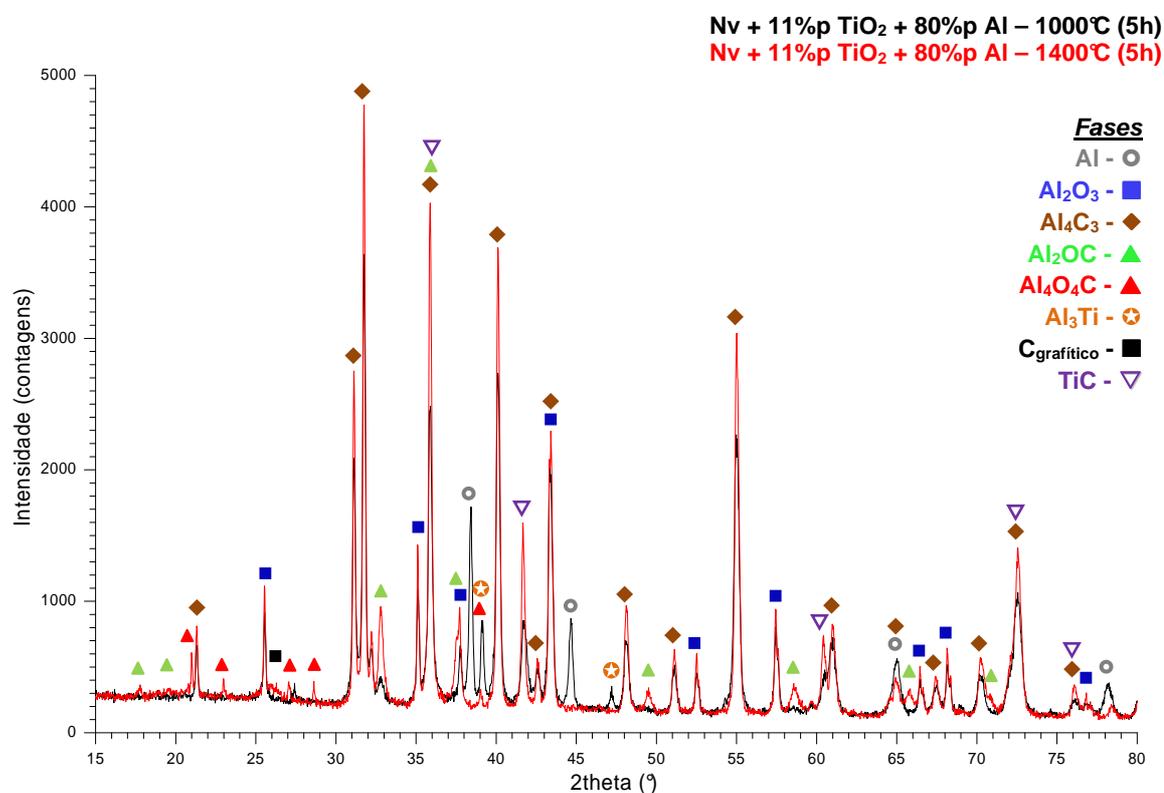
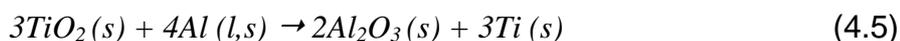


Figura 4.40 Difratomogramas da composição Nv + 11%p TiO₂ + 80%p Al, tratada a 1000 e 1400°C.

No entanto, Aneziris et al [5] não citam em nenhum momento a formação desse intermetálico, descrevendo a interação entre TiO₂ e Al por meio da equação 4.5 a seguir, na qual o titânio metálico se forma isoladamente.



A 1400°C tanto o Al como o Al₃Ti foram totalmente consumidos para a formação das fases TiC, Al₄C₃, Al₂OC, Al₄O₄C e Al₂O₃, mas especialmente as três primeiras, pois elas tiveram os maiores incrementos nas intensidades de seus picos quando comparadas às demais. Contudo, assim como os nitretos e carbonitretos de titânio, o nitreto AlN também não surgiu nesses difratogramas.

Portanto, a combinação Al+TiO₂ parece desfavorecer por alguma razão as reações que envolvem o nitrogênio.

Assim, por esses difratogramas se constata que na presença do TiO₂ os oxicarbeto estudados por Aneziris et al [6] de fato continuam surgindo e, pelo menos no caso do Al₂O₃, a formação deles parece ter sido até mesmo favorecida. Além disso, também se pôde verificar que o alumínio levou o TiO₂ a formar TiC em lugar de carbonitreto, comportamento que Aneziris et al haviam apresentado em [6] e que se encontra discutido na seção 2.4.2. Portanto, de acordo com a análise por DRX, os resultados das suas composições modelo pareceriam terem sido reproduzidos com sucesso. No entanto, isso não foi confirmado ao se observar essa amostra por MEV (Figura 4.41).

A adição da titânia de fato levou ao surgimento de whiskers de compostos de alumínio (Figura 4.41a), mas esses apresentaram a morfologia acicular ao invés da esperada morfologia “dumbbell-shaped”. Já o TiC não ficou diretamente visível em nenhuma região da superfície de fratura. Pelas imagens de elétrons retroespalhados pôde-se localizá-lo, mas ele sempre estava recoberto por uma camada de outra fase, impedindo a observação de sua morfologia. Na Figura 4.41b, por exemplo, na região mais clara apontada pela seta, há uma concentração de TiC. Entretanto, esse comportamento talvez seja justamente um indício do que Aneziris et al [4,5,6] comentam sobre a capacidade que essa fase possui de promover uma maior coerência entre a matriz e os agregados do refratário.

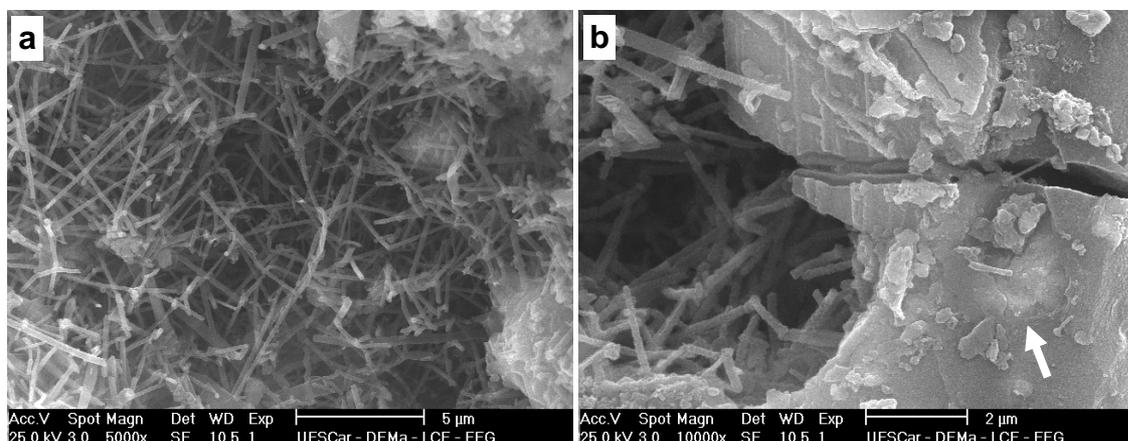


Figura 4.41 Micrografias da superfície de fratura da composição Nv + 11%p TiO₂ + 80%p Al, tratada a 1400°C por 5h.

A micrografia do TiCN obtida por Aneziris et al [4] e apresentada na Figura 2.22a mostra que essa fase também poderia se formar na superfície dos poros. Assim, caso isso tenha ocorrido com a fase TiC na composição analisada, essa poderia ser uma explicação para o surgimento dos whiskers, pois talvez as partículas de TiC tenham servido como sítios para nuclear o crescimento dessas estruturas.

Passando-se ao sistema contendo silício, a Figura 4.42 mostra que esse metal parece ter permanecido indiferente ao TiO₂ mesmo a 1400°C, tendo sido formadas as mesmas fases que ocorreram quando esses dois aditivos foram acrescentados à resina isoladamente. Contudo, ainda há possibilidade do silício ter acelerado a formação dos compostos de titânio por meio da equação 4.6, apresentada por Aneziris et al [5].

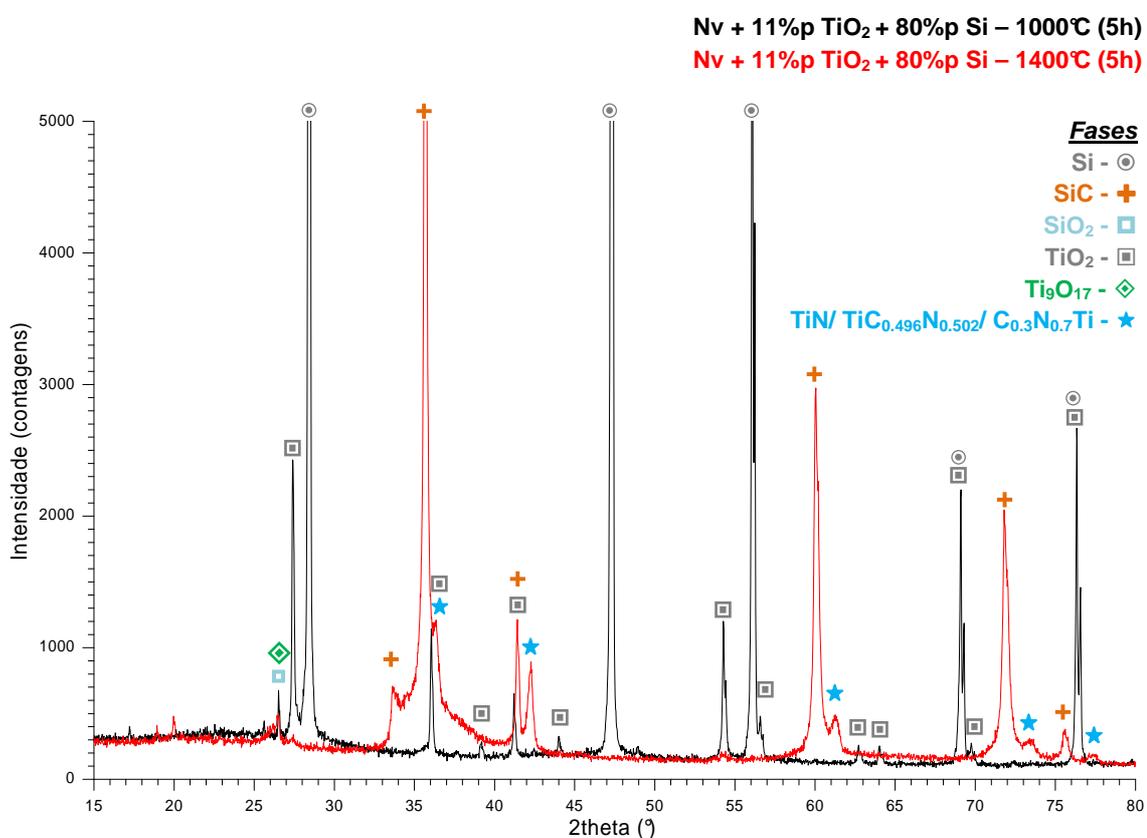
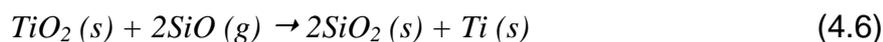


Figura 4.42 Difractogramas da composição Nv + 11%p TiO₂ + 80%p Si, tratada a 1000 e 1400°C.

A morfologia das fases também não apresentou mudanças expressivas: o SiC novamente desenvolveu os whiskers (Figura 4.43a) com as mesmas características dos vistos na composição Nv + 80%p Si, sendo eles apenas um pouco mais finos (diâmetros da ordem de 30 nm). No entanto, também ficou aparente que esses whiskers se formaram em menor quantidade do que na composição Nv + 80%p Si, pois foi mais difícil encontrar regiões com grandes concentrações dessas estruturas.

Diferentemente do que ocorreu na composição com Al + TiO₂, na composição Si + TiO₂ as fases com titânio e suas morfologias puderam ser diretamente observadas na superfície exposta da amostra. Na Figura 4.43b, essas fases consistem nas partículas arredondadas (em alguns casos parecendo até mesmo cilíndricas) que se encontram na região logo abaixo do aglomerado de whiskers de SiC. Tais partículas chegam a se assemelhar àquelas da fase TiCN vistas na micrografia da Figura 2.22a.

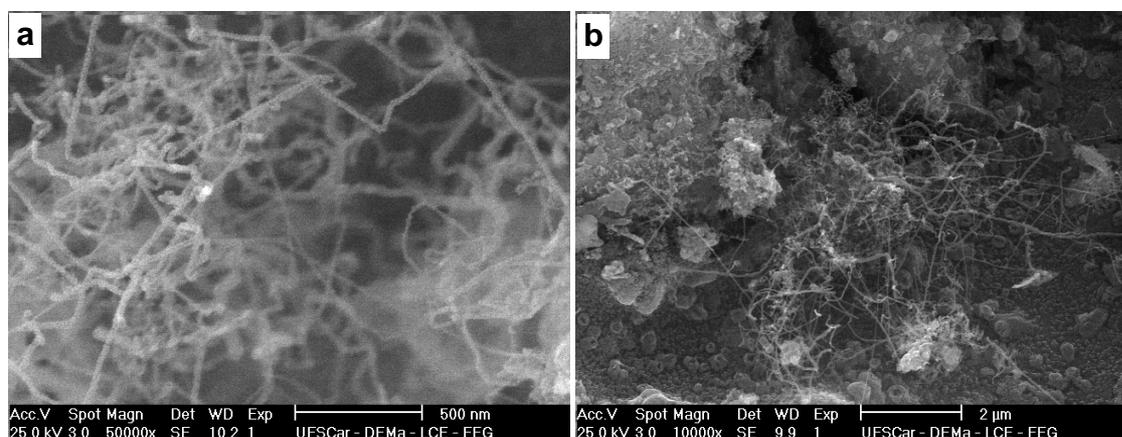


Figura 4.43 Micrografias da superfície de fratura da composição Nv + 11%p TiO₂ + 80%p Si, tratada a 1400°C por 5h.

Assim, das microestruturas observadas por Aneziris et al [4,5,6], apenas aquelas formadas a partir da titânia aparentaram reproduzir o comportamento e/ou a morfologia que eles descrevem. Já os whiskers “dumbbell-shaped” não foram observados, mas, como será visto nas seções a seguir, ainda pode-se cogitar de que a causa disso esteja na ausência de uma fonte de carbono gráfico nessas composições.

4.2.3 Desenvolvimento da grafitação na presença de componentes usuais dos refratários MgO-C

Na seção 4.1 os testes com os agentes grafitizantes haviam sido realizados apenas por combinações desses aditivos com a resina e o agente de cura. No entanto, nos refratários contendo carbono, a quantidade de resina utilizada é sempre equiparável ou até mesmo pequena frente aos demais componentes, como antioxidantes, fontes de carbono sólidas e, principalmente, frente ao óxido refratário. Dessa maneira, considerou-se que seria relevante avaliar se a grafitação também se desenvolveria na presença de todos esses materiais, ainda mais no caso daqueles que reagem com o carbono.

Contudo, sendo o limite de detecção da técnica de DRX da ordem de $\pm 5\%$, composições refratárias aditivadas com o ferroceno dificilmente gerariam difratogramas em que o desenvolvimento da fase gráfitica pudesse ser notado. Assim, decidiu fazer novamente a adição de teores moderados dos componentes silício, alumínio e magnésia sinter à resina, de modo a avaliar o efeito de cada um isoladamente.

No difratograma da composição com magnésia (não mostrado aqui) a atuação do agente foi perceptível pelo aumento da intensidade da banda a 26° . No entanto os resultados mais interessantes ocorreram para os aditivos antioxidantes, como será explicado a seguir.

Mantendo o padrão de formulação usado nas seções anteriores, o ferroceno foi adicionado no teor de 3%p às composições Nv + 80%p Si e Nv + 80%p Al. Pelos difratogramas das amostras pirolisadas a 1400°C (não mostrados aqui), também foi possível perceber que a presença do agente grafitante levou a banda do carbono à $\approx 26^\circ$ a ficar um pouco mais evidente que na composição de referência. Porém, tal mudança ainda foi pequena devido à concentração elevada das demais fases e, por esse motivo, optou-se por reduzir o teor total dos antioxidantes de 80 para 20%p.

Com esse teor reduzido tornou-se possível visualizar claramente a atuação do ferroceno tanto na presença do silício (Figura 4.44) como do alumínio (Figura 4.45), pela intensificação do pico a $\approx 26^\circ$ e também pelo surgimento do pico a $\approx 44,5^\circ$. Porém, esse último estaria mais deslocado para

a direita no caso da amostra com silício, e para a esquerda no caso do alumínio, o que talvez tenha ocorrido por influência das demais fases. Já os picos das demais fases permaneceram praticamente inalterados, o que sugeriria que a grafitação não as teria afetado. No entanto, pela observação das amostras pirolisadas, cujas fotos são mostradas a seguir, pôde-se perceber que a técnica de DRX talvez não esteja sendo capaz de mostrar todas as conseqüências da grafitação.

Quando a composição Nv + 3%p Fc + 80%p Al foi submetida ao tratamento a 1400°C, não se notou qualquer mudança em seu aspecto visual devido à adição do ferroceno. Já para a composição com 20%p de Al, o uso desse agente grafitzante levou ao surgimento de significativa quantidade de uma espécie de fase fibrosa sobre quase toda a superfície externa da amostra (Figura 4.46a e b) e também em seu interior (Figura 4.46c), como se pôde verificar depois ao quebrá-la. Sem a adição do ferroceno, nenhuma fase semelhante a essa foi desenvolvida (Figura 4.46d).

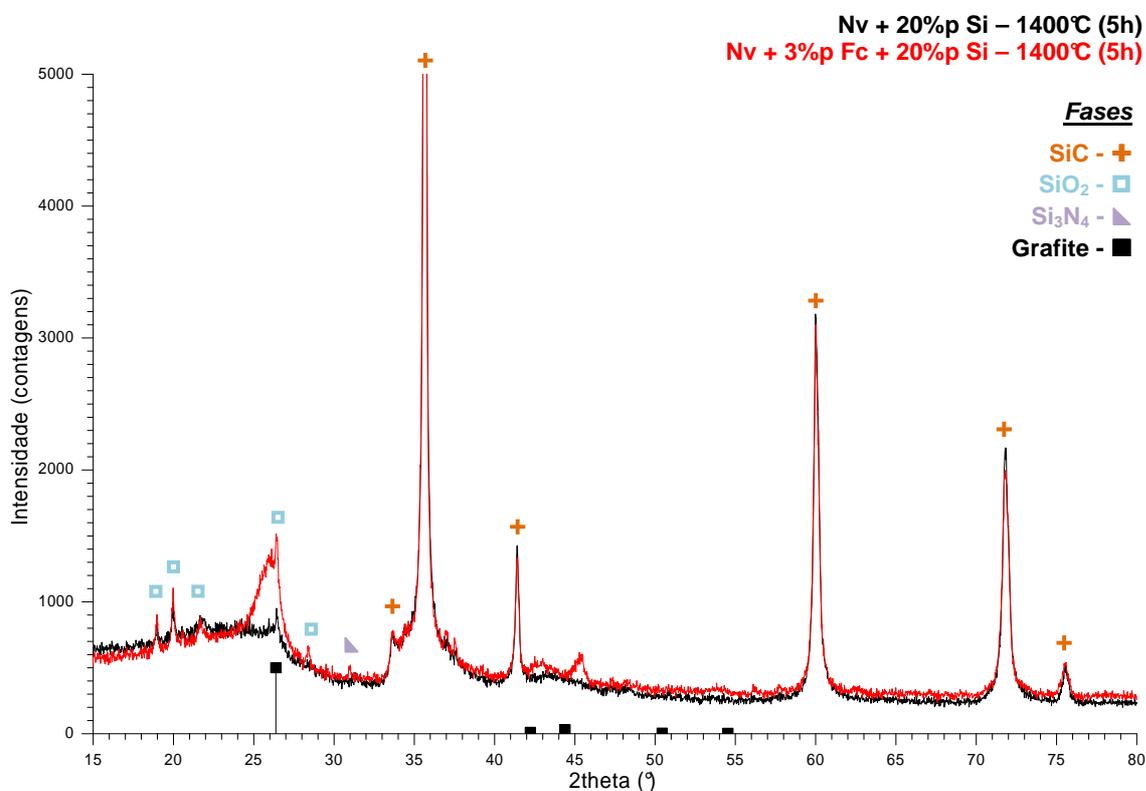


Figura 4.44 Difratogramas da composição Nv + 20%p Si, com e sem a adição de 3%p de ferroceno, tratada a 1400°C.

