

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

JONAS MOREIRA LEIJOTO

**Uso do óxido de cobalto (II) como aditivo em
refratários aluminosos densos conformados**

SÃO CARLOS -SP
2020

JONAS MOREIRA LEIJOTO

Uso do óxido de cobalto (II) como aditivo em refratários aluminosos densos conformados.

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentada à disciplina de Trabalho de
Graduação da Universidade Federal de
São Carlos, para obtenção do título de
bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Dr. Carlos Pagliosa Neto
Co-Orientadora: Dr.^a Janaína
Fernandes Gomes

São Carlos-SP
2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia

Folha de aprovação

Assinatura dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a apresentação do aluno Jonas Moreira Leijoto realizada em 15/12/2020:

Dr. Carlos Pagliosa Neto
RHI Magnesita

Prof.^a Dr.^a Janaina Fernandes Gomes
Departamento de Engenharia Química - UFSCar

Prof. Dr. Paulo Tardioli
Departamento de Engenharia Química - UFSCar

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho ao meu pai por todo seu trabalho duro para que eu chegasse até aqui.

AGRADECIMENTOS

À Deus pela vida.

Aos meus pais, Márcio e Luísa, pelo sacrifício de uma vida para que eu chegasse até aqui.

Às minhas irmãs e sobrinhos, Nahyara, Paloma, João e Antônio por se fazerem família.

À Kizzi Maria, pelo apoio e incentivo nessa caminhada.

Ao meu orientador Dr. Carlos, por todo conhecimento cedido.

À minha orientadora Dr^a. Janaina, por ter topado entrar nesse projeto e por todo suporte prestado.

Aos pesquisadores Bárbara e José Álvaro pelas discussões rendidas.

Aos técnicos da planta piloto da RHI Magnesita, na pessoa do Vanderlúcio, por todo apoio técnico e conhecimento prestados.

À RHI Magnesita, por todo apoio financeiro e por ter me dado a oportunidade de desenvolver esse trabalho.

“Nunca perca de vista seu ponto de partida.” Santa Clara de Assis

RESUMO

Os refratários são cerâmicas técnicas cujas características primordiais são de não alterar sua forma ou fundir quando expostas a altas temperaturas e serem resistentes em ambientes adversos, sendo utilizadas como revestimento de equipamentos nas indústrias siderúrgica, de vidro, cimenteiras, de polímeros etc. Com a crescente demanda de aumento de produção e redução de descarte, a indústria de materiais refratários tem o crescente interesse de desenvolver produtos mais resistentes que demandem menores trocas em serviço. Baseado na ação do espinélio aluminoso de magnésio, o óxido de cobalto se mostrou promissor como aditivo para aplicações refratárias por reagir com a alumina formando um espinélio de cobalto, que se solubiliza completamente no óxido de magnésio independentemente da quantidade. A adição de CoO como aditivo apresentou melhorias nas propriedades a baixas temperaturas (até 1000 °C), incluindo maior Resistência a compressão a temperatura ambiente (RCTA) em amostras curadas pela formação de fase hidratada, entretanto, a altas temperaturas (1400 – 1600 °C), o excesso de formação de espinélio danificou a microestrutura na amostra aditivada. Pela intensa coloração azul do CoAl_2O_4 , despertou-se o interesse desse composto como indicativo de localização e indiretamente de temperatura durante o serviço.

Palavras-chave: Refratários. Cobalto. Aditivo. Espinélio.

ABSTRACT

The refractories are technical ceramics which main feature is to keep its shape and do not melt when subject to high temperatures and/or harsh environments. For these reasons, the refractories have been used as industrial equipments lining as in iron and steel, glass, cement and polymers processing. Due to the rising demand for increased production and waste reduction, the refractory industry has the interest to develop more resistant products with lower consumption rate. Based in magnesium aluminate spinel action, the cobaltic oxide II has shown a promising use as additive for alumina reaction producing cobaltic aluminate spinel and solid solution formed with magnesium oxide. The addition of CoO as additive has indicated some properties improvement in lowests temperatures (up to 1000 °C), including higher cold crushing strength at cured sample for hydrated phase formation, however, in highests temperatures (1400 – 1600 °C), the over spinel formation has damaged the microstructure of the additived sample. Due the intense blue color of CoAl_2O_4 , it has aroused interest as location indicator and, indirectly, as temperature indicator during service.

Keyword: Refractories. Cobaltic. Additive. Spinel.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Representação esquemática da formação do espinélio.....	23
Figura 2: Desenho esquemático do RCTA.....	31
Figura 3: Desenho esquemático FRQ.....	32
Figura 4: Visões laterais e superior do cadinho para teste de escorificação em forno de indução.....	33
Figura 5: Gráfico dos dados obtidos por análise de DRX do tratamento do Co_3O_4 ...	36
Figura 6: Curva de Distribuição Granulométrica das Composições	37
Figura 7: Gráfico da análise de DRX da composição REF curada.....	39
Figura 8: Gráfico da Análise de DRX da composição ADV curada.	39
Figura 9: Microestrutura da composição REF curada (aumento 50x).	41
Figura 10: Microestrutura da composição REF curada (aumento 100x).	41
Figura 11: Microestrutura da composição ADV curada (aumento 50x).	42
Figura 12: Microestrutura da composição ADV curada (aumento 100x).	42
Figura 13: Gráfico da análise de DRX da composição REF queimada a 1000 °C por 5 horas.	45
Figura 14: Gráfico da Análise de DRX da composição ADV queimada a 1000 °C por 5 horas.	45
Figura 15: Microestrutura da composição REF queimada a 1000 °C por 5 horas (aumento 50x).	47
Figura 16: Microestrutura da composição REF queimada a 1000 °C por 5 horas (aumento 100x).	47
Figura 17: Microestrutura da composição ADV queimada a 1000 °C por 5 horas (aumento 50x).	48
Figura 18: Microestrutura da composição ADV queimada a 1000 °C por 5 horas (aumento 100x).	48
Figura 19: Corpos de prova da composição REF após o teste de escorificação em forno de indução.....	50
Figura 20: Corpos de prova da composição ADV após o teste de escorificação em forno de indução.....	51
Figura 21: Gráfico da análise de DRX da composição REF queimada a 1400 °C por 5 horas.	53

Figura 22: Gráfico da Análise de DRX da composição ADV queimada a 1400 °C por 5 horas.	53
Figura 23: Microestrutura da composição REF queimada a 1400 °C por 5 horas (aumento 50x).	55
Figura 24: Microestrutura da composição REF queimada a 1400 °C por 5 horas (aumento 100x).	55
Figura 25: Microestrutura da composição ADV queimada a 1400 °C por 5 horas (aumento 50x).	56
Figura 26: Microestrutura da composição ADV queimada a 1400 °C por 5 horas (aumento 100x).	56
Figura 27: Gráfico da análise de DRX da composição REF queimada a 1600 °C por 5 horas.	59
Figura 28: Gráfico da Análise de DRX da composição ADV queimada a 1600 °C por 5 horas.	59
Figura 29: Microestrutura da composição REF queimada a 1600 °C por 5 horas (aumento 50x).	61
Figura 30: Microestrutura da composição REF queimada a 1600 °C por 5 horas (aumento 100x).	61
Figura 31: Microestrutura da composição REF queimada a 1600 °C por 5 horas (aumento 200x).	62
Figura 32: Microestrutura da composição ADV queimada a 1600 °C por 5 horas (aumento 50x).	62
Figura 33: Microestrutura da composição ADV queimada a 1600 °C por 5 horas (aumento 100x).	63
Figura 34: Microestrutura da composição ADV queimada a 1600 °C por 5 horas (aumento 200x).	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades críticas do espinélio, coríndon e periclásio.....	24
Tabela 2: Análise granulométrica das composições estudadas.....	37
Tabela 3: Propriedades físicas e mecânicas dos tijolos curados.	38
Tabela 4: Propriedades físicas e mecânicas dos tijolos queimados a 1000 °C por 5 horas.	44
Tabela 5: Resultados de corrosão do teste de escorificação em forno de indução...49	
Tabela 6: Propriedades físicas e mecânicas dos tijolos queimados a 1400 °C por 5 horas.	52
Tabela 7: Propriedades físicas e mecânicas dos tijolos queimados a 1600 °C por 5 horas.	58

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Componentes gerais das composições estudadas.	34
Quadro 2: Normas e unidades usadas em cada teste.	35
Quadro 3: Fases cristalográficas apontadas pela análise de DRX das amostras curadas.	40
Quadro 4: Componentes identificados na microestrutura das amostras curadas.	43
Quadro 5: Fases cristalográficas apontadas pela análise de DRX das amostras queimada a 1000 °C por 5 horas.....	46
Quadro 6: Componentes identificados na microestrutura das amostras queimada a 1000 °C por 5 horas.	49
Quadro 7: Fases cristalográficas apontadas pela análise de DRX das amostras queimada a 1400 °C por 5 horas.....	54
Quadro 8: Componentes identificados na microestrutura das amostras queimada a 1400 °C por 5 horas.	57
Quadro 9: Fases cristalográficas apontadas pela análise de DRX das amostras queimada a 1600 °C por 5 horas.....	60
Quadro 10: Componentes identificados na microestrutura das amostras queimada a 1600 °C por 5 horas.	64

LISTA DE ABREVIATURAS

MCC	Magnésia Cáustica Calcinada
REF	Composição de referência, sem aditivo
ADV	Composição com óxido de Cobalto II como aditivo
VLD	Varição Linear Dimensional Permanente
VV	Varição Volumétrica Permanente
VM	Varição de Massa
DMA	Densidade Mássica Aparente
PA	Porosidade Aparente
ME	Módulo Elástico
RCTA	Resistência à Compressão a Temperatura Ambiente
RFQ	Resistência à Flexão a Quente

LISTA DE SIGLAS

CPqD Centro de Pesquisa e Desenvolvimento

SUMÁRIO

1.	Introdução	17
2.	Objetivos	18
2.1	Objetivo Geral.....	18
2.2	Objetivos Específicos	18
3.	Revisão Bibliográfica	19
3.1	Refratários	19
3.1.1	Alumina	20
3.1.2	Magnésia	21
3.1.3	Espinélio	23
3.1.4	Óxido de Cobalto	25
3.2	Propriedades Físicas.....	26
3.2.1	Distribuição Granulométrica.....	26
3.2.2	Variação Linear Dimensional Permanente (VLD)	27
3.2.3	Variação Volumétrica Permanente (VV)	27
3.2.4	Variação de Massa (VM)	27
3.2.5	Densidade Mássica Aparente (DMA).....	28
3.2.6	Porosidade Aparente (PA)	28
3.2.7	Módulo Elástico (ME).....	29
3.2.8	Fases Cristalinas	29
3.2.9	Ceramografia	30
3.3	Propriedades Mecânicas	30
3.3.1	Resistência à Compressão a Temperatura Ambiente (RCTA).....	30
3.3.2	Resistência à Flexão a Quente (RFQ).....	31
3.4	Propriedade Química.....	32
3.4.1	Resistência à Corrosão.....	32
4.	Materiais e Métodos.....	33

4.1	Adequação da matéria-prima	33
4.2	Preparação da amostra	33
4.3	Testes experimentais	34
5.	Resultados e Discussão	36
5.1	Adequação do Aditivo.....	36
5.2	Cura a 200 °C por 6 horas.....	38
5.3	Queima a 1000 °C por 5 horas	43
5.4	Queima a 1400 °C por 5 horas	51
5.5	Queima a 1600 °C por 5 horas	57
6.	Conclusão	66
7.	Sugestão para trabalhos futuros	67

1. INTRODUÇÃO

As soluções refratárias são cruciais para uma grande quantidade de processos industriais por serem utilizadas como revestimento de equipamentos industriais dos mais diversos segmentos, como as siderúrgicas, cimenteiras, de polímeros, vidros entre outras (RHI MAGNESITA, sd b).

São funções dos materiais refratários resistir a altas temperaturas, acima de 1200 °C, economizar energia, ao evitar que excessivo calor seja desperdiçado para as redondezas do equipamento e resistir a ambientes severos como o ataque de escórias sem que suas características físicas sejam rapidamente alteradas (RHI MAGNESITA, sd b).

O espinélio aluminoso de magnésio é um composto largamente utilizado na produção de refratários por suas excelentes características como alto ponto de fusão (2135 °C), excelente resistência contra ataque químico, alta resistência mecânica até em altas temperaturas e ótimas propriedades térmicas (SARKAR, 2010). Esse composto pode ser obtido *in situ* pela reação entre alumina e magnésia acima de 1000 °C ou adicionado como matéria-prima pré-formada.

