

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO ENGENHARIA DE MATERIAIS

MARINA ALVES MODOLO

**REFRATÁRIOS DE MAGNÉSIA-CARBONO PARA SIDERURGIA: EVOLUÇÃO
DOS MÉTODOS DE AUMENTO DE SUAS PROPRIEDADES**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2017

MARINA ALVES MODOLO

**REFRATÁRIOS DE MAGNÉSIA-CARBONO PARA SIDERURGIA: EVOLUÇÃO
DOS MÉTODOS DE AUMENTO DE SUAS PROPRIEDADES**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado ao Curso Superior de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro de Materiais.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Silvia Midori Higa.

LONDRINA

2017



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Londrina
Coordenação de Engenharia de Materiais



TERMO DE APROVAÇÃO

Título da Monografia

Refratários de Magnésia-Carbono para Siderurgia: Evolução dos Métodos de
Aumento de suas Propriedades

por

Marina Alves Modolo

Monografia apresentada no dia 12 de junho de 2017 ao Curso Superior de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho

(aprovado, aprovado com restrições ou reprovado).

Prof. Dr. Marcio Florian
(UTFPR)

Prof. Dr. Marcio Andreato Batista Mendes
(UTFPR)

Prof^a. Dr^a. Silvia Midori Higa
(UTFPR)
Orientadora

Prof^a. Dr^a. Delia do Carmo Vieira
Responsável pelo TCC do Curso de Eng. de Materiais

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a minha orientadora Prof^a. Dr^a. Silvia Midori Higa pela disposição em me orientar e por todo o apoio ao longo do projeto.

Agradeço também a minha família pelo encorajamento durante toda a graduação, e aos meus colegas, que direta ou indiretamente, me ajudaram no decorrer desse trabalho.

RESUMO

MODOLO, M. A. Refratários de Magnésia-Carbono para Siderurgia: Evolução dos Métodos de Aumento de suas Propriedades. 2017 65 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2017.

Por seu singular conjunto de propriedades e características, os refratários de MgO-C têm sido fundamentais para que a indústria siderúrgica alcance seus atuais níveis de produtividade. Sendo assim, é de suma importância a elaboração de material que indique as oportunidades de desenvolvimento ainda não exploradas, assim como examinar as linhas de pesquisa que têm obtido êxito em aumentar a eficiência e vida útil dos refratários de MgO-C. Neste trabalho definiu-se três rotas que possibilitam elevar a resistência ao desgaste e a danos por choque térmico desses refratários: (i) uso de aditivos para induzir grafitação de carbono em resinas fenólicas, (ii) indução do crescimento *in situ* de *whiskers* especiais pela combinação de aditivos antioxidantes, (iii) incorporação de nano materiais em suas composições, tal como fontes de carbono e aditivos antioxidantes. O uso do nanocarbono viabiliza a redução considerável do teor de carbono no refratário sem perda de propriedade, atenuando as desvantagens que o carbono pode ocasionar ao refratário. Enquanto a grafitação reduz as desvantagens que os termofixos apresentam frente a outros ligantes orgânicos, os *whiskers* são capazes de proporcionar ganhos significativos de resistência mecânica e química. Todos esses métodos ainda estão em fase de desenvolvimento, sendo assim sua implementação imediata no setor industrial ainda não é possível, mas ao que tudo indica, serão recursos valiosos no aumento da resistência ao desgaste e danos por choque térmico dos refratários de MgO-C no futuro. Além disso, estudos indicam que também podem diminuir os custos relacionados a manutenção, qualidade do aço e interrupções no processo produtivo, entretanto seu custo de aquisição pode elevar significativamente o preço desse refratário.

Palavras-chave: magnésia-carbono, siderurgia, propriedades, refratários.

ABSTRACT

MODOLO, M. A. Magnesia-Carbon Refractories for Steel Industry: Evolution of Properties Increase Methods. 2017 65 p. Trabalho de Conclusão de Curso – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2017.

Due to its unique set of properties and resources, MgO-C refractories have been fundamental for the steel industry to reach its current levels of productivity. Thus, it is extremely important to prepare material that indicates as development opportunities not yet explored, as well as research lines that have been successful in increasing the efficiency and useful life of MgO-C refractories. (I) use of additives to induce graphitization of carbon in phenolic resins, (ii) induction of in situ growth of special combination whiskers for the consumption of electric energy and wear and thermal shock damage of refractory: (i) use of Additives to induce carbon graphitization in phenolic resins, antioxidant additives, (iii) incorporation of nano materials into their compositions, such as carbon sources and antioxidant additives. The use of nanocarbon enables the considerable reduction of the carbon content without refractory without loss of property, attenuating as disadvantages that the carbon can cause to the refractory. While a reduced graphitization as disadvantages that are thermosets in front of other organic binders, the mustaches are capable of gaining significant gains in mechanical and chemical resistance. All methods are still under development, so its purpose is no industrial sector is still not possible, but it seems, and valuable resources in increasing the wear resistance and thermal shock damage of the refractories of MgO- C not Future. In addition, studies indicate that they can also reduce costs related to maintenance, steel quality and interruptions in the production process, however, their cost of purchase may raise the price of refractory.

Keywords: magnesia-carbon, steel industry, properties, refractories.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Constituintes refratário magnésia-carbono.	15
Figura 2 - Estrutura e constituintes do MgO-C.	16
Figura 3 - Estrutura cristalina MgO.....	17
Figura 4 - Estrutura cristalina grafite.	19
Figura 5 - MEV de tijolo de MgO-C. (1) Agregado de magnésia (grãos eletrofundidos), (2) Matriz ligante de piche, (3 e 4) Presença de antioxidantes.	22
Figura 6 - Diagrama da sequência de passos usados para preparar refratários de magnésia-carbono.....	28
Figura 7 - Equipamentos da Siderurgia que utilizam refratários de MgO-C a) Convertedor b) Panela de aço.....	29
Figura 8 - Esquema geral dos mecanismos de desgaste de MgO-C. A) Primeira etapa. B) Segunda etapa. C) Terceira etapa.....	30
Figura 9 - Camada densa de MgO formada na superfície dos refratários de MgO-C	31
Figura 10 - Detalhe desgaste sofrido na linha de escória. a) panela após uso. b) perfil tijolo após uso.....	32
Figura 11 - Comparação entre as curvas-R obtidas para os refratários de MgO-C. .	38
Figura 12 - Variações da (a) porosidade aberta vs. teor de grafite (b) densidade aparente vs teor de grafite.....	39
Figura 13 - Variação de peso de amostras com vários conteúdos de grafite vs. tempo de oxidação a 1100 ° C.	40
Figura 14 - a) Resistência a penetração de escórias b) resistência da corrosão com a variação do teor de nanocarbono.....	42
Figura 15 - Imagens MEV de várias fontes de carbono: (a) MgO-grafite, (b) MgO- GONs, (c) MgO-NCs, e (d) MgO-negro de fumo.	44
Figura 16 - Efeito de diversos antioxidantes na corrosão dos refratários MgO-C.	51
Figura 17 - Efeito da adição de alumina a) na profundidade de penetração das amostras após o teste de corrosão de escória b) na melhoria da resistência à oxidação das amostras.....	52
Figura 18 - <i>Whiskers</i> à base de Al_2O_3 , Al_4O_7 e Al_4C_3 a) aumento de 3000x b) aumento de 10.000x.....	54
Figura 19 - Grãos e aglomerados de TiCN.....	55

Figura 20 - <i>Whiskers</i> das fases Al_4C_3 e Al_2OC	56
Figura 21 - <i>Whiskers</i> ocios de espinélio.....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades dos ligantes piche e resina.....	20
Tabela 2 - Composição química em microsonda EDS dos tijolos refratários de MgO-C com antioxidantes (composição química em porcentagem de peso). Pontos de análise referentes à Figura 10.....	22
Tabela 3 - Propriedade Refratários MgO-C.....	25
Tabela 4 - Propriedades termomecânicas dos refratários magnésia-carbono.	26
Tabela 5 - Características e propriedades das composições contendo diferentes aditivos	56
Tabela 6 – Cronograma de atividades.	60

LISTA DE SIGLAS

BOF	Basic Oxygen Furnace
BPR	Resina Fenol-formaldeído Contendo Boro
CET	Coeficiente de Expansão Térmica
CMOR	Cold Modulus of Rupture
NC	Nanotubo de Carbono
EDS	Energy Dispersive X-Ray Detector
GON	Nano-folhas de Grafeno
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
TG	Termogravimetria
XRD	X-Ray Diffraction

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 OBJETIVOS	13
1.1.1 Objetivo Geral	13
1.1.2 Objetivos Específicos	13
1.2 JUSTIFICATIVA	14
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	15
2.1 REFRATÁRIOS DE MAGNÉSIA-CARBONO	15
2.2 MATÉRIAS-PRIMAS	16
2.2.1 Agregados de MgO	17
2.2.2 Grafite.....	18
2.2.3 Ligantes.....	19
2.2.4 Aditivos Antioxidantes	21
2.3 MICROESTRUTURA.....	22
2.4 PROPRIEDADES	24
2.5 PROCESSAMENTO	27
2.6 APLICAÇÕES NA SIDERURGIA	28
2.7 MECÂNIISMOS DE DEGRADAÇÃO	29
2.8 COEFICIENTE DE SUCESSO DO REFRATÁRIO	33
3 METODOLOGIA	35
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1 USO DO CARBONO	37
4.1.1 Teor de Carbono	37
4.1.2 Nanocarbono.....	41
4.2 RESINA TERMOFIXAS.....	46
4.3 ADITIVOS ANTIOXIDANTES.....	49
4.4 FASES ESPECIAIS.....	53

5 CONCLUSÃO	59
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	60
APÊNDICE.....	61
REFERÊNCIAS.....	62

1 INTRODUÇÃO

Os refratários de MgO-C são de extrema importância para a siderurgia, visto que desde seu surgimento as melhorias contínuas aplicadas ao longo das últimas décadas tornaram esses refratários indispensáveis e sem concorrentes ou alternativas para revestimento de painéis de refino, convertedores e outros equipamentos importantes nesse segmento industrial.

Porém, ao fabricar um refratário de MgO-C para siderurgia há sempre um leque de características a que se pode optar em seu projeto. Pode-se escolher, por exemplo, os tipos de aditivos utilizados, a distribuição de tamanho de partículas, a quantidade de partículas sinterizadas e/ou eletrofundidas, se o sistema de ligação será através de resinas e/ou piche, qual a fonte de carbono será utilizada, entre outras (BRAGANÇA, 2013).

Estas opções são dependentes das características do processo e de fatores operacionais, os quais determinarão as propriedades necessárias ao refratário visando sempre à redução de custos, ao aumento da produtividade e ao ganho na qualidade do produto final, além de visar um ambiente de trabalho mais salubre e com menos impactos ambientais (BITENCOURT; PANDOLFELLI, 2013).

Para isso, é muito importante conhecer os métodos e alternativas de aperfeiçoamento das propriedades dos refratários de MgO-C, sejam eles mineralógicos ou do processamento físico-químico, no momento da escolha do refratário que será utilizado. Dessa forma, este trabalho foi baseado na exposição e análise das implicações do uso de diferentes componentes e aditivos nesses refratários e suas influências nas propriedades dos mesmos, levando em consideração os fatores econômicos, ambientais e de saúde ocupacional.

Com base nas informações e discussões levantadas, foram definidas as rotas de pesquisa julgadas como as mais promissoras para o desenvolvimento dos refratários de MgO-C. Dessa forma, os resultados que levam aos aspectos positivos para a melhoria do desempenho desses refratários, de modo geral, foram reunidos nesse estudo, favorecendo sua evolução como produto.

Após o levantamento teórico desses métodos, também foi realizada uma análise de como os mesmos influenciam ou impactam o desempenho desses

refratários, baseando-se no conceito de coeficiente de sucesso do refratário. Esse coeficiente é basicamente uma relação funcional estabelecida para avaliação do sucesso comparativo entre diversos refratários, em uma dada aplicação, levando em consideração seus custos, de aquisição e de instalação, a qualidade do produto final e os fatores operacionais.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Com o intuito de propiciar as bases para reavaliar a formulação dos refratários de MgO-C, este trabalho apresentou e discutiu as vantagens e desvantagens do uso das suas possíveis matérias-primas e aditivos, fundamentados no levantamento teórico das rotas de pesquisa atuais julgadas como as mais promissoras, de forma a maximizar os aspectos positivos desses refratários, aumentando sua vida útil e desempenho geral na indústria siderúrgica.

1.1.2 Objetivos Específicos

Para atingir o objetivo geral proposto, os seguintes objetivos específicos foram traçados:

- Estudar do efeito do conteúdo de grafite e do uso de diversas fontes de carbono nas propriedades de refratários de MgO-C;
- Avaliar do efeito de diferentes aditivos na composição dos refratários de MgO-C;
- Analisar do uso de diferentes ligantes na composição desses refratários e os impactos em suas propriedades finais.
- Fazer uma análise dos métodos propostos baseando-se no coeficiente de sucesso do refratário.

1.2 JUSTIFICATIVA

O aumento na vida média de um refratário resulta em menores custos de manutenção e maior produtividade da usina. Neste contexto, o desenvolvimento de refratários de MgO-C de elevado desempenho é de grande interesse, uma vez que falhas prematuras neste material podem levar a situações desastrosas para a planta siderúrgica (SAKO; PANDOLFELLO, 2014).

Sendo assim, é de suma importância a elaboração de material que indique as oportunidades de desenvolvimento ainda não exploradas, assim como examinar as linhas de pesquisa que têm obtido êxito em aumentar a eficiência e vida útil dos refratários MgO-C, frente aos processos de desgaste e choque térmico. Dessa forma, esse trabalho se justifica na importância de se propiciar bases para se repensar a formulação dos refratários MgO-C, a partir de um cuidadoso estudo dos métodos que aperfeiçoam as propriedades desse refratário, gerando embasamento para o desenvolvimento de novos materiais com superior desempenho, e também na melhor aplicação dos já existentes, de modo a aumentar sua eficiência e diminuir custos a indústria siderúrgica.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 REFRAATÓRIOS DE MAGNÉSIA-CARBONO

O refratário de MgO-C (magnésia-carbono) foi considerado um marco na tecnologia refratária desde sua primeira aplicação em 1975, no Japão, na forma de tijolos. Graças ao seu alto desempenho, houve um aumento tanto na produtividade das aciarias quanto na qualidade dos aços produzidos, tornando-o uma referência na siderurgia (LEITE; LUZ; PANDOLFELLI, 2014).