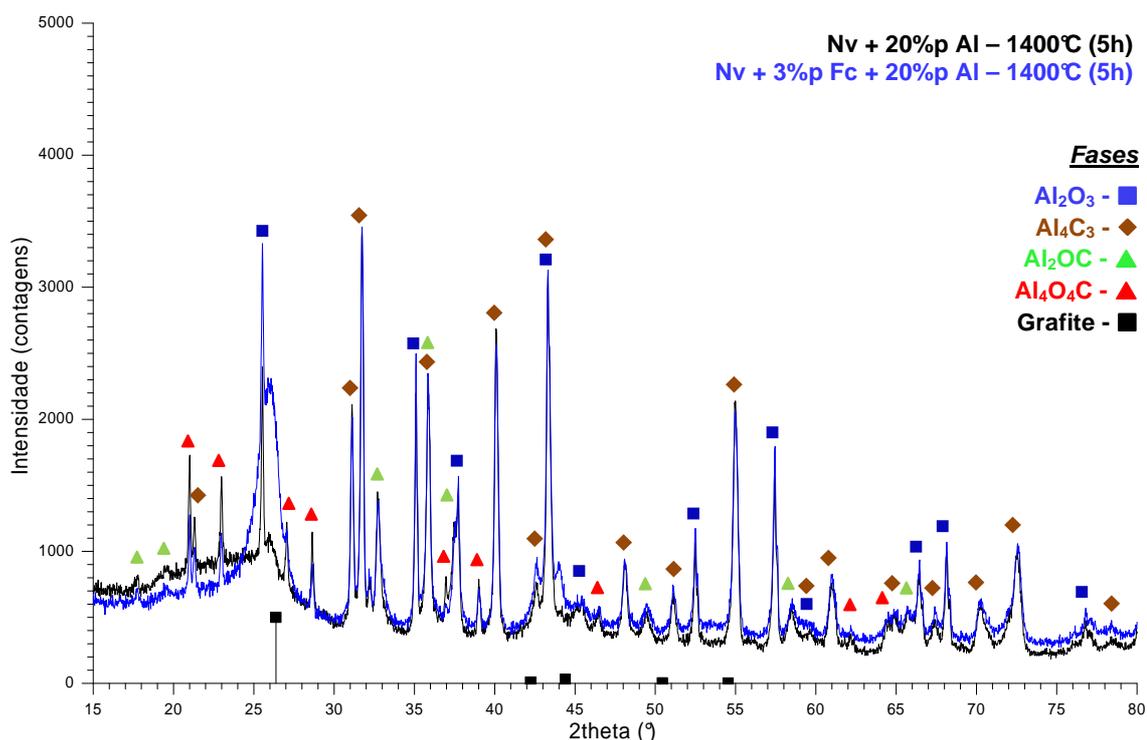


Figura 4.45 Difratogramas da composição Nv + 20%p Al, com e sem a adição de 3%p de ferroceno, tratada a 1400°C.

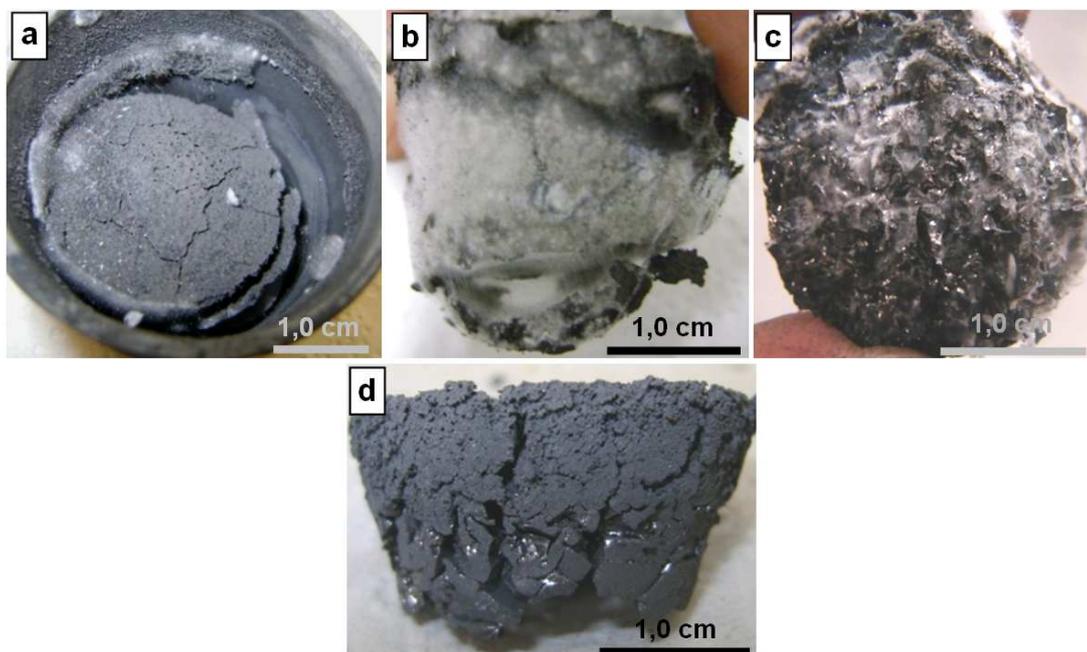


Figura 4.46 Composição Nv + 3%p Fc + 20%p Al tratada a 1400°C (5h), vista (a) dentro do cadinho após ser pirolisada, (b) lateralmente (um pequeno pedaço da amostra pendurado na fase fibrosa), e (c) após fraturada, com a fase fibrosa presente em seu interior. (d) Composição Nv + 20%p Al, na qual não a fase fibrosa não ocorreu.

Comprovada a reprodutibilidade desse resultado inusitado, surgiu então a questão de qual seriam as suas origens, sendo duas as possibilidades levantadas:

- Seria uma conseqüência das reações entre o alumínio e o carbono grafítico formado pelo ferroceno; ou
- Seria uma conseqüência das reações entre o alumínio e os compostos de ferro formados com a decomposição do ferroceno.

Na tentativa de determinar qual das duas hipóteses estaria correta, elaborou-se e tratou-se a 1400°C outras três composições resinadas contendo alumínio, mas agora substituindo o ferroceno pelos flakes de grafite (2 e 4%p em relação à resina) ou pelo Carbores[®] P (50%p em relação à resina). Como o Carbores[®] P fixa maior quantidade de carbono que a resina, no caso dessa última composição o teor de alumínio foi elevado de 20 para 40%p (em relação à resina).

A Figura 4.47 apresenta o aspecto final dessas composições dentro dos cadinhos após a pirólise. Verifica-se que todas as três desenvolveram uma fase fibrosa similar à da composição Nv + 3%p Fc + 20%p Al, e que a quantidade dessa fase parece até mesmo crescer com o aumento do teor de flakes de grafite de 2 para 4%p. Isso leva a concluir que esse fenômeno é definitivamente conseqüência de alguma reação especial envolvendo o carbono grafítico e o alumínio. No entanto, assim como para a amostra com ferroceno, a formação dessa nova fase não pode ser identificada nos difratogramas dessas três composições (Figura 4.48).

Adicionalmente, outra constatação muito importante que esses resultados acabam proporcionando é que, sendo a formação da fase fibrosa dependente da presença do carbono grafítico, então a Figura 4.46 comprova que a grafitização catalítica está sendo realmente capaz de interferir em extensão expressiva no comportamento do carbono fixado pela resina fenólica. Isso, por sua vez, aumentaria as expectativas sobre o impacto dessa técnica nas propriedades do refratário.

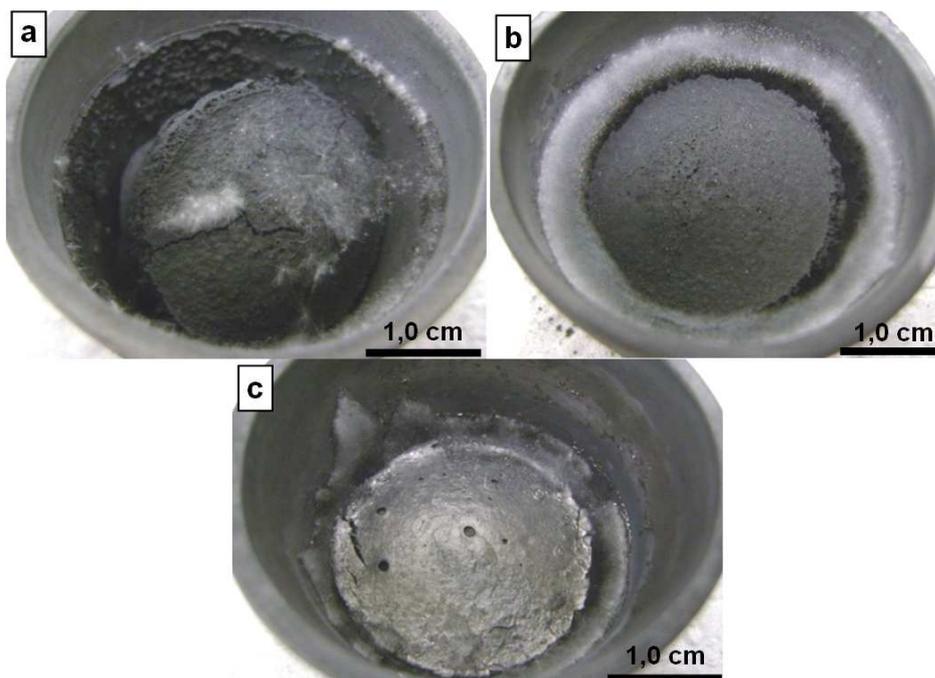


Figura 4.47 Composições (a) Nv + 2%p F9980 + 20%p Al, (b) Nv + 4%p F9980 + 20%p Al e (c) Nv + 50%p Cb + 40%p Al, tratadas a 1400°C. Como se observa nas bordas, todas desenvolveram a fase fibrosa.

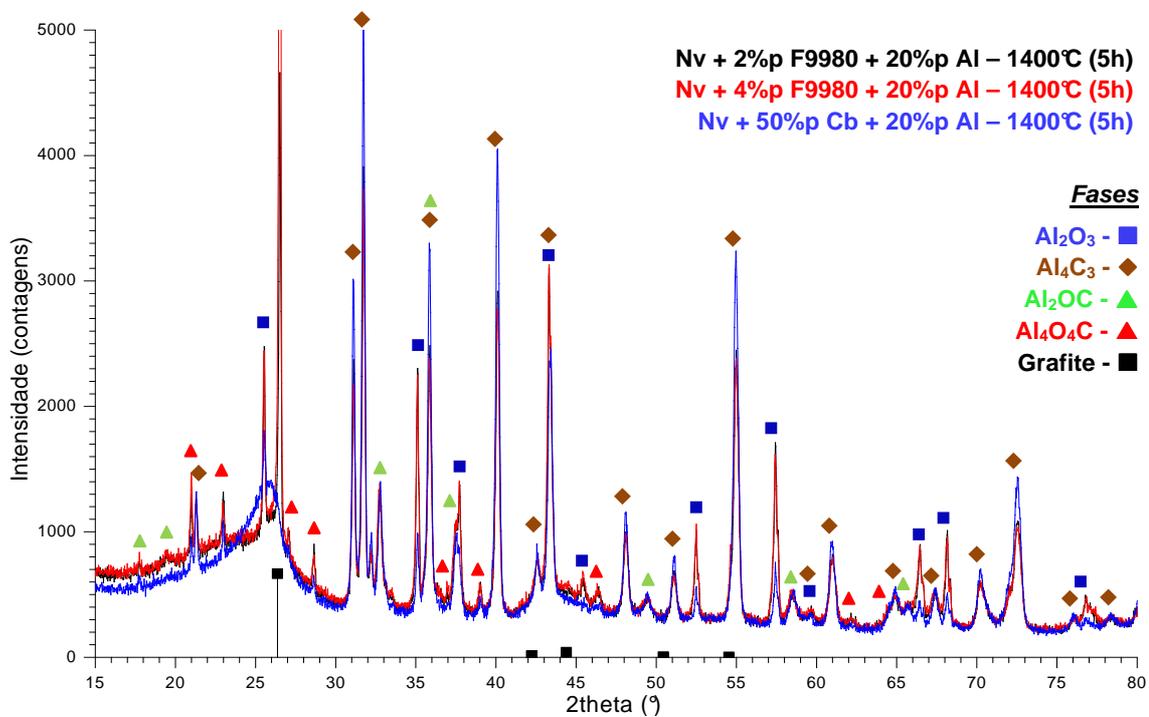


Figura 4.48 Difratomogramas de Nv + 2%p F9980 + 20%p Al, Nv + 4%p F9980 + 20%p Al e Nv + 50%p Cb + 20%p Al, tratadas a 1400°C .

Seria interessante efetuar uma comparação entre a quantidade de fase fibrosa formada na composição com ferroceno e nas com flakes de grafite. No entanto, como se constatou pelos difratogramas anteriores, já não seria possível fazer essa determinação por meio da análise de DRX. Aliás, o fato do surgimento dessa fase não ter ficado aparente pelos difratogramas leva a três hipóteses:

- Ela estaria presente nas amostras em teores inferiores a 5% (limite de detecção do DRX); ou
- Trata-se de uma fase amorfa; ou
- Ela seria composta por alguma fase que já aparecia nas amostras isentas de carbono grafítico, mas, na presença deste, a sua morfologia teria mudado.

Para averiguar tais possibilidades, várias amostras da composição Nv + 3%p Fc + 20%p Al foram preparadas de modo que, após o tratamento térmico a 1400°C, grande quantidade da fase fibrosa pudesse ser separada manualmente. Com isso tornou-se possível analisar essa fase por DRX de forma isolada, o que então produziu o difratograma da Figura 4.49.

Neste resultado as únicas fases cristalinas que se pode observar são a alumina e o grafite, sendo que as três bandas aparentes entre 10 e 50° também indicariam a presença de algum material amorfo. No entanto, por ser o principal composto presente, conclui-se que essa fase fibrosa seria constituída por alguma espécie de whiskers de alumina, morfologia que é confirmada pelas micrografias da composição Nv + 3%p Fc + 20%p Al (figuras 4.50, 4.51 e 4.52).

Pela Figura 4.50a pode-se ter uma noção mais exata de quão longos são esses whiskers, visto que eles alcançam comprimentos superiores a 200 µm. Pela textura emaranhada apresentada por essa fase, acredita-se até que comprimentos da ordem de milímetros podem estar sendo atingidos. Em relação ao diâmetro, como se pode visualizar diretamente pela Figura 4.51, as dimensões dessas estruturas são da ordem de 1 a 2 µm. Já a Figura 4.50b exemplifica uma região da amostra em que os whiskers não se desenvolveram, ficando aparentes apenas partículas (possivelmente de Al_4C_3) sobre a matriz de carbono.

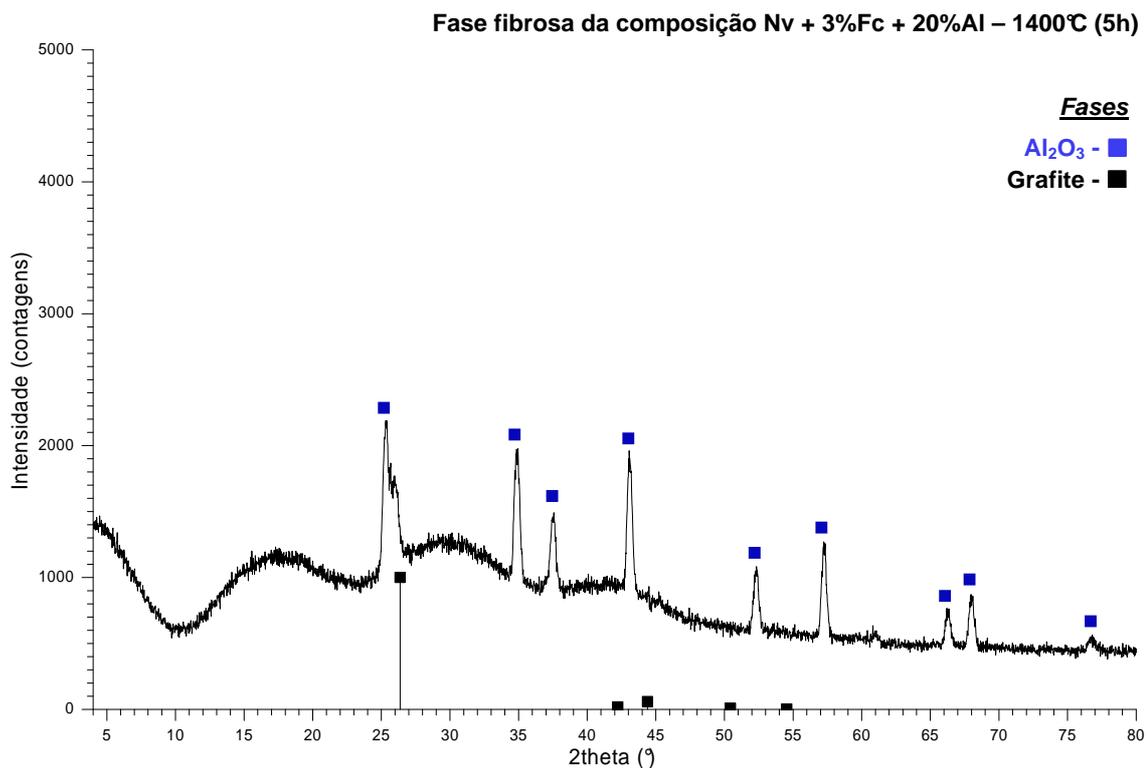


Figura 4.49 Difratoograma da fase fibrosa desenvolvida na composição Nv + 3%p Fc + 20%p Al, após tratamento a 1400°C.

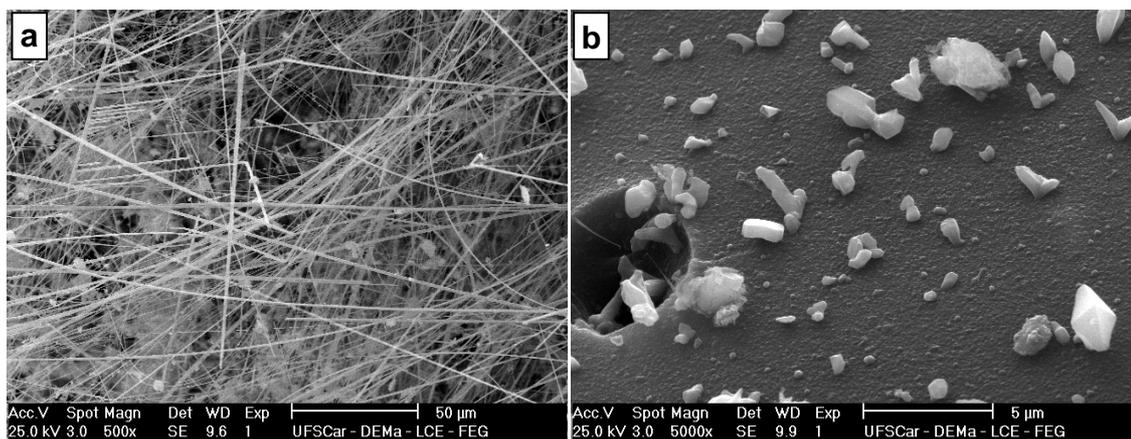


Figura 4.50 Micrografias da superfície de fratura da composição Nv + 3%p Fc + 20%p Al, tratada a 1400°C por 5h.

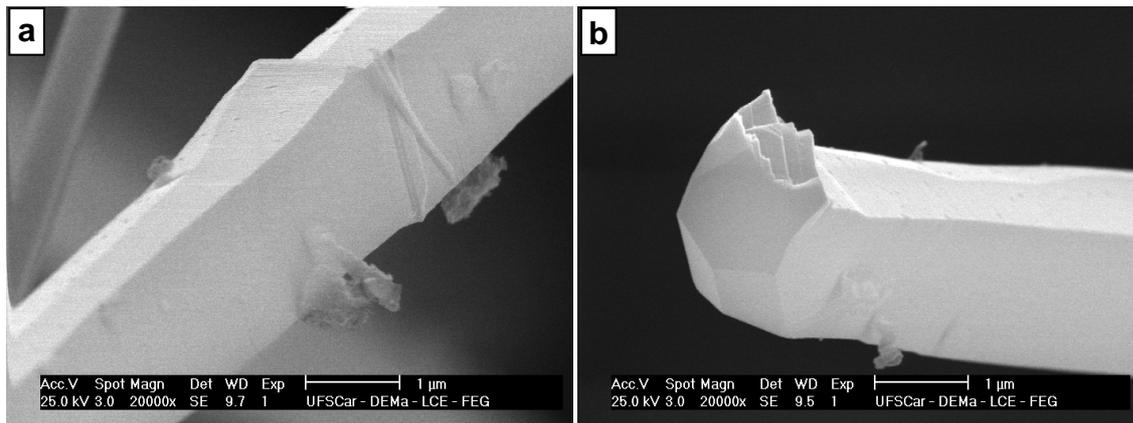


Figura 4.51 Whiskers de Al_2O_3 formado na composição $\text{Nv} + 3\% \text{p Fc} + 20\% \text{p Al}$ tratada a 1400°C por 5h.

Pelas imagens da Figura 4.51 também se nota que a seção transversal desses whiskers não é regular, mas apresenta uma geometria aproximadamente hexagonal. Apesar das irregularidades, o acabamento liso da superfície sugere que essas estruturas seriam de fato monocristais. Em suas superfícies também se nota a presença de fragmentos de uma espécie de membrana. Relacionando tal constatação aos resultados de DRX da fase fibrosa isolada (Figura 4.49), pode-se supor que tais membranas consistam de finas camadas de grafite, sendo que a explicação para a sua origem estaria na Figura 4.52. Nessa figura observa-se as imagens por elétrons secundários e retroespalhados de uma dupla de partículas de óxido de ferro (geradas pelo ferroceno) que, tendo atuado como catalisadores da grafitização, estão recobertas por uma camada de carbono expressiva. Partindo dessa camada aparenta então ter se iniciado o crescimento de dois whiskers de alumina que, por acabarem se inter cruzando, tiveram que mudar sua direção de crescimento e nisso deram origem a um único whisker.

