



DESENVOLVIMENTO DE REFRAATÓRIOS À BASE DE ALUMINA CONTENDO ADIÇÕES DE NANOESTRUTURAS DE CARBONO E ESTUDO DE OXIDAÇÃO DESTES COMPÓSITOS ¹ REFRAATÓRIO CONTENDO CARBONO NANOESTRUTURADO

Leonardo Mitre²

Clascídia Aparecida Furtado²

Adelina Pinheiro Santos²

Sérgio Cabral Silva³

Guilherme Frederico Bernardo Lenz e Silva⁴

Resumo

A presença do carbono em materiais refratários modifica a tensão superficial entre o sólido (refratário) e o líquido (metal-escória) apresentando ainda papel importante quanto à resistência mecânica e ao choque térmico. Atualmente vem sendo desenvolvidos nanocompósitos com incorporação na matriz cerâmica de uma segunda fase com dimensões em escala nanométrica visando o desenvolvimento de materiais com desempenhos aprimorados, lançando mão de propriedades mecânicas, térmicas e físico-químicas únicas dos nanomateriais de carbono. Duas barreiras tecnológicas devem ser contornadas: o controle eficiente da dispersão e estabilização do sistema ligante polimérico e a melhoria/otimização da resistência à oxidação em temperaturas elevadas. Este trabalho teve como objetivos a avaliação dos aspectos termodinâmicos e cinéticos do processo de oxidação dos componentes carbonosos nanoestruturados (nanotubos, nanofibras e negro de fumo) e do carbono amorfo proveniente da transformação da resina polimérica em compósitos refratários. A análise cinética foi realizada tendo como base o método termogravimétrico das diferentes composições, de forma a obter e ajustar modelos matemáticos que representem o processo de oxidação. Foram também investigados os efeitos do acréscimo de aditivos de elevada afinidade termodinâmica pelo oxigênio (ex: boro, titânio e silício) de modo a reduzir ou eliminar a oxidação dos carbonos nanoestruturados incorporados nos compósitos.

Palavras-chave: Refratários; Nanocarbons; Antioxidantes; Análise térmica.

DEVELOPMENT OF REFRACTORY BASED ON ALUMINA CONTAINING ADDITIONS OF CARBON NANOSTRUCTURES AND STUDY OF OXIDATION OF THESE COMPOSITES REFRACTORY CONTAINING CARBON NANOSTRUCTURED

Abstract

The presence of carbon in refractory materials modifies the surface tension between the solid (refractory) and liquid (slag-metal) in addition to presenting important role in the mechanical strength and thermal shock. Currently being developed nanocomposites incorporating the ceramic matrix of a second phase with nanoscale dimensions in order to develop materials with improved performance, making use of mechanical, thermal and physicochemical only of carbon nanomaterials. Two technological barriers must be overcome: the efficient control of the dispersion and stabilization of polymeric binder system and the improvement / optimization of the oxidation resistance at elevated temperatures. This study aimed to evaluate the thermodynamic and kinetic aspects of the oxidation process of carbonaceous nanostructured components (nanotubes, nanofibers and carbon black) and amorphous carbon from the transformation of the polymer resin in refractory composites. The kinetic analysis was performed based on the thermogravimetric method of different compositions in order to obtain and adjust the mathematical models representing the oxidation process. We also investigated the effects of adding additives of high thermodynamic affinity for oxygen (eg, boron, titanium and silicon) to reduce or eliminate the oxidation of carbon nanostructures embedded in composites.

Keywords: Refractories; Nanocarbons; Antioxidants; Thermal analysis

¹ Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

² Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - Belo Horizonte - MG

³ Magnesita Refratários S.A. - Centro de Pesquisa e Desenvolvimento - CPqD - Contagem

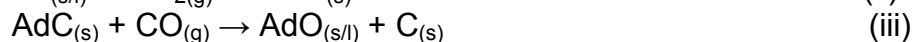
⁴ Escola Politécnica - POLI-USP- Depto Engenharia Metalúrgica e de Materiais - São Paulo - SP

1 INTRODUÇÃO

A fabricação de refratários que incorporam em sua formulação o carbono trazendo para estes materiais as vantagens do elemento no que tange à sua excelente condutividade térmica e maior resistência ao choque térmico é já bastante conhecida e de largo emprego industrial.⁽¹⁾ A aplicação do grafite e de compósitos com carbono é limitada por sua oxidação.⁽²⁾ A utilização de materiais antioxidantes vem sendo amplamente estudada de modo a proteger o carbono na estrutura cerâmica.⁽¹⁾