Entretanto, desde sua primeira aplicação, ocorreram muitos avanços nas propriedades e na vida útil desses refratários graças à utilização de matérias-primas mais puras e formas mais estáveis de carbono. Fato notável já que nos anos 80 esses revestimentos duravam apenas cerca de 200 corridas e hoje em dia, podem chegar a 15.000 corridas.

Portanto, a qualidade dos refratários de MgO-C é diretamente dependente da qualidade das matérias-primas que o compõem, bem como do seu processo de conformação e calcinação. A constituição básica de um refratário de MgO-C está representada na Figura 1 (BRAGANÇA, 2012).

Figura 1 - Constituintes refratário magnésia-carbono.

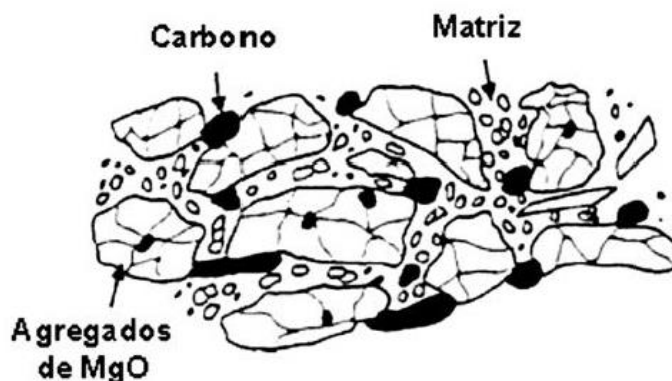


Fonte: Bragança, 2012.

Os componentes dos refratários de magnésia-carbono são basicamente: agregados de MgO (sinterizado e/ou eletrofundido), fontes de agregados de carbono (grafite lamelar predominantemente), ligante orgânico (piche ou resina fenólica) e aditivos especiais (enxofre, antioxidantes, etileno glicol), como mostrado na Figura 1.

Esses componentes são dispostos na microestrutura do material conforme a Figura 2 (LEITE; LUZ; PANDOLFELLI, 2014).

Figura 2 - Estrutura e constituintes do MgO-C.



Fonte: Leite; Luz; Pandolfelli, 2014.

Dentre as muitas propriedades dos refratários de magnésia-carbono, as principais são: excelente refratáriedade e resistência ao choque térmico, baixa molhabilidade por escória e alta absorção de tensões termomecânicas (LEITE; LUZ; PANDOLFELLI, 2014).

O refratário de MgO-C é, portanto, um material de alto desempenho na siderurgia, fato decorrente de suas ótimas propriedades físico-químicas que são em grande parte devido à presença do carbono. Quando o carbono se combina com um agregado de MgO-C de alta qualidade, eles originam um compósito cerâmico com excelentes propriedades termomecânicas e resistência a metais e suas escórias. Todavia, essas propriedades citadas só são alcançadas se o carbono for protegido da oxidação.

2.2 MATÉRIAS-PRIMAS

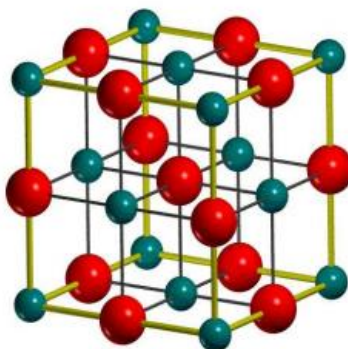
Para estabelecer a formulação de um refratário de excelência faz-se necessário, conhecer os impactos das diferentes matérias-primas em sua composição. Sendo assim, conhecer as quatro classes de matérias-primas que

compõem os refratários de MgO-C (agregado MgO, carbono, aditivos e ligantes) é indispensável na formulação, desenvolvimento e aplicação desse material.

2.2.1 Agregados de MgO

A principal matéria-prima dos refratários de MgO-C é o óxido de magnésio (MgO) ou magnésia, que constitui cerca de 80% em peso do refratário. Pode ser obtida de duas fontes: a magnesita (MgCO_3) ou água do mar (a partir do MgCl_2). Sua estrutura cristalina está representada na Figura 3.

Figura 3 - Estrutura cristalina MgO.



Fonte: Mahato, 2013.

Esse agregado é encontrado comercialmente na forma de grãos sinterizados ou eletrofundidos, fator que influencia suas propriedades de resistência à oxidação e corrosão a partir da seguinte relação: MgO natural < sínter de MgO < MgO eletrofundido (LEITE; LUZ; PANDOLFELLI, 2014).

Segundo Leite (2013), os grãos eletrofundidos têm maior densidade, são praticamente isentos de porosidade inter e intragranular, possuem maiores cristais e menor teor de impurezas, fato que resulta na redução das reações químicas deste material com a escória e, conseqüentemente, aumenta o desempenho do revestimento refratário. Por isso, esse tipo de grão oferece melhores propriedades de resistência à corrosão quando comparado ao sínter de MgO.

É importante ressaltar que o tamanho dos cristais do agregado tem influência direta nas propriedades de resistência a corrosão e oxidação do material final. Isso porque esses fenômenos têm início nas interfaces do mesmo, assim, quanto menor o tamanho dos cristais, maior será a área superficial, e conseqüentemente, maior será a reatividade do material durante o processo de dissociação e corrosão (LEITE; LUZ; PANDOLFELLI, 2014).

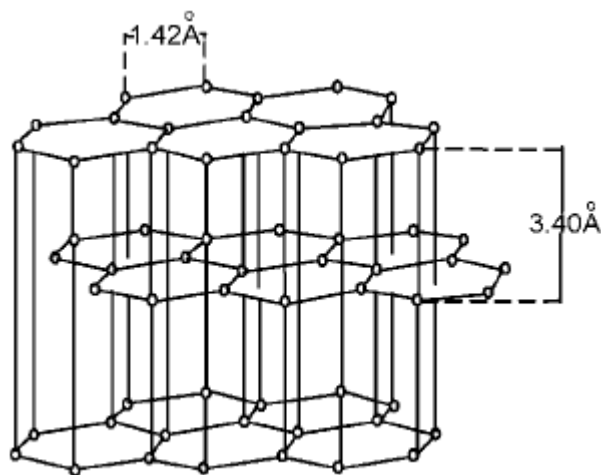
Outro fator decisivo nas propriedades dos agregados de MgO é o modo como suas fases e/ou impurezas estão presentes e distribuídas, pois ao expor esse material a temperaturas elevadas pode haver a formação de uma fina camada de fase líquida que permeia seus grãos prejudicando sua adesão com a estrutura, e em casos mais graves, pode ocorrer até a separação dos cristais, diminuindo a resistência à corrosão do sistema (LEITE; LUZ; PANDOLFELLI, 2014). Esse efeito é ainda mais crítico em agregados sinterizados, visto que sua estrutura comporta maior número de defeitos, tais como poros e trincas.

Em síntese, as características desejadas em um agregado de MgO são: tamanho de cristal grande, maior quantidade de grãos eletrofundidos e baixo teor de impurezas, pois um agregado com essas propriedades formará um refratário de MgO-C com elevadas propriedades de resistência a corrosão e refratariedade (LEITE; LUZ; PANDOLFELLI, 2014).

2.2.2 Grafite

O grafite desempenha um papel muito importante nos refratários de MgO-C, visto que lhes confere aumento em certas propriedades, principalmente relacionadas à diminuição da molhabilidade do refratário por líquidos polares, tais como escórias siderúrgicas (LEITE; LUZ; PANDOLFELLI, 2014). Além disso, sua maior resistência à oxidação faz com que esse material seja a fonte de carbono mais utilizada nesse tipo de refratário (MAHATO, 2013).

Suas propriedades, em termos de expansão térmica, condutividade térmica e compressibilidade, são atribuídas a sua estrutura cristalina lamelar, representada na Figura 4 (EWAIS, 2004).

Figura 4 - Estrutura cristalina grafite.

Fonte: Ewais, 2004.

Essa estrutura é responsável pelo aumento da resistência ao choque térmico do refratário, já que a natureza do grafite lamelar lhe confere condutividade térmica mais elevada e menor expansão térmica, resultando em alta resistência ao choque térmico (MAHATO, 2013).

Outra vantagem dessa estrutura é o aumento da resistência ao ataque por escórias. Isso ocorre através de uma melhor compactação da estrutura final do refratário, proporcionada pela elevada flexibilidade da estrutura lamelar do grafite, que permite que haja deformação plástica das lamelas durante a prensagem do material sem que ocorra fratura, melhorando o preenchimento dos espaços entre os agregados e diminuindo a porosidade do material (LEITE; LUZ; PANDOLFELLI, 2014).

É importante ressaltar que essas propriedades nos refratários de MgO-C só são obtidas com teor mínimo de 5% de grafite na composição do refratário e somente se o carbono for protegido da oxidação, caso contrário, se obterá uma estrutura porosa e frágil.

2.2.3 Ligantes

A característica lamelar e baixa molhabilidade do grafite torna o emprego de ligantes essencial na produção de tijolos refratários de MgO-C (MAHATO, 2013). Os

ligantes são materiais que atuam na coesão entre agregados e matriz, pois, quando aquecidos, sofrem reações irreversíveis através do processo de carbonização que resulta na formação de carbono residual ou fixo entre os agregados, o qual contribui para o aumento da adesão da estrutura e resistência química do refratário. Essas características auxiliam na conformação por prensagem, manuseio e instalação do refratário (LEITE, 2013).

O piche e as resinas fenólicas são os ligantes mais utilizados em refratários de MgO-C. O piche é um termoplástico proveniente da decomposição de alcatrão e/ou petróleo, com grande afinidade pelo óxido de magnésio (MgO). Sob o ponto de vista funcional, o piche seria o ligante mais adequado para MgO-C, uma vez que possui maior teor de carbono fixo, do que as resinas e também pelo fato de desenvolver microcristais de grafite (mesma fase) após sua pirólise (os quais são mais resistentes a oxidação e menos frágeis). Porém, o piche libera, durante sua pirólise, voláteis cancerígenos, tal como benzo-alfa-pirenos, que constituem grandes riscos à saúde (MAHATO, 2013).

As resinas fenólicas são polímeros termofixos de boa trabalhabilidade e alto teor de carbono pós queima. Todavia, o produto de sua pirólise é vítreo e mais frágil comparado ao piche. Uma vantagem das resinas é que seu carbono residual se liga melhor ao grafite e na pirólise liberam produtos como o fenol, que possui menor grau de toxidez. A Tabela 1 sintetiza as principais propriedades do piche e das resinas utilizados nos refratários de MgO-C.

Tabela 1 - Propriedades dos ligantes piche e resina

Ligantes	Piche	Resina
Estrutura do Carbono	Anisotrópica	Isotrópica
Carbono Residual, %	50-60	40-50
Impurezas, %	<0,4	0
Ponto de amolecimento, °C	97	-
Processo Mistura	à quente	Temp. ambiente

Fonte: Leite, 2013, adaptado.

Existe uma busca constante por ligantes alternativos, que sejam ambientalmente menos nocivos. Em geral, na fabricação de um refratário de MgO-C são utilizadas combinações de piche e resina para atender a necessidade da aplicação.

2.2.4 Aditivos Antioxidantes

Decerto, a incorporação de carbono proporciona inúmeros benefícios às propriedades dos refratários de MgO-C. Entretanto, possui uma grande desvantagem: a alta susceptibilidade do carbono à oxidação em altas temperaturas. Quando oxidado, o carbono aumenta a porosidade da estrutura reduzindo sua resistência à penetração de escórias e ar, podendo comprometer a integridade do refratário (LUZ; PANDOLFELLI, 2007).

Portanto, a adição de aditivos antioxidantes é essencial na formulação de um refratário de MgO-C de qualidade. Em geral, esses aditivos são adicionados em teores de 3 a 5% em peso, e funcionam mediante os mais diversos mecanismos para diminuir a susceptibilidade do carbono a oxidação (BITENCOURT; PANDOLFELLI, 2013).

Os principais antioxidantes utilizados em refratários de MgO-C são: magnésio (Mg), alumínio (Al), silício (Si) e carbetos de boro (B_4C) (MAHATO, 2013).

Os pós metálicos (Al, Mg, Si) são frequentemente utilizados visto que são de baixo custo. Entretanto, possuem uma grande limitação: sua forte tendência à hidratação, limitando sua utilização em composições refratárias que contenham água (LUZ e PANDOLFELLI, 2007). Como cada um desses aditivos têm suas particularidades, e a escolha dos mais adequados deve ser feita analisando as propriedades requeridas ao refratário e as solicitações as quais estará submetido (BITENCOURT; PANDOLFELLI, 2013).

Atualmente, é muito comum o uso de dois ou mais tipos de aditivos antioxidantes combinados, de forma a cobrir faixas mais extensas de temperatura, promovendo uma melhor proteção para o revestimento refratário (BITENCOURT; PANDOLFELLI, 2013).

2.3 MICROESTRUTURA

A microestrutura de um tijolo refratário de MgO-C curado é composta por partículas grandes ou agregados (maiores que 200 μm), partículas médias e pequenas (menores que 100 μm), que formam a matriz juntamente com um ligante (como resinas ou piche); poros e aditivos antioxidantes (BRAGANÇA, 2012).

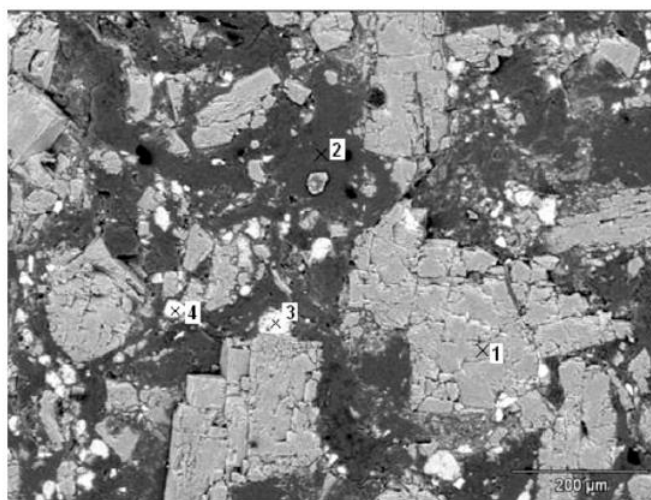
A Figura 5 ilustra a análise por microscopia eletrônica de varredura de um tijolo MgO-C ligado a piche e curado, e a Tabela 2, sua microanálise química por EDS.