Não foi possível verificar se o crescimento de outros whiskers ocorreu dessa mesma forma, mas dá-se como certo de que a relação de dependência dessas estruturas para com o grafite ocorre pelo papel que esse desempenha como provedor de sítios de nucleação.

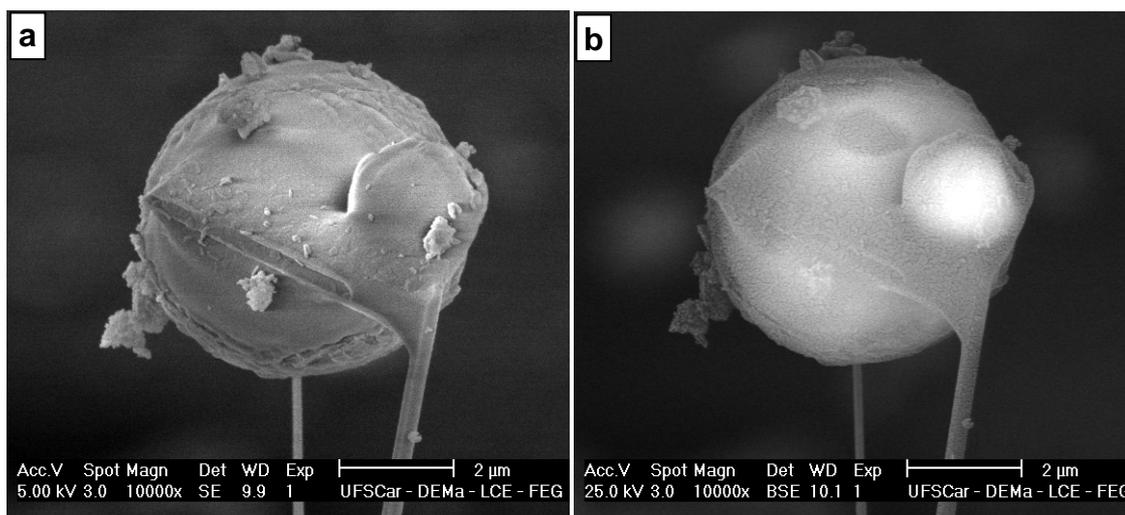


Figura 4.52 Imagens por elétrons secundários (a) e retroespalhados (b) de uma dupla de partículas de óxido de ferro geradas pelo ferroceno (na composição Nv, que estão envoltas pelo carbono grafitizado e a partir das quais se desenvolveu um whisker de alumina.

Recentemente, uma dependência similar a essa foi observada por Fan et al [94] para os whiskers de carbeto de silício. Comparando por meio de micrografias o produto das reações entre o silício e o grafite, o negro de fumo e o carbono fixado por uma resina termofixa, os autores observam que o grafite foi o único que deu origem a uma espécie de whisker de SiC curvado, isso à temperatura de 1000°C. Nas amostras com negro de fumo formaram-se apenas partículas sem morfologia específica, enquanto nas amostras preparadas com resina whiskers aciculares foram surgir a 1400°C. Fan et al [94] comentam que whiskers que apresentam alguma curvatura são mais vantajosos que os aciculares por possuírem a capacidade de emaranharem-se entre si (“interlocking”). Com isso, essas estruturas acabam proporcionando mais um mecanismo de tenacificação.

Já quanto ao seu desenvolvimento, pelas explicações de Fan et al [94] compreendeu-se que o número limitado de sítios reativos presente na superfície das partículas de grafite causaria o surgimento de uma densidade relativamente baixa de núcleos de SiC. Esses então poderiam crescer em uma direção preferencial (talvez condizente com alguma direção cristalina do grafite), dando assim origem aos whiskers.

A situação contrária é encontrada no caso do negro de fumo, pois a grande quantidade de sítios reativos na superfície dessas nanopartículas de carbono levaria os núcleos de SiC a crescerem simultaneamente em todas as direções, formando nisto partículas mais simétricas desse carvão.

Já a razão para o carbono da resina termofixa formar apenas whiskers aciculares não ficou tão clara. Fan et al [94] apenas mencionam que essas estruturas se desenvolveriam a partir das espécies gasosas (CH_4 , CO_2 e CO) liberadas com conversão da resina em carbono não-grafítico a altas temperaturas. Desse modo, subentendeu-se que nem whiskers nem partículas de SiC estariam sendo formadas a partir dos sítios reativos da própria superfície do carbono não-grafítico.

Embora seus experimentos tenham sido desenvolvidos apenas com o silício, acredita-se que essas teorias de crescimento de whiskers apresentadas por Fan et al [94] também sejam válidas para o caso do alumínio e de seus carbetos, oxicarbeto e, em vista dos resultados da Figura 4.52, também para o seu óxido.

Voltando-se às combinações entre ferroceno e alumínio, outro resultado obtido e que ainda não foi explicado se trata do fato da fase fibrosa só ter surgido em grande quantidade (a ponto de ficar visível a olho nu) quando o teor de alumínio foi reduzido de 80 para 20%p. Ou seja, por algum motivo, altos teores desse antioxidante acabaram por desfavorecê-la.

Sabendo que a fase fibrosa é um óxido e observando que com 80%p de Al a amostra ficou mais densa (em razão do aumento da fixação de carbono e da formação das fases com alumínio), uma explicação simples para esse efeito do teor de Al estaria na permeação do oxigênio. Diminuindo-se a porosidade também diminui a interação entre esse gás e a amostra, o que inevitavelmente prejudica a formação das fibras.

Esse prejuízo também ocorreu mesmo ao se trocar o agente grafitizante ferroceno pelo Carbores[®] P, como se pode ver nas fotos da Figura 4.53 da composição Nv + 40%p Cb + 80%p Al após a pirólise a 1400°C. Por elas se observa que a fase fibrosa ainda se formou, mas ficou restrita à borda superior

da amostra (Figura 4.53b), não ficando aparente a olho nu nem na lateral e nem no interior do corpo pirolisado.

A restrição às bordas muito possivelmente se deve ao pior acabamento superficial dessa região, o que então teria permitido uma maior penetração do oxigênio. Por outro lado, o melhor acabamento superficial da lateral da amostra tornou essa região selada. Adicionalmente, outro obstáculo que a redução da porosidade poderia ter colocado para o crescimento das fibras seria a redução do próprio espaço para que elas crescessem.



Figura 4.53 Imagens da amostra da composição $Nv + 40\%p\ Cb + 80\%p\ Al$ após tratamento a $1400^{\circ}C$: (a) dentro do cadinho com a fase fibrosa por cima, (b) visão lateral, pela qual se constata que a fase fibrosa se formou apenas nas bordas e (c) interior da amostra, onde essa fase não é observada a olho nu.

Assim, por depender da presença de oxigênio, o desenvolvimento “in-situ” dessas fibras no refratário não seria possível, e talvez nem mesmo interessante. Ainda que elas possam trazer algum benefício às propriedades mecânicas, há chances desses serem contrabalanceados pelos prejuízos que o oxigênio causa. Contudo, caso a adição dessas fibras aos refratários e mesmo seu uso em outras aplicações seja interessante, talvez então os resultados obtidos possam indicar um método eficiente para produzi-las.

Passando-se agora à análise da composição com o agente grafitizante ferroceno mais 20%p de silício, a microestrutura dessa é mostrada nas micrografias da Figura 4.54. Essas imagens mostram que dois tipos de whiskers surgiram nessa amostra: um com a morfologia convencional (Figura

4.54c) enquanto o outro com uma morfologia que pode ser classificada como “dumbbell-shaped” (figuras 4.54a e c).

De fato, esses whiskers são similares aos que Li, Aneziris et al [78] observam em um refratário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$, e que foram comentados na seção 2.4.1. Assim, nas figuras 4.54a e c, o que se estaria vendo são whiskers de SiC em que o $\text{SiO}_{(g)}$ presente na atmosfera se depositou em suas falhas de empilhamento. Isso então acabou levando à formação dessas estruturas esféricas sobre eles denominadas como “beads”, as quais seriam amorfas.

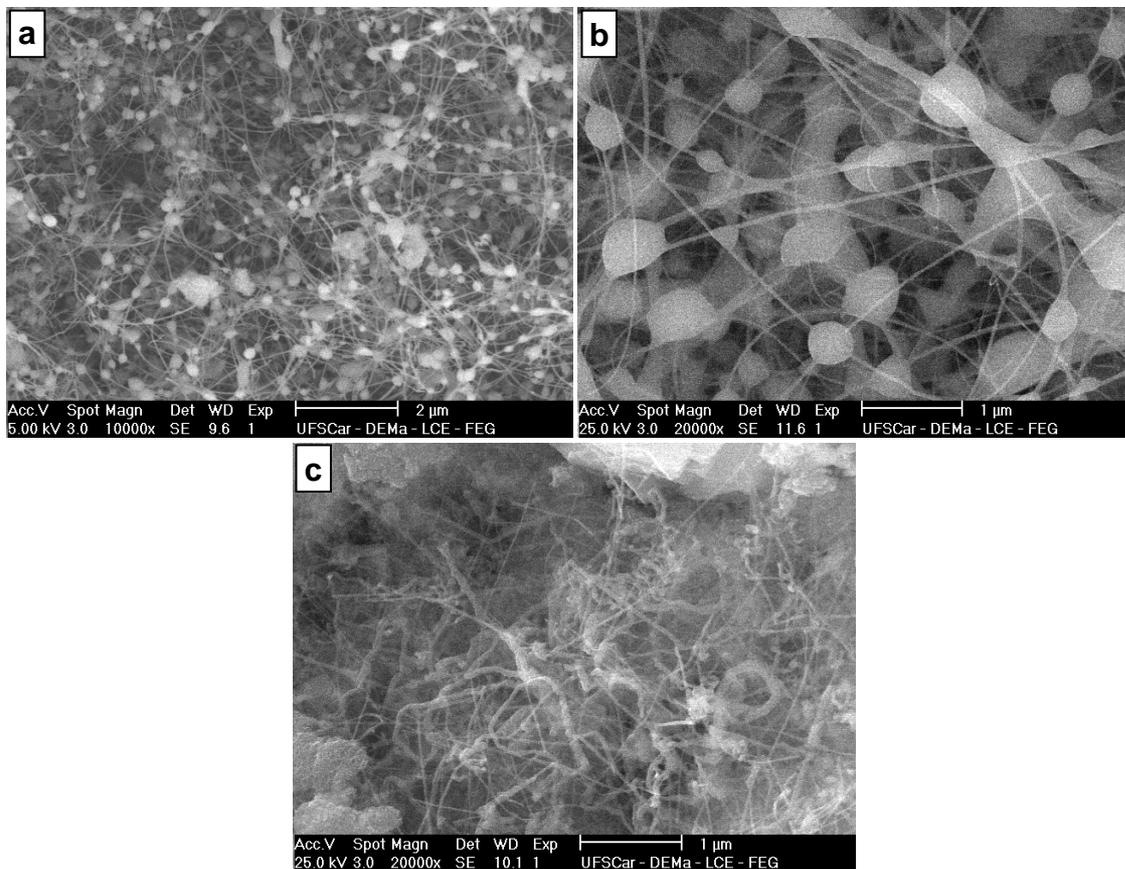


Figura 4.54 Micrografias da superfície de fratura da composição $\text{Nv} + 3\% \text{Fc} + 20\% \text{Si}$, tratada a 1400°C por 5h.

Entretanto, ao contrário do que ocorreu na composição com alumínio, não ficou aparente por essas micrografias o porquê da grafitação com o ferroceno ter levado à formação dessa microestrutura em particular. Porém, observando a superfície de fratura a olho nu, pode-se desenvolver uma

explicação parcial e também chegar à conclusão de que esses whiskers “dumbbell-shaped” de SiC não constituiriam uma fase interessante no refratário.

A Figura 4.55 mostra então a superfície de fratura das composições Nv + 3%p Fc + 20%p Si (à esquerda) e Nv + 20%p Si (à direita). Logo se percebe que, no caso da primeira, a deposição do SiO₂ produzido durante a pirólise ocorreu mais por dentro da própria amostra, enquanto para a segunda composição a deposição já ocorreu mais na superfície externa.

Nas imagens por MEV, as regiões da superfície de fratura da amostra Nv + 3%p Fc + 20%p Si que apresentaram o mesmo aspecto visto na Figura 4.54a são justamente aquelas que estão recobertas pela camada de óxido de silício (seta vermelha na Figura 4.55). Nas regiões isentas dessa cobertura (seta verde na Figura 4.55), o que se observou foram imagens similares à da Figura 4.54c.

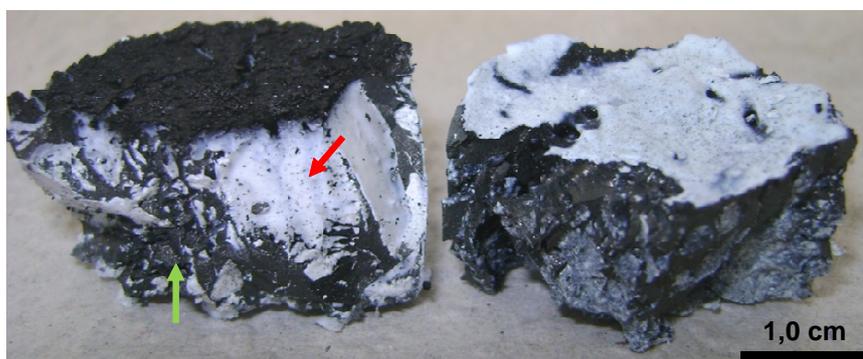


Figura 4.55 Imagens das amostras das composições Nv + 3%p Fc + 80%Al (à esquerda) e Nv + 80%Al (à direita), após tratadas a 1400°C por 5h.

Assim, a morfologia “dumbbell-shaped” só foi possível nesse caso por causa da grande oxidação do silício dentro da amostra, o que não é desejável que se ocorra no refratário. Além disso, essas camadas oxidadas ocorreram apenas porque a amostra retraiu muito e apresenta porosidade elevada. Nas amostras em que o teor de silício foi de 80%p, a retração e a porosidade foram menores, fazendo com que não surgissem essas camadas oxidadas em regiões internas.

Quanto ao motivo para que na composição Nv + 3%p Fc + 30%p Si a deposição do óxido de silício na parte interna na amostra tenha sido bem maior que na composição correspondente isenta do agente grafitizante (como se nota pela Figura 4.55), duas possibilidades são cogitadas.

Uma delas é que as partículas de Fe_2O_3 recobertas por carbono tenham levado à produção de maior número ou de um tipo diferente de whisker (tal como ocorreu com o alumínio), o que então favoreceu a deposição do $\text{SiO}_{(g)}$ por dentro da amostra. Já a segunda possibilidade é que as próprias espécies formadas na degradação do ferroceno tenham levado a isso. Estando presentes na fase gasosa, o Fe e o FeO poderiam ter alterado o estado de equilíbrio do $\text{SiO}_{(g)}$, levando-o a se precipitar.

Por esses resultados então se conclui que a grafitização catalítica com o ferroceno de fato ocorre na presença dos componentes mais comuns dos refratários MgO-C, e que ela pode afetar em alguma extensão as reações desenvolvidas pelos antioxidantes. No entanto, ainda seria necessário avaliar as suas conseqüências em uma composição refratária real para saber se esse efeito poderia trazer algum benefício significativo. Acredita-se que seja mais interessante realizar tal avaliação em uma composição com alto teor de resina fenólica (como um concreto, por exemplo), já que assim o carbono produzido por ela na pirólise estaria presente em maior quantidade e, portanto, teria uma maior influência sobre o desempenho do refratário

4.2.4 Conseqüências da adição do Carbores[®] P para as combinações entre antioxidantes e TiO_2

Em vista das novas informações trazidas por Fan et al [94] sobre a importância do carbono grafitico para o desenvolvimento de fases como whiskers, decidiu-se por repetir as combinações entre Si, Al e TiO_2 , mas agora fazendo-se a adição do piche Carbores[®] P. Aneziris et al [4,5,6] de fato sempre utilizaram esse piche em suas composições modelo, mas em nenhum momento mencionou-se que ele poderia ser essencial para a formação das nanoestruturas.

Para servirem como referência, primeiramente foram preparadas e tratadas a 1400°C as composições Nv + 40%p Cb + 80% p Al e Nv + 40%p Cb + 80%p Si. As suas microestruturas são apresentadas na Figura 4.57, enquanto a Figura 4.56 reapresenta as microestruturas das composições equivalentes sem Carbores[®] P.

Para as composições com silício (figuras 4.56b e 4.57b) a adição do Carbores[®] P não aparenta ter trazido grandes alterações, formando-se em ambas grande quantidade de whiskers similares em dimensões e formatos. Já para as composições com alumínio a adição do piche causou diferenças bastante expressivas.

Na Figura 4.57a nota-se ao fundo a presença de uma fase composta por camadas que se acredita ser o carbono em processo de grafitação formado pelo Carbores[®] P. Pela comparação com a composição contendo apenas resina (Figura 4.56a), conclui-se que esse carbono teria catalisado tanto a formação de whiskers (aciculares, e com diâmetro de $\approx 100\text{nm}$), como também de uma fase em formato de placas, que aparenta estar crescendo a partir das bordas das camadas de carbono. Pode-se perceber que a composição das placas é distinta do substrato do qual elas se originam pelo contraste de brilho (o que ainda ficou mais aparente nas imagens por elétrons retroespalhados, que não são mostradas aqui).

Considera-se que os whiskers sejam constituídos pelo Al_4C_3 e pelos oxicarbeto de alumínio, enquanto as placas seriam predominantemente de Al_4C_3 . Tomando como base novamente o trabalho de Fan et al [94], uma explicação encontrada para a formação dessas duas morfologias distintas seria que os whiskers se desenvolveram a partir de regiões onde o sítios de nucleação proporcionados pelo carbono do piche eram mais escassos, ou em que o espaço disponível para o crescimento de estruturas largas era mais limitado. Já as placas teriam crescido em regiões em que o carbono se encontrava em processo de grafitação avançado, o que tornou algumas bordas das camadas de grafenos suficientemente regulares para permitir que elas funcionassem como substrato para o crescimento de uma estrutura bidimensional.

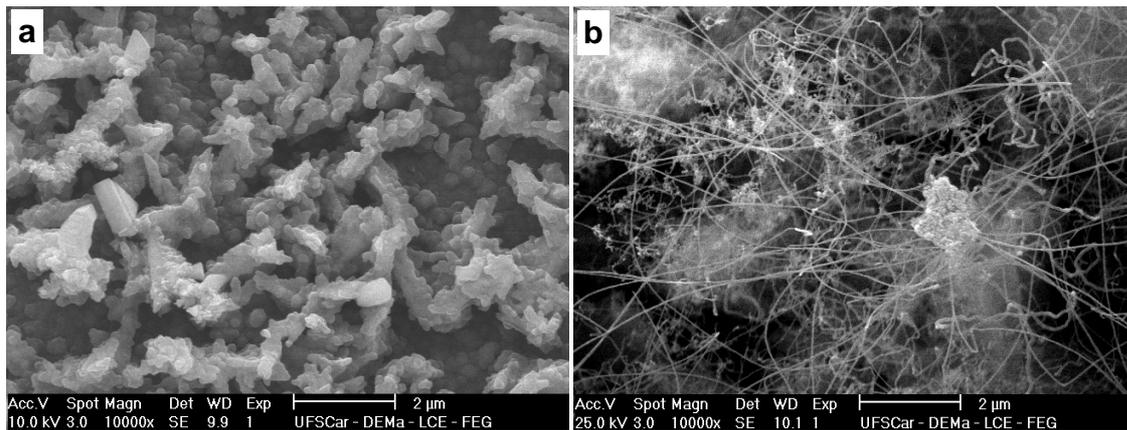


Figura 4.56. Micrografias da superfície de fratura das composições Nv + 80%p Al (a) e Nv + 80%p Si (b), tratadas a 1400°C por 5h .

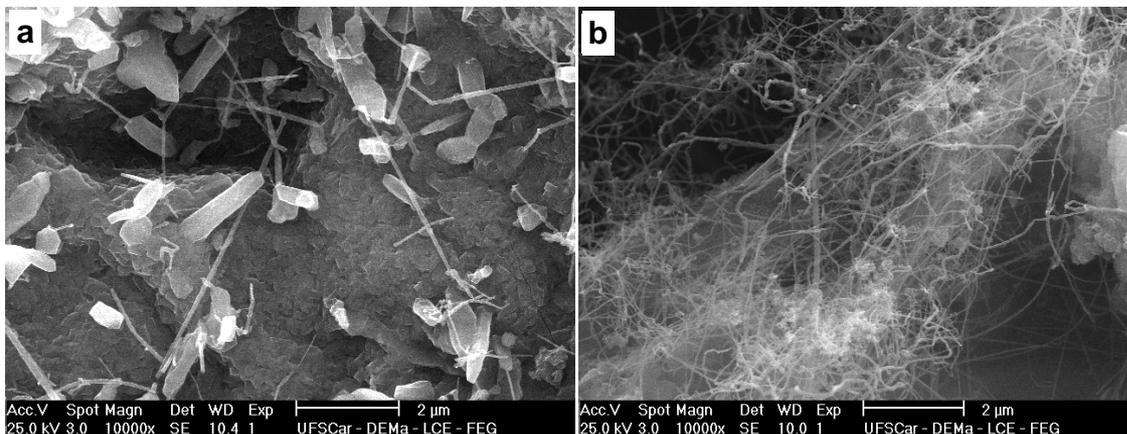


Figura 4.57 Micrografias da superfície de fratura das composições Nv + 40%p Cb + 80%p Al (a) e Nv + 40%p Cb + 80%p Si (b), tratadas a 1400°C por 5h.