Buscando aditivos que possam melhorar as propriedades do tijolo refratário, o óxido de cobalto II se mostrou bastante promissor, por também formar um espinélio na reação com a alumina (TAGUCHI et al, 2013) e pela característica de produzir solução sólida com o óxido de magnésio de ligeira deficiência catiônica em estrutura de sal de rocha (WANG et al, 2003).

Este trabalho teve por objetivo avaliar a ação do óxido de cobalto II como aditivo para tijolos refratários aluminosos densos e conformados. Para isso foram avaliadas propriedades físicas, químicas e mecânicas de uma formulação aditivada em comparação com uma formulação de referência em tratamentos térmicos diferentes: 200 °C por 6 horas, 1000 °C por 5 horas, 1400 °C por 5 horas e 1600 °C por 5 horas.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o uso de óxido de cobalto (II) – CoO – como aditivo para melhoria de propriedades em formulação de solução refratária alumina-magnésia densos conformados.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar adequação do aditivo através de tratamento térmico do óxido de cobalto (Co_3O_4);
- Comparar propriedades físicas (variação volumétrica e linear, densidade e porosidade aparente, variação de massa, módulo elástico e determinação de fases) e mecânicas (resistência a compressão a temperatura ambiente e resistência à flexão a quente) de duas formulações refratárias, uma de referência e outra aditivada, após cura (200 °C por 6 horas) e queimas (1000 °C, 1400 °C, 1600 °C por 5 horas) para avaliar a ação do aditivo;
- Realizar ceramografia das seções polidas a cada temperatura de tratamento térmico para análise de microestrutura;
- Comparar teste de resistência à corrosão das composições por escorificação em forno de indução.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 REFRATÁRIOS

Refratários são materiais cerâmicos que tem, como característica primordial, serem resistentes e manterem suas características físicas e químicas quando expostos ao calor e a diferentes intensidades de solicitações mecânicas, choque térmico, corrosão/erosão de sólidos líquidos e gases, difusão gasosa e abrasão mecânica em diversas temperaturas. Por essa definição, as soluções refratárias são empregadas como revestimentos de equipamentos industriais e possibilitam processos a elevadas temperaturas. (SCHACHT, 2004). São cerâmicas técnicas, constituídas, em sua grande maioria, de matérias-primas inorgânicas de diversas granulometrias, o que confere a essa classe serem considerados policristalinos e polifásicas (SAKO et al, 2014).

Os refratários permitem diversas classificações: quanto à porosidade (denso ou poroso), quanto ao tratamento térmico (curados ou queimados), quanto à composição química (básico, ácido ou anfótero), quanto à conformação (moldados ou não moldados), entre outras.

As matérias-primas de cerâmicas refratárias podem ser divididas em, basicamente, 4 classificações quanto ao tamanho de partícula ou à função que desempenham: agregados, matriz, aditivos e ligantes.

Agregados são partículas grossas, da ordem de milímetros, e que correspondem a cerca de 70 a 80% da massa da formulação. Compõem a “sustentação” do refratário e atuam para o aumento da resistência ao choque térmico e a resistência à corrosão (SAKO et al, 2014).

A matriz representa as partículas finas, menores de 100 μm , que preenchem os poros deixados pelos agregados. Por sua enorme área superficial, é na matriz que se desenvolvem as reações durante o serviço do refratário. Elas garantem maior empacotamento e conferem maior densidade à cerâmica (OLIVEIRA et al, 2000).

Os aditivos são substâncias diferentes em composição e natureza dos agregados e matriz e são adicionados intencionalmente a fim de melhorar o processamento e/ou as propriedades finais do refratário (SARKAR, 2011). São exemplos de aditivos: antioxidantes, mineralizantes e agentes de sinterização.

Os ligantes garantem que agregados, matriz e aditivos estejam aderidos o suficiente uns aos outros para que as etapas de preparação, tratamento térmico e aplicação dos refratários sejam realizadas sem que ocorram processos como lascamento e formação de trincas. Alguns ligantes poliméricos ainda conferem teores de carbono residual ao tijolo refratário. São exemplos de ligantes usados industrialmente: resinas fenólicas, água, cimento de aluminato de cálcio entre outros (BITENCOURT et al, 2013).

Para o desenvolvimento deste trabalho, deve-se destacar 3 matérias-primas que serão bastante discutidas durante todo o texto. São elas: alumina, magnésia e óxido de cobalto. Esse último, usado como aditivo, terá uma seção completa para a sua descrição.

3.1.1 Alumina

Alumina é o nome comercial dado ao óxido de alumínio (Al_2O_3), também chamado de coríndon, e que, para indústria refratarista, apresenta-se em diversas matérias-primas, dependendo da pureza, aditivos e processamento, como calcinada, tabular, eletrofundida, entre outras.

É considerada uma importante matéria-prima para esse segmento pois apresenta alto ponto de fusão ($2050\text{ }^\circ\text{C}$), é inerte quimicamente (não hidrata, resistente à maioria dos álcalis e ácidos minerais) e apresenta alta condutividade térmica e resistência elétrica (MADANO, 1999).

As aluminas são obtidas, principalmente, pelo processo Bayer. Na primeira etapa deste processo, realiza-se o tratamento da bauxita pela adição de hidróxido de sódio a $145\text{ }^\circ\text{C}$ em tanques pressurizados, produzindo aluminato de sódio e uma lama vermelha rica em impurezas. A seguir, o aluminato é nucleado com cristais de gibbsita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e o material resultante é posteriormente calcinado a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ em fornos rotativos (ABCERAM, sd).

Destacam-se, para efeito neste desenvolvimento, a alumina eletrofundida branca e escura.

A primeira é obtida pela eletrofusão da alumina calcinada em fornos com eletrodos de carbono. Durante o resfriamento do bloco produzido, o sódio, principal contaminante, migra para a porção centro-superior formando a β -alumina

($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$) que deve ser manualmente separada da α -alumina de maior interesse (MADANO, 1999).

Já a alumina eletrofundida escura é produzida pela eletrofusão do minério de bauxita pré-calcinado com teor de Al_2O_3 nominal de 95% em massa com coque e sucata de ferro. Assim, durante a reação, óxidos de silício e ferro, presentes como impurezas, são reduzidos por ação do coque e removidos como ferro-silício, que se deposita no fundo do reator. Titânio também é uma impureza comum da matéria-prima, mas não é removido durante o processo de eletrofusão por necessitar de redução tão intensa quanto a da própria alumina (MADANO, 1999).

3.1.2 Magnésia

Magnésia é o nome dado ao óxido de magnésio (MgO) puro, também chamado de periclásio. Por ter seu ponto de fusão em $2800\text{ }^\circ\text{C}$, a magnésia é uma matéria-prima de grande interesse para a indústria de refratários.

O óxido de magnésio pode ser produzido por duas rotas, através do minério magnesita (MgCO_3), de acordo com a equação 1, ou do cloreto de magnésio (MgCl_2), segundo as equações 2 a 6, sendo a primeira responsável por 83% da produção mundial de magnésia (DRNEK et al, 2018).

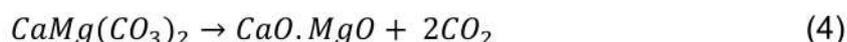
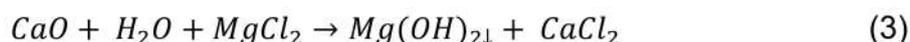


Nessa primeira rota, a magnesita é aquecida a aproximadamente $1000\text{ }^\circ\text{C}$, o que promove a decomposição do carbonado em CO_2 , que é eliminado através do sistema de exaustão de gases do forno, restando a magnésia. A próxima etapa do processo produtivo é o que definirá qual o tipo de matéria-prima será produzida, podendo ser Magnésia Cáustica Calcinada (MCC), Magnésia Sinterizada (Sinter) ou Magnésia Eletrofundida (DRNEK et al, 2018).

A produção de dióxido de carbono emitida durante o processamento da magnesita é um ponto de preocupação para a RHI Magnesita que tem, por objetivo, a redução da emissão desse poluente em 15% até 2025. Isso se dará pelo aumento do uso de conteúdo reciclado que evita a emissão geogênica da matéria-prima virgem. Além disso, parcerias de pesquisa com empresas e universidades foram firmadas

para que sejam desenvolvidos melhores métodos de captura e gerenciamento desse gás de efeito estufa (RHI MAGNESITA, sd a).

Por outro lado, a obtenção da magnésia pelo cloreto de magnésio é mais complexa e é desenvolvida em três etapas. A cal (CaO) é obtida pelo minério do calcário (CaCO₃) (equação 2) ou a doloma (CaO.MgO) é produzida a partir da dolomita (CaMg(CO₃)₂) (equação 4).



A cal ou a doloma então reage com o cloreto de magnésio em sistema úmido, produzindo hidróxido de magnésio precipitado e cloreto de cálcio (equações 3 e 5). Por fim, o Mg(OH)₂ é então seco e calcinado por volta de 1000 °C formando a MCC, que pode ser usada como matéria-prima para produzir o sinter ou a magnésia eletrofundida.

Em 2015, em torno de 26 milhões de toneladas de magnesita foram produzidas, sendo a China o maior produtor. O Brasil ocupou a sétima posição entre os produtores mundiais de magnesita (DRNEK et al, 2018).

As principais diferenças entre as classes de magnésia já apresentadas são (DRNEK et al, 2018):

- MCC: o processo de retirada do CO₂ deixa uma estrutura com grande porosidade e área superficial, conferindo a essa matéria-prima grande reatividade;
- Sinter: é produzida pela queima da magnesita de 1800 a 2300 °C, bem maior que o processo do MCC, o que promove a densificação do material, resultando em um produto densificado (3,00-3,45 g/cm³) e com tamanho de cristal entre 50 e 200 μm
- Magnésia Eletrofundida: é produzida em um forno elétrico até a completa fusão do material. Após seu resfriamento e solidificação, obtém-se uma

matéria-prima com maior densidade (3,43-3,54 g/cm³) e tamanho de cristal entre 200 até 2000 µm.

3.1.3 Espinélio

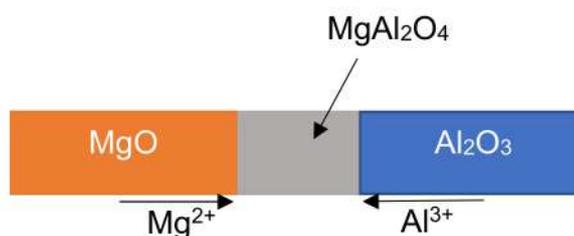
Espinélio é o nome dado a um conjunto de óxidos com a mesma estrutura cristalina. Geralmente a fórmula química do espinélio é dado por AB₂O₄, sendo que A representa um íon de metal bivalente, como magnésio, cobalto e ferro e B representa um íon de metal trivalente como alumínio, ferro e cromo (RACHER; McCONNELL, sd). A estrutura cristalina do espinélio é composta por 32 íons de oxigênio nas posições octaédricas, além de 16 cátions de B e 8 cátions de A dispostos nas posições tetraédricas (BISWAS; SARKAR, 2020).

Os espinélios mais utilizados na indústria refratária são o espinélio aluminoso de magnésio (MgAl₂O₄) e o espinélio de magnésio-cromo (MgCr₂O₄). Para escopo deste trabalho, somente o espinélio aluminoso de magnésio será abordado e, até o fim do desenvolvimento deste estudo, o termo “espinélio”, refere-se a este composto.

O espinélio têm propriedades de grande relevância para a indústria refratária, como alto ponto de fusão (2135 °C), excelente resistência contra ataque químico, alta resistência mecânica até em altas temperaturas e ótimas propriedades térmicas (SARKAR, 2010).

A formação de espinélio é realizada através de reação em estado sólido pela difusão a altas temperaturas (a partir de 1000 °C) dos íons Mg²⁺ e Al³⁺ através dos íons O²⁻ de menor difusividade e considerados estáticos até a região de fronteira entre os dois óxidos, como representado pela Figura 1. Esse processo promove uma expansão volumétrica de 5% pela diferença de densidade entre as matérias-primas e o produto, conforme consta na Tabela 1. Esse movimento tem um efeito negativo no processo de sinterização (SARKAR, 2010).

Figura 1: Representação esquemática da formação do espinélio.



Fonte: Do autor.

Tabela 1: Propriedades críticas do espinélio, coríndon e periclásio.

Propriedades	Unidade	Espinélio	Coríndon	Periclásio
Composição Química		MgAl ₂ O ₄	Al ₂ O ₃	MgO
Ponto de Fusão	°C	2135	2015	2800
Densidade	g/cm ³	3,6	4,1	3,8
Calor específico	J/kgK	1076	1130	1202
Coefficiente de Expansão Térmica	x10 ⁻⁶	7,6	8,8	13,5
Condutividade Térmica	W/mK	5,8	6,3	7,2

Fonte: (BISWAS; SARKAR, 2020).