Tabela 2 - Composição química em microsonda EDS dos tijolos refratários de MgO-C com antioxidantes (composição química em porcentagem de peso). Pontos de análise referentes à Figura 10.

Pontos EDS / %	C	O	Mg	Al	Si
1		39,70	60,30		
2	100				
3		47,07		52,93	
4		53,26			46,74

Fonte: Bragança, 2012.

Figura 5 - MEV de tijolo de MgO-C. (1) Agregado de magnésia (grãos eletrofundidos), (2) Matriz ligante de piche, (3 e 4) Presença de antioxidantes.



Fonte: Bragança, 2012.

A microestrutura apresenta diversos aspectos relevante do refratário de MgO-C, tais como: distribuição do tamanho de partículas, composição das fases da matriz e do agregado, as fases ligantes e a presença de aditivos, os quais serão tratados a seguir. (BRAGANÇA, 2012).

Como já discutido, os agregados possuem elevada dimensão, podendo atingir a escala de milímetros. Esse aspecto lhe confere superior resistência à corrosão e fluência, visto que uma menor área de contato diminui sua exposição ao meio corrosivo (BRAGANÇA, 2012).

Além disso, sabe-se que as impurezas ou adições intencionais, tais como Fe_xO_y , SiO_2 , CaO , Al_2O_3 e Cr_2O_3 formam segundas fases, as quais são responsáveis pelas ligações entre grão em temperaturas mais baixas. Resultados obtidos mostram que as impurezas do grão de MgO devem ser menores que 2,5% e para os refratários de maior qualidade, para aplicações em panelas para aço e convertedores BOF (Basic Oxygen Furnace), devem ser inferiores a 1%. A razão CaO/SiO_2 deve preferencialmente estar maior que 3. O percentual total de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 deve ser tão baixo quanto possível, no máximo de 0,1-0,2%. Preferencialmente, o óxido de boro (B_2O_3) deve permanecer inferior a 0,01% (BRAGANÇA, 2012).

Com relação à matriz, esta apresenta maior número de impurezas (óxidos e silicatos), elevada porosidade e partículas menores em relação aos agregados. Essas características lhe conferem maior taxa de solubilidade na escória. Entretanto, não se pode modificar esse sistema, pois a fração de tamanho de partículas menores é necessária para um bom empacotamento do conjunto (BRAGANÇA, 2012).

O carbono, em geral proveniente do grafite, pode ser classificado como parte do sistema agregado. O carbono proporciona muito além de uma elevada resistência à temperatura, outras importantes características e propriedades que permitem a ele beneficiar o desempenho do refratário, tais como: baixo coeficiente de expansão térmica que combinado a sua elevada condutividade térmica proporciona grande resistência a choque térmico (BITENCOURT; PANDOLFELLI, 2013).

A ligação entre os componentes nos tijolos MgO-C ocorre através da presença de ligantes inorgânicos, em geral piche e resinas fenólicas. E os antioxidantes mais utilizados são os pós metálicos (Si, Al, Mg).

Em geral, microestruturas muito bem pensadas são requeridas em refratários submetidos às condições severas de operação. Sendo assim, conhecer seus diversos aspectos é essencial no desenvolvimento e aplicação desses materiais, tais como o de MgO-C, aplicado na siderurgia.

2.4 PROPRIEDADES

O óxido de magnésio, principal matéria-prima do MgO-C, apresenta uma das maiores refratariedade já catalogadas, com ponto de fusão de 2852°C, que aliada à sua elevada condutividade térmica, torna esse material excelente em aplicações siderúrgicas. Entretanto, sua susceptibilidade à hidratação e seu elevado coeficiente de expansão térmica (CET) em torno de $13,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, são grandes limitações desse material. Sendo assim, visando aprimorar suas propriedades e diminuir suas limitações, surgiram os refratários de MgO-C a partir da adição de carbono grafítico ao MgO (BITENCOURT, 2011).

Pode-se sintetizar as características dos refratários MgO-C:

- Refratários de MgO-C tem alta refratariedade;
- Grafite, a fonte de carbono, tem expansão térmica muito baixa; portanto, no compósito de MgO-C, a expansão térmica é baixa;
- Grafite tem condutividade térmica muito elevada, o que confere alta condutividade térmica no compósito MgO-C;
- Resistência ao choque térmico de MgO-C é muito alta porque a expansão térmica é baixa e a condutividade térmica é alta;
- Tijolos de MgO-C previnem a penetração da escória e do aço fundido devido à não molhabilidade de carbono e
- Melhor capacidade de absorver tensões (MAHATO, 2013).

Alguns valores das propriedades dos refratários de MgO-C então contidos nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3 - Propriedade Refratários MgO-C

Grupo produto	C residual % em peso	Densidade aparente, g/cm ³	Porosidade aparente, %	Resistência à compressão a frio, N/mm ²	Densidade aparente pós carbonização à 1000 °C, g/cm ³	Porosidade aparente pós carbonização à 1000 °C, %	Resistência a compressão à frio pós carbonização à 1000 °C, N/mm ²
Magnésia-carbono							
Ligado com piche	8	2,98-3,05	4-7	30-40	2,93-3,0	7-10	30-40
Ligado com piche + impregnado com piche	10	3,0-3,07	1-4	40-50	2,96-3,03	6-9	35-45
Ligado com resina sintética	10	2,98-3,05	2-6	40-50	2,93-3,0	10-14	30-40
Ligado com resina sintética + antioxidantes	10	2,95-3,02	2-6	40-50	2,90-2,97	8-12	35-45
Ligado com piche	14	2,9-2,95	4-7	25-35	2,85-2,90	8-11	20-30
Ligado com piche + impregnado com piche	14	2,93-2,98	1-4	35-40	2,89-2,94	7-10	25-35
Ligado com resina sintética	14	2,88-2,94	2-6	30-45	2,82-2,88	10-14	20-30
Ligado com resina sintética + antioxidantes	14	2,88-2,94	2-6	30-45	2,83-2,89	8-12	25-35
Ligado com resina sintética	18	2,86-2,9	2-6	30-40	2,8-2,84	10-14	15-25
Ligado com resina sintética + antioxidantes	18	2,84-2,88	2-6	30-40	2,79-2,83	9-13	20-30
Ligado com resina sintética	22	2,80-2,85	2-6	25-35	2,74-2,79	11-15	15-25
Ligado com resina sintética + antioxidantes	22	2,77-2,82	2-6	25-35	2,7-2,77	10-14	20-30

Fonte: Ewais, 2004, traduzido.

Tabela 4 - Propriedades termomecânicas dos refratários magnésia-carbono.

Grupo produto	Carbono residual, % em peso	compressão à quente a 300 °C, N/mm ²	Módulo de ruptura, N/mm ²		Módulo Elástico, KN/mm ²	Expansão térmica à 1000 °C, %	Condutividade térmica, W/mk	
			20 °C	1400 °C			500 °C	1000 °C
Magnésia-carbono								
Ligado com piche	10	20-40	8-12	6-9	25	1,15	11	9
Ligado com piche + impregnado com piche	10	10-30	15-20	7-10	40	1,15	11	9
Ligado com resina sintética	10	35-45	10-20	7-10	50	1,15	11	9
Ligado com resina sintética + antioxidantes	10	35-45	10-20	10-20	50	1,25	11	9
Ligado com piche	14	20-30	5-10	6-9	15	1,00	14	12
Ligado com piche + impregnado com piche	14	15-25	5-10	7-10	20	1,00	14	12
Ligado com resina sintética	14	25-40	10-20	7-10	50	1,00	14	12
Ligado com resina sintética + antioxidantes	14	25-40	10-20	10-20	50	1,00	14	12
Ligado com resina sintética	18	25-35	8-12	5-10	30	0,90	18	16
Ligado com resina sintética + antioxidantes	18	25-35	8-12	10-20	30	1,00	18	16
Ligado com resina sintética	22	20-30	8-12	5-10	25	0,80	24	21
Ligado com resina sintética + antioxidantes	22	20-30	8-12	10-15	25	0,90	24	21

Fonte: Ewais, 2004, traduzido.

As principais propriedades que determinam a resistência à degradação termomecânica do refratário são a rigidez, avaliada pelo módulo de Young; a resistência à fratura; o coeficiente de expansão térmica e a condutividade térmica.

Por tanto, os refratários de MgO-C apresentam elevadas propriedades termomecânicas, refratariedade e resistência à corrosão, quando o grafite é protegido da oxidação. Os constituintes de sua composição (carbono, resinas, etc) têm influência direta sobre suas propriedades finais, e por isso é importante conhecer os valores dessas propriedades de refratários de MgO-C com diferentes composições, de forma a ter melhor domínio no momento de sua formulação e aplicação.

2.5 PROCESSAMENTO

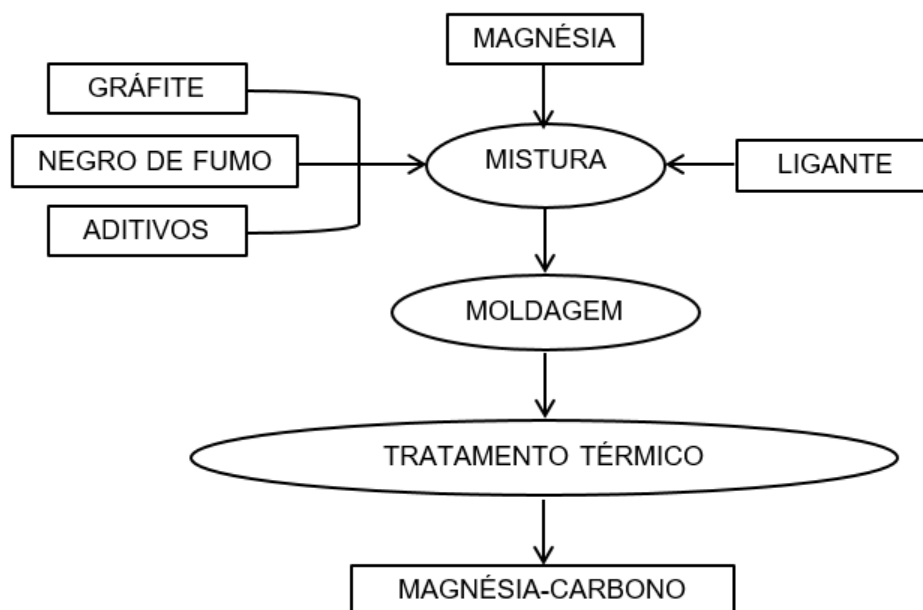
A fabricação de um tijolo de MgO-C pode ser resumida, de modo generalizado, por meio da sequência de passos descritos no fluxograma contido na Figura 6. Consiste basicamente na mistura das matérias-primas, moldagem e tratamentos térmicos.

Entretanto, pequenas alterações nos processos de fabricação podem levar a diferentes produtos, classificados como:

- Tipo A: com pega cerâmica (sinterização), obtida a partir de queima entre 1500 e 1650°C;
- Tipo B: com pega cerâmica (sinterização), obtida a partir de queima a temperaturas de 1700 a 1800°C;
- Tipo C: são quimicamente ligados, pela adição de solução de sulfato de magnésio ou outras resinas e grafita. O tijolo é fornecido como não queimado;
- Tipo D: impregnados com piche (em desuso) (ANDRADE, 2009).

Sendo assim, o modo de fabricação dos refratários de MgO-C depende da sua composição e das propriedades desejadas a sua aplicação.

Figura 6 - Diagrama da sequência de passos usados para preparar refratários de magnésia-carbono.



Fonte: Autor.

2.6 APLICAÇÕES NA SIDERURGIA

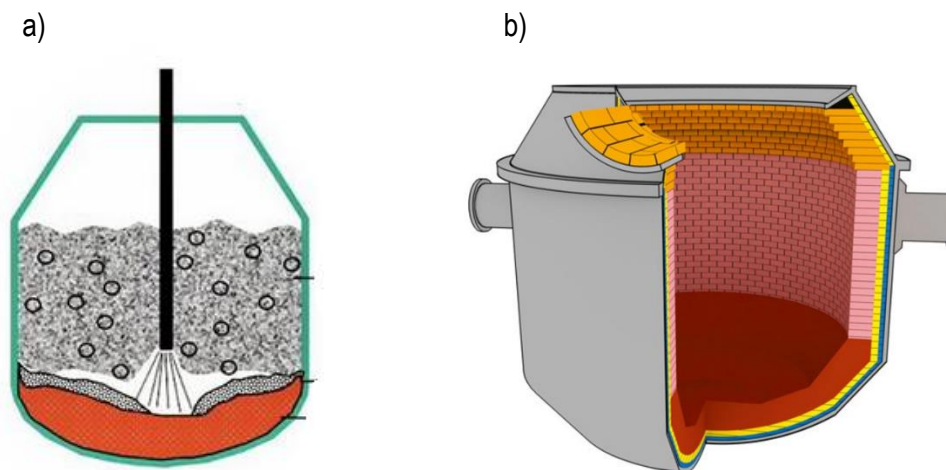
As principais aplicações dos refratários de MgO-C na siderurgia são em convertedores, fornos elétricos e painéis de aço. No revestimento de convertedores, esses refratários são utilizados há pelos menos duas décadas, graças as suas excelentes propriedades de resistência à corrosão e choque térmico (QUINTELA; PESSOA; SALGADO, 2009).

Esse equipamento é responsável pelo refino primário nas aciarias, que consiste no carregamento do convertedor com gusa líquido, sucata, cal e fundente, e por meio do sopro de oxigênio, elementos presentes nessa mistura (C, Si, Mn, Fe) são convertidos em óxidos e formam a escória ou se incorporam ao gás. Pode ser dividido em zonas e em geral, os refratários nesse equipamento são expostos a temperaturas na casa dos 1680°C (LIMA, 2011).

As painéis de aço são utilizadas para transportar o aço líquido durante todas as etapas de produção na aciaria. Os fornos elétricos são utilizados na

siderurgia para fundir a sucata metálica por meio do arco elétrico criado por seus eletrodos. Os revestimentos mais utilizados são refratários magnesianos e de doloma. Os equipamentos citados estão representados na Figura 7.