Fazendo-se agora a adição dos 11%p de titânia, as microestruturas resultantes são apresentadas na Figura 4.58 para a composição com alumínio, e Figura 4.59 para a com silício. Porém, em ambas se verifica novamente apenas a presença de whiskers não muito diferentes em aspecto dos da Figura 4.57.

Algumas mudanças até ocorreram na composição com alumínio, pois, da Figura 4.57a para a Figura 4.58a, os whiskers aparentam ter aumentado em número (embora também tenham ficado mais concentrados em alguns pontos)

e também se tornaram mais curvados. Desse modo, na composição com titânia, o conjunto dessas estruturas apresentou um aspecto mais emaranhado.

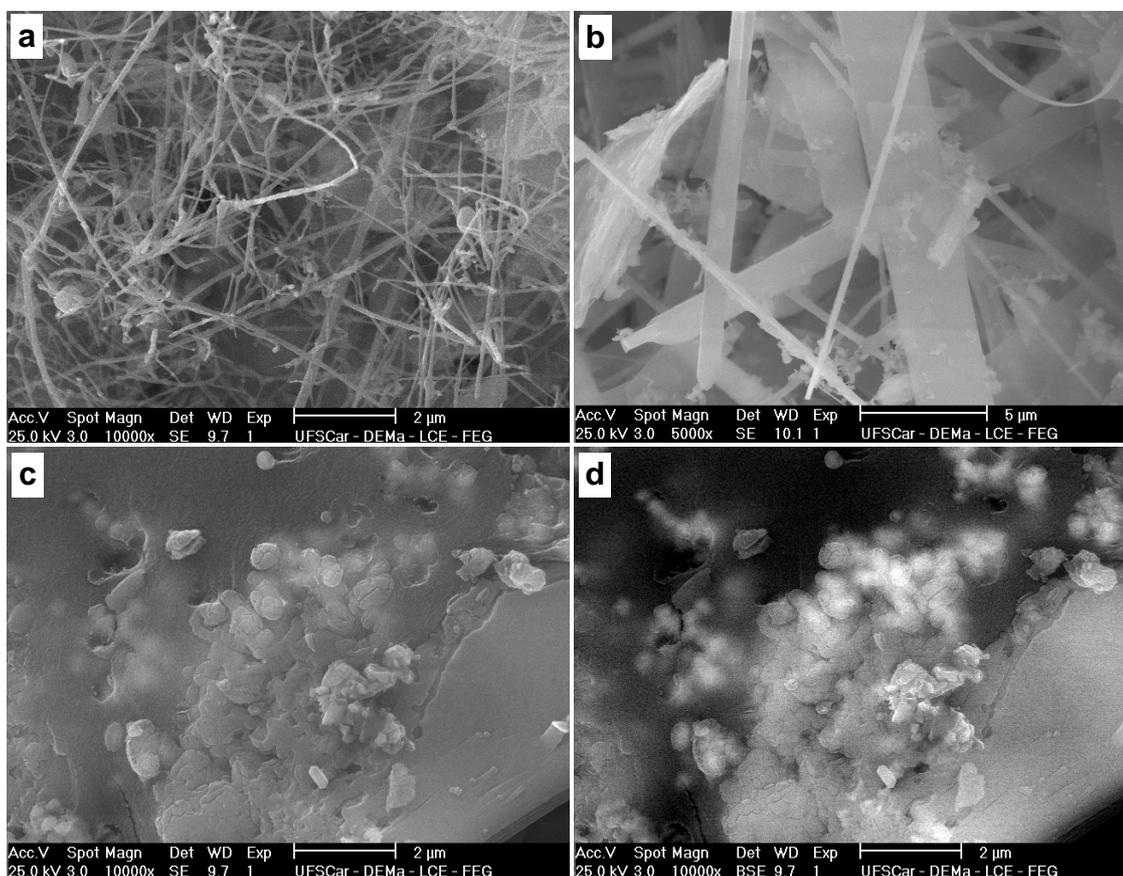


Figura 4.58 Micrografias da superfície de fratura da composição Nv + 11%p TiO_2 + 40%p Cb + 80%p Al, tratada a 1400°C por 5h.

Segundo Fan et al [94] o ganho dessa curvatura já seria benéfico para as propriedades mecânicas do refratário, mas o fato é que nessa composição modelo novamente não se verificou nenhum whisker “dumbbell-shaped”. Portanto, definitivamente não foi possível reproduzir os resultados dos trabalhos de Aneziris et al [4,5,6].

Quanto a outros aspectos da microestrutura, na composição com alumínio e titânia também se verificou uma estrutura de placas (Figura 4.58b) que se acredita que tenha a mesma origem das que estavam começando a se formar na Figura 4.57a. Já o TiC, assim como na Figura 4.41 (composição isenta de Carbores[®] P), apareceu novamente apenas por baixo da superfície

de fratura. Nas figuras 4.58 c e d um mesmo ponto da amostra é visualizado no modo elétrons secundários e no modo elétrons retroespalhados, ficando constatada nas regiões mais claras a presença do titânio. O aspecto esfumado dessas regiões na imagem por elétrons retroespalhados se deve justamente ao TiC estar presente em diferentes níveis de profundidade.

Na composição com silício e titânia os whiskers (figuras 4.59a e b) também não mostram terem sido significativamente afetados pela adição desse óxido. Porém, muitas vezes pode ser difícil comparar essas morfologias entre amostras diferentes, pois fatores como o espaço disponível para que eles cresçam já acabam alterando o modo como eles se organizam. Assim, preferiu-se sempre compará-los mais em termos de formato e dimensões.

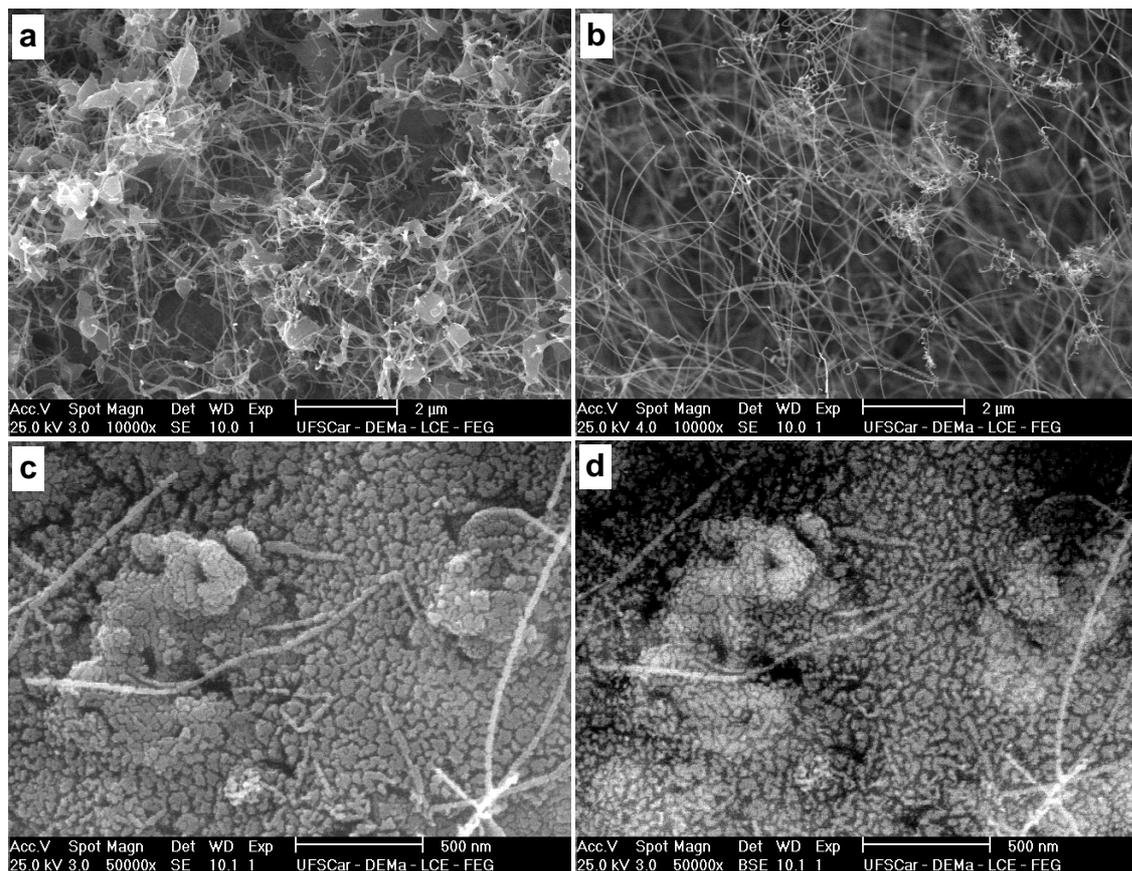


Figura 4.59 Micrografias da superfície de fratura da composição Nv + 11%p TiO₂ + 40%p Cb + 80%p Si, tratada a 1400°C por 5h.

Assim como a Figura 4.45 (composição isenta de Carbores[®] P), as figuras 4.59c e d também mostram que as fases com titânio novamente ficaram aparentes na superfície de fratura no caso da combinação Si + TiO₂. Porém, a morfologia delas se alterou, ficando visíveis partículas mais finas que na Figura 4.45, e aparentemente achatadas. Essas alterações muito provavelmente são outra conseqüência do carbono proveniente do Carbores[®] P.

Os difratogramas dessas quatro composições com piche são apresentados nas figuras 4.60 e 4.61. As fases desenvolvidas foram exatamente as mesmas vistas nas composições em que a resina era a única fonte de carbono, com exceção apenas do AlN, pois na Figura 4.29 esse nitreto foi observado. Assim, a adição do Carbores[®] P de alguma forma impediu a formação dessa fase específica.

Nesses dois conjuntos de difratogramas também se nota que, apesar das mudanças significativas que o Carbores[®] P causou no aspecto do carbono (pelo que se viu em micrografias como a da Figura 4.57a), pelo DRX se verificou apenas um pequeno aumento na intensidade da banda a 26°.

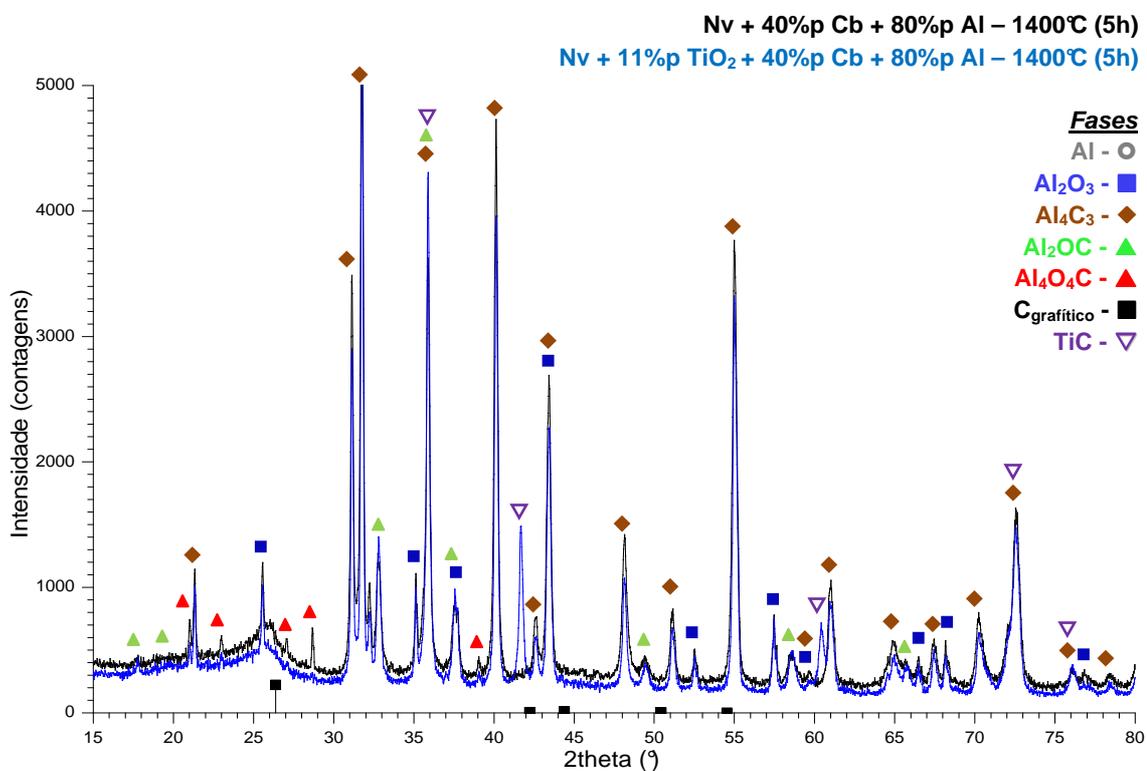


Figura 4.60 Difratogramas das composições Nv + 40%p Cb + 80%p Al e Nv + 11%p TiO₂ + 40%p Cb + 80%p Al, tratadas a 1400°C.

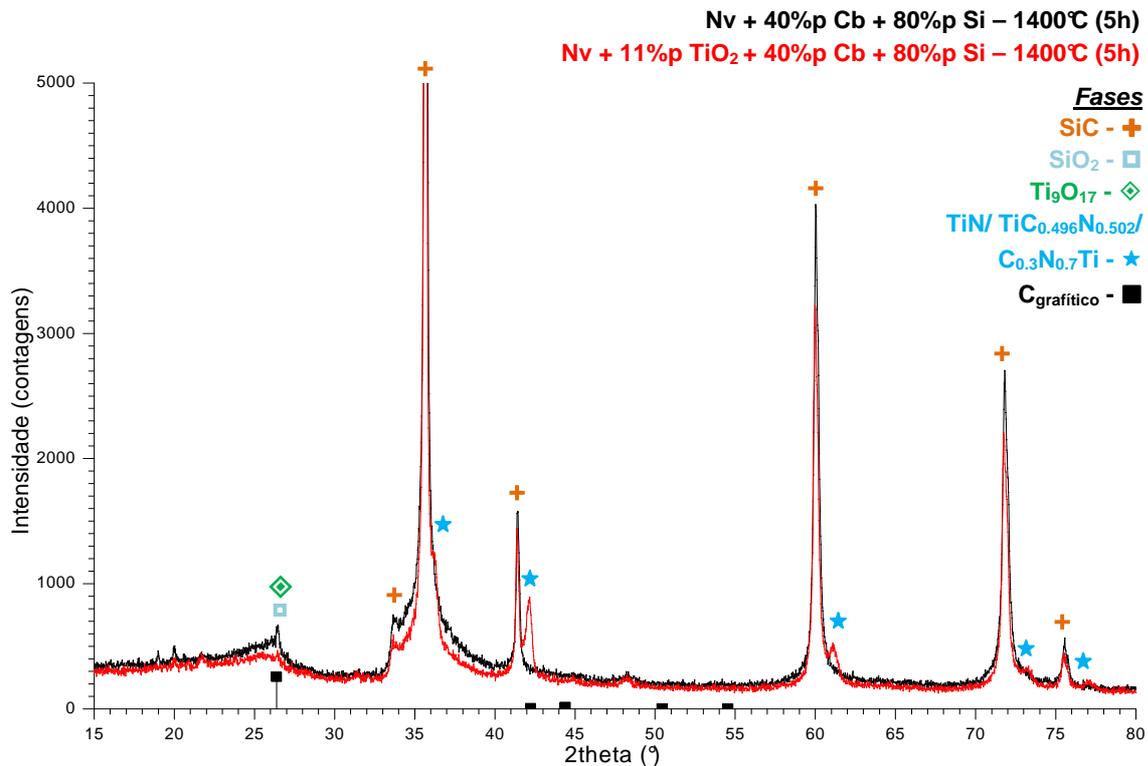


Figura 4.61 Difratomogramas das composições Nv + 40%p Cb + 80%p Si e Nv + 11%p TiO₂ + 40%p Cb + 80%p Si, tratadas a 1400°C.

Portanto, mesmo com a adição do Carbores[®] P a reprodução dos resultados de Aneziris et al [4,5,6] não foi possível. A principal explicação que se cogita para isso está no que já se comentou sobre a sensibilidade que as composições modelo devem apresentar frente a quaisquer alterações nas matérias-primas, nas proporções entre elas e no processo e na atmosfera de pirólise.

Porém, como se pode verificar pelos testes com uma composição de tijolos MgO-C que são descritos no Apêndice B deste projeto, a aditivação dela com combinações entre Si, Al e TiO₂ também não proporcionou os ganhos em propriedade descritos por Aneziris et al [4,5,6]. Sendo que tal composição contém tanto a resina como o piche Carbores[®] P e flakes de grafite como fontes de carbono.

5 CONCLUSÕES

Pela revisão e análise crítica da literatura desenvolvida neste projeto, verificou-se a grande variedade de fontes de carbono que podem ser aplicadas para a produção de refratários, as vantagens e desvantagens de cada uma, e a crescente preocupação com aspectos de sustentabilidade e salubridade no momento de selecioná-las. São justamente nesses aspectos que residem algumas das principais vantagens das resinas termofixas frente a outros ligantes orgânicos. Porém, apesar disso, constatou-se que até hoje o estudo e aperfeiçoamento desses polímeros para a aplicação em refratários é um objetivo de poucos trabalhos da literatura.

Ainda assim, também se pôde averiguar que tanto o conhecimento sobre o carbono de uma forma geral como sobre o carbono não-grafítico só veio a ser mais aprofundado recentemente. Com tais novas informações e fazendo-se uso das técnicas analíticas atuais, pode-se esperar que dentro em breve se torne realmente possível compreender a complexa relação entre a resina precursora e o carbono obtido de sua pirólise, permitindo assim o desenvolvimento de termofixos com características mais vantajosas para o uso em refratários, como maior capacidade de fixação de carbono e talvez até mesmo capacidade de grafitização.

Em relação aos resultados experimentais, estes comprovaram a validade da técnica de grafitização catalítica patenteada por Bartha et al [1], isso na medida em que ela de fato proporcionou uma cristalização apreciável do carbono fixado pela resina fenólica em temperaturas acima de 800°C. No entanto, contradizendo o que afirmam esses pesquisadores, verificou-se que essa cristalização não promoveu qualquer aumento da resistência à oxidação frente ao carbono formado pela resina isenta de agentes grafitizantes. Além disso, uma vez que pelas micrografias obtidas constatou-se que essa técnica promove a grafitização da amostra de forma heterogênea e puntual, tal comportamento torna ainda mais improvável que ela possa proporcionar qualquer melhoria na resistência à oxidação dos refratários contendo carbono.

Por outro lado, a grafitização catalítica ao menos se mostrou capaz de alterar o carbono a ponto de modificar de forma visível as suas reações com os

antioxidantes. Tanto nas amostras combinando o alumínio ao ferroceno como o alumínio ao Carbores[®] P e aos flakes de grafite, houve a formação de significativa quantidade de uma fase fibrosa constituída pelo que se identificou como sendo whiskers de alumina. Assim, nesse aspecto, a grafitização catalítica proporcionou um resultado similar ao obtido com fontes de carbono grafitizáveis. Entretanto, não se acredita que essa e outras possíveis mudanças nas reações do carbono sejam suficientes para explicar todos os benefícios que Bartha et al [1] e Jansen et al [2,3] atribuem a essa técnica.

Assim, a grafitização eficiente do carbono fixado pelos polímeros termofixos ainda permanece como uma meta a ser atingida. Inclusive, com base na análise crítica feita na seção 4.1.3.3 sobre a competição entre a grafitização e a estruturação do carbono não-grafítico, acredita-se que para atingir essa meta poderão ser necessárias alterações bem profundas, afetando a resina e/ou o carbono fixado a nível molecular ou mesmo atômico. Aparentemente essa seria a única maneira de levar a grafitização a se desenvolver da forma mais homogênea possível.

Com relação à análise das fases estudadas por Aneziris et al [4,5,6], todos os carbetos, oxicarbets e carbonitretos que eles descrevem foram identificadas por DRX, mas, em termos de morfologia, apenas as fases com titânio aparentaram ter sido reproduzidas. Tanto nas amostras sem como nas amostras com Carbores[®] P, não se verificou o desenvolvimento dos whiskers “dumbbell-shaped” que, de acordo com os trabalhos desses pesquisadores, proporcionariam ganhos expressivos às propriedades dos refratários.

A morfologia “dumbbell-shaped” foi observada apenas na amostra em que se combinou o silício com o agente grafitizante ferroceno. O motivo para que a grafitização catalítica tenha levado a tal resultado é desconhecido, mas, de qualquer modo, o fato é que essa morfologia ocorreu apenas em algumas regiões da amostra, as quais se encontravam recobertas por uma camada de óxido de silício visível a olho nu. Em razão disso, acredita-se que esses whiskers “dumbbell-shaped” de SiC com “beads” de SiO₂ poderiam surgir apenas nas regiões do refratário em que houve uma significativa penetração de oxigênio, o que não é algo desejável no uso desses materiais.