A partir dos dados apresentados na Tabela 1, o espinélio caracteriza-se por uma baixa expansão térmica, uma condutividade térmica favorável e uma alta resistência ao choque térmico, o que indica que o espinélio é um material adequado para uso refratário (BISWAS; SARKAR, 2020).

Para uso na indústria de soluções refratárias, são duas as formas de incorporação do espinélio nas formulações: através de formação *in situ* ou pré-formado.

- Espinélio formado *in situ*: formado pela adição de magnésia em refratário de alta alumina ou pela adição de alumina em refratários magnesianos. A altas temperaturas, durante o serviço ou pré-aquecimento, MgO reage com Al₂O₃ formando MgAl₂O₄ e provocando expansão volumétrica do refratário. O espinélio *in situ* promove a sinterização da matriz, melhorando respostas às solicitações mecânicas e aumentando a resistência ao choque térmico pela formação de microtrincas que absorvem o estresse desse teste. Além disso, promove um aumento da resistência à corrosão por escória pela capacidade de absorver FeO e MnO em sua estrutura, aumentando a viscosidade da mesma (BISWAS; SARKAR, 2020).
- Espinélio pré-formado: formado através da reação em forno de arco elétrico entre magnésia e alumina de alta pureza, ou em forno de sinterização a uma temperatura de 1900 °C. Quando o espinélio é

adicionado pré-formado, não há grande expansão volumétrica nem hidratação da magnésia. Promove um aumento da resistência à corrosão por apresentar grande tamanho de cristal (BISWAS; SARKAR, 2020).

3.1.4 Óxido de Cobalto

O óxido de cobalto (II), CoO, é um óxido estável acima de 900 °C e é obtido através da queima redutora a partir do hidróxido do metal, (CHISNALL et al, 1965). A primeira etapa é obtida pela calcinação do hidróxido a 400 °C por 4 horas obtendo o tetraóxido de tri-cobalto (YANG et al, 2010) e, a segunda etapa é obtida do por tratamento térmico a 800 °C culminando no óxido pretendido. A equação 7 explicita essas reações.



Uma característica importante do óxido de cobalto é a possibilidade de reagir com alumina formando um espinélio aluminoso de cobalto (CoAl₂O₄).

Este espinélio é bastante utilizado na indústria de cerâmicas por ser um pigmento de cor azul conhecido como pigmento azul de Thenard e apresenta bastante estabilidade química e térmica. Por isso, é usado para tingir vidros e porcelanas.

Para sintetizar o espinélio de cobalto, pode ser utilizada reação em fase sólida com as duas matérias-primas (CoO e α-alumina) sinterizadas acima de 1000 °C (TAGUCHI et al, 2013).

Além disso, o óxido de cobalto é infinitamente solúvel em MgO, ou seja, formam solução sólida a qualquer proporção.

Deve-se alertar, porém, aos riscos tóxicos da exposição ao cobalto. Os efeitos mais pronunciados ocorrem nos pulmões na forma de asma brônquica e fibrose. Não há indicações de que o cobalto se acumule nos organismos vivos com o passar dos anos. A administração dessa substância a ratos induz tumores de pulmão, mas não em todos os animais (ALVES; ROSA, 2003). O uso de equipamentos de proteção individual e coletivo se fazem essenciais na manipulação do CoO e seus derivados.

3.2 PROPRIEDADES FÍSICAS

Faz-se necessário o entendimento dos parâmetros físicos utilizados para a comparação das formulações investigadas. As propriedades físicas analisadas no desenvolvimento do presente trabalho estão relacionadas abaixo.

3.2.1 Distribuição Granulométrica

A análise granulométrica das amostras é avaliada através de ensaios de peneiras por percentual de retidos. Uma amostra representativa é retirada da mistura antes da conformação. Essa porção é então submetida ao peneiramento em um conjunto conhecido de peneiras. O percentual de massa retida em cada peneira é usado para construir um gráfico de distribuição granulométrica como retratado na Figura 6 (presente na seção de Resultados e Discussão).

Para análise comparativa, é possível determinar o fator de empacotamento da amostra. Esse fator consiste na em um valor numérico que representa o quão adequado estão os tamanhos de partículas e a proporção entre esses tamanhos visando obter compactos com densidades controladas (ORTEGA et al, 1997).

Alguns modelos matemáticos foram desenvolvidos para maximizar a densidade de empacotamento dos materiais. Entre eles, está o modelo de Alfred, que é considerado o mais adequado a sistema reais para empacotamento de partículas. É expresso pela equação 8 (ORTEGA et al, 1997).

$$\frac{CPFT}{100} = \frac{(D^q - D_s^q)}{(D_L^q - D_s^q)} \quad (8)$$

Sendo:

$CPFT$ a porcentagem acumulada de partículas menores que o tamanho D ;

D o diâmetro da partícula;

D_L o diâmetro de maior partícula do sistema;

D_s o diâmetro da menor partícula do sistema;

q o módulo de distribuição.

O valor de $q = 0,37$ é o que confere maior densidade de empacotamento (ORTEGA et al, 1997).

3.2.2 Variação Linear Dimensional Permanente (VLD)

Compreende a avaliação da alteração do comprimento irreversível do corpo de prova após tratamento térmico. Nesse caso, uma dimensão é considerada como muito maior que as outras duas, fazendo destas irrelevantes. O cálculo dessa variação é obtido pela equação 9.

$$VLD = \frac{(C_f - C_i)}{C_i} * 100\% \quad (9)$$

Sendo:

C_f o comprimento final do corpo de prova (mm);

C_i o comprimento inicial do corpo de prova (mm).

3.2.3 Variação Volumétrica Permanente (VV)

Compreende a avaliação da alteração irreversível no volume do corpo de prova. Neste caso, as três dimensões do tijolo são consideradas relevantes. Juntamente com o dado de VLD, consegue-se interpretar se a cerâmica tem expansão preferencial em alguma dimensão. O resultado de variação volumétrica é obtido pela equação 10. O subíndice f refere-se ao corpo de prova após o tratamento térmico e, o subíndice i refere-se às dimensões antes do tratamento térmico.

$$VV = \frac{(C_f * L_f * A_f - C_i * L_i * A_i)}{C_i * L_i * A_i} * 100\% \quad (10)$$

Sendo:

C o comprimento do tijolo (mm);

L a largura (mm);

A a altura (mm).

3.2.4 Variação de Massa (VM)

Caracteriza-se pela diferença percentual de massa do corpo de prova antes da cura e após o tratamento térmico. O sinal negativo indica aumento de massa enquanto o sinal positivo representa a perda de massa. Essa propriedade é obtida pela equação 11.

$$VM = \frac{(m_f - m_i)}{m_i} * 100\% \quad (11)$$

Sendo:

m_f a massa final do corpo de prova (g);

m_i a massa inicial do corpo de prova (g).

3.2.5 Densidade Mássica Aparente (DMA)

Corresponde à razão entre a massa de corpo de prova e o volume ocupado, excluindo-se a porosidade aberta, ou seja, poros que emergem na superfície do corpo de prova tem seu volume descontado do volume do tijolo conformado, obtido pelo produto das dimensões (densidade geométrica). DMA é, portanto, sempre maior que a densidade geométrica.

Para isso, utilizando o método de Arquimedes, uma amostra do material é saturada com um líquido (água, parafina, querosene etc.) a vácuo ou em banho maria para que os poros aparentes sejam preenchidos. Com a densidade do líquido saturante e massas obtidas durante o teste, obtêm-se o valor de DMA em g.cm^{-3} pela equação 12.

$$DMA = \frac{m_s}{\frac{m_u - m_i}{\rho_{liquido}}} \quad (12)$$

Sendo:

m_s a massa do tijolo seco (g);

m_u a massa do tijolo saturado (g);

m_i a massa do tijolo submerso no líquido saturante (g);

$\rho_{liquido}$ a densidade do líquido saturante (g.cm^{-3}).

3.2.6 Porosidade Aparente (PA)

A porosidade aparente representa a porção do tijolo que não é preenchida por massa. Também se baseia no princípio de Arquimedes e a metodologia utilizada é a mesma do DMA. Esse método, porém, somente consegue quantificar a porosidade aberta do corpo de prova e, por isso, a porosidade fechada (defeitos internos) são desprezados. Calcula-se a PA pela equação 13 e o resultado representa um percentual.

$$PA = \frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} * 100\% \quad (13)$$

Sendo:

m_s a massa do tijolo seco (g);

m_u a massa do tijolo saturado (g).

m_i a massa do tijolo submerso no líquido saturante (g).

3.2.7 Módulo Elástico (ME)

O módulo elástico representa a resistência oferecida pelo material à deformação sob uma tensão, ou seja, descreve a rigidez da cerâmica (BISWAS; SARKAR, 2020).

O teste é realizado através da aplicação de um pulso ultrassônico em uma das faces da amostra e é contabilizado o tempo transcorrido até que esse pulso seja percebido na face oposta da aplicação. A distância entre as faces também é medida e esses dados são utilizados para o cálculo do módulo conforme equação 14. O ME é obtido em GPa.

$$ME = \left(\frac{L}{T}\right)^2 * DMA * 0,9333 \quad (14)$$

Sendo:

L o comprimento do corpo de prova em km;

T o tempo de transmissão do pulso ultrassônico em microssegundos;

DMA em g/cm^3 .

Pelo método adotado, o módulo elástico indica a formação/preenchimento de defeitos internos, como trincas e porosidade, visto que a onda tem velocidade superior na fase sólida do que na fase gasosa.

3.2.8 Fases Cristalinas

As fases cristalinas presentes na cerâmica são obtidas pela técnica de Difração de Raio X (DRX). Nesse método, a amostra é pulverizada e posicionada no centro do difratômetro e é incidido sobre ela um feixe de raios X e, dependendo das

características desses cristais presentes, o feixe irá se dispersar em todas as direções pelo choque com a eletrosfera dos átomos ali presentes. Um contador capta essa onda refletida, e cada estrutura cristalina tem e é identificado pelo ângulo de reflexão sofrido pelo feixe (CALISTER, 2002).

Um difratograma é produzido relacionando a intensidade da onda recebida e o ângulo 2θ refletido.

3.2.9 Ceramografia

Diz respeito a preparação de amostras cerâmicas a fim de se obter uma qualidade de superfície para que se revele detalhes de sua estrutura sob um microscópio (TÄFFNER et al, 2004).

Para isso, a amostra cuja microestrutura deseja-se analisar, passa por quatro etapas: corte da amostra, embutimento em resina, esmerilhamento da amostra e resina até atingir a superfície da cerâmica e polimento dessa superfície (TÄFFNER et al, 2004).

A amostra preparada é submetida ao microscópio e registros fotográficos são realizados para documentação e análise da microestrutura.

3.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS

3.3.1 Resistência à Compressão a Temperatura Ambiente (RCTA)

Diz respeito à capacidade da amostra em resistir a uma tensão de carga aplicada, ou seja, determina qual é a tensão máxima de compressão que a amostra resiste antes da quebra (BISWAS; SARKAR, 2020).

Essa propriedade é de extrema importância para avaliar desde o tijolo verde (antes de qualquer tratamento térmico) até em operação. A verde, o tijolo refratário deve resistir ao manuseio e empilhamento para que os tratamentos térmicos sejam possíveis e, já em serviço, tijolos devem resistir à compressão exercida pela pilha formada acima deste.

O cálculo do RCTA é expresso pela equação 15 é obtido em MPa.

$$RCTA = \frac{P}{A} * 100\% \quad (15)$$

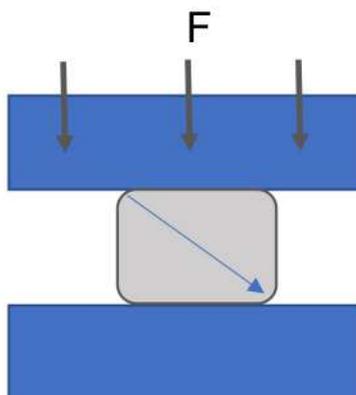
Sendo:

P a tensão de carga aplicada na ruptura (N);

A a área de aplicação da carga (m^2).

A Figura 2 representa, esquematicamente, o teste realizado. O sentido de propagação da trinca no corpo de prova é indicado pela seta azul.

Figura 2: Desenho esquemático do RCTA

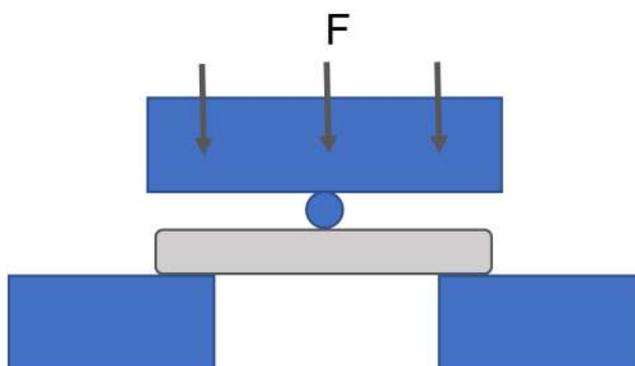


Fonte: Do Autor.