Figura 7 - Equipamentos da Siderurgia que utilizam refratários de MgO-C a) Convertedor b) Panela de aço.



Fonte: Aciaria News, 2012;

É importante ressaltar que, em alguns casos, devido a ciclos térmicos sucessivos, esses refratários estão mais sujeitos ao choque térmico que em outras aplicações.

Sendo assim, os refratários de MgO-C compõem equipamentos chave da indústria siderúrgica e o desenvolvimento desse setor depende do avanço desses refratários.

2.7 MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO

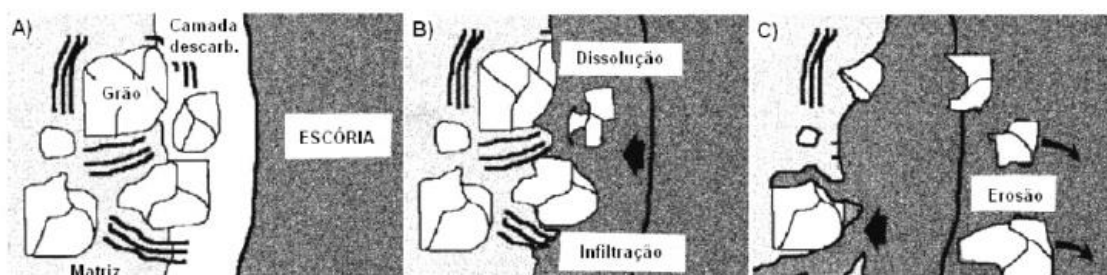
Efetivamente, os refratários de MgO-C são altamente resistentes à corrosão e à termoclase, desde que o grafite seja devidamente protegido da

oxidação. Suas excelentes propriedades o fazem um material altamente empregado no contexto siderúrgico, principalmente em panelas de aços. Sendo assim, a compreensão dos mecanismos de degradação envolvidos nessas aplicações é muito importante no desenvolvimento de refratários com superior desempenho (LEITE; LUZ; PANDOLFELLI, 2014).

Em aplicações siderúrgicas, os principais tipos de degradação que um revestimento refratário será sujeito em serviço são: desgaste, como fenômeno físico; a termoclase, como fenômeno termomecânico e a corrosão, como fenômeno termoquímico. Em geral, esses fenômenos não ocorrem isoladamente e sim em sinergia (ANDRADE, 2009).

O desgaste sofrido por revestimentos de MgO-C ocorre sequencialmente através de três etapas. A primeira consiste na oxidação do carbono (fornecido pelo grafite e ligante), ocorrendo a formação de uma camada descarbonizada, a qual favorece a molhabilidade do material. Tendo a penetração de agentes agressivos favorecida através dos poros formados; a segunda etapa consiste na dissolução da matriz (agregados finos) do refratário. Na terceira etapa, ocorre o deslocamento e arraste dos agregados grossos (erosão), expondo o material ao ataque de gases e ao movimento da escória. A Figura 8 ilustra as etapas descritas anteriormente (BRAGANÇA, 2012).

Figura 8 - Esquema geral dos mecanismos de desgaste de MgO-C. A) Primeira etapa. B) Segunda etapa. C) Terceira etapa



Fonte: Bragança, 2012.

A oxidação do carbono (primeira etapa) é classificada em duas categorias: direta e indireta. A primeira consiste no consumo do carbono pelo oxigênio em torno de 600 a 700°C, conforme a Equação 1.

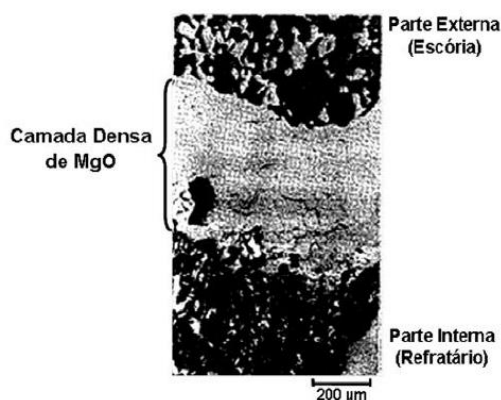


A oxidação indireta ocorre através da reação do carbono com o oxigênio proveniente do MgO sólido, o que causa a precipitação secundária da magnésia a partir da oxidação do gás Mg(g), como mostrado nas Equações 2 e 3.



Como descrito na Equação 3, no último processo há formação de uma camada densa de MgO que contribui na proteção e aumento da resistência química do refratário, fator que o torna muito interessante para a siderurgia. A Figura 9 representa essa camada formada (LEITE; LUZ; PANDOLFELLI, 2014).

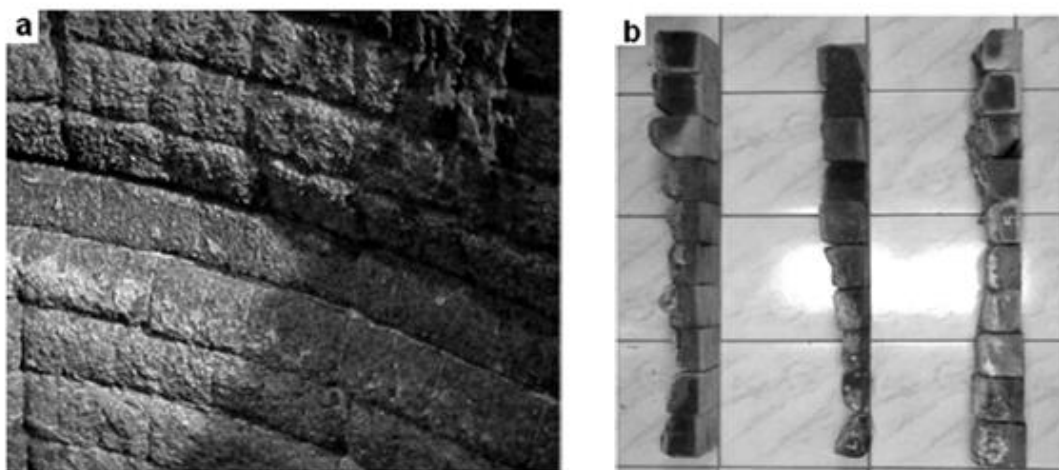
Figura 9 - Camada densa de MgO formada na superfície dos refratários de MgO-C.



Fonte: Leite; Luz; Pandolfelli, 2014.

A consequência da degradação sofrida pelos refratários de MgO-C é a perda de massa e espessura na face exposta do revestimento, visto que sofrem não apenas corrosão química, mas também desgaste físico e mecânico (erosão) em aplicações siderúrgicas. A Figura 10 ilustra a degradação sofrida pelo refratário em painéis de aço na linha de escória (BRAGANÇA, 2012).

Figura 10 - Detalhe desgaste sofrido na linha de escória. a) panela após uso. b) perfil tijolo após uso.



Fonte: Bragança, 2012.

A degradação do refratário é um ponto de extrema atenção na produção de aço, já que pode comprometer a integridade estrutural de diversos equipamentos.

Dessa forma, compreender os mecanismos de degradação de refratários de MgO-C em serviço na siderurgia é de extrema importância no progresso tecnológico desses materiais, bem como no aumento e melhoria da produtividade nas aciarias, já que o desenvolvimento desse setor está diretamente atrelado a melhoria dos revestimentos refratários de seus equipamentos.

2.8 COEFICIENTE DE SUCESSO DO REFRATÁRIO

A crescente demanda por aço elevou a competitividade entre as usinas siderúrgicas, o que tem impulsionado os fabricantes a buscarem cada vez mais a redução de custos de seu processo produtivo. Por esse motivo, começaram a destinar maior atenção aos refratários de revestimento, dedicando esforço constante em melhorar o desempenho dos refratários, a fim de se garantir o maior número de corridas sem a necessidade de parada para manutenção, diminuindo seu custo (SAKO; PANDOLFELLI, 2014).

Segundo Sako e Pandolfelli (2014) houve também um esforço constante dos fornecedores de refratários em aumentar o desempenho dos seus produtos, de modo elevar o número de corridas sem a necessidade de parada para manutenção. Isso porque os contratos entre os refrataristas e as usinas estabelecem um valor fixo de pagamento pela garantia do desempenho do produto por um número determinado de corridas. Assim, manutenções e necessidades de trocas prematuras causadas pelos materiais são de responsabilidade do fabricante do refratário, caso não sejam causadas por operação indevida dos equipamentos.

O coeficiente de sucesso determina o refratário com melhor custo benefício, para uma determinada aplicação, sendo muito importante para o contexto atual do setor siderúrgico. Quanto menor o custo, menor será o coeficiente de sucesso do refratário.

Assim, para uma aplicação qualquer, refratários disponíveis podem ter seu sucesso comparativo estabelecido a partir de uma relação funcional (coeficiente de sucesso do refratário), representada na Equação 4.

$$C_s = \left(\frac{1}{C_a + C_i} \right) \left(\frac{1}{(C_{iq} + C_{oc}) \left(\frac{1}{n} \right)} \right) \quad (4)$$

Em que C_s é o coeficiente de sucesso, C_a o coeficiente de custo de aquisição do refratário, C_i o coeficiente de custo de instalação do refratário, C_{iq} o coeficiente de impacto na qualidade do produto usuário, C_{oc} o coeficiente de contribuição à operação contínua do equipamento do usuário e o termo n varia entre 1,5 e 2.

O termo C_{iq} pode ser obtido, por exemplo, a partir do índice de inclusões presentes no aço, no caso de uma siderúrgica. Já o termo C_{oc} pode ser estimado a partir do tempo requisitado para manutenção do equipamento.

Sendo assim, esse coeficiente pode ser utilizado para prever, em caráter econômico, a viabilidade de implementação de um refratário em uma determinada aplicação, o que é muito interessante ao setor siderúrgico e refratárista.

3 METODOLOGIA

Uma revisão bibliográfica consiste na abordagem e discussão de determinado tema ou área de conhecimento com base em um conjunto de referências tais como livros, artigos, periódicos, etc. Contudo, mais do que apenas uma reunião ou repetição do já foi escrito ou publicado, uma revisão bibliográfica possibilita uma análise do tema com novo enfoque/abordagem que pode gerar conclusões inovadoras (MARCONI; LAKATOS, 2007).

Nessa pesquisa, optou-se como estratégia metodológica, a revisão bibliográfica sobre os métodos que aperfeiçoam as propriedades e prolongam a vida útil dos refratários de MgO-C para aplicações siderúrgicas.

Essa revisão será feita com base em livros, teses e handbooks conceituados e principalmente, em artigos recentes que mostram o direcionamento da pesquisa atual sobre esse tipo de refratário nesse contexto industrial, bem como a evolução desses materiais e conseqüentemente, seu impacto na siderurgia.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O desgaste de refratários é um processo gradual que possui como principal fator a corrosão química e pode, em alguns casos, ser fortemente acelerado devido a danos em consequência das oscilações térmicas. Em geral, a corrosão química inicia a degradação e, as tensões térmicas e mecânicas levam à degradação final do tijolo (BRAGRANÇA, 2012). Inúmeros esforços foram feitos para elevar a resistência dos refratários de MgO-C aos processos de desgaste e choque térmico.

A análise do estado da arte apontou que as rotas mais promissoras em elevar o desempenho dos refratários de MgO-C são: (i) a incorporação de nano materiais, como fontes de carbono ou aditivos antioxidantes (ii) o uso de aditivos para induzir grafitização de carbono em resinas fenólicas e (iii) a indução do crescimento *in situ* de *whiskers* especiais pela combinação de aditivos antioxidantes.

A presença do carbono nos refratários eleva sua resistência às solicitações de choque térmico e à corrosão provocada pelas escórias siderúrgicas. Como o efeito do carbono é mais proeminente quando o tamanho de partícula do carbono diminui a uma escala nano, o nanocarbono transmite com maior intensidade as características benéficas do carbono devido a sua alta razão superfície/volume. Portanto, sua adição eleva a resistência a penetração, corrosão e choque térmico do refratário juntamente com a redução do teor total de carbono no sistema.

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. O piche é o ligante orgânico mais utilizado em refratários de MgO-C. Porém, o elevado impacto ambiental e à saúde ocasionado por esse material despertou interesse no uso de resinas termofixas no sistema de ligação desses refratários. Por ser considerado uma fonte não grafitizadora do carbono, estudos recentes têm avaliado o desenvolvimento da grafitização catalítica de polímeros termofixos, visando o aumento das propriedades de refratários ligados com essas resinas.

Já o uso de aditivos antioxidantes confere uma vida útil estendida ao material, assegurando que mecanismos de degradação atuantes em suas condições de serviço não removam o carbono facilmente, elevando a resistência ao desgaste do mesmo (BITENCOURT; PANDOLFELLI, 2013). Além disso, a perspectiva do desenvolvimento de fases especiais (como *whiskers*) a partir da combinação de antioxidantes parece muito promissora no aumento da resistência à oxidação e ao choque térmico de importantes famílias de refratários contendo carbono, tal como o de MgO-C.

Tais rotas serão devidamente discutidas nos tópicos seguintes e a viabilidade de sua implementação do setor siderúrgico será analisada.

4.1 USO DO CARBONO

4.1.1 Teor de Carbono

A utilização de carbono nos refratários proporciona principalmente vantagens. Sua natureza não molhável promove uma resistência à corrosão melhorada ao refratário. Além disso, sua alta condutividade térmica, baixa expansão térmica e baixo módulo de elasticidade elevam a resistência ao choque térmico do mesmo.

Esses benefícios causaram inicialmente uma tendência ao uso de elevadas quantidades de carbono no sistema, visando obter melhor resistência à corrosão e ao choque térmico. Entretanto os resultados demonstraram que um índice elevado de carbono também resulta em diversas desvantagens. Certamente, alterações no conteúdo de carbono, presente no refratário de MgO-C, podem ser um valioso recurso no aumento de seu desempenho, porém, devem ser bem analisadas de modo a propiciar consequências positivas.