Quanto a não formação dos whiskers “dumbbell-shaped” dos carbetos e oxicarbeto de alumínio nas composições com TiO_2 , uma das explicações que se cogita para esse resultado está relacionada justamente aos problemas apontados quanto ao uso das composições modelo. Como se pôde verificar no caso dos whiskers de alumina, mudanças nas proporções dos reagentes e as conseqüências disso para a porosidade da amostra têm grande impacto sobre o desenvolvimento dessas estruturas (e provavelmente de qualquer estrutura formada a partir de reagentes gasosos). Assim, as pequenas diferenças entre as composições preparadas neste projeto e as analisadas por Aneziris et al [4,5,6] (matérias-primas utilizadas, formulação, condições tratamento térmico, etc.) já poderiam estar sendo suficientes para afetar substancialmente a formação dos whiskers.

Somando tal sensibilidade ao fato de que todos os componentes do refratário participam e/ou interferem na formação de suas fases (como foi visto para o caso do MgO e do carbono grafitico), chega-se à conclusão de que as composições modelo dificilmente podem refletir como a microestrutura desses materiais se desenvolverá realmente. Portanto, essa metodologia pode proporcionar resultados equivocados quando usada com tal propósito, ainda mais no caso dessas composições serem demasiadamente simplificadas.

Apesar desta incerteza quanto a sua credibilidade, as micrografias das composições modelo apresentadas neste projeto proporcionaram uma relevante amostra da variedade de morfologias que podem estar surgindo nos refratários MgO-C . Os whiskers são certamente os que mais se destacam, tendo sido encontrados nas mais diversas formas, dimensões e arranjos, além de também variarem bastante em termos de composição química. Tanta diversidade levanta a questão de como cada tipo de whisker estaria contribuindo para com o desempenho do refratário.

Outros resultados interessantes surgiram das combinações entre silício e alumínio. Esses antioxidantes demonstraram interferir bastante nas reações um do outro, e seu uso conjunto proporcionou duas importantes vantagens ao inibir a formação da fase hidratável Al_4C_3 , ao mesmo tempo em que favoreceu a formação de grande quantidade de espinélio.

Contudo, enquanto entre as composições modelo com MgO a combinação Si + Al foi a única a não proporcionar o surgimento de grande quantidade de whiskers, nos testes com tijolos MgO-C (descritos no Apêndice B) a combinação Si + Al levou justamente às melhores propriedades mecânicas dentre todas as formulações avaliadas. Assim, confrontando esses dois resultados, torna-se inevitável questionar se os whiskers de fato podem ser tão benéficos para os refratários como são para os compósitos convencionais, e se não existiriam outras morfologias e microestruturas ainda mais vantajosas.

Em razão desta aparente contradição e de outros aspectos que se pôde observar (como o predomínio dos whiskers em meio aos poros das composições modelo, ao invés de em meio à matriz de fato), julga-se necessário estudar mais detalhadamente sobre como essas estruturas estariam atuando nos refratários contendo carbono.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base no que foi analisado e concluído neste trabalho, sugere-se para o futuro a realização dos seguintes estudos:

- Aplicar os agentes grafitizantes em composições refratárias de tijolos e concretos resinados para avaliar quais serão as conseqüências sobre o desempenho desses materiais. Sugere-se que esse teste seja feito tanto em tijolos como em concretos, uma vez que o maior teor de resina desses últimos pode levar os efeitos da grafitização a serem mais significativos;
- Avaliar mais detalhadamente como as etapas de cura e de pré-queima da resina podem estar afetando o resultado da grafitização;
- Sintetizar uma resina fenólica contendo o ferroceno ou outro agente grafitizante em sua estrutura química, isso com o intuito de verificar se a dispersão desses aditivos em nível molecular poderia levar à otimização de seu desempenho na posterior pirólise do termofixo;
- Preparar e avaliar a atuação como agentes grafitizantes de nano-pós de outros óxidos metálicos além do de Fe_2O_3 , objetivando verificar dessa maneira se a alteração do cátion metálico afetaria o resultado da grafitização;
- Avaliar a adição de agentes de acoplagem em refratários resinados (especialmente concretos), nisso objetivando melhorar a interação entre a resina líquida e as frações sólidas, aumentar a resistência mecânica a verde e reduzir as conseqüências negativas da retração da resina durante a pirólise;
- Estudar em maiores detalhes como whiskers e morfologias similares, formadas tanto “in-situ” com “ex-situ”, poderiam estar atuando nos materiais refratários, isso de modo a adquirir uma real noção dos benefícios dessas estruturas.

7 BIBLIOGRAFIA

1. BARTHA, P.; JANSEN, H.; DALDRUP, H. G. **Carbonaceous refractory shaped body with improved oxidation behavior and batch composition and method for producing the same.** US 6846766 B1, 25 Janeiro 2005.
2. JANSEN, H. et al. **Microstructure and mechanical behaviour of magnesia-carbon bricks bonded by catalytically activated resins.** Unified International Technical Conference on Refractories (UNITECR). Verlag Schmid: Dresden. 2007. p. 38-41.
3. JANSEN, H. Bonding of MgO-C bricks by catalytically activated resin. **Millennium Steel International**, p. 95-98, 2007.
4. ANEZIRIS, C. G.; KLIPPEL, U. **Thermal shock behaviour of carbon bonded MgO-C refractories with inorganic micro- and/or nano-additions.** 5th European Oxygen Steelmaking Conference. Verlag Stahleisen: Aachen. 2006. p. 581-586.
5. ANEZIRIS, C. G. et al. Functional refractory material design for advanced thermal shock performance due to titania additions. **International Journal of Applied Ceramic and Technology**, v. 4, n. 6, p. 481-489, 2007.
6. ANEZIRIS, C. G.; HUBÁLKOVÁ, J.; BARABÁS, R. Microstructure evaluation of MgO–C refractories with TiO₂- and Al-additions. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 1, p. 73-78, 2007.
7. BUGAYEV, K. et al. **Iron and steel production.** 1º Edição. ed. Book for Business: Nova York, 1971. 252 p.
8. BROSANAN, D. A. Corrosion of refractories. In: SCHACHT, C. A. **Refractories handbook.** 1º Edição. ed. Marcel Dekker: Nova York, 2004. Cap. 3, p. 39-78.
9. RICHMOND, C. Doloma refractories. In: SCHACHT, C. A. **Refractories Handbook.** 1º Edição. ed. Marcel Dekker: Nova York, 2004. Cap. 7, p. 183-200.
10. CARNIGLIA, S. C.; BARNA, G. L. **Handbook of Industrial Refractories**

- Technology:** Principles, Types, Properties and Applications. 1° Edição. ed. Noyes Publications: Park Ridge, 1992. 627 p.
11. ZHANG, S.; LEE, W. E. Spinel-containing refractories. In: SCHACHT, C. A. **Refractories handbook**. 1° Edição. ed. Marcel Dekker: Nova York, 2004. Cap. 9, p. 215-258.
 12. LANDY, R. A. Magnesia refractories. In: SCHACHT, C. A. **Refractories handbook**. 1° Edição. ed. Marcel Dekker: Nova York, 2004. Cap. 5, p. 109-150.
 13. SALOMÃO, R.; PANDOLFELLI, V. C. Efeito da adição de microssílica na hidratação de óxido de magnésio em concretos refratários. **Cerâmica**, v. 54, n. 329, p. 43-48, 2008.
 14. TSANG, D. K. L. et al. Graphite thermal expansion relationship for different temperature ranges. **Carbon**, v. 43, p. 2902–2906, 2005.
 15. PIERSON, H. O. **Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes: properties, processing and applications**. 1° Edição. ed. Noyes Publications: Park Ridge, 1993. 399 p.
 16. OLIVEIRA, I. R. et al. Artigo revisão: Estabilização de suspensões aquosas contendo grafite. **Cerâmica**, v. 46, n. 300, p. 186-195, 2000.
 17. EWAIS, E. M. M. Carbon based refractories. **Journal of Ceramic Society of Japan**, v. 112, n. 10, p. 512-532, 2004.
 18. ANEZIRIS, C. G. et al. **Flexibility of MgO-C refractories due to bending tests**. 47th International Colloquium of Refractories. Verlag Stahleisen: Aachen. 2004. p. 51-54.
 19. CHEN, X. et al. Effect of carbon aggregates on the properties of carbon refractories for a blast furnace. **Mettalurgical and Materials Transactions B**, v. 41, n. 2, p. 420-429, 2010.
 20. COOPER, C. F. Graphite containing refractories. **Refractories Journal**, v. 55, n. 6, p. 11-21, 1980.
 21. LEE, W. E.; ZHANG, S. Melt corrosion of oxide and oxide-carbon refractories. **International Materials Reviews**, v. 4, n. 3, p. 77-104, 1999.

22. LUBABA, N. C.; RAND, B.; BRETT, N. H. Compaction studies of MgO-flake graphite mixtures relevant to the fabrication of composite refractory materials. **British Ceramic Transactions and Journal**, v. 87, n. 5, p. 158-163, 1988.
23. LEE, W. E.; RAINFORTH, W. M. **Ceramic microstructures: property control by processing**. 1ª Edição. ed. Chapman & Hall: Londres, 590 p., 1994.
24. SADRNEZHAAD, S. K. et al. Oxidation Mechanism of C in MgO–C Refractory Bricks. **Journal of The American Ceramic Society**, v. 89, n. 4, p. 1308–1316, 2006.
25. WAL, R. L. V. et al. Carbon nanostructure examined by lattice fringe analysis of high resolution transmission electron microscopy images. **Site da NASA Center for Aerospace Information**, Maio 2003. Disponível em: <<http://gltrs.grc.nasa.gov/reports/2003/TM-2003-212214.pdf>>. Acesso em: 15 Agosto 2011.
26. Amorphous carbon. **IUPAC Compendium of Chemical Terminology - the Gold Book**, 1995. Disponível em: <<http://goldbook.iupac.org/A00294.html>>. Acesso em: 15 Agosto 2011.
27. Non-graphitic carbon. **IUPAC Compendium of Chemical Terminology - the Gold Book**, 1995. Disponível em: <<http://goldbook.iupac.org/N04193.html>>. Acesso em: 15 Agosto 2011.
28. Graphitization heat treatment. **IUPAC Compendium of Chemical Terminology - the Gold Book**, 1997. Disponível em: <<http://old.iupac.org/goldbook/G02692.pdf>>. Acesso em: 15 Agosto 2011.
29. HARRIS, P. J. F. New perspectives on the structure of graphitic carbons. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 30, n. 4, p. 235-253, 2005.
30. FRANKLIN, R. E. Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. **Proceedings of the Royal Society of London**, v. 209, n. 1097, p. 196-218, 1951.
31. KHANNA, R. et al. Dissolution of carbon from alumina-carbon mixtures into

- liquid iron: influence of carbonaceous materials. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 37, n. 4, p. 623-632, 2006.
32. WU, C.; SAHAJWALLA, V. Dissolution rates of coals and graphite in Fe-C-S melts in direct ironmaking: dependence of carbon dissolution rate on carbon structure. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 31, n. 1, p. 215-216, 2000.
33. WU, C.; SAHAJWALLA, V. Dissolution rates of coals and graphite in Fe-C-S melts in direct ironmaking: influence of melt carbon and sulfur on carbon dissolution. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 31, n. 2, p. 243-251, 2000.
34. IRIE, S.; RAPPOLT, J. Phenolic resins for refractories. In: PILATO, L. **Phenolic resins: a century of progress**. 1^o Edição. ed. Springer: Berlim, 2010. Cap. 19, p. 503-516.
35. ZOGLMEYR, G. Technical and environmental aspects of the use of phenolic resins in modern-day refractories. **Interceram**, v. 42, n. 3, p. 145-149, 1993.
36. ZHANG, S.; LEE, W. E. Carbon containing castables: current status and future prospects. **British Ceramic Transactions**, v. 101, n. 1, p. 1-8, 2002.
37. KHANNA, R.; SPINK, J.; SAHAJWALLA, V. Role of ash impurities in the depletion of carbon from alumina-graphite mixtures in to liquid iron. **ISIJ International**, v. 47, n. 2, p. 282-288, 2007.
38. PATEL, S. H. Surface property modifiers. In: XANTHOS, M. **Functional fillers for plastics**. 1^o Edição. ed. WILEY- VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2005. Cap. 19, p. 373-406.
39. O grafite. **Nacional de Grafite**. Disponível em: <<http://www.grafite.com/grafite.htm>>. Acesso em: 15 Agosto 2011.
40. LIAN, W. et al. The transformation of acetylene black into onion-like hollow carbon nanoparticles at 1000°C using an iron catalyst. **Carbon**, v. 46, n. 3, p. 525-530, 2008.
41. RAND, B.; MCENANEY, B. Carbon binders from polymeric resins and

- pitch, Part I - Pyrolysis behaviour and structure of the carbons. **British Ceramic Transactions Journal**, v. 84, n. 5, p. 157-165, 1985.
42. CARPIO, R. C. **Otimização no co-processamento de resíduos na indústria do cimento envolvendo custos, qualidade e impacto ambiental**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá. Itajubá, p. 194. 2005.
43. Petroleum pitch. **IUPAC Compendium of Chemical Terminology - the Gold Book**, 1995. Disponível em: <<http://goldbook.iupac.org/P04523.html>>. Acesso em: 15 Agosto 2011.
44. Sobre o coque. **Grupo Unimetal**. Disponível em: <http://www.grupounimetal.com.br/index.php?option=com_content&view=article&id=57&Itemid=131>. Acesso em: 15 Janeiro 2010.
45. Coal-derived pitch coke. **IUPAC Compendium of Chemical Terminology - the Gold Book**, 1995. Disponível em: <<http://old.iupac.org/goldbook/C01118.pdf>>. Acesso em: 15 Agosto 2011.
46. GARDZIELLA, A.; PILATO, L. A.; KNOP, A. **Phenolic Resins: Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology**. 2ª Edição. ed. Springer: Berlim, 2000. 560 p.
47. KRIVOKORYTOV, E. V.; GUR'EV, A. G.; POLYAK, B. I. High-carbon binders in refractories and corrosion-resistant ceramics technology (a review). **Glass and Ceramics (English translation of Steklo i Keramika)**, v. 55, n. 5-6, p. 144-147, 1998.
48. LEMON, P. H. R. B. Phenol formaldehyde polymers for bonding of refractories. **Transactions and Journal of the British Ceramic Society**, v. 84, n. 2, p. 53-56, 1985.
49. HAMPEL, M.; ANEZIRIS, G. C. **Carbon-bonded refractories – characterization of interaction between binder and graphite**. 49th International Colloquium on Refractories. Verlag Stahleisen: Aachen. 2006. p. 21-25.
50. LEE, W. E.; MOORE, R. E. Evolution of in situ refractories in the 20th

- century. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 6, p. 1385-1410, 1998.
51. DOLMATOV, L. V.; KUTUKOV, I. E.; SERKOVSKAYA, G. S. Petroleum binders and impregnating materials - substitutes for highly toxic coal products. **Chemistry and Technology of Fuels and Oils**, v. 38, n. 2, p. 135-137, 2002.
52. BUCHEBNER, G.; SAMPAYO, L.; SAMM, V. **Development, production and application of pitchbonded magnesiicarbon bricks with respect to their improved environmental compatibility**. 47th International Colloquium on Refractories. Verlag Stahleisen: Aachen. 2004. p. 42-45.
53. BOENIGK, W. et al. **MgO-C-bricks produced in a cold-mixing process using graphitic binder system**. 47^o International Colloquium of Refractories. Verlag Stahleisen: Aachen. 2004. p. 46-51.
54. SINGH, K. P.; PALMESE, G. R. Enhancement of phenolic polymer properties by use of ethylene glycol as a diluent. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, n. 5, p. 3096-3106, 2004.
55. LUBABA, N. C.; RAND, B.; BRETT, N. H. Effect of carbon binders on the development of porosity in MgO-graphite composite refractories. **British Ceramic Transactions and Journal**, v. 87, n. 5, p. 164-167, 1988.
56. WIESCHE, V. et al. **Synthetic resins as carbon forming agents for various refractories (carbon yields, analytical methods, structures and emissions)**. Unified International Technical Conference on Refractories (UNITECR). Reprints: Aachen. 1991. p. 260-264.
57. CHANDA, M.; ROY, S. K. **Industrial polymers, specialty polymers, and their applications**. 1^o Edição. ed. CRC: Boca Raton, 2008. 432 p.
58. YORITA, E. Resin bonded castable refractories. **Taikabutsu Overseas**, v. 9, n. 1, p. 32-34, 1988.
59. MACIEJEWSKI, M.; KEDZIERSKI, M.; BEDNAREK, E. Hyperbranched phenol-formaldehyde resins. **Polymer Bulletin**, v. 38, n. 6, p. 613-620, 1997.

60. KIM, Y. H. Hyperbranched polymers 10 years after. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 36, n. 11, p. 1685-1698, 1998.
61. LONG, T. E. New family of hyperbranched polymers enhance mechanical, rheological, processing performance. **Site da Innovations Report**, 2004. Disponível em: <http://www.innovations-report.com/html/reports/materials_science/report-27581.html>. Acesso em: 15 Agosto 2011.
62. OGOSHI, T. et al. Solubilization of single-walled carbon nanotubes by entanglements between them and hyperbranched phenolic polymer. **Carbon**, v. 47, n. 1, p. 117-123, 2009.
63. COSTA, L. et al. Structure-charring relationship in phenol-formaldehyde type resins. **Polymer Degradation and Stability**, v. 56, n. 1, p. 23-35, 1997.
64. Manual de Produtos Químicos. **Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB)**, 2001. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/gerenciamento-de-riscos/emergencias-quimicas/258-manual-de-produtos-quimicos>>. Acesso em: 15 Agosto 2011.
65. PAGLIOSA NETO, C.; GAUCKLER, L. J. **Rheological investigations of phenolic resin interactions with refractory raw materials**. Tese de Pós-Doutorado - Swiss Federal Institute of Technology (ETH). [S.l.], p. 94. 2004.
66. KO, T.; KUO, W.; CHANG, Y. Microstructural changes of phenolic resin during pyrolysis. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 81, p. 1084-1089, 2001.
67. LENGHAUS, K.; QIAO, G. G. H.; SOLOMON, D. H. 3,5-Dimethylphenol resole resins: their structure and mechanism of thermal decomposition leading to graphitisation. **Polymer**, v. 42, n. 18, p. 7523-7529, 2001.
68. LENGHAUS, K. et al. Controlling carbon microporosity: The structure of carbons obtained from different phenolic resin precursors. **Carbon**, v. 40, n. 5, p. 743-749, 2002.
69. GARDZIELLA, A.; SUREN, J.; BELSUE, M. Carbon from phenolic resins: carbon yield and volatile components - recent studies. **Interceram**, v. 41,

- n. 7-8, p. 461-467, 1992.
70. MCENANEY, B.; RAND, B. Carbon binders from polymeric resins and pitch. Part II - Structure and properties of the carbons. **British Ceramic Transactions**, v. 84, n. 6, p. 193-198, 1985.
71. HARRIS, P. J. F.; TSANG, S. C. High-resolution electron microscopy studies of non-graphitizing carbons. **Philosophical Magazine A: Physics of Condensed Matter, Structure, Defects and Mechanical Properties**, v. 76, n. 3, p. 667-677, 1997.
72. OYA, A.; OTANI, S. Catalytic graphitization of carbons by various metals. **Carbon**, v. 17, n. 2, p. 131-137, 1979.
73. OYA, A.; MARSH, H. Phenomena of catalytic graphitization. **Journal of Materials Science**, v. 17, n. 2, p. 309-322, 1982.
74. OYA, A. et al. An electron microscopic study on the turbostratic carbon formed in phenolic resin carbon by catalytic action of finely dispersed nickel. **Carbon**, v. 17, n. 1, p. 71-76, 1979.
75. OYA, A.; JIKIHARA, S.; OTANI, S. Catalytic graphitization of a phenolic resin carbon by nickel (~100 μm): selective gasification of three resultant components as studied by SEM. **Fuel**, v. 62, n. 1, p. 50-55, 1983.
76. YAMAGUCHI, A.; ZHANG, S.; YU, J. Effect of refractory oxides on the oxidation of graphite and amorphous carbon. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, n. 9, p. 2509-2511, 1996.
77. STAMATIN, I. et al. The synthesis of multiwalled carbon nanotubes (MWNTs) by catalytic pyrolysis of the phenol-formaldehyde resins. **Physica E**, v. 37, n. 1-2, p. 44-48, 2007.
78. LI, Y. W. et al. Formation of dumbbell-shaped B-SiC whiskers for the manufacturing of advanced composite refractories in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$. **Refractory Manual - Interceram**, p. 20-23, 2005.
79. SILAR® Silicon Carbide Whiskers. **Advanced Composite Materials**, 2009. Disponível em: <<http://www.acm-usa.com/whiskers.html>>. Acesso em: 15 Agosto 2011.