3.3.2 Resistência à Flexão a Quente (RFQ)

O teste de RFQ descreve a resistência máxima da amostra a uma carga de flexão antes da quebra a altas temperaturas. Para esse fim, a amostra é apoiada em dois pontos, um em cada extremidade inferior, e a carga é aplicada sobre um ponto central na face superior, conforme esquematizado na Figura 3. Esse teste é realizado dentro de um forno elétrico, e a carga máxima aplicada e as dimensões do corpo de prova são utilizadas para calcular o valor numérico do teste em Mpa, conforme a equação 16.

Figura 3: Desenho esquemático FRQ



Fonte: Do Autor.

$$RFQ = \frac{3Fl}{2bd^2} \quad (16)$$

Sendo:

F a carga aplicada (N);

l o comprimento do corpo de prova (cm);

b a largura do corpo de prova (cm);

d a altura do corpo de prova (cm).

3.4 PROPRIEDADE QUÍMICA

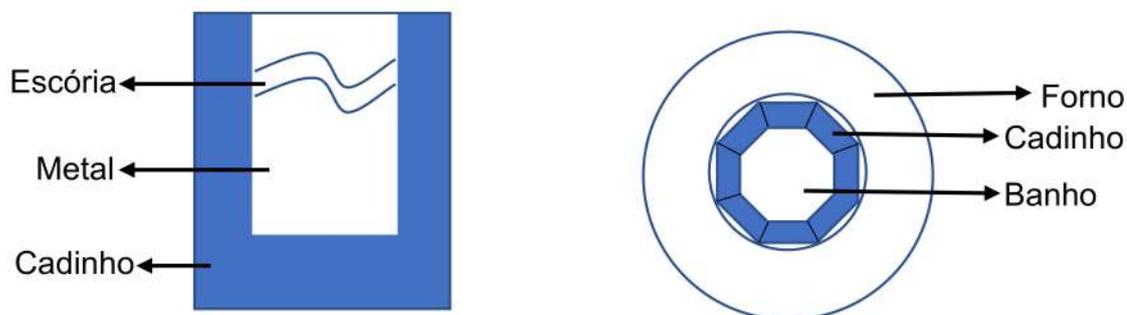
3.4.1 Resistência à Corrosão

O teste de escorificação em forno de indução visa entender e quantificar a resistência à corrosão das amostras refratárias quando submetidas ao ataque de escória e ao banho metálico.

Os corpos de prova são cortados em formato trapezóide a fim de se formar um cadinho octogonal, colocado no forno de indução. A barra do metal escolhido para teste é adicionada ao cadinho e o forno é ligado. Após atingida a temperatura do teste, a escória é adicionada e renovada a cada intervalo de tempo pré-determinado. Após o teste, os corpos de prova são cortados longitudinalmente para avaliação do desgaste e penetração.

A Figura 4 esquematiza o cadinho de refratário visto lateralmente e superiormente.

Figura 4: Visões laterais e superior do cadinho para teste de escorificação em forno de indução.



Fonte: Do autor.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 ADEQUAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

Para adequação do aditivo Co_3O_4 para o óxido de cobalto (II) – CoO – usou-se, como base, as informações contidas no artigo de CHISNALL *et al*, 1965. Segundo os autores, o tetra-óxido de tri-cobalto reduz a CoO após tratamento térmico em torno de $800\text{ }^\circ\text{C}$. Por isso, o processo de adequação foi feito em um cadinho de alta alumina, sob caixa de coque, para conferir atmosfera redutora, em tratamento térmico de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 horas.

4.2 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

Os corpos de prova foram produzidos na planta piloto do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento (CPqD) da RHI Magnesita. Por se tratar de uma marca vendida em seu portfólio, as composições e ordem de mistura das amostras foram mantidas em sigilo. O Quadro 1 resume os componentes básicos que ditam as principais características do tijolo refratário. Trata-se de um componente alumina-magnésia, com majoritário teor do primeiro óxido. As amostras se diferenciam apenas pela incorporação do aditivo na composição de uma delas. A amostra de referência, sem o aditivo, foi chamada de REF e aquela com o aditivo foi chamada de ADV.

Quadro 1: Componentes gerais das composições estudadas.

Componentes	REF	ADV
Alumina (Al ₂ O ₃)	++++++	++++++
Magnesia (MgO)	++	++
Óxido de Cobalto (CoO)		+

Fonte: Do Autor.

Após realizada a mistura, as massas foram submetidas a ciclos de prensa de 100t, 150t e 300t em um sistema de fricção FKL 40 TF modelo Gardelin para conformação em tijolos de dimensões 160 x 85 x 40 mm.

Os refratários conformados foram tratados termicamente a 200 °C por 6 horas em estufa, processo esse chamado de cura. Os tijolos curados foram então queimados a 1000 °C, 1400 °C ou a 1600 °C por 5 horas em fornos elétricos em atmosfera oxidante para avaliação das propriedades.

4.3 TESTES EXPERIMENTAIS

Foram selecionados testes físicos (variação volumétrica, variação linear dimensional, perda de massa, densidade aparente, porosidade aparente, módulo elástico), mecânicos (resistência à compressão a temperatura ambiente – RCTA – e resistência à flexão a quente) e químico (escorificação em forno de indução) para avaliar as propriedades a cada tratamento térmico. O teste químico só avaliou as composições após queima de 1000 °C. A análise granulométrica do material foi realizada antes mesmo da conformação dos tijolos refratários.

Os testes seguiram normas técnicas de realização internas da empresa para que o padrão estabelecido fosse reproduzido a cada novo teste. Alguns deles são baseados em normas nacionais e internacionais. O Quadro 2 resume as normas utilizadas em cada teste e as unidades do resultado de cada uma.

Quadro 2: Normas e unidades usadas em cada teste.

Propriedade	Unidade	Norma
Distribuição Granulométrica	-	ABNT NBR 6946:2015
Varição Linear Dimensional Permanente	%	BR-01-PDD-A-141
Varição Volumétrica Permanente	%	BR-01-PDD-A-141
Densidade Aparente	g.cm ⁻³	ABNT NBR 6220:2011
Porosidade Aparente	%	ABNT NBR 6220:2011
Resistência a Compressão a Temperatura Ambiente	MPa	JIS R 2206-1:2007
Resistência a Flexão a Quente	MPa	BR-01-PDD-A-141
Módulo Elástico	GPa	BR-01-PDD-A-143
Resistência à Corrosão.	%	BR-01-PDD-A-130
Fases Cristalográficas	-	BR-01-PDD-F-008
Microestrutura	-	BR-01-PDD-F-008

Fonte: Do Autor.

Os testes físicos e mecânicos numéricos foram realizados em triplicata e a média e o desvio padrão desses valores são apresentados na seção Resultados e Discussão. O teste de resistência à corrosão pelo ataque de metal e escória, realizado em forno de indução, produziu 4 resultados para cada uma das composições. Os demais resultados, que não são numéricos, não necessitam de triplicata. São eles: distribuição granulométrica, identificação de fase cristalográfica por DRX e análise da microestrutura das amostras por ceramografia.

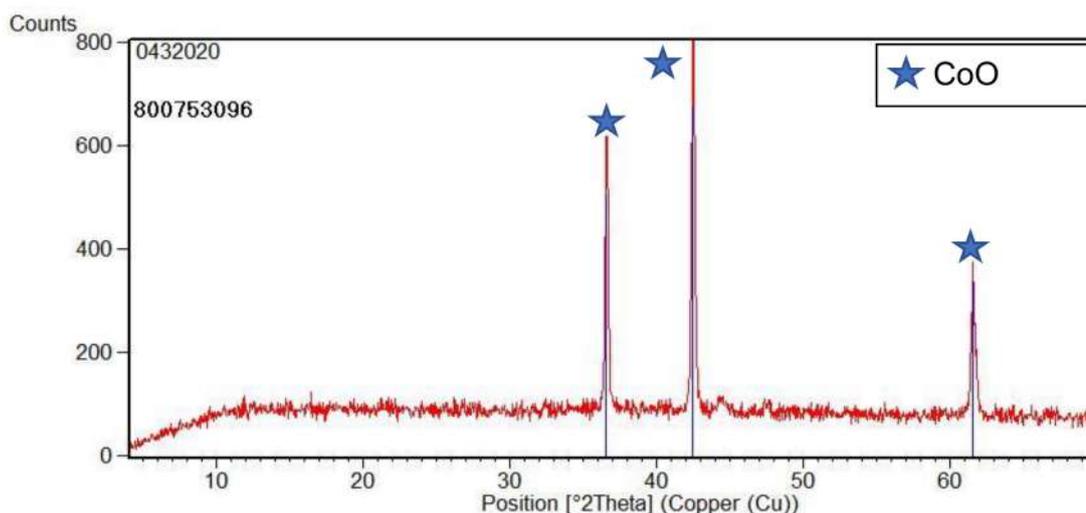
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As propriedades dos materiais REF (sem adição de CoO) e ADV (com adição do óxido de cobalto), após terem sido submetidos ao processo de cura e queimas, foram investigadas. Os resultados desses estudos são apresentados nessa seção.

5.1 ADEQUAÇÃO DO ADITIVO

A adequação da matéria-prima se fez necessária por não estar na valência apropriada. O Co_3O_4 foi submetido à queima redutora a fim de se obter CoO. Essa adequação foi avaliada por análise de DRX. O resultado está representado na Figura 5.

Figura 5: Difratoograma de raios X de uma amostra de Co_3O_4 após tratamento.



Fonte: Do Autor.

Observa-se sucesso na adequação do aditivo, já que o método de identificação de fases do componente encontrou somente picos de difração característicos do monóxido de cobalto. Obteve-se então, o aditivo em valência ideal para os objetivos desse trabalho.

Uma vez conformado, o aditivo foi usado na produção da composição ADV, em concentração sigilosa. O Quadro 1 resume as características das composições.

Com as misturas produzidas, realizou-se a análise granulométrica das composições a fim de se controlar essa variável. Os valores estão resumidos na Tabela 2 juntamente a distribuição granulométrica de uma composição teórica cujo módulo de distribuição mais se assemelha com as composições estudadas.

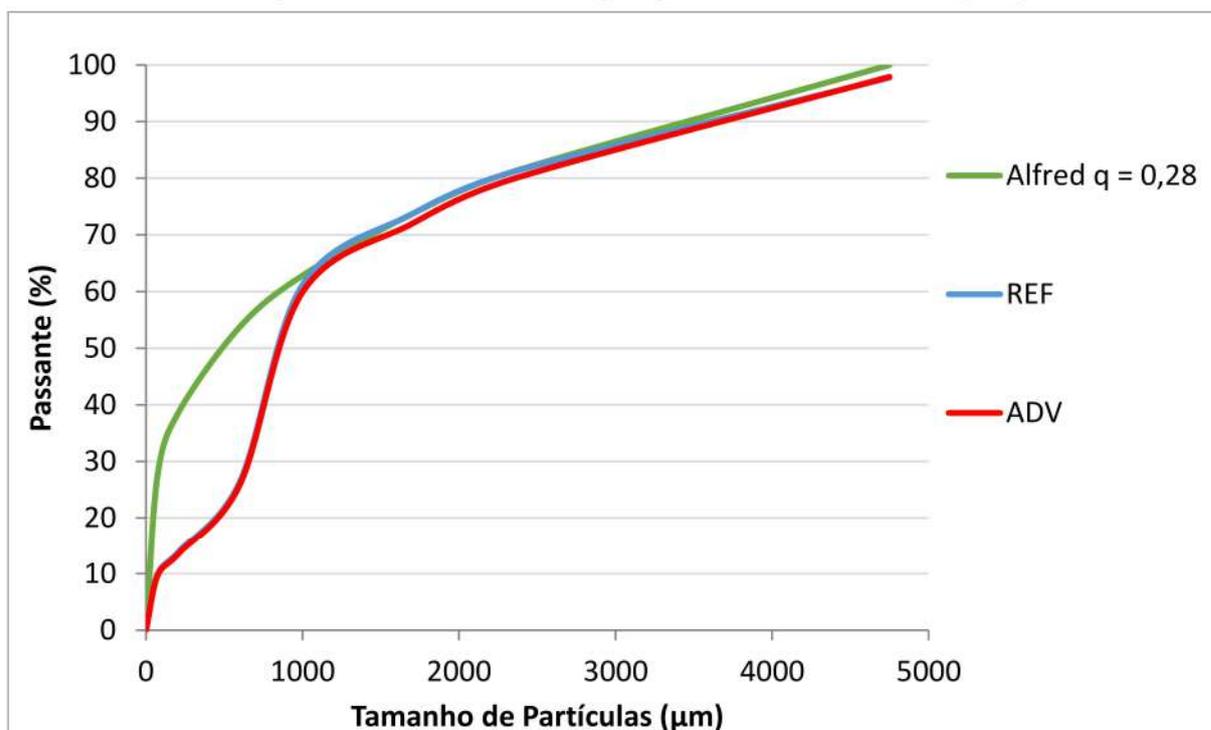
Tabela 2: Análise granulométrica das composições estudadas.