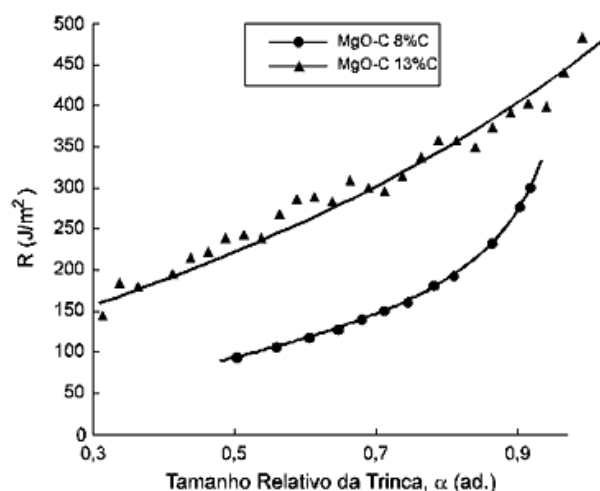
Zhu *et al.* (2017) investigaram a influência do teor de grafite em *flakes* (em flocos) sobre o comportamento mecânico e resistência ao choque térmico de refratários de MgO-C. Verificaram que o aumento do teor de grafite eleva o

comportamento de fratura não-linear, reduz resistência nominal à tração e melhora a energia específica de fratura do refratário. Além disso, indicaram que o aumento do teor de grafite nos refratários de MgO-C pode aumentar a irregularidade do caminho de propagação de trincas durante a fratura, o que leva a melhora da resistência ao choque térmico do mesmo (ZHU; LI, *et al*, 2017).

Em adição, Rodrigues e Pandolfelli (2000) caracterizaram a curva-R e a energia total de fratura de referatários de MgO-C sob a influência de teor de carbono de 8 e 13 % na formulação desses materiais. A curva-R é um aspecto de muito relevante para a compreensão do processo de fratura de um material, pois mostra a evolução da resistência à propagação de uma trinca, R , como função do seu comprimento. Já a energia total de fratura, representa a dificuldade média, do ponto de vista energético, de propagação da trinca.

Analisando-se os resultados obtidos pelos autores, nota-se que a presença de grafite torna mais acentuado o crescimento da curva-R para esses refratários. Além disso, o teor crescente de carbono, como grafite, proporcionou uma maior energia total de fratura, uma maior resistência ao dano por choque térmico e um comportamento crescente de curva-R, embora em detrimento de características mecânicas. A curva-R obtida está representada na Figura 11 (PANDOLFELLI; RODRIGUES, 2000).

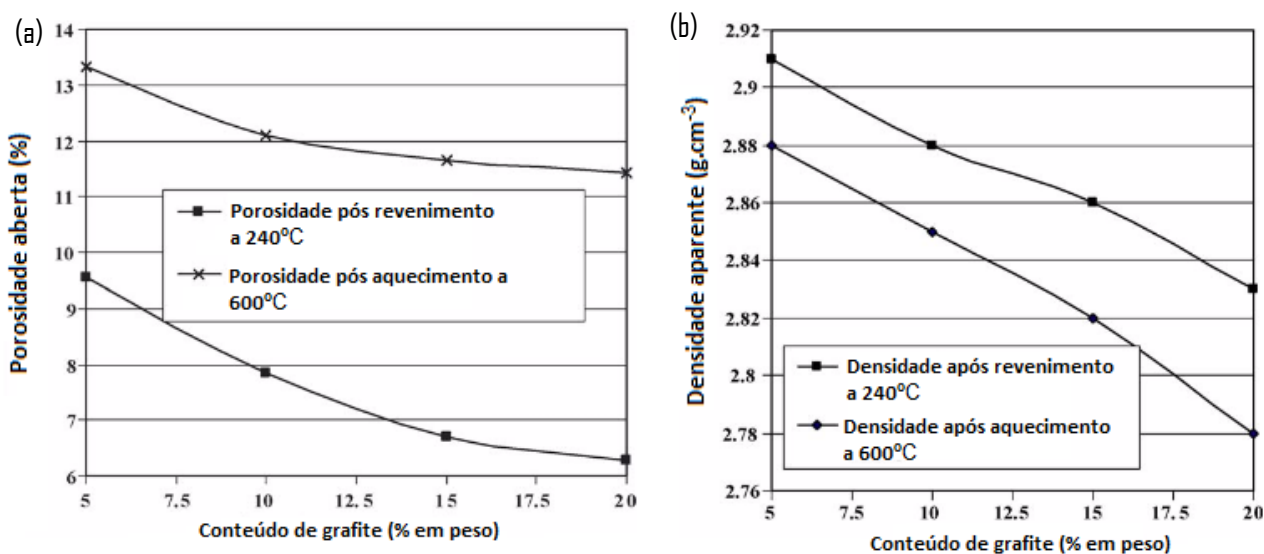
Figura 11 - Comparação entre as curvas-R obtidas para os refratários de MgO-C.



Fonte: Pandolfelli; Rodrigues, 2000.

Já Hashemi *et al.* (2006) analisaram os efeitos do teor de grafite nas propriedades físicas e mecânicas dos refratários de MgO-C, tais como densidade, porosidade e resistência ao desgaste. Os resultados mostraram que a porosidade e a densidade das amostras diminuíram quando o teor de grafite aumentou, conforme a Figura 12.

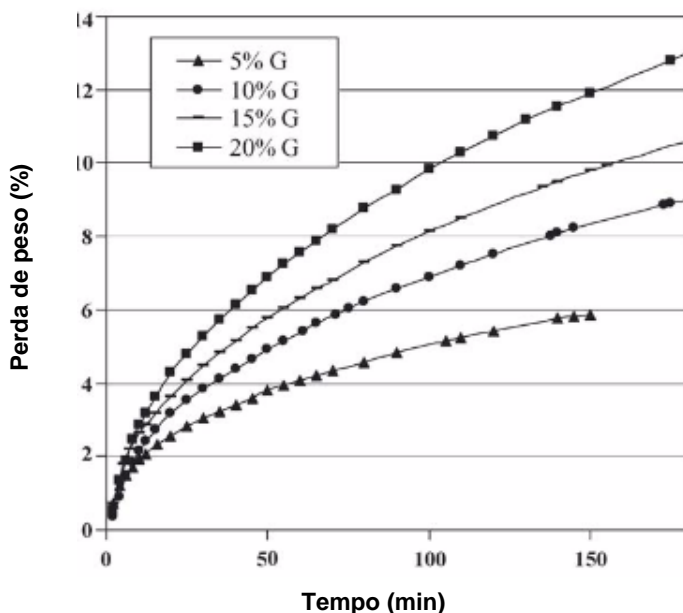
Figura 12 - Variações da (a) porosidade aberta vs. teor de grafite (b) densidade aparente vs teor de grafite.



Fonte: Hashemi; Nemati; Faghihi-Sani, 2006.

Já durante o processo de oxidação, menores níveis de grafite levaram a menores níveis de desgaste do refratário, como mostra a Figura 13.

Figura 13 - Variação de peso de amostras com vários conteúdos de grafite vs. tempo de oxidação a 1100 ° C.



Fonte: Hashemi; Nemati; Faghihi-Sani, 2006.

Sendo assim, observa-se que o aumento do teor de carbono pode elevar o índice de oxidação do refratário. Além disso, sua adição elevada pode promover uma estrutura mais porosa, o que eleva a molhabilidade do refratário por escórias. Bag, Adak e Sarkar (2012) indicaram que adições elevadas de grafite ocasionam muitas perdas, tais como:

- Maior extensão de oxidação do carbono, resultando em uma estrutura de tijolo fraca, muito porosa e mal ligada, que pode ser facilmente penetrada e corroída.
- Aumento da condutividade térmica com o aumento do teor de carbono, resultando em maior perda de energia e aumentando o consumo específico de energia por unidade de aço produzido.
- Maior probabilidade de absorção de carbono pelo metal derretido.
- Geração de maiores níveis de gases CO_x.

Nota-se que existe uma dualidade em alterações no índice de carbono do sistema. Se, por um lado, sua elevação melhora a energia total de fratura e a resistência a danos por choque térmico do refratário, por outro lado também

aumenta a extensão de oxidação do carbono, diminuindo sua resistência ao desgaste. Sendo assim, a perspectiva de uma composição que mantenha conjuntamente todas essas propriedades em níveis ótimos traria grande benefícios a indústria siderúrgica.

Surge assim, a necessidade de desenvolver refratários de MgO-C com teor de carbono reduzido, de modo a evitar todos os inconvenientes citados acima, porém sem afetar os benefícios trazidos pela adição do carbono. Essa nova classe é denominada refratários de MgO-C de baixo ou extra-baixo conteúdo de carbono.

Para obter boas propriedades com baixos níveis de carbono, a pesquisa então se direcionou para o uso de partículas de tamanho nanométrico, com o objetivo melhorar as propriedades refratárias juntamente com a redução do teor total de carbono, de modo a diminuir as chances de perda de calor do processo metalúrgico, menor risco de captura de carbono pelo metal e produzindo refratários mais *ecofriendly* (BAG; ADAK; SARKAR, 2011). O uso do nanocarbono assim como suas implicações será discutido no tópico seguinte.

4.1.2 Nanocarbono

A literatura mostra, entretanto, que apesar do uso de nanocarbono substituindo o grafite tenha gerado bons resultados, ainda não é possível substituir completamente o grafite em *flakes* na composição. Isso porque o nanocarbono tem resistência à oxidação e condutividade térmica inferiores ao do grafite em *flakes*. Assim, verificou-se que uma combinação de grafite com nanocarbono resulta em propriedades ótimas nesses refratários de baixo conteúdo de carbono.

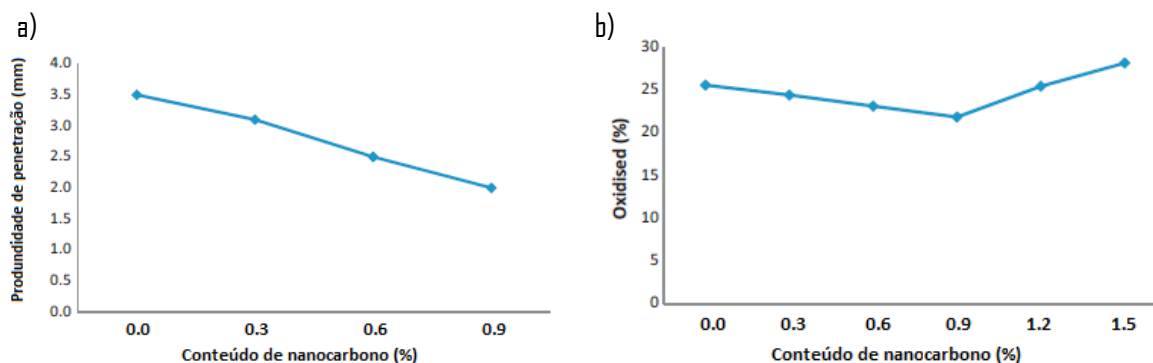
Bag *et al.* (2012) realizaram um estudo comparativo entre um refratário de MgO-C convencional (10% de grafite em peso) e outro de baixo teor de carbono (composição fixa 0,9% de nanocarbono e 1-9% de grafite em *flakes*). Verificou-se que uma quantidade crescente de conteúdo de grafite, até 3% em peso, resultou em uma dispersão mais uniforme de partículas de carbono na

matriz, preenchendo a porosidade inter-granular mais eficientemente. Além disso, mostrou que uma quantidade mais alta de grafite na presença de nano carbono não preenche mais os poros e resulta em propriedades inferiores.

Diversos estudos também se direcionam para o uso de nano negro de fumo em combinação com o grafite em *flakes*. Esse material é extremamente fino, possui elevada área superficial e volume específico, o que o torna muito reativo. Suas propriedades diminuem a molhabilidade do refratário por escórias. Deve, entretanto, ser usado em baixos níveis, pois uma maior quantidade de carbono nano pode ocasionar uma maior extensão da oxidação, criando uma estrutura porosa e deteriorando as propriedades do conjunto (BEHERA; SARKAR, 2016).

Bag, Adak e Sarkar (2011) evidenciaram que a incorporação de nano negro de fumo inibi significativamente a penetração de escórias e diminui a taxa corrosão do refratário, como demonstrado na Figura 14.

Figura 14 - a) Resistência a penetração de escórias b) resistência da corrosão com a variação do teor de nanocarbono.



Fonte: Bag; Adak; Sakar, 2011, adaptado.

A dispersão uniforme das finas partículas do nanocarbono na matriz, preenchendo os espaços vazios entre os grãos de magnésia, diminui a porosidade do sistema, o que reduz a penetração de escórias. Além disso, a natureza altamente reativa do nanocarbono eleva a velocidade de formação de

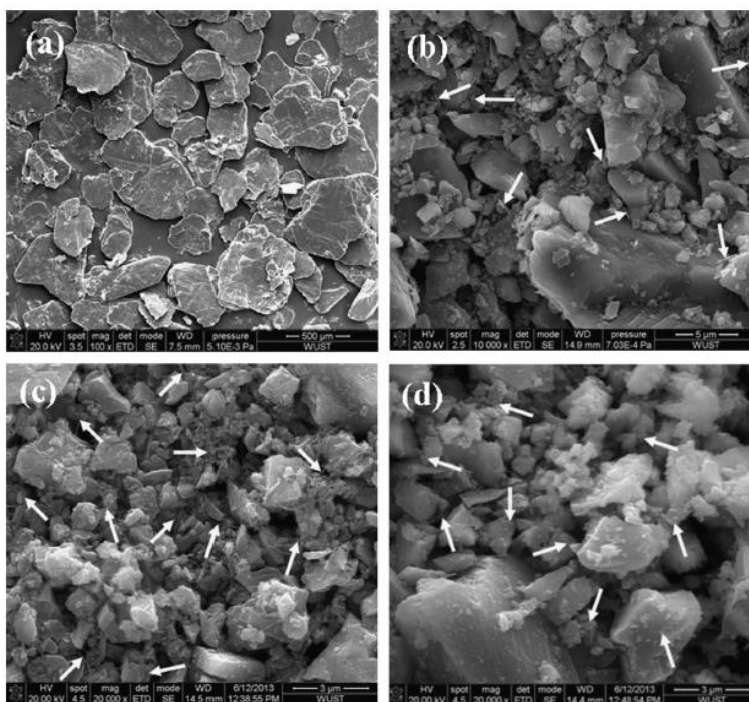
carbonetos, em sua reação com o metal fundido, na superfície do refratário. Como os carbonetos têm melhor resistência à oxidação do que o carbono livre, sua formação eleva a resistência a oxidação do refratário de MgO-C.