80. BAI, S. et al. Microstructure of dumbbell-shaped biomimetic SiC whiskers. **Chinese Journal of Materials Research**, v. 14, n. 5, p. 469-474, 2000.
81. ANEZIRIS, C. G.; HUBALKOVA, J. **Fireproof molded articles or materials and method for the production thereof**. US 2008/0280152 A1, 13 Novembro 2008.
82. LUZ, A. P.; PANDOLFELLI, V. C. Artigo revisão: atuação dos antioxidantes em refratários contendo carbono. **Cerâmica**, v. 53, n. 328, p. 334-344, 2007.
83. TROVATI, G. et al. Characterization of polyurethane resins by FTIR, TGA, and XRD. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, p. 263-268, 2010.
84. OMORI, M.; NAGASHIMA, K.; YAJIMA, S. Synthesis of ferrocene-phenol resins and liberation of iron particles by pyrolysis. **Bulletin of The Chemical Society of Japan**, v. 50, n. 5, p. 1157 - 1160, 1977.
85. WOODFIELD, B. F. et al. **Preparation of uniform nanoparticles of ultra-high purity metal oxides, mixed metal oxides, metals and metal alloys**. US 2008/0032132 A1, 7 Fevereiro 2008.
86. ABRAHAM, M. H. et al. Solvation descriptors for ferrocene, and the estimation of some physicochemical and biochemical properties. **New Journal of Chemistry**, v. 24, n. 10, p. 825-829, 2000.
87. PAGLIOSA, C. . V. A. . P. V. C. **HIGH THERMOMECHANICAL RESISTANCE MgO-C BRICKS FOR CRITICAL AREAS OF BOF CONVERTERS**. UNITECR 2009. Salvador, 2009.
88. CUI, C. et al. Spray forming of hypereutectic Al–Si alloys. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, n. 11, p. 5220–5228, 2009.
89. LEE, J. et al. Prediction of Si contents to suppress the formation of Al₄C₃ in the SiCp/Al composite. **Acta Materialia**, v. 46, n. 5, p. 1771-1780, 1998.
90. WIEDEMANN, H. G.; NERBELB, J.; RELLERB, A. Structuring and texturing aluminum oxides. **Thermochimica Acta**, v. 318, n. 1-2, p. 71-82 , 1998.
91. HASHIMOTO, S.; YAMAGUCHI, A. Synthesis of MgAl₂O₄ whiskers by an

- oxidation-reduction reaction. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, n. 2, p. 491-494, 1996.
92. SAITO, M.; NAGASHIMA, S.; KATO, A. Crystal growth of SiC whisker from the SiO_(g)-CO system. **Journal of Materials Science Letters**, v. 11, n. 7, p. 373-376, 1992.
93. LIEBMAN, J. F. Interplay of thermochemistry and structural chemistry, the journal and the discipline, part 2: volume 12, 2001. **Structural Chemistry**, v. 14, n. 4, p. 403-415, 2003.
94. FAN, H.; LI, Y.; SANG, S. Microstructures and mechanical properties of Al₂O₃-C refractories with silicon additive using different carbon sources. **Materials Science and Engineering A**, v. 528, n. 7-8, p. 3177-3185, 2011.
95. PAGLIOSA, C.; PANDOLFELLI, V. C. R2U-Ready-to-Use Castables. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 87, n. 1, p. 22-25, 2008.
96. GRIFFIN, R. **Vibratable resin-bonded refractory composition**. WO 92/17419, 15 Outubro 1992.
97. GAOMING, W. **Oxazolidine-based hardeners for the room temperature cure of resorcinol resins in the bonding of wood articles**. WO 1998/043813, 25 Março 1998.

APÊNDICE A: INFLUÊNCIA DAS FRAÇÕES SÓLIDAS SOBRE O COMPORTAMENTO REOLÓGICO DAS COMPOSIÇÕES RESINADAS

O tempo de gelificação da resina é uma variável importante na produção de refratários pré-moldados, mas principalmente na produção de concretos e massas refratárias. Nesses produtos, a cura precisa se iniciar e se desenvolver em tempos otimizados, isso tanto para proporcionar a eles uma trabalhabilidade suficiente, como para que os equipamentos nos quais eles atuam estejam rapidamente disponíveis para uso [95].

Além da própria resina e seus aditivos, as frações sólidas da composição refratária também podem ter grande efeito sobre o tempo de gelificação (quando, por exemplo, elas afetam o pH do meio). Sendo assim, considerou-se interessante avaliar por meio da reometria oscilatória como algumas dessas frações podem estar afetando esse parâmetro.

Contudo, a determinação do tempo de gelificação não foi feito apenas logo após o preparo das composições com resina, mas também em função de seu tempo de estoque. Essa análise é relevante, pois muitas vezes é desejável que os concretos e massas resinadas possam ser fornecidos já prontos para serem aplicados pelo usuário, isso ao invés do procedimento convencional de se fazer a mistura da composição apenas “in loco”. Entretanto, realizar a mistura com antecedência implica que a cura da resina não pode se desenvolver expressivamente durante o transporte e a estocagem do produto. Assim, o efeito das frações sólidas em função do tempo também deve ser considerado.

As frações sólidas avaliadas incluíram as magnésias do tipo sinter M30<45µm e do tipo cáustica QMag 200AR (que apresentam distribuições granulométricas próximas), os antioxidantes silício (Si) e alumínio (Al) e as fontes de carbono Carbores[®] P, negro de fumo e flakes de grafite. Já a resina permaneceu sendo a novolaca líquida Prefere[®] 88 5010R (Nv).

Porém, as composições somente puderam ser preparadas com teores relativamente baixos desses sólidos (15 a 30%v, em relação ao volume da composição total) devido à sensibilidade do equipamento. Um teor de sólidos excessivo levaria a viscosidade a ser tão elevada que o módulo de

armazenamento (G') já seria desde o início do ensaio superior ao módulo de perda (G''), o que então impossibilitaria a determinação do tempo de gelificação.

Esse teor limite também variou de acordo com a fração sólida em uso. Por exemplo, no caso do MgO M30<45 μ m, foi possível adicioná-lo à resina no teor de 30%v, enquanto o teor de flakes de grafite ficou limitado a 15%v. Com o intuito de permitir comparações mais diretas entre os resultados dos diferentes sólidos, as outras duas fontes de carbono avaliadas, o negro de fumo e Carbores[®] P, também foram adicionados na concentração de 15%v. Já o silício e o alumínio foram adicionados em 30%v, como o MgO.

As amostras analisadas foram preparadas em pequenas quantidades, utilizando-se um misturador de bancada convencional, aplicando rotações de até 1000 rpm. Os sólidos e aditivos foram adicionados aos poucos na resina sob mistura. No caso da adição dois ou mais componentes sólidos, adotou-se o procedimento de pré misturá-los para depois adicioná-los à resina, sendo o tempo total de mistura de cerca de 15 minutos.

Nestas análises utilizou-se o reômetro ThermoHAAKE, modelo RheoStress 300, equipado com um sensor de geometria placa-placa com diâmetro de 2 cm e espaçamento de 1 mm entre as placas. Os ensaios de reometria oscilatória foram realizados com a placa superior do sensor placa-placa oscilando a uma frequência de 1 Hz, de modo que a tensão de cisalhamento aplicada à amostra acaba por variar senoidalmente, alcançando o valor máximo pré-estabelecido de 5 Pa (parâmetros determinados para garantir o estabelecimento do regime viscoelástico linear). Com a frequência e a tensão máxima definidas, o ângulo de oscilação dependerá da resistência que a amostra oferece ao cisalhamento.

A deformação sofrida pela amostra será parcialmente viscosa e parcialmente elástica, as quais são representadas pelos já citados módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G''), respectivamente. Esses dois parâmetros compõem o módulo complexo (G^*), valor que representa a resistência à deformação total que uma substância impõe ao ser submetida à tensão oscilatória. À medida que essas reações de cura ocorrem, tanto o valor

de G' como de G'' se elevarão, sendo que o tempo de gelificação da resina (t_g) é definido como sendo o momento em que o valor de G' ultrapassa o de G'' . Esta transição expressa que o comportamento elástico (característico dos sólidos) está começando a sobrepujar o comportamento viscoso (característico dos líquidos). Para que as reações de cura ocorram com suficiente velocidade, os ensaios oscilatórios foram realizados a $92 \pm 0,2^\circ\text{C}$.

Na Figura A.1 os comportamentos do tempo de gelificação (t_{gel}) das composições preparadas são comparados ao da resina aditivada apenas com os 10%p do agente de cura HMTA. Além do deslocamento relativo entre eles, também fica notável pelos valores de dt_{gel}/dt (estipulados pelas linhas de tendência) a taxa com que o valor de t_{gel} se altera em função do tempo de estoque.

Verifica-se que, com exceção do Carbores[®] P (Cb), todos os demais sólidos causaram uma redução significativa do tempo de gelificação logo na primeira medida realizada. Nisso é interessante destacar que dentre esses sólidos se encontram inclusive o negro de fumo (NF) e os flakes de grafite (F9980), o que já mostra como as diferentes fontes de carbono podem estar interagindo com a resina de maneiras totalmente distintas.

Por outro lado, o tempo de gelificação da composição com Carbores[®] P é o que se reduz mais rapidamente em função do tempo de estoque, sugerindo então que o seu efeito de retardar a cura é temporário. Já para as demais composições esse declínio do tempo de gelificação foi suave, levando assim a baixos valores em módulo de dt_{gel}/dt . No entanto, visto que no refratário a proporção entre MgO e resina é muito mais elevada do que a que está sendo utilizada aqui, a taxa de -0,85 observada na Figura A.1 deve acabar se elevando (em módulo) nas composições reais.

Novamente quanto ao efeito distinto do Carbores[®] P sobre a cura, é possível cogitar que esse resultado seja uma consequência dessa ser a única fração sólida (dentre todas as analisadas) que pode estar sendo parcialmente dissolvida pela resina.

Voltando-se agora para outra fonte de carbono, os flakes de grafite se destacam por terem proporcionado durante as quatro semanas de

monitoramento os menores valores de tempo de gelificação. Pode-se constatar isso quando se considera que as composições com Al, Si e M30<45 μ m contém um volume de sólidos duas vezes maior que o da composição Nv + 15%v F9980.

Mesmo a área superficial desses materiais não parece justificar tal comportamento, pois o grafite F9980 possui área equiparável à do MgO sínter (1,0 m²/g e 1,05 m²/g, respectivamente). Assim, fica aparente que características particulares da superfície dos flakes de grafite sejam as responsáveis por essa sua capacidade superior de acelerar o processo de cura da resina novolaca.

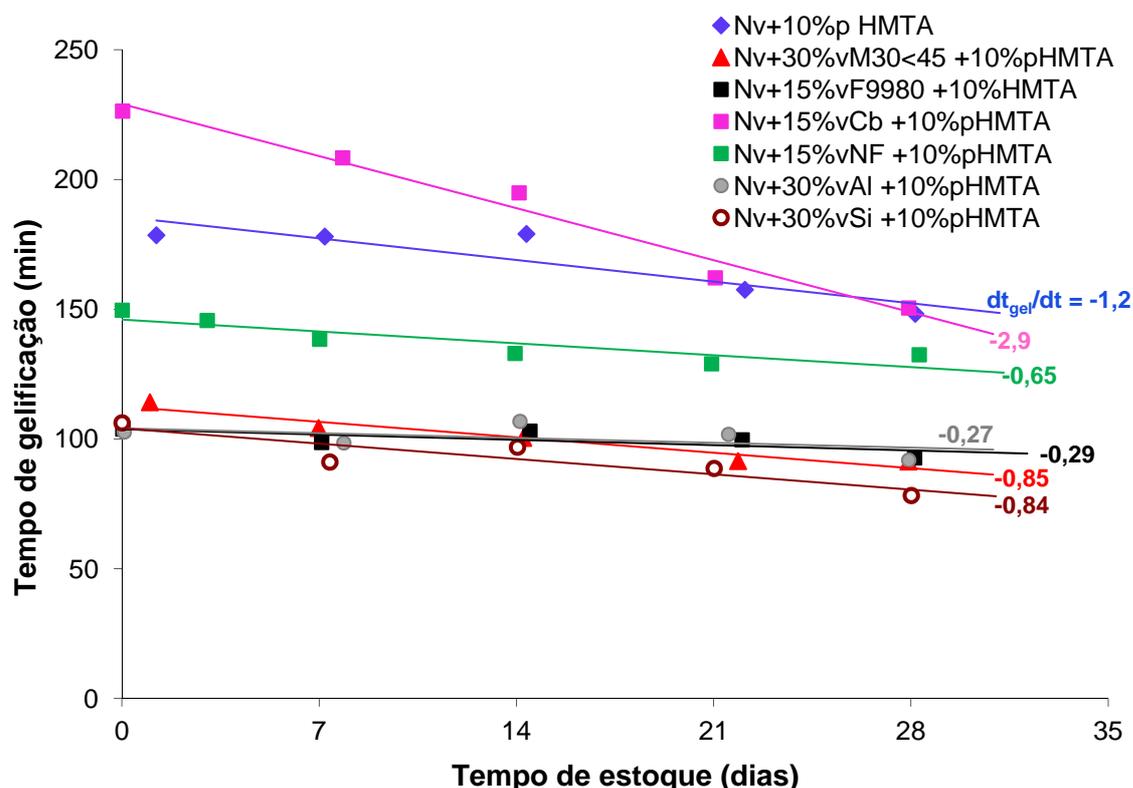


Figura A.1 Tempo de gelificação em função tempo de estoque para composições com diferentes frações sólidas.

De acordo com esses resultados se esperaria então que combinações entre MgO e o grafite levassem a tempos de gelificação ainda menores, tendência que de fato foi observada quando se substitui 6%v dos 30%v de MgO M30<45 μ m pelo teor equivalente de flakes F9980 (Figura A.2). Já o

comportamento da composição com 27%v de MgO e 3%v de flakes ainda foi muito próximo ao daquela composta apenas por MgO.

Considerando-se que a densidade do grafite ($2,10 \text{ g/cm}^3$) é inferior à do óxido de magnésio ($3,53 \text{ g/cm}^3$) e que o teor de grafite em algumas composições refratárias pode atingir valores da ordem de 20% em peso, supõe-se então que o efeito dessa fonte de carbono sobre o tempo de cura do refratário pode ser expressivo em alguns casos. Por outro lado, ainda não se sabe o quanto esse efeito pode variar em função do tipo de resina. No caso de um resol, por exemplo, a sua maior sensibilidade ao pH do meio provavelmente levaria o MgO a ser mais influente sobre o tempo de gelificação que os flakes de grafite.

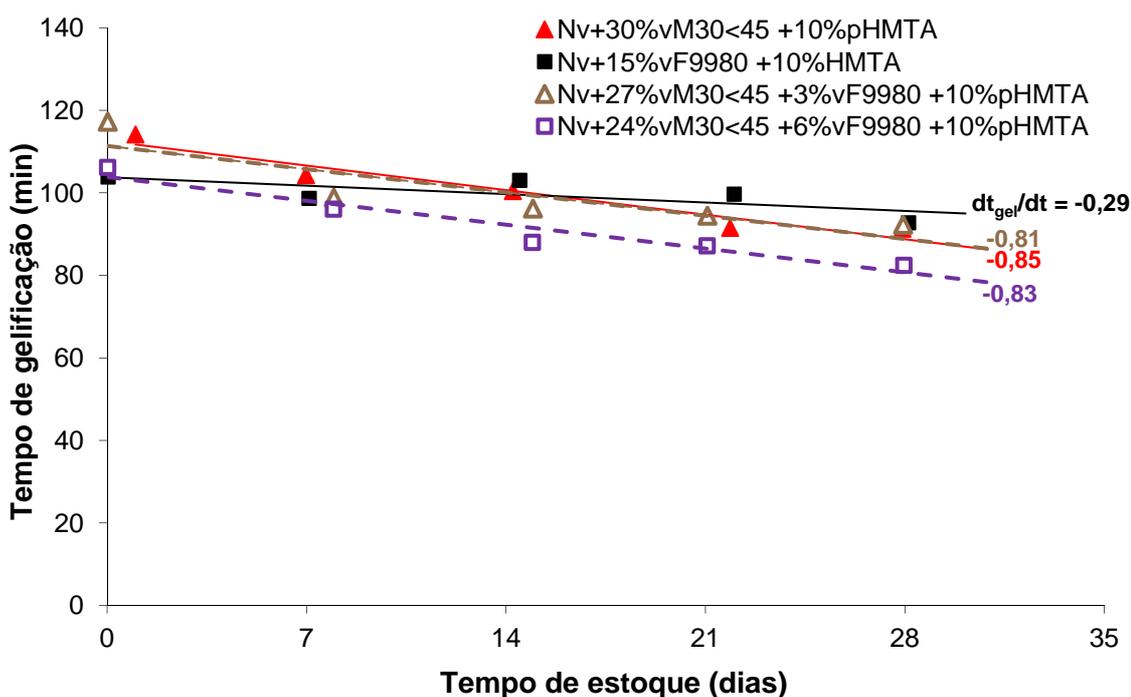


Figura A.2 Tempo de gelificação em função tempo de estoque para composições resinadas combinando MgO e flakes de grafite.

Adicionalmente, essas quatro composições com MgO e grafite apresentaram ainda outra tendência relevante. Observando-se as amostras após o término da gelificação, como apresentam as fotos da Figura A.3, pôde-se analisar visualmente qual seria a influência dos flakes sobre a formação de

poros nas composições resinadas. Verifica-se que, com o aumento do teor de flakes, a quantidade de bolhas que permanece incorporada à composição aparenta aumentar em quantidade, além de em tamanho.

No entanto, ainda é duvidoso se a adição dos flakes realmente está aumentando o volume de bolhas incorporado na composição ou se na verdade estaria promovendo a coalescência entre elas (criando a ilusão da presença de um maior número de bolhas). Porém, acredita-se que a primeira opção seja realmente a mais provável pelo fato da molhabilidade entre a resina e os flakes de grafite ser de fato muito limitada, o que então dificultaria a saída do ar das interfaces entre eles. De qualquer modo, é possível cogitar que essa observação do aspecto das amostras gelificadas pode ser usada como um método alternativo às medidas de viscosidade para avaliar a eficácia de dispersantes e surfactantes sobre o grafite e outras frações sólidas.

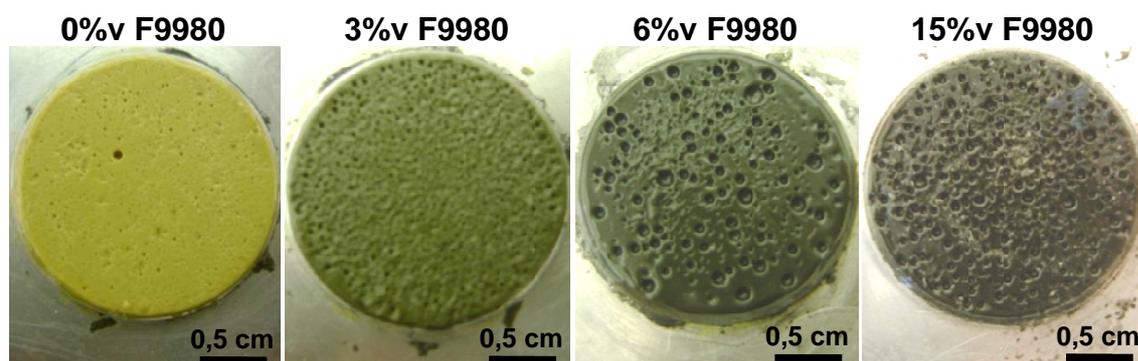


Figura A.3 Da esquerda para a direita, as amostras das composições Nv + 30%v M30<45, Nv + 27%v M30<45 + 3%v F9980, Nv + 24%v M30<45 + 6%v F9980 e Nv + 15%v F9980 após a gelificação.

Quanto ao Carbores[®] P, combinações entre este e os flakes de grafite e o MgO sínter mostraram que o seu efeito de retardar a cura da resina não aparenta ser significativo a ponto de compensar a aceleração que essas outras frações sólidas causam. Vê-se pela Figura A.4 que o comportamento da composição Nv + 10%v F9980 + 5%v Cb pouco se altera em relação ao da composição com 15%v de flakes. Já a substituição de 10%v do MgO M30<45 μ m por quantidade equivalente de Carbores[®] P de fato levou a uma redução da aceleração da cura. Contudo, analisando a intensidade dessa

redução, é muito provável que ela seja mais uma consequência do menor teor de MgO do que do acréscimo do Carbores[®] P. Portanto, conclui-se que essa fonte de carbono é pouco relevante quanto a sua influência sobre o tempo de gelificação da resina novolaca em estudo, isso ao menos quando estão presentes maiores quantidades de frações sólidas como o MgO e os flakes de grafite.