Nos anos mais recentes, tem sido desenvolvido intensamente o conceito de nanocompósitos, baseando-se no controle das microestruturas, pela incorporação na matriz cerâmica de uma segunda fase de dispersões com dimensões em escala nanométrica.⁽³⁾

Neste trabalho foram avaliados aspectos termodinâmicos e cinéticos relativos ao processo de oxidação de compósitos cerâmicos tendo como matriz Alumina calcinada acrescida de componentes nanométricos de carbono (nanotubos, nanofibras e negro de fumo) e antioxidantes (boro, titânio e silício). Foi empregado um ligante polimérico de modo a facilitar a conformação do pó e dispersão do material carbonoso, em seguida a um processo de moagem de alta eficiência. Foi avaliada a influência sobre o processo de oxidação do carbono amorfo proveniente da resina polimérica e destes compostos nanoestruturados.⁽⁴⁾ Foram investigados como AO's silício, boro e titânio na forma de pós finos. Geralmente estes antioxidantes atuam através da deposição de carbono proveniente das reações entre as espécies antioxidantes com o monóxido de carbono, conforme as equações i a iii:



onde: $\text{Ad}_{(s/l/g)}$ –(aditivo) com elevada afinidade pelo carbono e pelo oxigênio; $\text{AdC}_{(s)}$ – carbeto; $\text{AdO}_{(s/l)}$ – óxido.⁽⁵⁾

2 MATERIAL E MÉTODOS

Com o objetivo de realizarmos os ensaios termogravimétricos foram produzidos corpos de prova utilizando os materiais constantes da Tabela 1.

Tabela 1 - Matérias-primas utilizadas na produção dos corpos de prova neste estudo – 06/2010

Matéria-prima	Teor	Modelo	Fornecedor
Óxido de alumínio (Alumina calcinada)	> 98%	A-2-G	Alcoa
Boro elementar em pó	> 95 %	15580	Fluka
Silício elementar	> 95 %	4375	Fragminas
Titânio elementar em pó	> 99,7 %	100 mesh	Aldrich
Resina fenólica de baixa viscosidade	~50% de C fixo	885010R	Dynea Brasil
Negro de fumo	98%	Statex 300	Columbian Chemicals
Nanotubos de carbono	> 90%	MWNT 90wt OH	Cheap Tubes Inc. USA
Nanofibras de carbono	> 98%	PR-24-XT-LHT LD	Pyrograph

As diversas formulações possíveis foram preparadas utilizando os fatores fixos: Teor de materiais antioxidantes (AO) adicionados: 0,25 % p/p; teor de nanoestruturas (NE) de carbono: 1,0 % p/p; alumina calcinada: qsp 100 %; teor de resina: 10 % p/p

(adição ulterior). As misturas foram preparadas de modo a conterem apenas um AO e também apenas uma NE em cada formulação. Foram incluídas amostras de branco (Br), onde havia apenas alumina e resina e formulações denominadas Padrões, onde foi adicionada ao Branco uma das fontes de carbono (NE).

As misturas foram previamente submetidas a uma etapa de moagem em moinho de alta eficiência, marca Fritsch, ajustado para 2 ciclos de 5 minutos com intervalo de 5 minutos a 400 rpm com modo reverso, visando homogeneizar os materiais já finamente pulverizados. As matérias-primas cominuídas foram cuidadosamente misturadas com resina fenólica, manualmente, empregando grau e pistilo. Em seguida a mistura foi colocada em forma de aço, em quantidade entre 7 gramas e 8 gramas (peso úmido) e prensado manualmente de modo uniaxial.⁽⁶⁾ Este processo forneceu corpos de prova em formato cilíndrico com dimensões aproximadas de 1 cm de altura e 2 cm de diâmetro. Foram também preparadas amostras menores, de cerca de 4 gramas (devido a limitação operacional do equipamento) para ensaios no aparelho de TG automatizado marca Leco modelo 601, tanto sob fluxo normal de ar como sob fluxo de Nitrogênio seguido de Oxigênio (procedimentos distintos).