Liu *et al.* (2010) analisaram as propriedades mecânicas, a resistência à oxidação em atmosfera oxidante e a resistência ao choque térmico de compostos de MgO-C de baixo teor de carbono contendo 3% de nano negro de fumo, em comparação com um composto comercial de MgO-C de alto teor de carbono, contendo 16% do mesmo.

Os resultados do teste de choque térmico obviamente mostram que a resistência ao choque térmico da amostra de baixo carbono aumenta drasticamente com a adição nano negro de fumo, de modo a ser equivalente ao da amostra de alto carbono contendo 16% de grafite. Segundo Liu *et al.* (2010), este resultado pode ser explicado da seguinte forma: em primeiro lugar, as propriedades mecânicas das amostras melhoram muito com a adição de nano negro de fumo, de modo que os compósitos de MgO-C com baixo teor de carbono contendo nano negro de fumo, podem suportar um estresse térmico muito maior. Em segundo lugar, a dispersão de partículas de nanocarbono na matriz pode diminuir o seu módulo de elasticidade e melhorar a sua resistência ao choque térmico. Portanto, a sinterização excessiva de MgO na matriz é suprimida. Em terceiro lugar, as nanopartículas inorgânicas podem bloquear a expansão das trincas, o que contribui na energia de fratura do material.

Dada a significativa influencia dessas adições, Zhu *et al.* (2013) se dispuseram a comparar as três principais fontes de nanocarbono: nanotubos de carbono (NC), nano-folhas de grafeno (GONs) e nano negro de fumo. Constataram que, como esperado, a distribuição do nano carbono foi muito mais homogênea do que o carbono convencional, como mostrado nas imagens obtidas por MEV na Figura 15.

Figura 15 - Imagens MEV de várias fontes de carbono: (a) MgO-grafite, (b) MgO-GONs, (c) MgO-NCs, e (d) MgO-negro de fumo.



Fonte: Zhu *et al*, 2013.

Em relação ao comportamento de choque térmico das composições contendo nanocarbons, estas apresentaram maior CMOR (módulo de ruptura a frio) residual e menor perda de resistência em relação à composição de referência. Por exemplo, as composições contendo nanocarbons (negro de fumo, NC e GON) apresentaram a relação de resistência residual superior a 40%, já a composição de referencia 37,43%, indicando que a adição de nanocarbons é útil para a melhoria da resistência ao choque térmico das composições de MgO-C. Em particular, as composições NC e nano negro de fumo apresentaram maior CMOR residual e uma perda de resistência menor após choque térmico. Muitas publicações relataram que materiais nano-dimensionados não só podem absorver e aliviar o estresse térmico devido à expansão e retração de partículas refratárias, mas também reduzir a distribuição incorreta do estresse térmico na parte interna de refratários, melhorando assim a resistência ao choque térmico. Além disso, a dispersão homogênea de nanocarbons pode inibir as interações do MgO e conseqüentemente reduzir o

módulo de elasticidade do material, o que melhora a resistência ao choque térmico do mesmo (ZHU *et al.*, 2013).

Sendo assim, essas fontes nanométricas são importantes, pois podem melhorar as propriedades refratárias juntamente com a redução do teor total de carbono, reduzindo assim os problemas ocasionados pelo carbono e aumentando o leque de possibilidades na formulação dos refratários de MgO-C.

Pode-se concluir que o efeito do carbono é mais proeminente quando o tamanho de partícula do carbono diminui a uma escala nano. Dessa forma, o nanocarbono transmite com maior intensidade as características benéficas do carbono, devido a sua alta razão superfície/ volume. Portanto, mesmo em uma quantidade muito baixa, sua adição eleva a resistência a penetração, corrosão e danos por choque térmico do refratário, o que definitivamente eleva a vida útil e a integridade desses refratários, contribuindo com o coeficiente de contribuição à operação contínua do equipamento (C_{oc}), já que um revestimento mais duradouro e de maior qualidade, diminui as paradas para manutenção e por possíveis problema com o revestimento cerâmico.

Além disso, seu uso é uma alternativa para que o setor siderúrgico torne seus processos mais seguros e sustentáveis, como o mercado atual demanda. Isso porque reduz os níveis de emissão de gases CO_x e diminui o consumo específico de energia por unidade de aço produzido. Além disso, essas fontes elevam a qualidade do aço produzido (melhorando o coeficiente de impacto na qualidade do produto (C_{iq})) visto que diminuem as inclusões de carbono no metal, reduzindo sua contaminação.

Essas vantagens são extremamente atrativas, entretanto, essa linha de pesquisa precisa ser melhor consolidada para seu uso efetivo na indústria siderúrgica. Outro fator a ser considerado é o elevado preço e difícil aquisição dessas fontes nanométricas de carbono, o que pode impactar significativamente no coeficiente de custo de aquisição do refratário (C_a), não viabilizando seu emprego imediato no setor.

4.2 RESINA TERMOFIXAS

Recentemente, a composição de tijolos de MgO-C tem sido aperfeiçoada principalmente em termos de ligantes e aditivos utilizados, visando a obtenção de melhores propriedades termomecânicas sob aspectos ecológicos e econômicos. Esses ligantes são utilizados com o intuito de aumentar a coesão do sistema refratário e também fornecer eficientemente carbono a estrutura, após sua pirólise.

Os primeiros ligantes orgânicos utilizados foram o alcatrão e o piche de alcatrão, devido a sua alta capacidade de fixar carbono, em geral grafitizável, no sistema refratário. Seu baixo custo, boa adesão e o teor mínimo de água em suas composições também são muito vantajosos. Entretanto, o fato de liberar voláteis poluentes e tóxicos, inclusive cancerígenas, durante sua pirolise é bastante crítico para a indústria siderúrgica, pois gera uma situação de trabalho insalubre. Além disso, eleva os impactos ambientais gerados por esse setor industrial o que é extremamente indesejável para o mesmo (BITENCOURT; PANDOLFELLI, 2013).

Isso despertou grande interesse no uso de resinas termofixas como produtos alternativos favoráveis ao meio ambiente em substituição dos produtos ligados ao piche de alcatrão. Entretanto, uma maior fase vítrea isotrópica com menor resistência à oxidação e uma ligação mais quebradiça é obtida com o uso dessas resinas. Por isso, em geral são comumente classificadas como fontes de carbono não grafitizadoras. Muitos esforços foram feitos nos últimos anos para encontrar rotas efetivas para induzir a grafitização *in situ* de tais componentes. Este avanço é muito significativo, pois proporciona às resinas uma capacidade antes exclusiva do piche de alcatrão (BITENCOURT; PANDOLFELLI, 2013; LUZ *et al.*, 2017).

A literatura aponta que o caminho mais promissor para desenvolver resinas fenólicas é o uso de aditivos capazes de auxiliar a resina a alcançar desempenho superior, entre eles os chamados agentes grafitizantes, que teriam a função de induzir a cristalização do carbono produzido pelo termofixo, um

fenômeno antes exclusivo de fontes de carbono grafitizáveis como os piches (BITENCOURT; PANDOLFELLI, 2013).

Entre os materiais disponíveis, o ferroceno [$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$] é um dos compostos organometálicos que podem ser utilizados para indução da grafitação nas resinas. Este aditivo pode ser decomposto durante a pirólise da resina (até 900 °C em atmosfera inerte), gerando nanopartículas de Fe e Fe_3C , que atuarão como locais ativos para o rearranjo do carbono não gráfico (LUZ *et al.*, 2017). A literatura confirma o grande potencial do ferroceno para atuar como agente de grafitação quando incorporados a uma resina novolaca comercial, comumente usada como aglutinante em tijolos refractários de MgO-C.

Devido a importância de se induzir a grafitação em resina termofixas, Luz *et al.* (2017) se propuseram a avaliar o papel dos parâmetros de processamento (temperatura de mistura, cura e queima) e aditivos (ferroceno, ácido bórico e grafite em *flakes*) no processo de grafitação de duas resinas comerciais (resol e novolaca) e uma sintetizada novolaca modificada.

Os aglutinantes selecionados (resol, novolaca ou novolaca modificada), bem como os procedimentos de processamento (mistura, cura e temperatura utilizadas nos tratamentos térmicos) e aditivos (ferroceno, ácido bórico e grafeno) tiveram uma influência significativa sobre a quantidade resultante de carbono gráfico derivado da pirólise das resinas. Todas as resinas apresentaram a probabilidade de gerar, em certa medida, carbono gráfico após tratamentos térmicos a 1000 °C e 1400 °C sob atmosfera redutora. No entanto, uma condição ótima foi analisada para minimizar o carbono não-gráfico, uma vez que duas transformações paralelas podem ser desenvolvidas durante a pirólise das amostras: grafitação e rearranjo do carbono não gráfico (LUZ *et al.*, 2017).

O Ferroceno e o ácido bórico foram os aditivos mais eficazes para induzir a grafitação de carbono. A ação do Ferroceno baseia-se na geração de partículas de ferro e óxido de ferro na composição a altas temperaturas, o que favorece a difusão de átomos de carbono na superfície dessas nanopartículas formadas e, conseqüentemente, seu rearranjo em uma estrutura de grafite (LUZ *et al.*, 2017).

Em relação ao H_3BO_3 , os resultados mais promissores foram alcançados para a novolaca comercial. Apesar do baixo nível de grafitação das amostras contendo 0,5% em peso de grafite em *flakes*, ainda são necessários novos testes para identificar as condições de processamento mais adequadas que possam favorecer a ação deste aditivo, levando à grafitação da resina.

Recentemente, o mecanismo de síntese e cura de resina fenol-formaldeído contendo boro (BPR) também foi investigado por Wang *et al.* (2015). Esses autores afirmaram que a adição deste elemento (via ácido bórico) a polímeros termofixos aumentou seu grau de grafitação e levou à formação de pequenos cristalitos de grafite durante o processo de pirólise, promovendo a formação de um carbono vítreo mais ordenado durante a pirólise.

Bian *et al.* (2015), analisaram a adição de ácido fenilborônico (5-20% em peso) a uma resina de resol, indicaram que a presença de boro no esqueleto deste polímero também melhorou a ordem do material carbonizado e aumentou o tamanho do cristalito. Outro aspecto positivo, derivado da incorporação de compostos à base de boro a resinas fenólicas, é a maior energia de ligação B-O (561 kJ / mol) em relação ao C-O (384 kJ / mol), o que explica a maior estabilidade térmica de BPRs. Este último efeito está associado à ação antioxidante de compostos à base de boro, pois favorecem a formação de um revestimento não permeável na superfície dos produtos carbonosos após a degradação térmica, impedindo a interação do carbono com o oxigênio.

Hashemi *et al.* (2006) estudaram os efeitos do tipo e do conteúdo da resina nas propriedades físicas e mecânicas dos refratários de MgO-C, como densidade, porosidade e resistência. As amostras foram formuladas com várias quantidades de resina, e seu comportamento de oxidação foi investigado. Os resultados indicaram que, resinas de baixa viscosidade melhoraram a compressibilidade. Um maior teor de resina também melhorou a compressibilidade, mas causou maior porosidade após o pré-aquecimento a 600°C. Entre vários tipos de resina, amostras contendo resol apresentaram a menor porosidade após aquecimento a alta temperatura, resultado da sua menor viscosidade e menor teor de espécies voláteis.

Portanto, o uso de agentes grafitizantes parece ser uma rota promissora no aperfeiçoamento do desempenho das resinas termifoxas como ligantes, igualando-o ao do piche, porém sem os problemas ambientais e de salubridade gerados por ele.

4.3 ADITIVOS ANTIOXIDANTES

A adição de antioxidantes para redução do desgaste de refratários é uma prática recorrente e bem consolidada. Pequenas adições desses materiais reduzem significativamente a susceptibilidade do carbono à oxidação, e elevam as propriedades do refratário. Como já mencionado, os pós-metálicos, os carbetos e os boretos destacam-se como os principais grupos de antioxidantes aplicados aos refratários de MgO-C. Neste estudo, porém, não serão abordados os antioxidantes já comumente aplicados no setor, e sim as tendências para o futuro desses materiais, relatadas na literatura atual.

É importante ressaltar que um refratário de MgO-C está sujeito a duas formas de oxidação, direta e indireta. A primeira ocorre em temperatura inferiores a 1400°C e o agente oxidante é atmosfera de oxigênio. Já a oxidação indireta ocorre em uma temperatura acima de 1400°C e pode se desenvolver pela adsorção do oxigênio proveniente da matriz MgO ou pela adsorção do oxigênio vindo de componentes da escória que contenham oxigênio, tal como o FeO, como explicado no tópico 2.7.

Sabe-se que não há um antioxidante ideal para todos os materiais e todas as situações. A combinação de antioxidantes metálicos e não metálicos podem ser uma solução interessante do ponto de vista prático, de acordo com pesquisa recente. A combinação aditivos que proporcionem proteção ao carbono em temperaturas menores que 1400°C (como a formação de um líquido que atue sob fortes condições) e um sólido que proporcione um melhor resultado em condições oxidantes em temperaturas maiores que 1400°C, seria ideal (BITENCOURT; PANDOLFELLI, 2013).

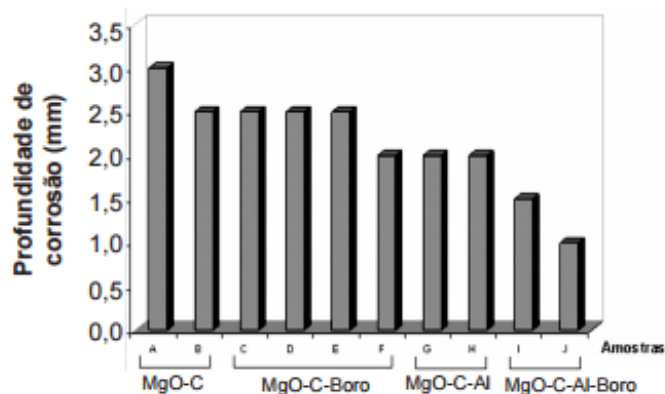
Segundo Bitencourt e Pandolfelli (2013), as combinações entre antioxidantes metálicos e os compostos por boro geralmente levam tanto aos melhores resultados de resistência à oxidação como também de resistência à corrosão por escórias. Como exemplos dessas combinações, é possível citar o Al + B₄C e o Al + ZrB₂.