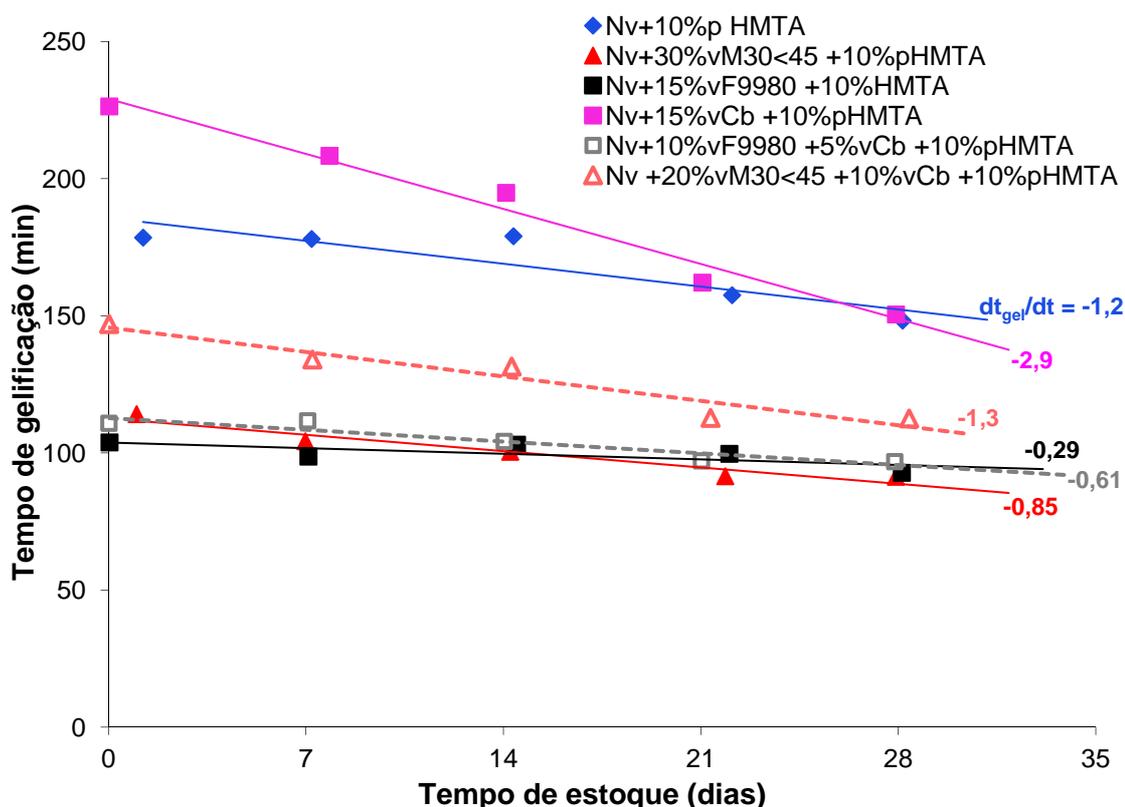


Figura A.4 Tempo de gelificação em função tempo de estoque para as combinações entre Carbores[®] P, magnésia e flakes de grafite.

Já o efeito da magnésia cáustica sobre o tempo de cura foi analisado por meio de combinações entre a QMag200AR e o sinter M30<45 μ m. O interesse por avaliar tal matéria-prima se justifica tanto por seu menor custo em relação ao sinter, como também pela possibilidade de utilizá-la justamente como uma ferramenta para controlar o tempo de cura. Por exemplo, pesquisando por possíveis caminhos para permitir que concretos refratários resinados curem à temperatura ambiente, foram encontradas patentes que utilizam a magnésia

caústica tanto como um acelerador [96] como um retardante [97] do processo de cura. Além disso, cogita-se que a maior reatividade da magnésia caústica em comparação ao sínter possa ser desejável quando há interesse de que fases com MgO (como o espinélio $MgAl_2O_4$) se desenvolvam "in situ" em grandes quantidades.

No entanto, ao se adicionar a QMag200AR à resina já se percebeu umas das dificuldades para se utilizar esse tipo de MgO, pois mesmo quando presente em teores baixos a viscosidade da composição aumenta expressivamente, como se verifica na Figura A.5. Da composição contendo 30%v do sínter M30<45 μ m para aquela em que 8%v dessa matéria-prima foi substituído pela QMag200AR, a viscosidade aumenta em cerca de 33%. Com 16%v de QMag200AR, esse aumento é superior a 100% em todo o intervalo de taxa de cisalhamento. Tais resultados se devem, sobretudo, à elevada área superficial da QMag200AR (24,57 m^2/g), que é muitas vezes superior à do sínter M30<45 μ m (1,05 m^2/g), isso apesar de suas distribuições granulométricas serem próximas.

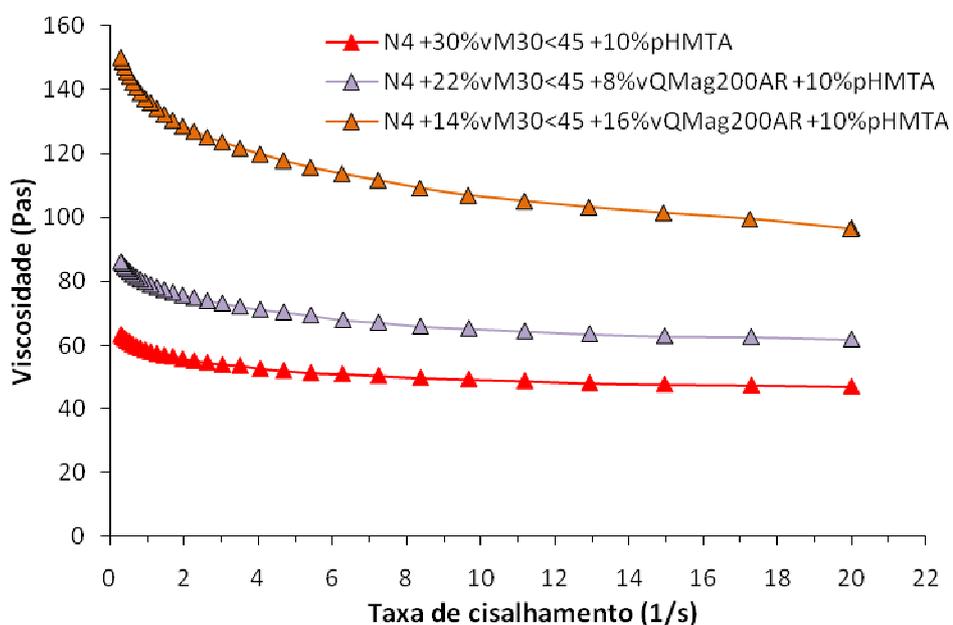


Figura A.5 Curvas de fluxo para as composições combinando MgO sínter e cáustica e para a composição contendo apenas MgO sínter.

Já os comportamentos do tempo de gelificação dessas mesmas três composições são comparados na Figura A.6. Contrariamente ao que ocorreu com a viscosidade, verifica-se por esse gráfico que o processo de cura foi pouco afetado pela magnésia cáustica. Na primeira medida o valor de t_{gel} foi praticamente igual para as três composições, e nas medidas seguintes fica aparente que o acréscimo de QMag200AR estaria causando uma menor aceleração da cura em comparação ao causado pelo sínter M30<45 μ m.

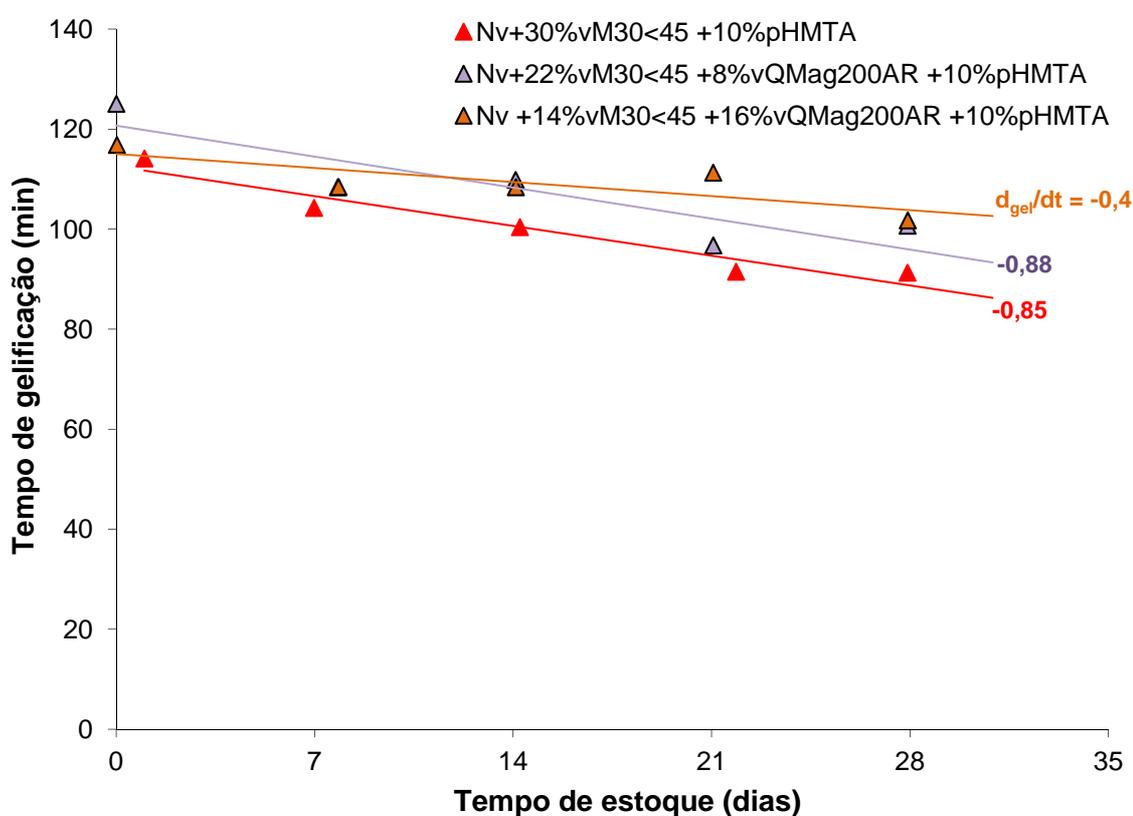


Figura A.6 Tempo de gelificação em função tempo de estoque para as combinações entre magnésia sínter e magnésia cáustica.

Para explicar esse comportamento pode-se considerar, primeiramente, a já menor sensibilidade do processo de cura das novolacas em relação ao pH do meio (isso quando comparadas aos resóis). Adicionalmente, como também foi mencionado na seção 2.2.3, a cura das novolacas é favorecida por pH's mais ácidos, isso provavelmente porque tal condição promove melhor as reações do HMTA (que é um composto básico). Assim, por sua maior

basicidade, a magnésia cáustica realmente pode estar inibindo o processo de cura da novolaca Prefere[®] 88 5010R.

Essa inibição também pôde ser visualizada pelos gráficos de G' e G'' em função do tempo, como é exemplificado na Figura A.7. Nela são apresentados os resultados para a composição contendo apenas $M30 < 45\mu m$ e para a composição com 14%v $M30 < 45\mu m$ + 16%v QMag200AR (ambas estocadas por 28 dias). Observa-se que o valor de G' é igual para as duas no início do ensaio, mas após aproximadamente 75 minutos esse parâmetro aumentou mais rapidamente para a composição contendo apenas $M30 < 45\mu m$. Tal diferença foi decisiva para determinar o tempo de gelificação mais prolongado da composição com 16%v QMag200AR, sendo o comportamento de G'' menos relevante.

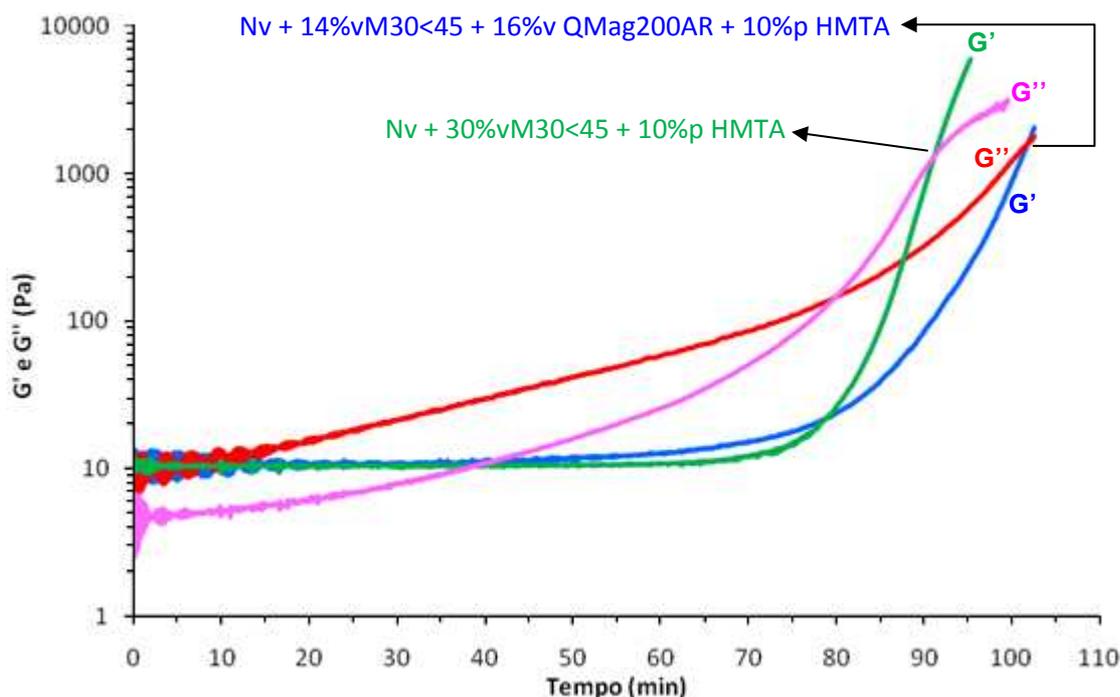


Figura A.7 Comportamento de G' e G'' (a 92°C) em função do tempo para as composições com M30 e M30+QMag200AR, no 28º dia de estoque.

Assim, nesta seção pôde-se avaliar algumas das opções de emprego das técnicas de reometria para a análise de composições refratárias resinadas,

e as informações que podem ser extraídas por meio delas. Tanto para a reometria oscilatória como para a rotacional, a principal limitação encontrada residiu na necessidade de sempre usar amostras com concentrações de sólidos muito reduzidas, o que então prejudica o realismo desses ensaios e o aproveitamento integral das conclusões alcançadas. Essa dificuldade seria especialmente crítica para o caso da avaliação de dispersantes, já que a ação desses aditivos deve ser marcante justamente quando o componente líquido está em baixa quantidade.

Por outro lado, para o objetivo de comparar as conseqüências do acréscimo de diferentes tipos de frações sólidas sobre a viscosidade e o tempo de cura, as técnicas de reometria já se mostram mais interessantes por permitirem que esses estudos sejam feitos com maior precisão e nível de detalhamento.

Como destaques, houve a constatação de que as diferentes fontes de carbono interferem na cura do termofixo de maneiras distintas, o que aponta que a forma de interação de cada um desses sólidos com a resina varia significativamente. Já as combinações entre MgO sinter e cáustica demonstraram que as novolacas realmente não teriam sua cura acelerada pelo aumento da basicidade do meio, e que é possível haver frações sólidas que modifiquem amplamente a viscosidade sem que afetem o tempo de gelificação simultaneamente.

APÊNDICE B: TESTES PRELIMINARES APLICANDO COMBINAÇÕES DE ANTIOXIDANTES E TiO_2 A UMA COMPOSIÇÃO DE TIJOLOS MgO-C

Além das composições modelo discutidas na seção 4.2.2, as inovações propostas por Aneziris et al [4,5,6] para as combinações de antioxidantes também foram reproduzidas pela aplicação das mesmas a uma composição refratária convencional do sistema MgO-C, usada na produção de tijolos prensados. Esta seção de testes foi efetuada nas dependências do Centro de Pesquisa da empresa Magnesita S.A., visto a necessidade de prensas para conformar as amostras e de realizar testes a altas temperaturas em atmosfera inerte.

A composição geral desse tijolo magnesiano é descrita na Tabela B.1, pela qual se verifica que o ligante utilizado consistiu de uma combinação entre resina fenólica e o piche Carbores[®] P. No entanto, deve-se observar que essa resina não é a novolaca aplicada nos testes descritos nas seções anteriores, mas sim a resina resol da Dynea Prefere[®] P-320.

Optou-se por um resol para estes testes em razão deste tipo de resina ser realmente o mais utilizado para a produção de tijolos, enquanto as novolacas são preferidas para a produção de concretos e massas. Assim, segundo especialistas da indústria de refratários, as composições de tijolos prensados que Aneziris et al [4,5,6] estudam em seus artigos e que contém novolacas como ligantes não seriam convencionais.

Por outro lado, para os ensaios com as composições modelo descritos nas seções anteriores preferiu-se fazer uso de uma novolaca pela maior estabilidade dessa resina à temperatura ambiente e pelo seu maior prazo de validade. Desse modo, pôde-se ter mais garantias quanto à reprodutibilidade dos resultados e de que estes seriam equiparáveis entre si.

Nos trabalhos de Aneziris et al [4,5,6] a combinação de resina e Carbores[®] P também foi utilizada e, ao menos no caso das composições magnesianas, a proporção resina:Carbores foi igual a 2,2:1 [5,6]. Ou seja, a quantidade de piche foi bem maior do que a descrita na composição da Tabela B.1. Ainda outra diferença relevante é que o teor total de ligante presente nas composições de Aneziris et al [5,6] era igual a 3,2%p.

Complementando a Tabela B.1, a B.2 descreve as variações feitas nos teores dos aditivos Si, Al e TiO_2 , os quais também se baseiam naqueles utilizados nos trabalhos de Aneziris et al [4,5,6]. No entanto, algumas combinações que eles haviam aplicado apenas ao sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$ também foram testadas com a composição MgO-C neste trabalho.

Como também indica a Tabela B.2, duas baterias de testes foram realizadas de modo seqüencial. Com a primeira bateria intencionou-se obter uma visão geral da atuação desses aditivos, sendo que a composição que obteve os resultados mais interessantes foi repetida e submetida a mais alterações para investigar as suas tendências na segunda bateria.

Tabela B.1 Composição geral dos tijolos MgO-C avaliados.

	Componentes	Teores
Frações sólidas	MgO eletrofundida	85%p
	Flakes de grafite	12%p
Aditivos	Antioxidantes Si, Al e TiO_2	Vide Tabela B.2
Ligante	Resol : Carbores [®] P = 6:1	1%p
Teor de carbono total		13%p

Tabela B.2 Combinações de aditivos adicionadas ao sistema MgO-C.

Aditivos	1° Bateria de testes					2° Bateria de testes			
	C1	C2	C3	C4	C5	C2	C6	C7	C8
TiO₂	0,4%p	0,4%p	0,4%p	0,4%p	-	0,4%p	-	0,6%p	0,8%p
Si	-	3%p	-	3%p	3%p	3%p	3%p	3%p	3%p
Al	-	-	2,5%p	2,5%p	2,5%p	-	-	-	-

Todas as composições foram avaliadas quanto a sua densidade, porosidade, resistência à compressão à temperatura ambiente (RCTA), resistência à flexão a quente (RFQ), módulo elástico e resistência ao choque térmico. Com exceção da resistência ao choque térmico, essas avaliações foram realizadas tanto após a cura da composição a 200°C (por 6 horas), como também após a realização de um tratamento térmico a 1400°C (por 5 horas).

No caso do ensaio de choque térmico, o procedimento adotado consistiu em ciclos nos quais a amostra de refratário era mergulhada em ferro gusa a

1700°C por 90 segundos, tendo o seu módulo elástico medido em seguida. Esse ciclo foi repetido até que a amostra falhasse por completo. Deve-se enfatizar que tal procedimento é considerado bem mais agressivo do que o aplicado nos estudos de Aneziris et al [5], visto que nestes o choque térmico foi realizado pelo resfriamento do refratário com ar comprimido (por 5 minutos), a partir de uma temperatura de 950 a 1000°C.

Os resultados para a 1ª bateria de amostras são mostrados nos gráficos a seguir. Em relação às características físicas de densidade e porosidade (Figura B.1), a alteração dos aditivos não teve um impacto significativo sobre elas, não sendo possível notar qualquer tendência explícita nesses valores.

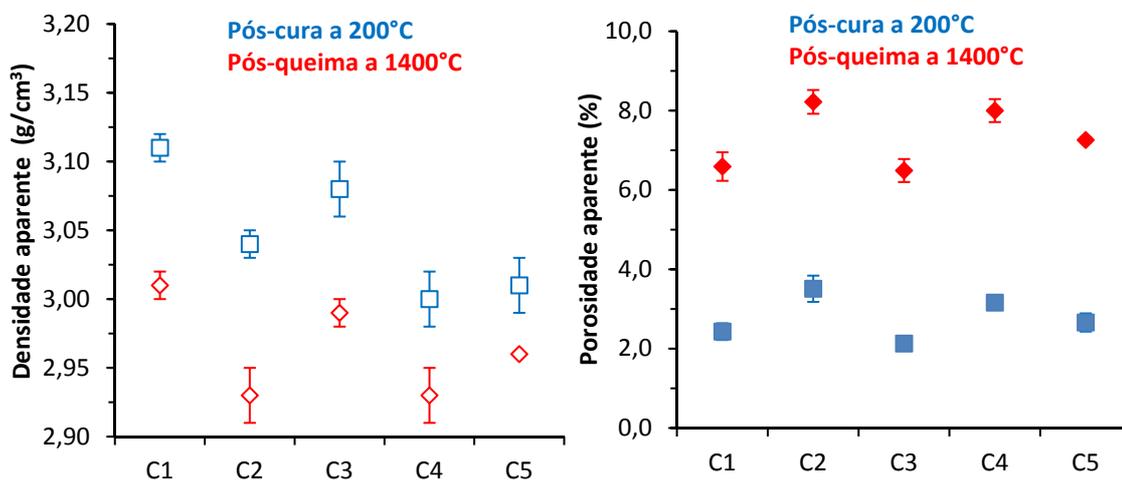


Figura B.1 Densidade aparente (à esquerda) e porosidade aparente (à direita) das composições da 1ª bateria de testes.