Abertura das Peneiras	REF	ADV	q = 0,28
> 4,75 mm	2,25	2,09	0,00
4,75 / 2,36 mm	16,51	17,90	18,70
2,36 / 1,70 mm	7,57	8,03	7,59
1,70 / 1,00 mm	12,50	12,08	10,89
1,00 mm / 600 μ m	34,73	33,96	9,06
600 / 212 μ m	12,45	12,27	14,89
212 / 75 μ m	3,97	3,91	11,11
< 75 μ m	10,02	9,75	27,76

Fonte: Do Autor.

Com os dados da Tabela 2, foi possível construir a curva granulométrica dos passantes, apresentada na Figura 6, e a comparação com uma curva hipotética para cálculo do coeficiente de Alfred.

Figura 6: Curva de distribuição granulométrica das composições



Fonte: Do Autor.

Como evidenciado na Figura 6, as duas composições são muito próximas em termos de distribuição granulométrica, tendo, como melhor ajuste um coeficiente de Alfred $q = 0,28$. Com isso, garante-se que essa distribuição não se torna uma variável de análise do processo.

A diferença entre a curva teórica ($q = 0,28$) e as experimentais se dá pelo menor teor de partículas inferiores a 0,212 mm nas composições REF e ADV em relação à curva teórica. Além disso, as experimentais apresentam maior quantidade de grãos principalmente entre 0,600 mm e 1,00 mm.

5.2 CURA A 200 °C POR 6 HORAS

A cura promove, principalmente, a remoção da água livre do sistema. A água remanescente é considerada estrutural e está ligada aos componentes das composições. As propriedades físicas e mecânicas das composições estudadas foram investigadas conforme as normas listadas no Quadro 2. As médias e desvios padrões de cada teste foram resumidos na Tabela 3.

Tabela 3: Propriedades físicas e mecânicas dos tijolos curados.

Propriedades	REF	ADV
Variação Linear Dimensional (%)	-0,08 ± 0,03	-0,08 ± 0,02
Variação Volumétrica (%)	-0,34 ± 0,02	-0,48 ± 0,01
Variação de Massa (%)	-1,41 ± 0,06	-1,34 ± 0,06
Densidade Aparente (g/cm ³)	3,48 ± 0,01	3,49 ± 0,01
Porosidade Aparente (%)	6,53 ± 0,12	6,8 ± 0,1
RCTA (MPa)	45,76 ± 0,89	53,89 ± 2,4
RFQ (MPa)	2,25 ± 0,16	2,41 ± 0,37
Módulo de Elasticidade (GPa)	81,03 ± 0,5	103,89 ± 1,94

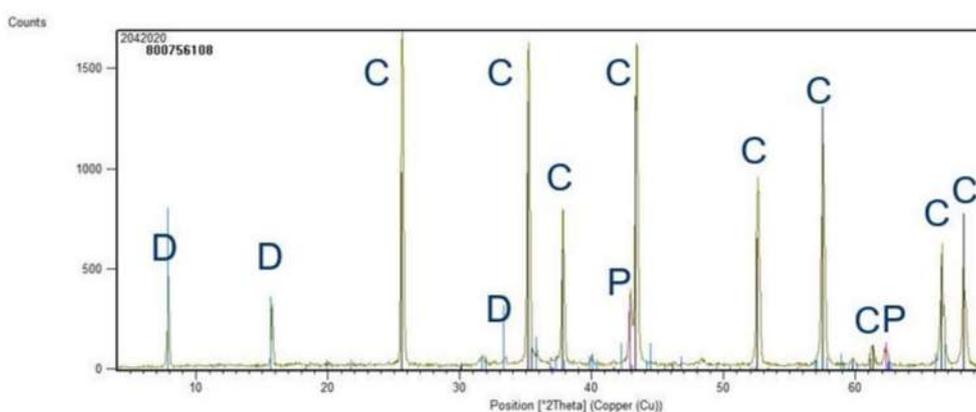
Fonte: Do Autor.

Quanto às propriedades físicas e mecânicas das amostras REF e ADV (Tabela 3) nota-se uma diferença insignificante na variação linear, perda de massa, densidade aparente e porosidade aparente, todas menores que 5%. Por outro lado, percebe-se um aumento no valor de RCTA (18%), RFQ (7%) e módulo elástico (28%) indicando a provável formação de uma fase hidratada de cobalto que preencheu poros internos reforçando a microestrutura do material.

O valor de variação volumétrica, apesar de apresentar grande diferença percentual entre as composições (ADV 44% menor que a REF), representam valores absolutos muito pequenos ($-0,34 \pm 0,02\%$ para REF e $-0,48 \pm 0,01\%$) em relação ao tamanho do corpo de prova, podendo ser considerados como insignificantes.

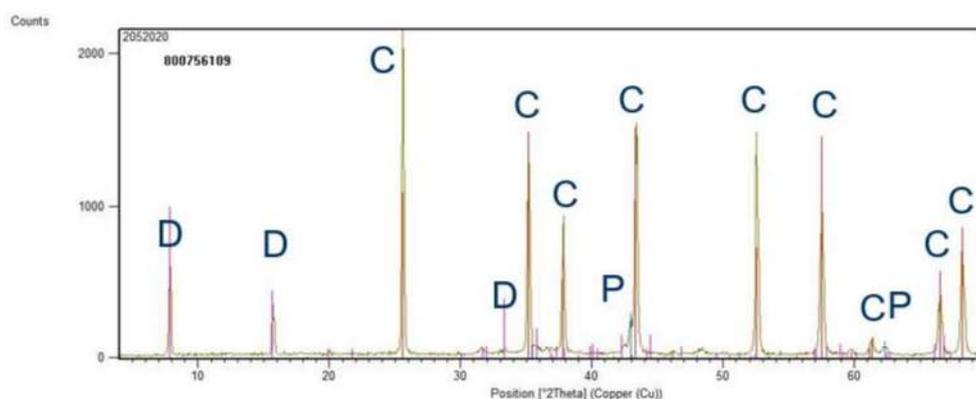
Os resultados gerados pela análise de DRX das amostras curadas estão apresentados nas Figuras 7 e 8 e as fases cristalógraficas identificadas estão reunidas no Quadro 3.

Figura 7: Difratoograma de raios X da composição REF curada.



Fonte: Do Autor.

Figura 8: Difratoograma de raios X da composição ADV curada.



Fonte: Do Autor.

Quadro 3: Fases cristalográficas identificadas pela análise de DRX das amostras curadas.

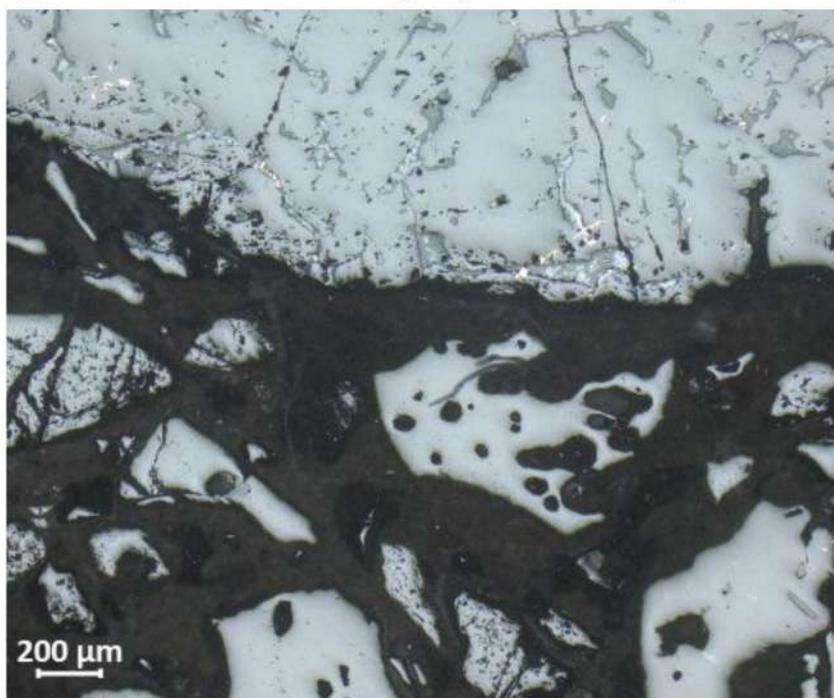
REF	ADV
Coríndon (C) Al ₂ O ₃	Coríndon (C) Al ₂ O ₃
Diaoyudaoita (D) NaAl ₁₂ O ₁₇	Diaoyudaoita (D) NaAl ₁₂ O ₁₇
Periclásio (P) MgO	Periclásio (P) MgO

Fonte: Do Autor.

O resultado obtido pela análise de DRX não apresenta, porém, nenhuma fase com cobalto, isso porque o teor desse composto na amostra está abaixo da sensibilidade do equipamento. Os demais compostos identificados fazem parte da composição padrão do tijolo. A fase diaoyudaoita é fase acessória da alumina branca usada como matéria-prima.

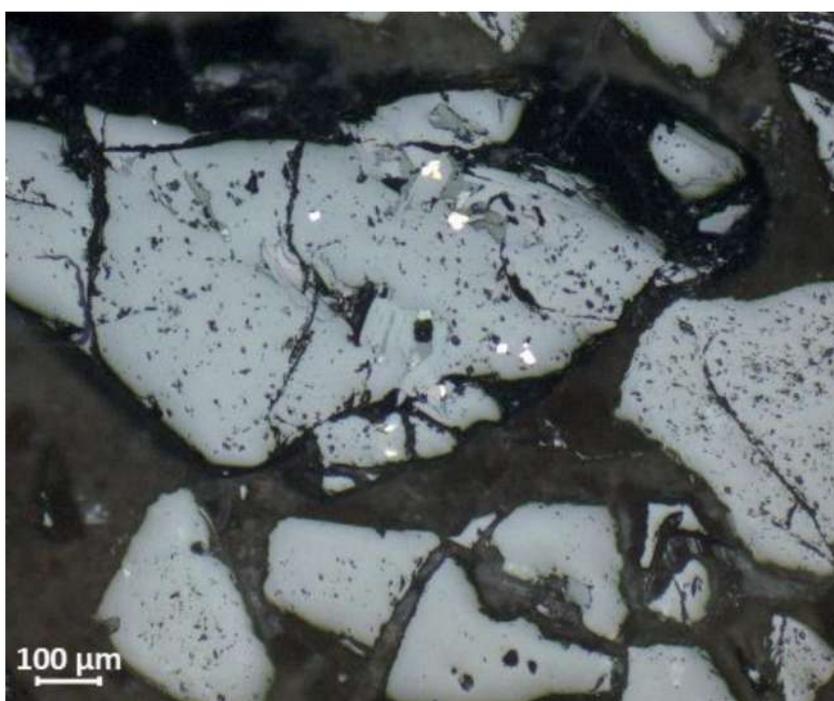
As amostras curadas ainda passaram por ceramografia para que suas microestruturas fossem analisadas. A Figura 9 representa a microestrutura da composição REF com ampliação de 50 vezes, enquanto a Figura 10 representa a mesma composição com ampliação de 100 vezes. As Figuras 11 e 12 mostram as microestruturas da composição ADV com ampliação de 50 e 100 vezes, respectivamente. No Quadro 4, estão resumidos os componentes identificados por essa análise.

Figura 9: Microestrutura da composição REF curada (aumento 50x).