A união do Al + B₄C é muito benéfica, visto que a presença de alumínio metálico inibe parcialmente o processo de oxidação do B₄C e reduz a dissolução de B₂O₃ pela escória. Segundo Leite, Luz e Pandolfelli (2014), o Al₂O₃ reage com o MgO para formar espinélio (MgAl₂O₄) próximo à superfície do material e, ao mesmo tempo, o B₂O₃ líquido evapora e reage com MgO, formando fase líquida (3MgO.B₂O₃) acima de 1330°C, bloqueando efetivamente a oxidação de carbono e acelerando a formação e crescimento de cristais de MgAl₂O₄(s).

O espinélio ajuda a reduzir quantidade de líquido rico em alumínio que pode ser dissolvido pelo metal, o que leva a uma redução da corrosão sofrida pelo refratário. O Al atua na estrutura local e o B₄C no total, se complementando no processo de redução da oxidação (LEITE; LUZ; PANDOLFELLI, 2014).

Além disso, essa combinação (Al + B₄C) em geral produz compostos complexos tal como Al₈B₄C₇ que são altamente resistentes a hidratação e inibem eficientemente a oxidação do carbono, e também levam a formação da camada densa de MgO.O Al₈B₄C₇. Ainda segundo os mesmos autores, refratários de MgO-C contendo Al₈B₄C₇, após testes de oxidação em diferentes temperaturas apresentaram uma estreita camada sem carbono na superfície das peças, confirmando assim a excelente atuação como antioxidante, como mostrado na Figura 16.

Figura 16 - Efeito de diversos antioxidantes na corrosão dos refratários MgO-C.

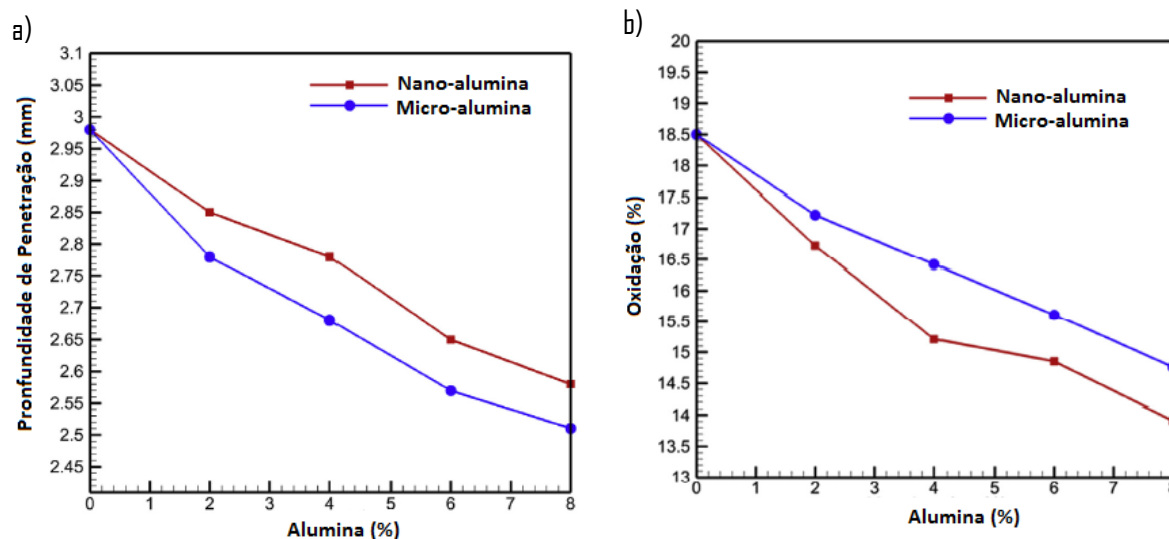


Fonte: Leite; Luz; Pandolfelli, 2014.

Outra opção a ser estudada é o uso de antioxidantes com tamanho de partícula nanométrico, que tem despertado crescente interesse da pesquisa atual. Klippel e Aneziris (2006) estudaram a adição do TiO_2 nanométrico e partículas micrométricas de alumínio em refratários de MgO-C. O TiO_2 nanométrico em adição com o pó convencional de alumínio conduziu a um aumento na resistência a oxidação do carbono.

Já Salman, Hassan e Mehdi (2017) investigaram o efeito da adição de micro e nano- Al_2O_3 sobre a microestrutura e propriedades do refratário de MgO-C. Os resultados mostram que o uso de alumina melhora as propriedades das amostras. Além disso, as amostras contendo Nano- Al_2O_3 têm melhores propriedades comparadas com as amostras contendo Micro- Al_2O_3 , conforme demonstram as Figuras 17.

Figura 17 - Efeito da adição de alumina a) na profundidade de penetração das amostras após o teste de corrosão de escória b) na melhoria da resistência à oxidação das amostras.



Fonte: Salman; Hassan; Mehdi, 2017.

Com relação ao efeito de antioxidantes em refratário de baixo conteúdo de carbono, Behera e Sarkar (2016) analisaram o efeito de três diferentes pós-metálicos antioxidantes, Al, Si e Mg, em refratário de baixo teor de carbono contendo adição de nano negro de fumo. Observaram que as composições refratárias de MgO-C com baixo teor de carbono contendo nanocarbono têm melhores propriedades do que a composição convencional, e entre os três antioxidantes, o pó de alumínio metálico mostrou melhores propriedades.

A pesquisa aponta para perspectivas positivas no uso de antioxidantes de tamanho nanométrico. Acredita-se que estes possam atuar efetivamente na prevenção da oxidação e na manutenção da integridade dos refratários de MgO-C, o que seria muito positivo no coeficiente de contribuição à operação contínua do equipamento (C_{oc}), entretanto, sua implementação requer uma melhor investigação. Além disso, ainda é necessário determinar seu modo de produção, o teor ideal de adição desses materiais e as possíveis contribuições destes às propriedades dos refratários. Sua implementação imediata no setor industrial ainda não é possível, mas ao que tudo indica, este será um recurso valioso no

aumento da resistência ao desgaste e oxidação dos refratário magnésia-carbono no futuro.

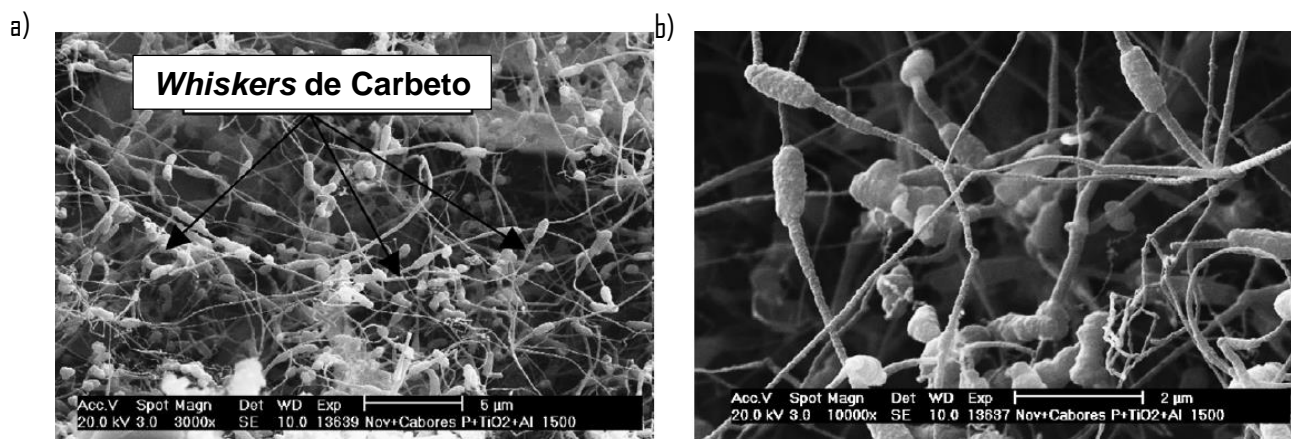
Quanto às combinações entre antioxidantes, esta parece uma boa opção no aumento da eficiência dessas adições, visto que exercem ações complementares na proteção a corrosão do sistema. Além disso, por já serem comercialmente utilizados, sua implementação é facilitada. Haveria, pelo mesmo motivo, poucas variações nos custos da produção do refratário com essa combinação de aditivos. Sendo assim seria positivo no coeficiente de contribuição à operação contínua do equipamento (C_{oc}) e geraria poucos impactos no coeficiente de custo de aquisição do refratário (C_a). Apesar da importância de desenvolvimento de novas fontes, a possibilidade de aumento de eficiência dos materiais já rotineiramente utilizados é ideal para ser rapidamente aplicado a indústria.

4.4 FASES ESPECIAIS

Sabe-se que a morfologia das fases que compõem os refratários de MgO-C impacta profundamente as propriedades desse material. Apesar disso, o aproveitamento do potencial do controle da morfologia ainda aparenta estar em seus primeiros passos, mesmo em nível de pesquisa, no campo das cerâmicas refratárias estruturais. Todavia, essa situação parece estar na eminência de se modificar graças a alguns resultados positivos obtidos no desenvolvimento *in situ* de fases em formato de *whiskers* especiais na estrutura de refratários de MgO-C. Esses *whiskers* aparentam ter efeito significativo no aumento da resistência à oxidação e propriedades mecânicas do refratário (BITENCOURT; PADOLFELLI, 2013).

Aneziris *et al.* (2007) evidenciaram que a combinação de TiO₂ (titania) e Al produziram whiskers cristalinos de Al₄C₃, Al₂OC e Al₄O₄C com morfologia *dumbbell-shaped* (formato de haltere), representados nas Figuras 18, na estrutura do MgO-C.

Figura 18 - *Whiskers* à base de Al_2OC , $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ e Al_4C_3 a) aumento de 3000x b) aumento de 10.000x.

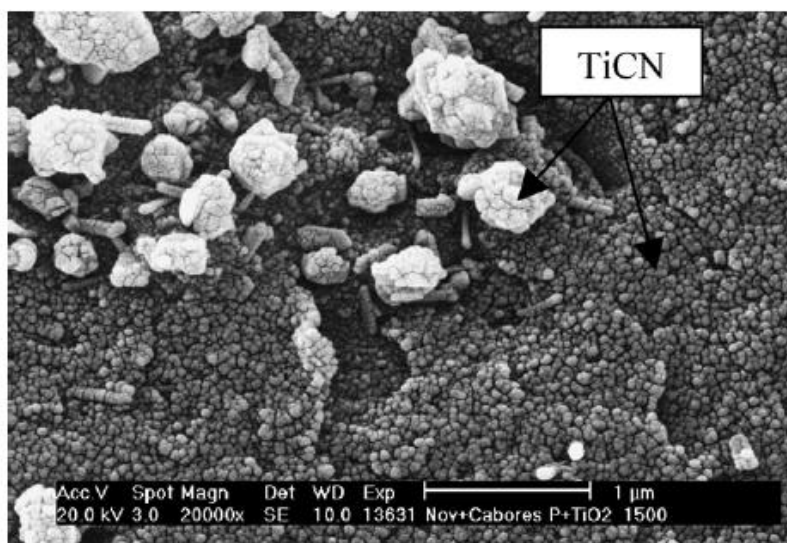


Fonte: Aneziris *et al*, 2007.

Essa morfologia comprovou conferir propriedades superiores ao sistema, elevando em cerca de 30% a resistência mecânica do refratário. Além disso, esses *whiskers* tendem a se organizar como uma malha pela matriz do refratário, lhe conferindo superior flexibilidade, resistência mecânica e uma estrutura mais densa. Isso tudo, aliado a maior resistência à oxidação do *whiskers dumbbell-shaped*, quando comparado aos amorfos, levou o refratário de MgO-C a apresentar elevado desempenho nos ensaios de resistência a oxidação.

O mesmos autores também investigaram o efeito da adição de apenas TiO_2 no sistema MgO-C. Constataram a formação da fase cristalina TiCN (Titanium Carbo-Nitride) cúbica para temperaturas a partir de 1200 °C, mostrada na Figura 19. Essa fase demonstrou excelente resistência a oxidação quando compara a fases amorfas, elevando o desempenho do refratário de MgO-C na resistência à oxidação. Tal comportamento é relacionado à forte adesão que essa fase gera 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 do sistema (ANEZIRIS *et al.*, 2007).

Figura 19 - Grãos e aglomerados de TiCN



Fonte: Aneziris *et al*, 2007.

O desenvolvimento da fase TiCN também foi observada na combinação, já citada, de titania e alumínio na composição refratário. A mesma, segundo Bitencourt e Pandolfelli (2013), proporciona a estabilização dos *whiskers* cristalinos de carbeto e oxicarbeto a altas temperaturas, permitindo a estes desenvolver a morfologia *dumbbell-shaped*, e ainda suporta o desenvolvimento das fases TiC (carbeto de titânio) e TiCN. Esse grupo de fases resulta em diversos benefícios ao refratário, entre eles o aumento de sua resistência ao desgaste.

Com relação à adição do Al ao MgO-C, Aneziris *et al.* (2007) observaram o desenvolvimento de *whiskers* amorfos das fases Al_4C_3 e Al_2OC , mostrado na Figura 20.

Figura 20 - *Whiskers* das fases Al_4C_3 e Al_2OC .



Fonte: Aneziris *et al*, 2007.

Esses *whiskers* apresentaram a tradicional morfologia acicular (em formato de agulha). Tanto resultados laboratoriais como modelos teóricos comprovam a vantagem do formato *dumbbell-shaped* sobre o acicular em relação ao nível dos benefícios conferido às propriedades dos materiais compósitos, por isso a adição conjunta de titânia e alumínio fornece melhor morfologia de fase e, conseqüentemente superior desempenho do refratário (BITENCOURT, 2011). Algumas propriedades das composições citadas ao longo do texto estão contidas na Tabela 5.