Após este preparo, os corpos de prova foram colocados em estufa 110°C por 24 horas para cura, posteriormente armazenados em dessecador de vidro, e então submetidos aos ensaios gravimétricos em diferentes temperaturas e tempos, seguindo ordem determinada pelo planejamento fatorial de experimentos. Todos os corpos de prova passaram por etapa de medição de suas dimensões (altura e diâmetro) usando paquímetro eletrônico, antes dos ensaios termogravimétricos.

As análises termogravimétricas iniciais foram executadas submetendo os corpos de prova à queima isotérmica ao ar, nas temperaturas propostas, em um conjunto composto por uma balança Mettler Toledo modelo PB3002-S (resolução de 0,01g) acoplado pela parte inferior a um forno elétrico Fanem. Os dados produzidos eram continuamente coletados por um computador.

Os corpos de prova após queima foram cuidadosamente triturados e homogeneizados para retiradas da amostras para testes de Carbono Total (CT).

Seções transversais dos centros dos corpos de prova cilíndricos foram também coletadas (vide Figura 1), visando um estudo da micro (nano) estrutura da frente de reação (oxidação) utilizando microscopia óptica (ceramografia) e MEV.

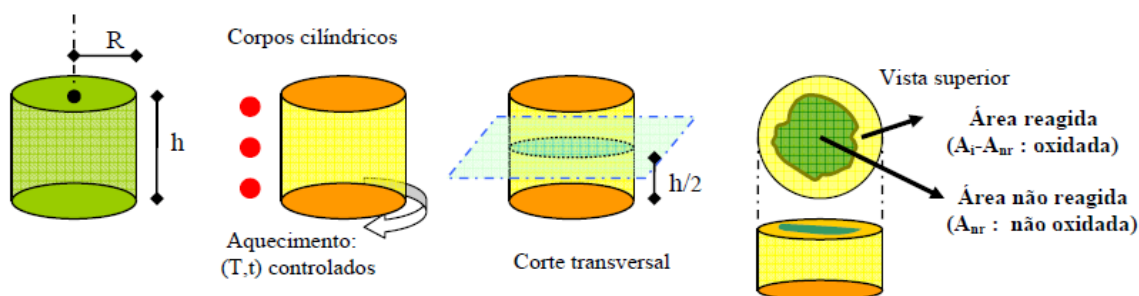


Figura 1 – Representação esquemática do formato dos corpos de prova e teste – 09/2010.⁽⁵⁾

2.1 Planejamento de Experimentos

Pelo fato de existirem muitas variáveis envolvidas no trabalho proposto utilizamos a técnica de planejamento fatorial para realização de experimentos, o que possibilita investigar a influência de diversos parâmetros e seus níveis sobre os resultados de um processo, como também a visualização de possíveis interações entre os fatores

selecionados. As três formas de NE adicionadas como também de AO foram definidas como níveis diferentes. Partindo de 13 formulações, incluindo branco e padrões, o planejamento fatorial gerou um número de 52 diferentes testes, executados em duplicata, seguindo ordem aleatória determinada pelo planejamento. Estes procedimentos levaram a obtenção de 104 dados de termogravimetria.

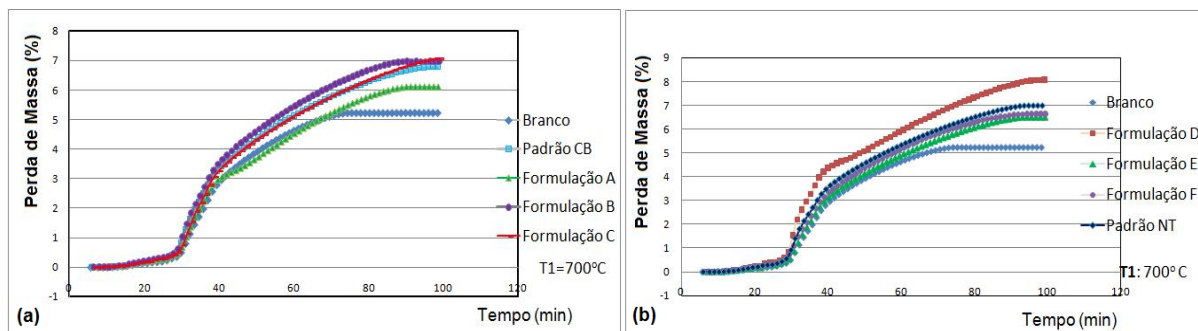
Tabela 2– Fatores e níveis experimentais a serem estudados no planejamento fatorial – 09/2010