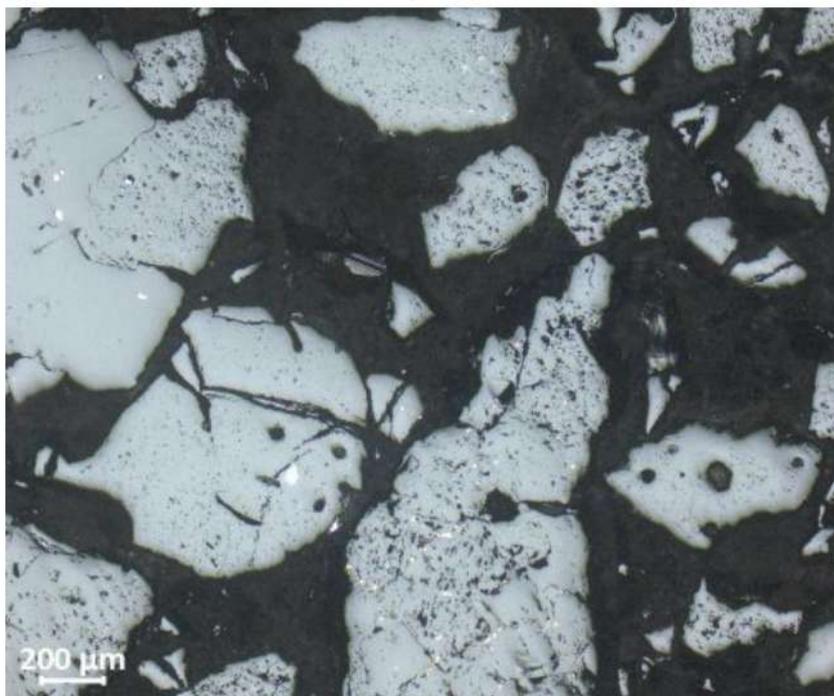
Fonte: Do Autor.

Figura 10: Microestrutura da composição REF curada (aumento 100x).



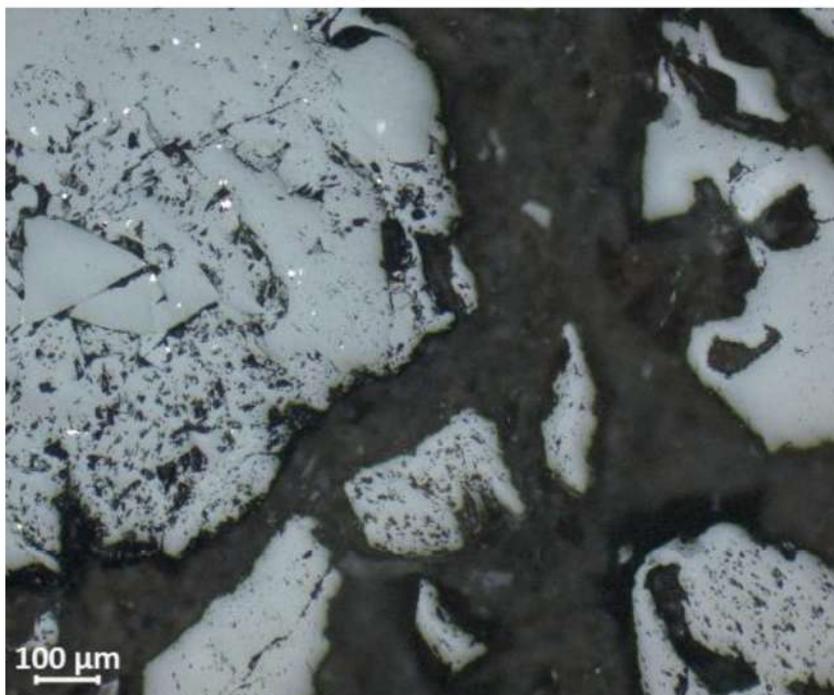
Fonte: Do Autor.

Figura 11: Microestrutura da composição ADV curada (aumento 50x).



Fonte: Do Autor.

Figura 12: Microestrutura da composição ADV curada (aumento 100x).



Fonte: Do Autor.

Quadro 4: Componentes identificados na microestrutura das amostras curadas.

REF	ADV
Alumina eletrofundida escura	Alumina eletrofundida escura
Alumina eletrofundida branca	Alumina eletrofundida branca
Impureza metálica	Impureza metálica

Fonte: Do Autor.

Já a análise de microscopia não revelou qualquer diferença entre as amostras. Isso porque a matriz, porção fina com grãos menores que 600 μm , foi arrancada da seção pelo polimento de preparação de amostra, já que a cura não produz densificação da mesma. É possível verificar a presença de alumina eletrofundida branca e escura e as impurezas metálicas dessa última típicas dessa composição.

5.3 QUEIMA A 1000 °C POR 5 HORAS

Em um tijolo alumina-magnésio, como é a base dessa composição, o principal fenômeno a essa temperatura de tratamento térmico é o início do processo de espinelização, que é uma fase de alta refratariedade. A formação dessa fase é acompanhada por uma expansão volumétrica pela diferença de densidade entre as matérias-primas e o produto. Enquanto não há mudança visível nas dimensões do tijolo, o espinélio formado *in situ* preenche defeitos internos do corpo de prova. Entretanto, quando a amostra expande de tamanho, nova porosidade é formada internamente durante a difusão dos íons envolvidos na reação.

Neste estudo tanto a magnésia (MgO) quanto o óxido de cobalto (CoO) reagem com a alumina (Al_2O_3), formando espinélios aluminosos MgAl_2O_4 e CoAl_2O_4 , respectivamente. Esse último é o responsável pela colocação azul presente no tijolo da composição ADV como visto na Figura 20.

Amostras curadas foram queimadas a 1000 °C por 5 horas e passaram novamente pelas análises realizadas após a cura. Adicionalmente, foi realizado um teste de escorificação em forno de indução. As propriedades físicas e mecânicas, avaliadas conforme as normas descritas no Quadro 2, tiveram seus valores médios e desvios padrões reunidos na Tabela 4.

Tabela 4: Propriedades físicas e mecânicas dos tijolos queimados a 1000 °C por 5 horas.

Propriedades	REF	ADV
Varição Linear Dimensional (%)	0,19 ± 0,01	0,19 ± 0,03
Varição Volumétrica (%)	0,69 ± 0,05	0,69 ± 0,06
Varição de Massa (%)	-3,77 ± 0,06	-3,45 ± 0,06
Densidade Aparente (g/cm ³)	3,39 ± 0,01	3,4 ± 0,01
Porosidade Aparente (%)	12,71 ± 0,31	12,85 ± 0,17
RCTA (MPa)	42,04 ± 4,97	53,09 ± 2,99
RFQ (MPa)	2,35 ± 0,11	2,8 ± 0,11
Módulo de Elasticidade (GPa)	50,55 ± 3,29	56,19 ± 2,09

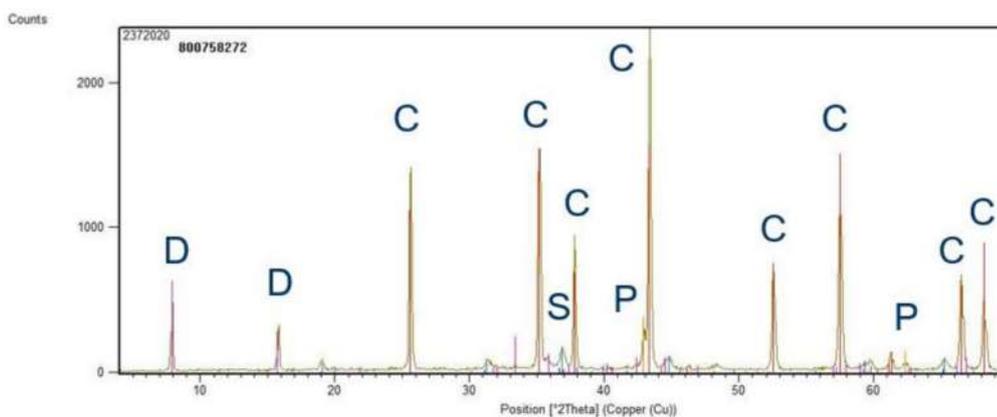
Fonte: Do Autor.

As diferenças entre as propriedades mecânicas das amostras REF e ADV devem-se justamente a essa formação de espinélio. A composição ADV tem mais óxidos espinelizáveis que a REF visto que elas têm o mesmo teor de MgO, porém a composição de referência não tem o aditivo. Sendo assim, uma vez que houve pouca variação volumétrica nas amostras, o espinélio formado preencheu defeitos internos no tijolo e, como mais espinélio foi formado na composição ADV, pode-se considerar que mais defeitos foram fechados pela expansão. Isso explica o aumento de RCTA (26%), RFQ (19%) e Módulo elástico (11%) que a composição ADV teve em relação à referência.

Os demais resultados dos testes mecânicos tiveram diferença dos seus valores médios inferiores a 5% e, por isso, serão considerados insignificantes. A perda de massa, considerando-se o desvio padrão das amostras, também se enquadra na definição acima.

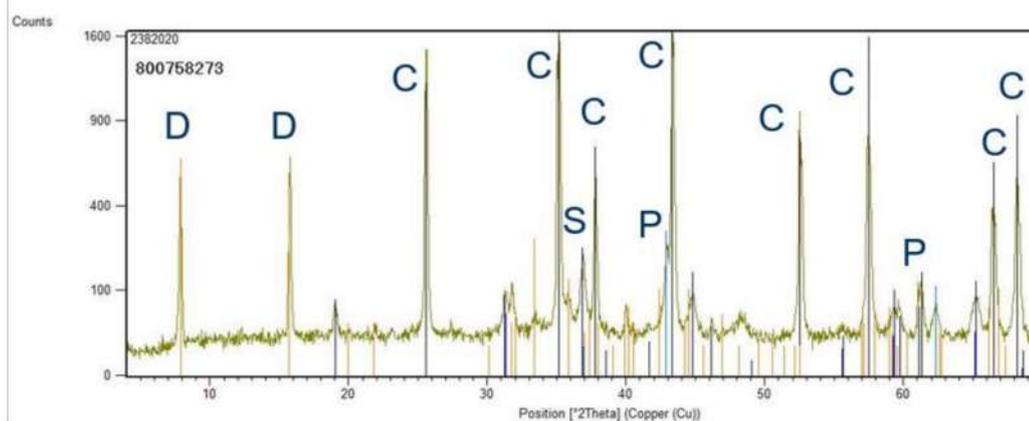
Os resultados obtidos pela análise de DRX das amostras queimadas a 1000 °C por 5 horas estão apresentados nas Figuras 13 e 14 e as fases cristalográficas identificadas estão reunidas no Quadro 5.

Figura 13: Difratoograma de raios X da amostra REF queimada a 1000 °C por 5 horas.



Fonte: Do Autor.

Figura 14: Difratoograma de raios X da amostra ADV queimada a 1000 °C por 5 horas.



Fonte: Do Autor.

Quadro 5: Fases cristalográficas apontadas pela análise de DRX das amostras queimada a 1000 °C por 5 horas.

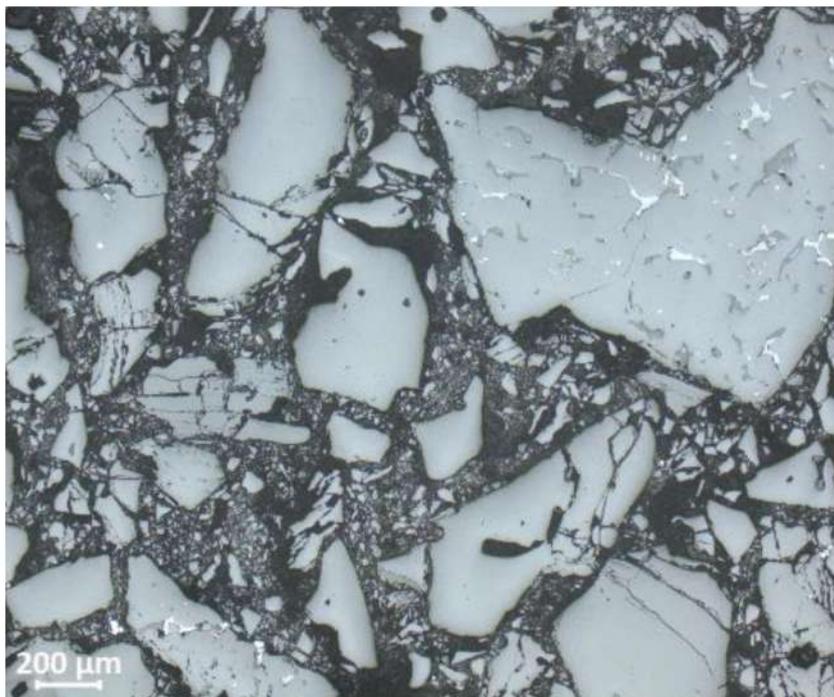
REF	ADV
Coríndon (C) Al ₂ O ₃	Coríndon (C) Al ₂ O ₃
Espinélio Aluminoso de Magnésio (S) MgAl ₂ O ₄	Espinélio Aluminoso de Magnésio (S) MgAl ₂ O ₄
Diaoyudaoita (D) NaAl ₁₂ O ₁₇	Diaoyudaoita (D) NaAl ₁₂ O ₁₇
Periclásio (P) MgO	Periclásio (P) MgO

Fonte: Do Autor.

A análise de fases cristalográficas por DRX identificou, nas duas mostras, a formação de espinélio, além das fases cristalinas das matérias-primas (periclásio, alumina e diaoyudaoita) em ambas as composições. Mais uma vez, os compostos contendo cobalto não foram identificados por estarem em concentração abaixo da sensibilidade do equipamento.