Já os resultados de resistência mecânica foram mais alterados, podendo-se definir na Figura B.2 uma mesma tendência para os resultados de RFQ (pós-cura e pós-queima) e de RCTA pós-queima. Os menores níveis de resistência mecânica foram obtidos para a composição C1, que contém apenas TiO_2 , mas esses valores vão se elevando conforme os antioxidantes são acrescentados, de modo que a maior resistência acaba sendo alcançada pelas composições que contém Al e Si.

Comparando especificamente as composições C2 e C3, a combinação Al+ TiO_2 teria sido mais benéfica para as propriedades mecânicas que a

Si+TiO₂. No entanto, é incerto se o TiO₂ teve realmente alguma participação nesses resultados, pois não foi preparada uma composição de referência que contivesse apenas Al. Já uma composição aditivada apenas com Si acabou sendo preparada na segunda bateria de testes (composição C6), sendo que uma comparação entre ela e a composição C2 será feita mais adiante.

No entanto, ainda é possível avaliar comparativamente o efeito do TiO₂ por meio das composições C4 e C5. Observando-se que os resultados de resistência mecânica delas são muito próximos, chega-se inevitavelmente à conclusão de que o acréscimo do TiO₂ não teria proporcionado mudanças significativas para as propriedades de RCTA e RFQ. No entanto, essa conclusão ainda deve ficar restrita ao caso das composições C4 e C5, pois não é certo que ela se aplicaria plenamente às composições C2 e C3, já que cada uma está desenvolvendo reações diferentes com o TiO₂.

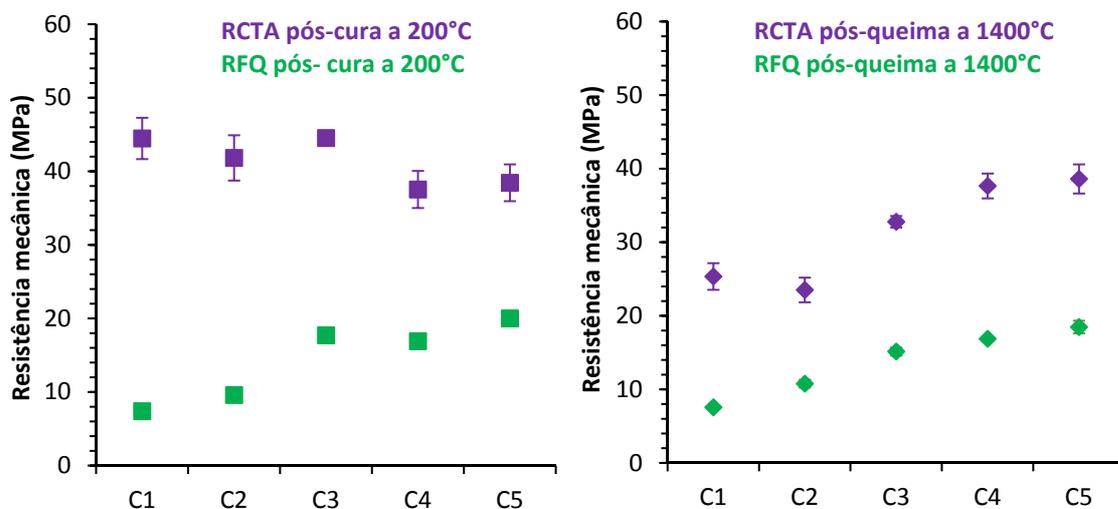


Figura B.2 Resultados de RCTA e RFQ após a cura (à esquerda) e após a queima (à direita) das composições da 1ª bateria de testes.

Na Figura B.3 os resultados de módulo elástico obtidos com as amostras queimadas a 1400°C também seguem um padrão semelhante ao constatado para a resistência mecânica. As composições aditivadas com alumínio (C3, C4 e C5) novamente alcançaram resultados muito próximos entre si, sendo que

elas desenvolveram os maiores valores de módulo elástico (em torno de 30 GPa). Já o menor valor ocorreu para a composição C2 (Si+TiO₂).

No entanto, esse padrão não é mais observado quando se analisa os resultados de choque térmico. De acordo com a Figura B.4, a resistência a essa solicitação aumentou na ordem de composições C1 < C3 < C5 < C4 < C2. Assim, os melhores resultados foram obtidos com as combinações Si+TiO₂ e Al+Si+TiO₂, no que então a adição do TiO₂ poderia ter favorecido o desempenho dessa última em relação à composição C5. Porém, por ter resistido a um maior número de ciclos de choque térmico, na 2ª bateria de testes optou-se por repetir a combinação Si+TiO₂ e variá-la em seu teor de TiO₂ para verificar as conseqüências.

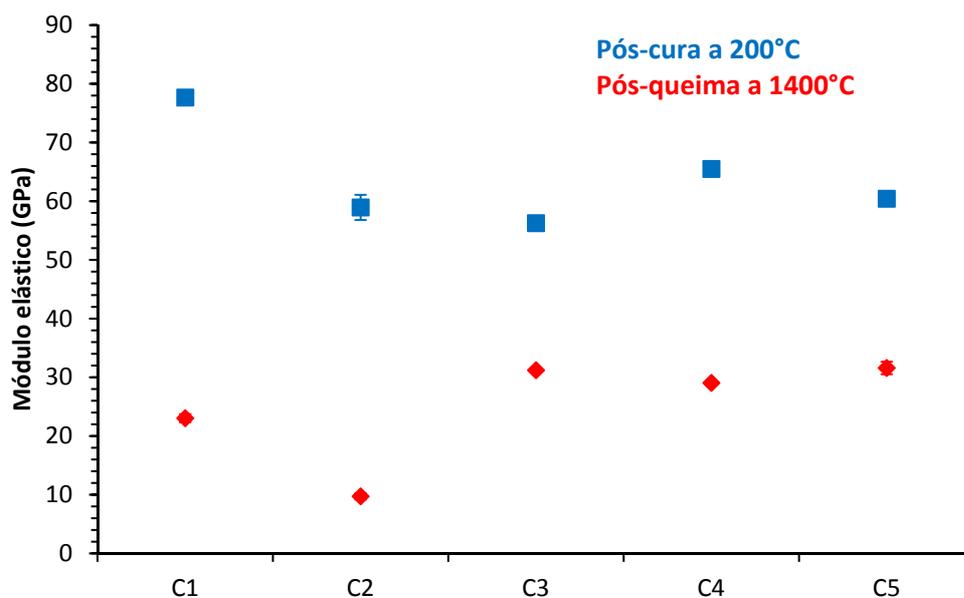


Figura B.3 Módulo elástico das composições da 1ª bateria de testes, tanto após a cura como após a queima das amostras.

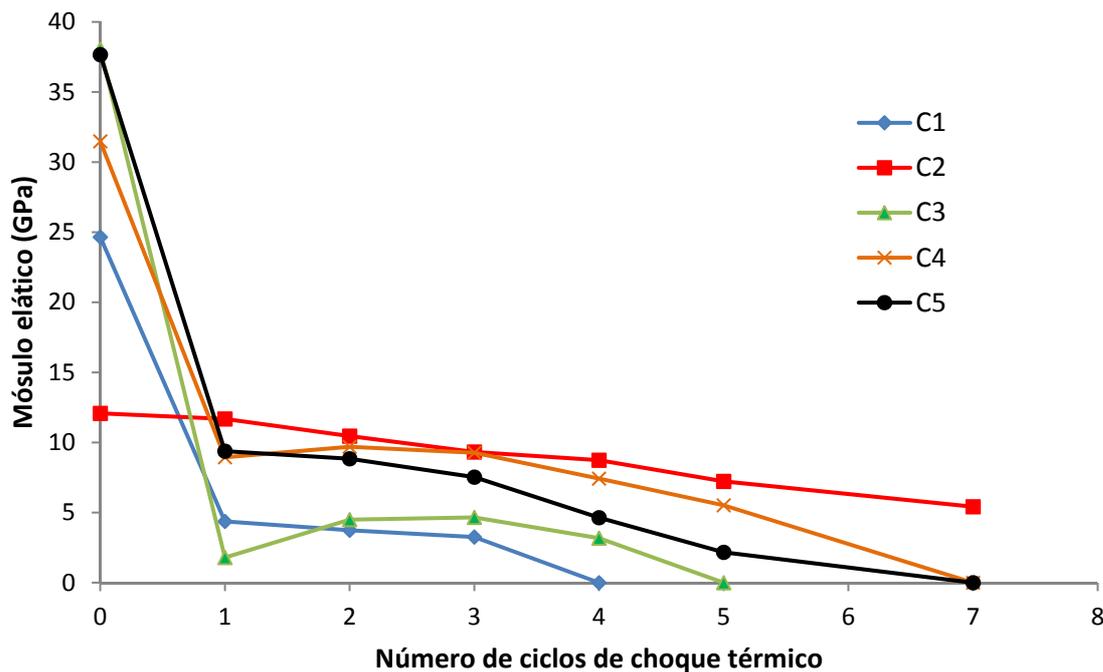


Figura B.4 Módulo elástico em função do número de ciclos de choque térmico para as composições da 1ª bateria de testes, tratada a 1400°C.

Um outro comportamento da Figura B.4 que pode chamar a atenção por parecer incoerente é o aumento temporário do módulo elástico que ocorre para as composições C3 e C4, isso após o primeiro ciclo de choque. Porém, essa ocorrência se justifica pelo fato das microtrincas formadas com o primeiro ciclo acabarem permitindo que o metal líquido se infiltre pela amostra nos ciclos seguintes, o que então resulta nesse ligeiro aumento do módulo elástico, ou mesmo num maior retardamento de sua queda.

Passando-se à segunda bateria de testes, os resultados de densidade, porosidade, resistência mecânica e módulo elástico são apresentados nas Figuras B.5, B.6 e B.7 a seguir. Primeiramente, é relevante observar que, em relação à 1ª bateria, os resultados da composição C2 foram bem reproduzíveis quando se considera o desvio padrão das medidas. A maior diferença ocorreu para o valor de RCTA pós-queima, que foi um pouco maior nessa segunda bateria.

Já comparando a composição C2 às demais, observa-se que a alteração do teor de TiO_2 não levou a modificações significativas das características e

propriedades, isso mesmo no caso da composição C6, que é isenta desse óxido. Ou seja, assim como foi observado para as composições C4 e C5 (que combinavam Al e Si), o TiO_2 também não teria alterado o desempenho do silício em meio ao refratário de acordo com esses resultados.

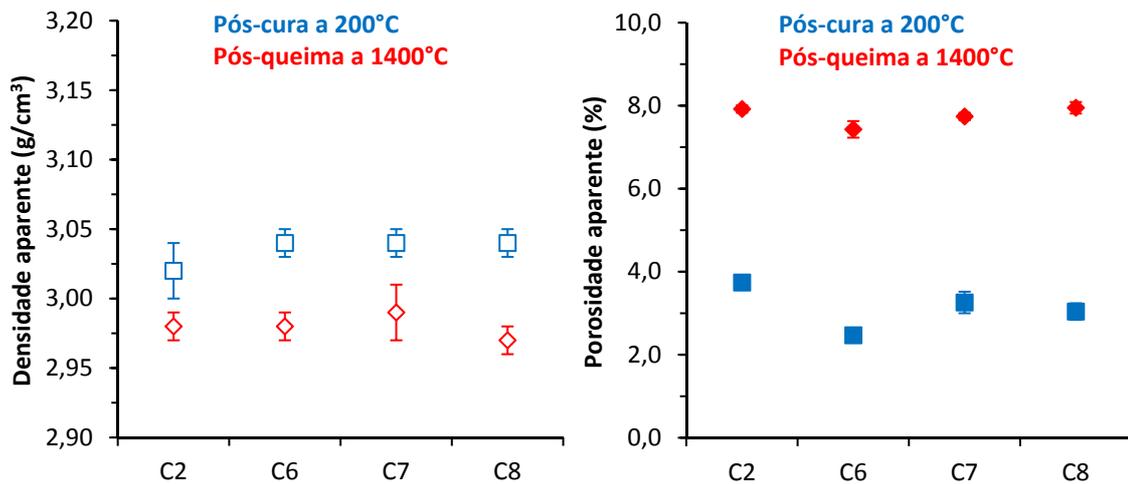


Figura B.5 Densidade aparente (à esquerda) e porosidade aparente (à direita) das composições da 2ª bateria de testes.

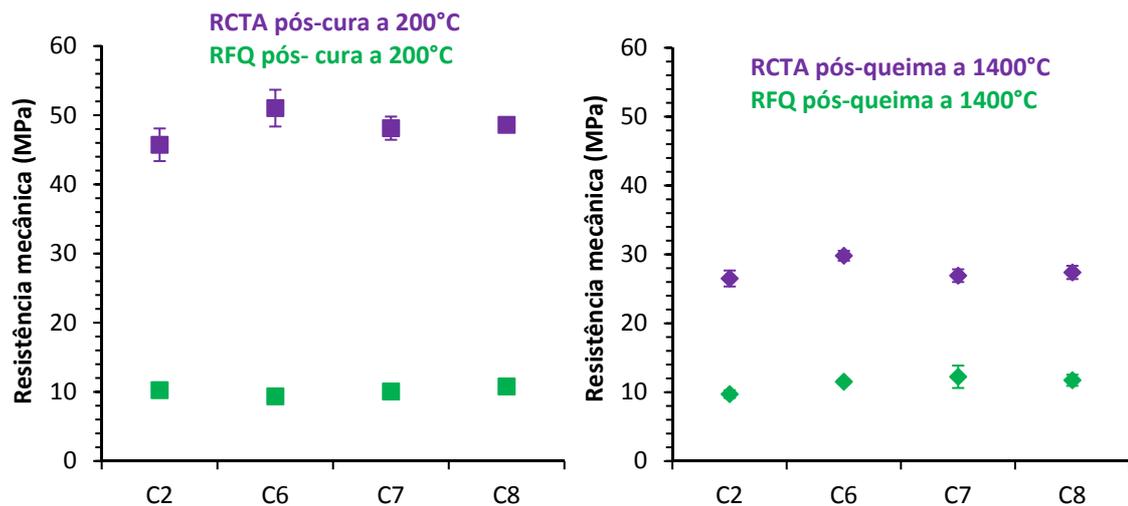


Figura B.6 Resultados de RCTA e RFQ após a cura (à esquerda) e após a queima (à direita) das composições da 2ª bateria de testes.

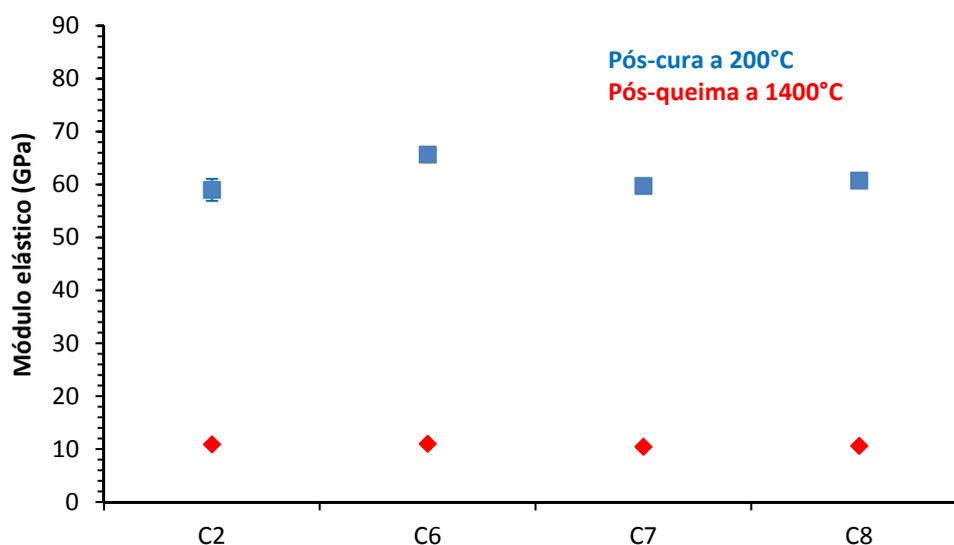


Figura B.7 Módulo elástico das composições da 2ª bateria de testes, tanto após a cura como após a queima das amostras.

Já no ensaio de choque térmico (Figura B.8) a composição C2 não reproduziu o comportamento observado na Figura B.4, apresentando uma piora significativa em relação a esse. A queda do módulo elástico com o primeiro ciclo foi maior, e dessa vez a amostra resistiu apenas até o quinto ciclo. Nesse intervalo o módulo elástico se manteve em valores da ordem de 3 GPa.

Como as composições C6, C7 e C8 reproduzem esse mesmo comportamento (sendo apenas um pouco menos resistentes), pode-se concluir que o mais provável é que o resultado da composição C2 na Figura B.4 não represente o verdadeiro desempenho desse refratário. Portanto, para essa composição deve-se considerar apenas a Figura B.8.

Também por esse gráfico acaba-se chegando à conclusão de que, do mesmo modo que nos resultados comentados acima, o TiO_2 teve pouco efeito sobre a resistência ao choque térmico. Assim, ele não teria causado nem prejuízos nem benefícios a nenhuma das composições avaliadas, a não ser talvez aquele ligeiro aumento na resistência ao choque térmico da composição C4.

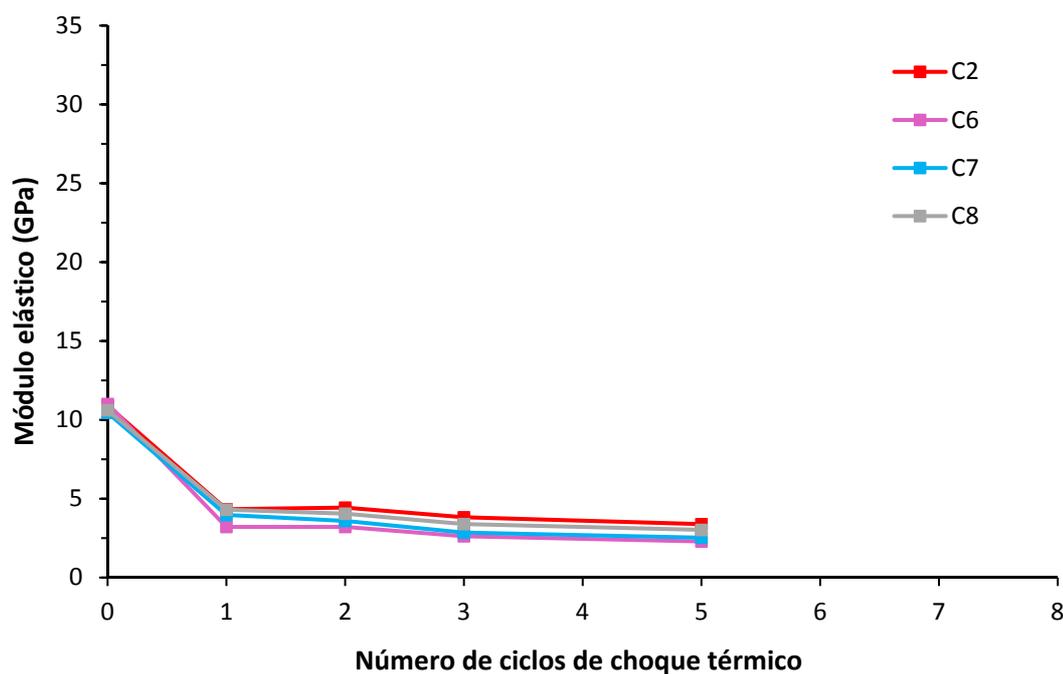


Figura B.8 Módulo elástico em função do número de ciclos de choque térmico para as composições da 2ª bateria de testes, tratadas a 1400°C.

Portanto, nessas duas baterias de testes não se observou os significativos benefícios que as combinações entre TiO_2 e antioxidantes metálicos trariam de acordo com os trabalhos de Aneziris et al sobre refratários magnesianos [6,5]. Contudo, ainda é possível cogitar que tal fato possa ser devido a todas as diferenças existentes (comentadas no início desse apêndice) entre as composições avaliadas por esses pesquisadores e as que foram analisadas neste projeto.

De qualquer modo, se realmente for isso que está ocorrendo, então as inovações feitas pelo grupo de Aneziris et al [4,5,6] talvez só resultem em vantagens para uma variedade restrita de composições refratárias. Para estudar essa possibilidade, seria interessante, por exemplo, aplicar as combinações de aditivos da Tabela B.2 agora a uma composição de concreto resinado, visto que ela se diferencia em vários aspectos das composições de tijolos (como pelo maior teor de resina e pelo uso das do tipo novolaca, por exemplo).

Analisando agora um outro resultado, verifica-se que dentre todas as composições avaliadas nas duas baterias de testes os melhores desempenhos

foram obtidos por aquelas que combinavam silício e alumínio (composições C4 e C5). Por um lado, isso reforçaria a hipótese relativa aos benefícios da formação de espinélio e da inibição do Al_4C_3 (como se observou na seção 4.2.1). Por outro, tendo em vista que na composição modelo contendo MgO e essa dupla de antioxidantes não houve a formação de whiskers (Figura 4.39), surgiria então a dúvida de o quão vantajosa essa morfologia pode realmente ser para o refratário, isso ao menos frente às demais possibilidades existentes.

No entanto, em razão das incertezas relativas à validade das composições modelo, para tentar esclarecer tal dúvida o mais apropriado seria primeiro analisar a microestrutura das próprias composições C4 e C5, de modo a ao menos confirmar a ausência de whiskers.