Temperaturas (° C)		Nanoestruturas de carbono	
níveis	700 (T1)	níveis	Negro Fumo (CB)
	1000 (T3)		Nanotubos (NF)
--			Nanofibras (NT)
Tempo de Queima (minutos)		Elementos antioxidantes	
níveis	60 (t1)	níveis	Boro
	180 (t3)		Titânio
--			Silício

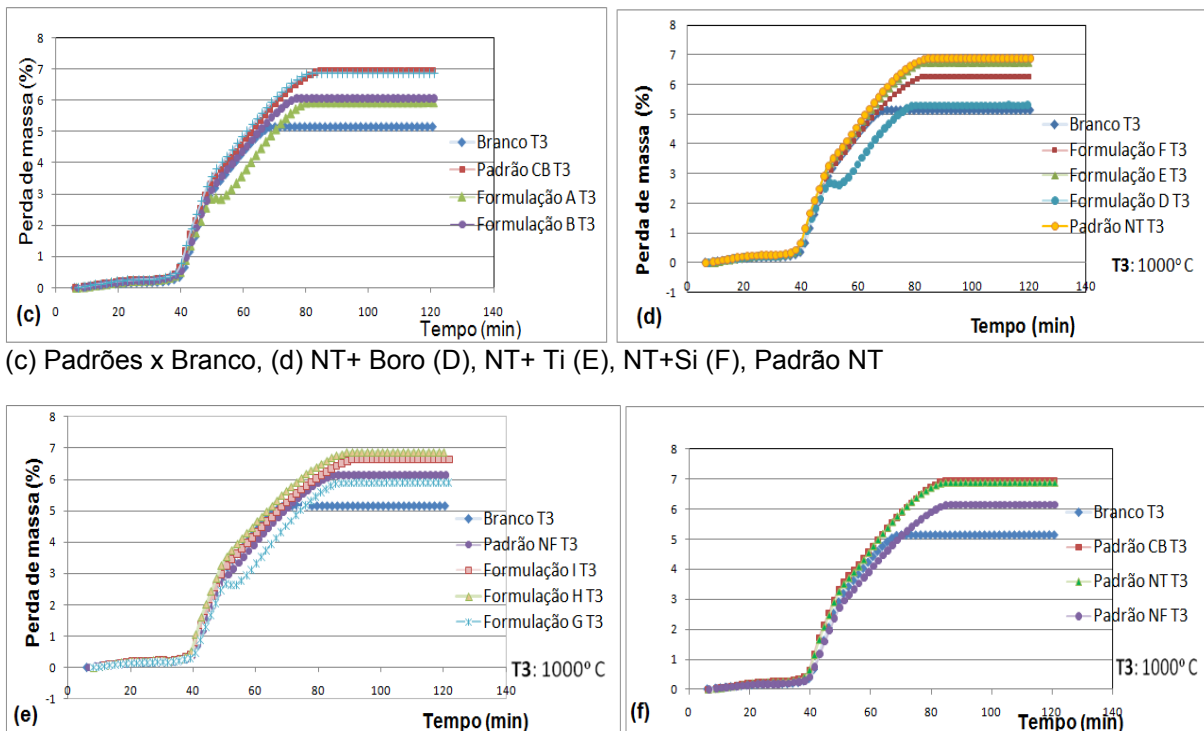
Legenda: T1: temperatura mais baixa; T2: temperatura mais alta; t1: tempo menor; t3: tempo maior

3 RESULTADOS

Os testes termogravimétricos no equipamento FE 102 foram coletados e comparados com os testes de TG automatizado, não se observando diferenças apreciáveis nos resultados de perda de massa percentual, para as formulações estudadas, nas condições planejadas. Nos gráficos da Figura 2 apresentamos os resultados mais relevantes obtidos.



(a) formulações com NT+Boro (D) NT+Ti (E), NT+ Si (F); (b) CB+Boro (A), CB+ Ti (B), CB+Si (C)
Figura 2 – Gráficos de queimas a 700° C de várias formulações - 03/2011.