Tabela 5 - Características e propriedades das composições contendo diferentes aditivos

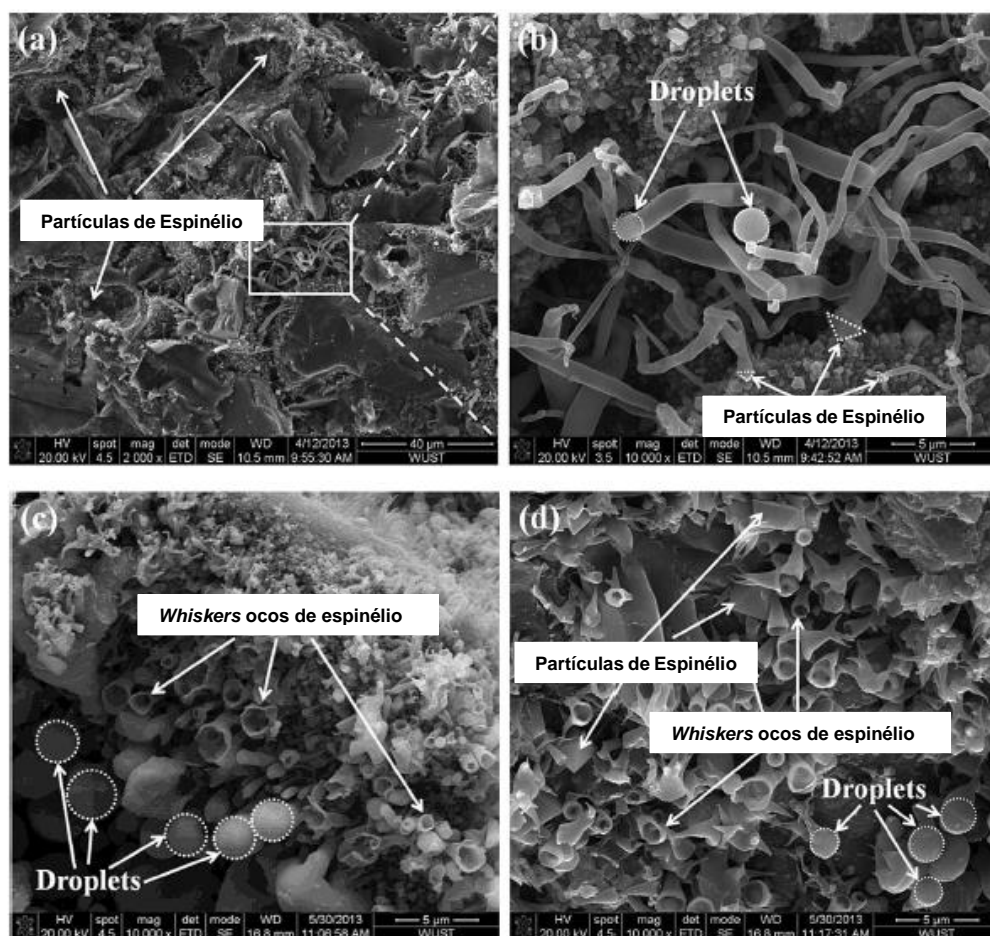
Características/Propriedades	Composições		
	+ Al	+ TiO ₂	+ (Al+TiO ₂)
Porosidade aberta (% vol)	13,05 ± 0,05	13,1 ± 0,05	11,3 ± 0,05
Resistência à compressão (MPa)	22,1 ± 0,5	23,5 ± 0,5	32,2 ± 0,5
Profundidade de oxidação (mm)	9 ± 1	3 ± 1	2 ± 1

Fonte: Bitencourt; Pandolfelli, 2013.

O aumento da resistência à oxidação da composição contendo a combinação de Al e TiO_2 é notável, assim como a redução da porosidade do sistema. A composição contendo apenas TiO_2 também apresentou um bom desempenho quando comparado a um aditivo comum como o Al.

Devido ao crescente interesse nos refratários de MgO-C de baixo conteúdo de carbono, Zhu *et al.* (2014) dispuseram-se a analisar o efeito da adição de Al na morfologia das fases desse tipo de refratário. Observaram a formação de um tipo diferente de *whisker* que possuía uma estrutura oca. De acordo com os autores, a elevada quantidade de *whiskers* quebrados na superfície das partículas de magnésia ajudaram a determinar essa estrutura, ilustrada na Figura 21. Definiram que eram compostos por Ca, Si, Mg, Al e O e os identificaram como *whiskers* de espinélio de aluminato de magnésio.

Figura 21 - *Whiskers* ocos de espinélio



Fonte: Zhu *et al.*, 2014.

Os autores, entretanto, não determinaram o efeito desses novos *whiskers* sobre as propriedades do refratário, o que seria uma análise interessante.

Além disso, tendo em vista o direcionamento da pesquisa atual, a determinação do efeito da adição de $\text{TiO}_2 + \text{Al}$ em refratários de MgO-C de baixo conteúdo de carbono seria de grande valor no desenvolvimento dessa classe de refratários. A combinação desses dois aditivos mostrou resultados extremamente positivos, porém mais do que isso, revelou à pesquisa uma nova oportunidade de desenvolvimento: o uso da morfologia das fases no aperfeiçoamento de refratários contendo carbono, tal como o de MgO-C .

5 CONCLUSÃO

Com relação aos objetivos propostos, pode-se concluir:

- (1) As rotas promissoras em elevar as propriedades dos refratários de MgO-C são: (i) uso de aditivos para induzir grafitação de carbono em resinas fenólicas, (ii) indução do crescimento *in situ* de *whiskers* especiais pela combinação de aditivos antioxidantes, (iii) incorporação de nano materiais em suas composições, tal como fontes de carbono e aditivos antioxidantes.
- (2) A diminuição do teor de carbono no refratário de MgO-C aumentou a qualidade do aço produzido (melhorando C_{iq}), já o uso de fontes de nanocarbono elevou os aspectos positivos do revestimento (contribuindo no C_{oc}), porém gerando impactos no custo do sistema final (elevando o C_a).
- (3) O uso de antioxidante nanométricos se mostraram mais eficientes que os convencionais.
- (4) A combinação entre antioxidantes, eleva o desempenho do refratário sem grandes impactos no C_a .
- (5) O uso de agentes grafitizadores em resinas termofixas mostrou-se uma alternativa interessante no desenvolvimento de termofixos com características mais vantajosas para o uso em refratários, como maior capacidade de fixação de carbono e até mesmo capacidade de grafitação.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

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

- Estudar mais profundamente as diferenças na adição de diferentes nanofontes de carbono;
- Analisar o efeito de combinação de antioxidantes em refratários de MgO-C de baixo teor de carbono;
- Analisar o efeito da formação de *whiskers* em refratários de MgO-C de baixo teor de carbono;
- Avaliar com maior profundidade a atuação de *whiskers* e morfologias similares nos refratários de MgO-C, de modo a obter uma real noção dos benefícios dessas estruturas.

APÊNDICE

Tabela 6 - Cronograma de atividades.

Ano	2016					2017					
Atividade	Agosto	Setembro	Outubro	Novembro	Dezembro	Janeiro	Fevereiro	Março	Abril	Maiο	Junho
Definição do tema/orientador											
Levantamento Bibliográfico											
Elaboração do TCC 1											
TCC 1											
Elaboração da Revisão Bibliográfica											
Obtenção de dados											
Discussão dos Resultados											
Conclusão e Formatação											
TCC 2											

Fonte: Autor.

REFERÊNCIAS

ANDRADE, F. Comparativo entre Tijolos MgO-C e Dolomíticos para Aplicação no Revestimento Refratário de Panela para a Fabricação de Aços de Construção Mecânica. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Porto Alegre. Porto Alegre. 2009.

ANEZIRIS, C. G.; KLIPPEL, U. Thermal shock behaviour of carbon bonded MgO-C refractories with inorganic micro and/or nano-additions, Aachen, p. 581-586, 2006.

ANEZIRIS, C. G.; HUBÁLKOVÁ, J.; BARABÁS, R. Microstructure evaluation of MgO-C refractories with TiO₂- and Al-additions. **European Ceramic Society**, Freiberg, v. 27, p. 73-78, 2007.

BAG, M. Development of Environment Friendly New Generation MgO-C Brick Using Nano Carbon. Tese (Doutorado) - National Institute of Technology Rourkela. Rourkela. 2011.

BAG, M.; ADAK, S.; SARKAR, R. Nano carbon containing MgO-C refractory: Effect of graphite content. **Ceramics International**, Rourkela, v. 38, p. 4909-4914, 2012.

BAG, M.; ADAK, S.; SARKAR, R. Study on low carbon containing MgO-C refractory: Use of nano carbon. **Ceramics International**, Rourkela, v. 38, p. 2339-2346, 2012.

BEHERA, S.; SARKAR, R. Effect of different metal powder anti-oxidants on N220 nanocarbon containing low carbon MgO-C refractory: An in-depth investigation. **Ceramics International**, Rourkela, v. 42, p. 18484-18494, 2016.

BEHERA, S.; SARKAR, R. Nano Carbon Containing Low Carbon Magnesia Carbon Refractory: an Overview. **Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces**, Rourkela, v. 52, n. 3, p. 467-474, 2016.

BENAVIDEZ, E. R. et al. Thermal and mechanical properties of commercial MgO-C bricks. **Revista Matéria V.20 N.03**, p. 571-579, 2015.

BIAN, C. et al. Influence of borate structure on the thermal stability of boron-containing phenolic resins: A DFT study. **Polymer Degradation and Stability**, Xi'an, v. 118, p. 190-197, 2015.

BITENCOURT, C. S. Cerâmicas Refratárias Resinadas: Fundamentos, Análise Crítica e Efeito Dos Agentes Grafitizantes e Antioxidantes. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 2011.

BITENCOURT, C. S.; PANDOFELLI, V. C. Refratários contendo carbono: propriedades, características e variáveis em sua composição. **Cerâmica 59**, p. 84-114, 2013.

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

BRAGANÇA, S. R. Corrosão de refratários utilizados na siderurgia. Parte III: Caracterização de refratários comerciais. **Cerâmica 59**, p. 39-46, 2013.

EWAI, E. M. M. Carbon Based Refractories. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, p. 517-532, 2004.

HASHEMI, B.; NEMATI, Z. A.; FAGHIHI-SANI, M. A. Effects of resin and graphite content on density and oxidation behavior of MgO-C refractory bricks. **Ceramics International**, Tehran, v. 32, p. 7, junho 2006.

LEITE, F. C. Características e Mecanismos de Desgaste dos Refratários MgO-C Usados na Linha de Escória de Panelas de Aço. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 2013.

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

LIMA, H. A. Modelamento Físico do Sopro Combinado em Convertedores BOF. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2011.

LIU, B. et al. Effects of Nanometer Carbon Black on Performance of Low-Carbon MgO-C Composites. **Journal of Iron and Steel Research**, Beijing, v. 17, p. 75-78, 2010.

LUZ, A. P. et al. Graphitization of phenolic resins for carbon-based refractories. **Ceramics International**, v. 43, p. 8171–8182, 2017.

LUZ, A. P.; PANDOLFELLI, V. C. Artigo Revisão: Atuação dos antioxidantes em refratários contendo carbono. **Cerâmica 53**, p. 334-344, 2007.

MAHATO, S. Expanded Graphite Fortified Magnesia-Carbon Refractories: Fabrication and Properties. Tese (Doutorado) - National Institute of Technology Rourkela. Rourkela. 2013.

MARCONI, M. A.; LAKATOS, E. M. Técnicas de pesquisa: planejamento e execução de pesquisas, amostragens e técnicas de pesquisas, elaboração, análise e interpretação de dados. 6ª Edição. ed. São Paulo: **Atlas**, 2007.

MIKAMI, H. M.; MARTINET, J. R. Carbon-magnesia bricks in electric arc furnaces. **Refract. J.**, p. 25-32, 1979.

MOTTA, L. S. Análise qualitativa da descarburização do MRPL da ArcelorMittal Inox Brasil através do teor de oxigênio do gás da exaustão. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2011.

MUSANTE, L. et al. Mechanical behaviour of MgO–C refractory bricks evaluated by stress–strain curves. **Ceramics International 38**, p. 4035-4047, 2012.

PANDOLFELLI, V. C.; RODRIGUES, J. A. Comportamento de curva-R de refratários de MgO-C. **Cerâmica**, São Paulo, v. 46, 2000.

QUINTELA, M. A.; PESSOA, C. A.; SALGADO, A. P. Análise de Desgaste de Refratários para Convertedor. **Tecnol. Metal. Mater. Miner.**, p. 36-40, 2009.

ROSTÁS, R. Produção global de aço bruto cai 2,8% em 2015, aponta Worldsteel. **Valor Econômico**, 25 janeiro 2016. Disponível em: <<http://www.valor.com.br/empresas/4408482/producao-global-de-aco-bruto-cai-28-em-2015-aponta-worldsteel>>. Acesso em: 24 outubro 2016.

SAKO, E. Y.; PANDOLFELLI, V. C. Artigo revisão - A relação entre a corrosão e a microestrutura: a chave para o desenvolvimento de concretos refratários espinelizados de alto desempenho. **Cerâmica**, São Carlos, v. 60, p. 127-143, 2014.

SALMAN, G.-K.; HASSAN, G. D.; MEHDI, B. Effect of micro and nano-Al₂O₃ addition on the microstructure and properties of MgO-C refractory ceramic composite. **Materials Chemistry and Physics**, Ahvaz, v. 189, p. 230-236, 2017.

SCHMITT, N.; BERTHAUD, Y.; POIRIER, J. Tensile behaviour of magnesia carbon refractories. **Journal of the European Ceramic Society** **20**, p. 2239-2248, 2000.

SILVA, A. L. **Refino dos Aços**. Disponível em: <http://equilibriumtrix.net/refino/capitulos_acs_refino/>. Acesso: 20 outubro 2016.

TROMMER, R. M. et al. Identificação e avaliação dos mecanismos de ataque da escória SiO₂-CaO-Al₂O₃-MgO em tijolos refratários de MgO-C. **Revista Matéria**, v. **13**, n.1, p. 56-64, 2008.

ZHU, T. et al. Effect of nanocarbon sources on microstructure and mechanical properties of MgO-C refractories. **Ceramics International**, Wuhan, v. 40, p. 4333-4340, 2013.

ZHU, T. et al. Formation of hollow MgO-rich spinel whiskers in low carbon MgO-C refractories with Al additives. **Journal of the European Ceramic Society**, Wuhan, v. 34, p. 4425-4432, 2014.

ZHU, T. et al. Mechanical behavior and thermal shock resistance of MgO-C refractories: Influence of graphite content. **Ceramics International**, Beijing, v. 43, p. 7177-7183, 2017.

ZHU, T. et al. Microstructure and mechanical properties of MgO-C refractories containing graphite oxide nanosheets (GONs). **Ceramics International**, Wuhan, v. 39, p. 3017-3025, 2012.

WANG, S. et al. The thermal stability and pyrolysis mechanism of boron-containing phenolic resins: The effect of phenyl borates on the char formation. **Applied Surface Science**, Xi'an, v. 331, p. 519–529, 2015