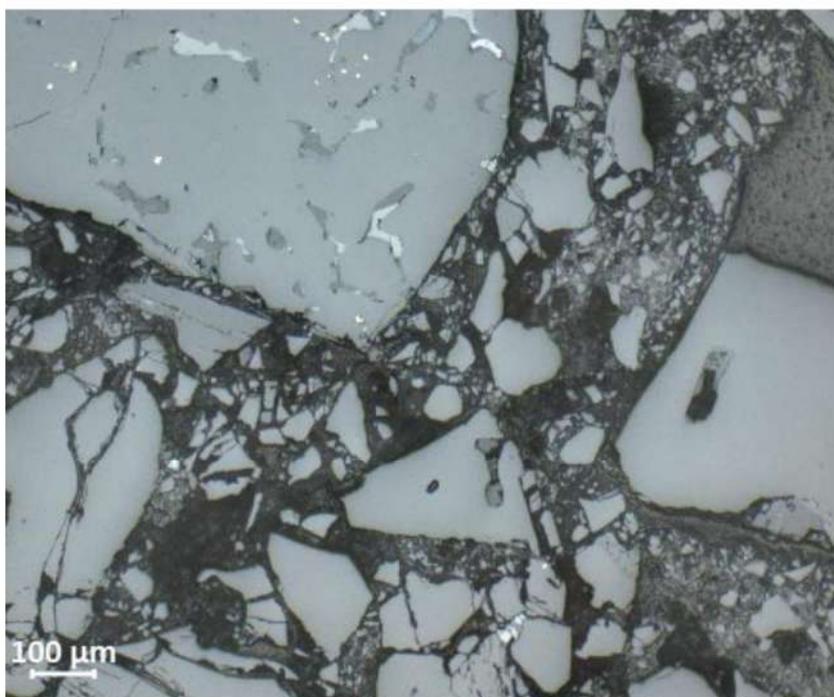
As amostras queimadas a 1000 °C, assim como as curadas, foram analisadas por microscopia ótica. A Figura 15 apresenta a microestrutura da amostra REF com ampliação de 50 vezes, enquanto a Figura 16 mostra a mesma composição com ampliação de 100 vezes. As Figuras 17 e 18 exibem as microestruturas da amostra ADV com ampliação de 50 e 100 vezes, respectivamente. No Quadro 6, estão resumidos os componentes identificados por essa análise.

Figura 15: Microestrutura da amostra REF queimada a 1000 °C por 5 horas (aumento 50x).



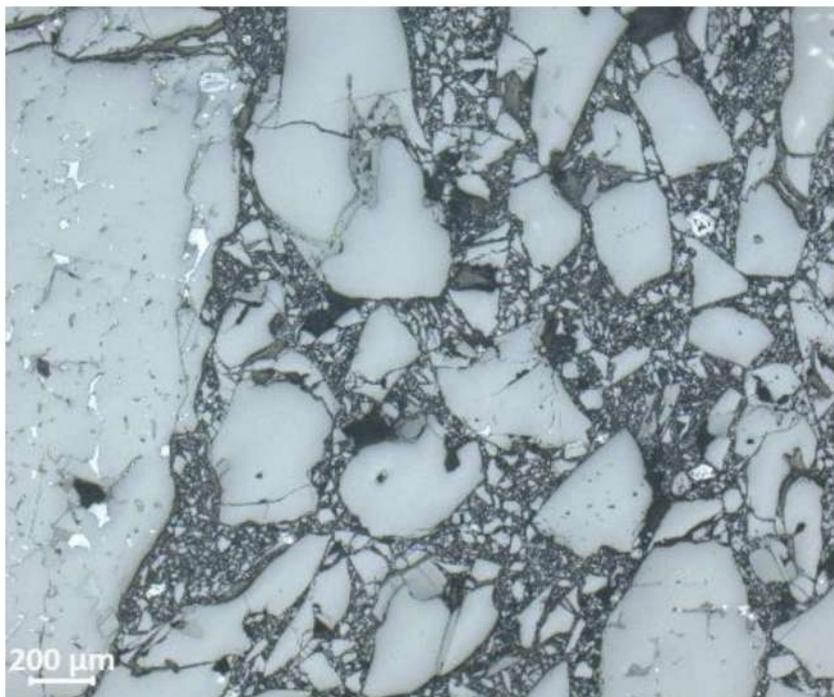
Fonte: Do Autor.

Figura 16: Microestrutura da amostra REF queimada a 1000 °C por 5 horas (aumento 100x).



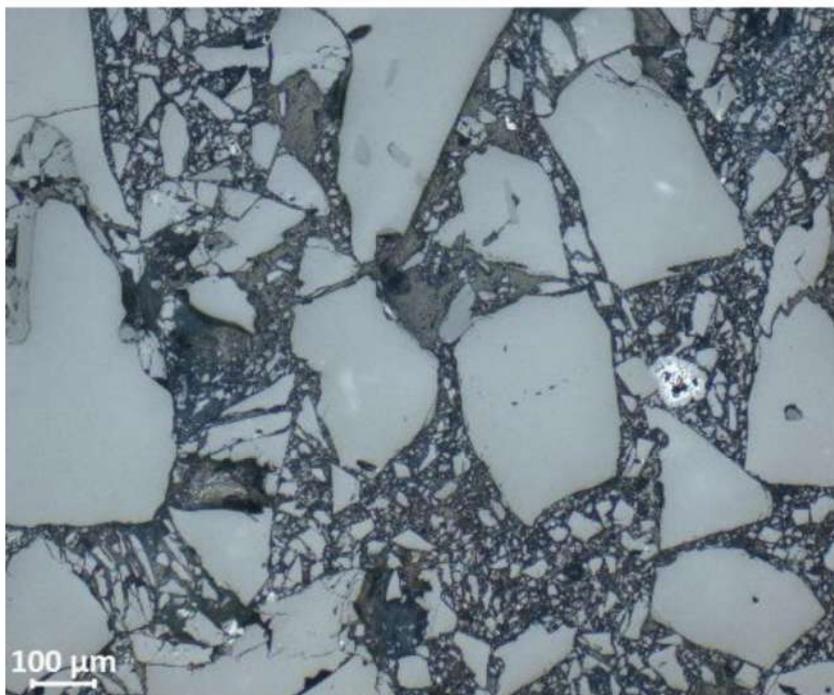
Fonte: Do Autor.

Figura 17: Microestrutura da amostra ADV queimada a 1000 °C por 5 horas (aumento 50x).



Fonte: Do Autor.

Figura 18: Microestrutura da amostra ADV queimada a 1000 °C por 5 horas (aumento 100x).



Fonte: Do Autor

Quadro 6: Componentes identificados na microestrutura das amostras queimadas a 1000 °C por 5 horas.

REF	ADV
Alumina eletrofundida escura	Alumina eletrofundida escura
Alumina eletrofundida branca	Alumina eletrofundida branca
Impureza metálica	Impureza metálica
Silicatos	Silicatos
Espinélio aluminoso	Espinélio aluminoso

Fonte: Do Autor.

A ceramografia apresentou resultados similares para as duas composições. Houve mudança na morfologia das impurezas e reunião das bolsas de silicato na alumina eletrofundida escura, alumina eletrofundida branca com a presença da fase acessória diaoyudaoita e sinterização da matriz pela formação do espinélio. A amostra está homogênea em toda a seção polida e foi bem prensada. Não foi possível identificar, nessa temperatura, diferenças entre a espinelização do magnésio e do cobalto. Constata-se, portanto, a formação do CoAl_2O_4 somente pela coloração azul do tijolo.

Após o tempo e metodologia usados para a o teste de resistência à corrosão por escória e metal através de escorificação em forno de indução, todos os corpos de prova foram fotografados (Figuras 19 e 20) e os valores médios e desvio padrão obtidos estão reunidos na Tabela 5.

Tabela 5: Resultados de corrosão do teste de escorificação em forno de indução.

Propriedades	REF	ADV
Corrosão/abrasão linha de metal (%)	4,08 ± 2,55	5,57 ± 2,49
Corrosão/abrasão linha de escória (%)	41,48 ± 4,25	42,33 ± 4,88
Desgaste (mm/h)	4,26 ± 0,44	4,27 ± 0,47

Fonte: Do Autor.

Figura 19: Corpos de prova da composição REF após o teste de escorificação em forno de indução.



Fonte: Do Autor.

Figura 20: Corpos de prova da composição ADV após o teste de escorificação em forno de indução.



Fonte: Do Autor.

O teste de resistência à corrosão pelo metal e escória revelou um comportamento similar entre as duas composições. Considerando o desvio padrão das amostras, os resultados foram os mesmos em ambos os abrasivos. Sendo assim, sabe-se que o cobalto não interfere, nem negativamente nem positivamente, na resistência à corrosão e infiltração dos produtos obtidos durante a produção do aço.

5.4 QUEIMA A 1400 °C POR 5 HORAS

Novas amostras das composições avaliadas foram curadas e agora submetidas a tratamento térmico a 1400 °C por 5 horas e tiveram suas propriedades avaliadas. Após essa queima, não foi avaliada comportamento frente à escorificação em forno

de indução. As propriedades físicas e mecânicas, avaliadas conforme as normas descritas no Quadro 2, foram reunidas na Tabela 6.

Tabela 6: Propriedades físicas e mecânicas dos tijolos queimados a 1400 °C por 5 horas.

Propriedades	REF	ADV
Varição Linear Dimensional (%)	4,32 ± 0,06	5,48 ± 0,04
Varição Volumétrica (%)	-3,7 ± 0,1	-3,39 ± 0,01
Varição de Massa (%)	3,24 ± 0,01	3,23 ± 0,02
Densidade Aparente (g/cm ³)	15,85 ± 0,19	16,39 ± 0,42
Porosidade Aparente (%)	47,43 ± 1,84	46,18 ± 1,72
RCTA (MPa)	2,18 ± 0,24	2,52 ± 0,5
RFQ (MPa)	61,2 ± 1,14	69,69 ± 1,25
Módulo de Elasticidade (GPa)	4,32 ± 0,06	5,48 ± 0,04

Fonte: Do Autor.

Após tratamento térmico de 1400 °C por 5 horas, o grau de espinelização das composições aumentou, como previsto teoricamente. Isso porque grande parte da magnésia e cobalto ainda não havia reagido a 1000 °C. Sendo assim, as propriedades e discussões desse subitem estão embasadas na espinelização. Além disso, vale o descrito na seção anterior, como a composição ADV tem maior teor de óxidos espinelizáveis, seu efeito será mais pronunciado.

Observa-se grande diferença nos valores de expansão entre as composições. A composição ADV teve, em média, variação linear e volumétrica 10% e 27%, respectivamente, maiores que as da referência. Isso mostra que o espinélio de magnésio foi o principal responsável pela expansão preferencial em uma das direções. Esse mesmo argumento é válido para entender a diferença entre valores obtidos no RFQ, RCTA e módulo elástico.

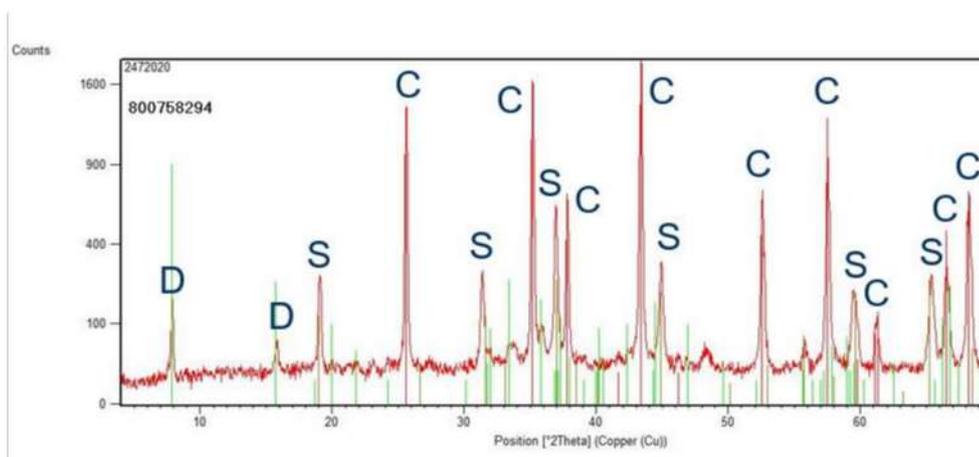
O valor de RFQ foi, em média, 16% maior na composição ADV e, para o módulo elástico, 14% maior que a composição REF. Isso pois o espinélio é uma fase de alta refratariedade e contribui para o desempenho dos testes a quente. Além disso, quanto maior a concentração de uma fase no sistema, menos tortuoso é o caminho percorrido

pelo ultrassom e maior será a velocidade da onda, produzindo um maior módulo elástico.