(c) Padrões x Branco, (d) NT+ Boro (D), NT+ Ti (E), NT+Si (F), Padrão NT

(e) NF+Boro (G), NF+Ti (H), NF+Si (I), Padrão NF; (f) CB+Boro (A), CB+ Ti (B), CB+Si (C), padrão CB
Figura 3 – Gráficos de queimas a 1.000° C de várias formulações - 03/2011

4 DISCUSSÃO

Através dos gráficos apresentados podemos observar que, mesmo para os ensaios realizados a 700°C parece haver um efeito de proteção dos AO sobre os carbonos NE, nas formulações A, D e F, cuja perda percentual de massa foi significativamente inferior aos padrões respectivos, ressaltando que a adição de NE foi de apenas 1%. Observamos também que neste patamar de temperatura, as perdas estabilizaram-se a partir dos 100 minutos de testes.

Com respeito aos ensaios a 1.000°C as leituras estabilizam-se a partir dos 80 minutos o que evidencia uma velocidade de reação maior, como esperado. Das formulações com CB (gráfico f) podemos observar uma redução da oxidação quando usados boro e titânio e praticamente nenhum efeito do silício. Para os materiais com NT (gráfico d), há um efeito pronunciado de proteção com o uso do boro, alguma redução da oxidação com o silício e praticamente nenhum efeito para o titânio. No gráfico (e) observamos novamente a pouca atuação do silício, mas uma bom efeito protetor com o uso do boro e do titânio. No diagrama (c) observamos uma interessante comportamento de maior resistência à oxidação ao ar da NF.

5 CONCLUSÃO

Os testes realizados apresentam indícios promissores da atuação dos AO sobre as formas de NE a ao carbono amorfo proveniente da resina adicionadas à matriz.

Além dos ensaios de termogravimetria, a comprovação da presença das formas de carbono adicionadas ainda remanescentes deverá ser conduzida através de diversos ensaios, dentre estes: 1) DTA/TG até 1.250°C, com atmosfera de argônio e ar sintético no porta-amostra, onde esperamos detectar a presença de picos que evidenciem a formação de Carbetos, originados pelas reações do carbono e os



antioxidantes; 2) Perda ao fogo (TG) com atmosfera de Nitrogênio para podermos discriminar a perda de massa da resina fenólica em separado da perda do carbono oriundo das formas nanoestruturadas; 3) Carbono Total, etapa esta em que será mensurado todo carbono ainda remanescente (se porventura tiver sido protegido ou reagido) após o ensaio de Termogravimetria inicial executada no aparato FE-102 e TG automatizado 4) Ceramografia de todas as amostras, onde pesquisaremos a possível presença de fases que possam ter sido formadas na etapa de queima, mais especificamente buscando detectar o carbono adicionado nas etapas de preparo; 5) Através da técnica de MEV onde esperamos detectar o carbono NE ainda presente ou em fases que demonstrem sua reação com os AO evidenciado pelas fases presentes no material examinado.

Tendo como base as informações obtidas da termogravimetria serão tomados como próximos passos a análise cinética (com elaboração de curvas de Arrhenius) das diferentes composições, da formulação padrão com alumina e resina fenólica, e dos materiais *in natura*, de forma a obter e ajustar modelos matemáticos para o processo de oxidação.

Agradecimentos

Ao CDTN: Pela oportunidade e infra-estrutura disponibilizadas.

À Magnesita Refratários: Pela infra-estrutura e oportunidade de aprendizado com profissionais de larga experiência.

À Capes: Pelo financiamento dos estudos.

REFERÊNCIAS

- 1 LUZ, A.P., PANDOLFELLI, V.C., Artigo de revisão: atuação de antioxidantes em refratários contendo carbono, *Cerâmica*, 53, p 334-344, 2007.
- 2 FERGUS, JEFFREY, W., WORRELL, WAYNE L., Silicon-carbide/boron-containing coatings for the oxidation protection of graphite, *Carbon*, Vol33, No. 4, p 537-543, 1995
- 3 BURCHELL, TIMOTHY D., *Carbon Materials for advanced technologies*, Pergamon Press, 1999
- 4 TRICK, K. A., SALIBA, T.E., SANDHU, S.S., A kinetic model of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite, *Carbon* Vol 35, No. 3, p 393-401, 1997.
- 5 LENZ E SILVA, GUILHERME F. B., *Introdução à Siderurgia*, Cap. IX Refratários para siderurgia, Associação Brasileira de Metalurgia e Metais, 2007, 428 páginas
- 6 SEGAL, D. *Chemical Synthesis of advanced ceramic materials: 3 Ceramic fabrication*, p 25, Cambridge University Press, 1989.