O resultado do RCTA da composição ADV foi, pela primeira vez, inferior em relação ao do REF (decréscimo de 3% no valor médio), pois como o corpo de prova do ADV teve maior expansão, há a produção de poros internos críticos para esse teste, diminuindo o seu desempenho.

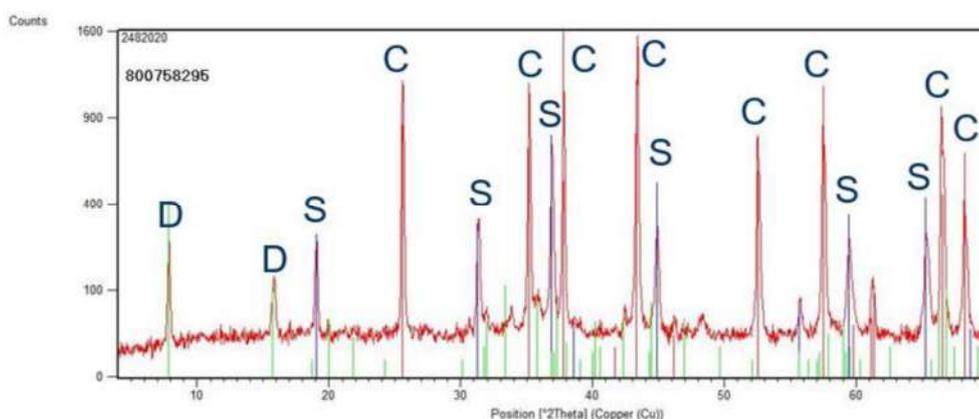
Os resultados obtidos pela análise de DRX das amostras queimadas a 1400 °C por 5 horas são apresentados nas Figuras 21 e 22, as fases cristalográficas identificadas estão reunidas no Quadro 7.

Figura 21: Difratoograma de raios X da amostra REF queimada a 1400 °C por 5 horas.



Fonte: Do Autor.

Figura 22: Difratoograma de raios X da amostra ADV queimada a 1400 °C por 5 horas.



Fonte: Do Autor.

Quadro 7: Fases cristalográficas identificadas nas análises de DRX das amostras queimadas a 1400 °C por 5 horas.

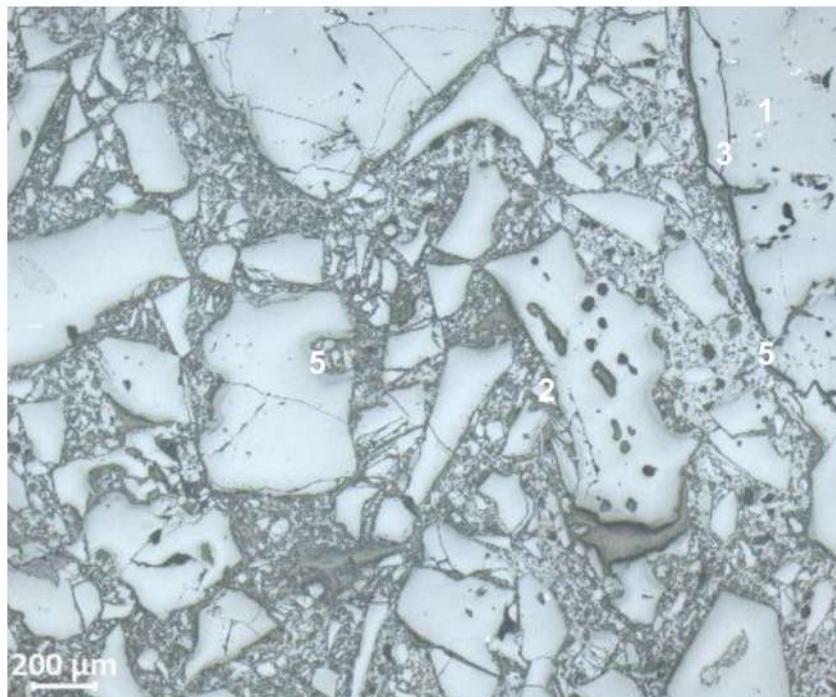
REF	ADV
Coríndon (C) Al_2O_3	Coríndon (C) Al_2O_3
Espinélio Aluminoso de Magnésio (S) MgAl_2O_4	Espinélio Aluminoso de Magnésio (S) MgAl_2O_4
Diaoyudaoita (D) $\text{NaAl}_{12}\text{O}_{17}$	Diaoyudaoita (D) $\text{NaAl}_{12}\text{O}_{17}$

Fonte: Do Autor.

A análise de DRX não indicou diferenças entre as fases das duas amostras. Em ambas estão presentes as estruturas cristalinas das matérias-primas aluminosas e a fase espinélio formada. O periclásio (MgO) não foi mais detectado indicando consumo desse reagente. Mais uma vez, nenhuma fase com cobalto foi evidenciada por DRX por estar abaixo da sensibilidade do equipamento.

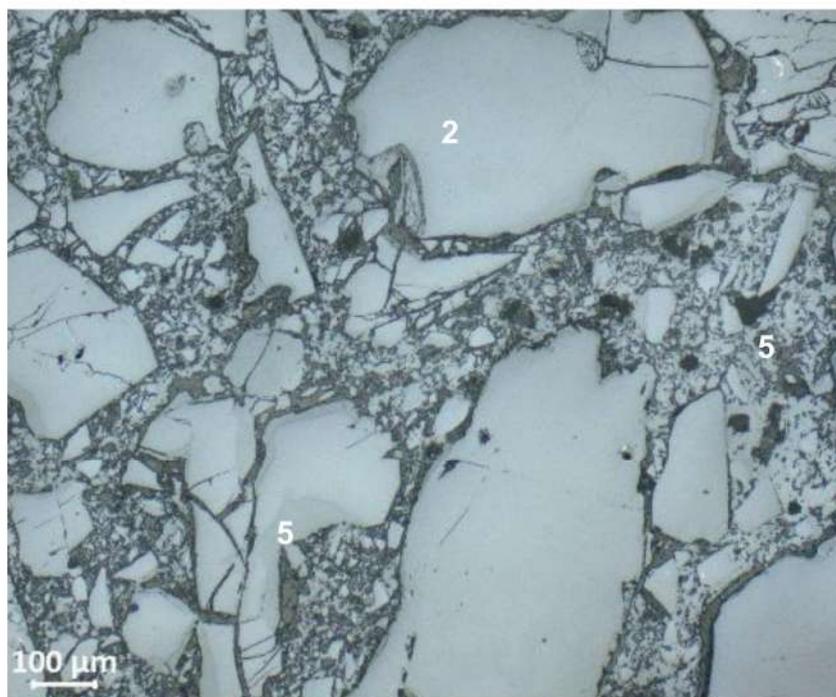
Obtidas pela ceramografia das amostras, a Figura 23 mostra a microestrutura da composição REF com ampliação de 50 vezes, enquanto a Figura 24 exhibe a mesma composição com ampliação de 100 vezes. As Figuras 25 e 26 referem-se às microestruturas da composição ADV com ampliação de 50 e 100 vezes, respectivamente. Os componentes identificados por essa análise são os apresentados no Quadro 8.

Figura 23: Microestrutura da composição REF queimada a 1400 °C por 5 horas (aumento 50x).



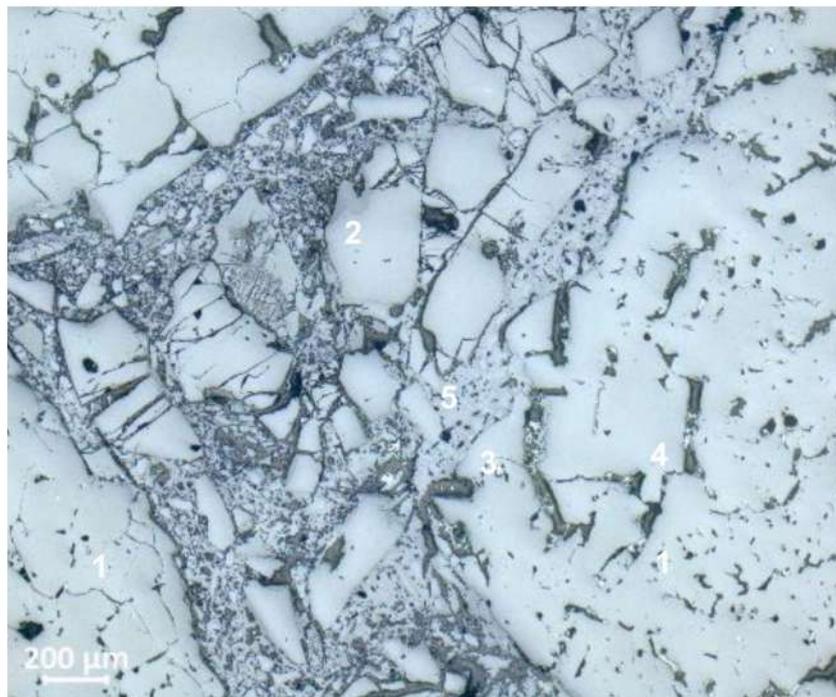
Fonte: Do Autor.

Figura 24: Microestrutura da composição REF queimada a 1400 °C por 5 horas (aumento 100x).



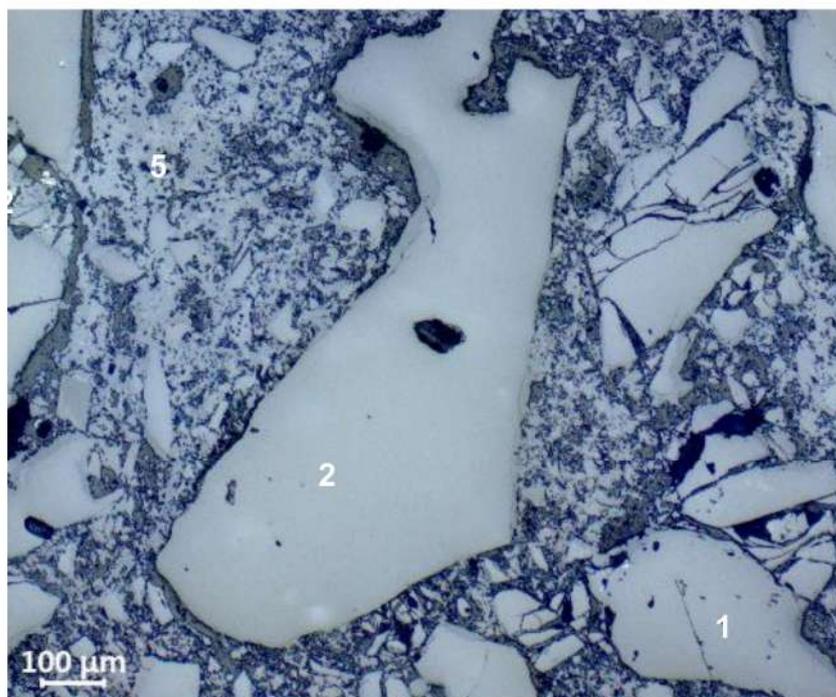
Fonte: Do Autor.

Figura 25: Microestrutura da composição ADV queimada a 1400 °C por 5 horas (aumento 50x).



Fonte: Do Autor.

Figura 26: Microestrutura da composição ADV queimada a 1400 °C por 5 horas (aumento 100x).



Fonte: Do Autor

Quadro 8: Componentes identificados na microestrutura das amostras queimadas a 1400 °C por 5 horas.

REF	ADV
Alumina eletrofundida escura (1)	Alumina eletrofundida escura (1)
Alumina eletrofundida branca (2)	Alumina eletrofundida branca (2)
Impureza metálica (3)	Impureza metálica (3)
Silicatos (4)	Silicatos (4)
Espinélio aluminoso (5)	Espinélio aluminoso (5)

Fonte: Do Autor.

Na análise da microestrutura, percebe-se, nas duas composições, a matriz bastante ceramizada e a formação de espinélio, inclusive nas bordas da alumina grossa. Porém, visualmente, confirma-se a maior quantidade de espinélio formado na composição ADV. Não foi possível identificar a formação de espinélio de cobalto. Verifica-se a sua formação pela coloração azul do corpo de prova, de cor mais intensa que a do queimado a 1000 °C.

Nota-se a migração das impurezas metálicas da alumina eletrofundida escura e das bolsas de silicatos para as bordas do grão.

5.5 QUEIMA A 1600 °C POR 5 HORAS

Amostras curadas e queimadas a 1600 °C por 5 horas foram avaliadas quanto às propriedades físicas e mecânicas, conforme as normas descritas no Quadro 2. A Tabela 7 resume algumas dessas propriedades.

Tabela 7: Propriedades físicas e mecânicas dos tijolos queimados a 1600 °C por 5 horas.

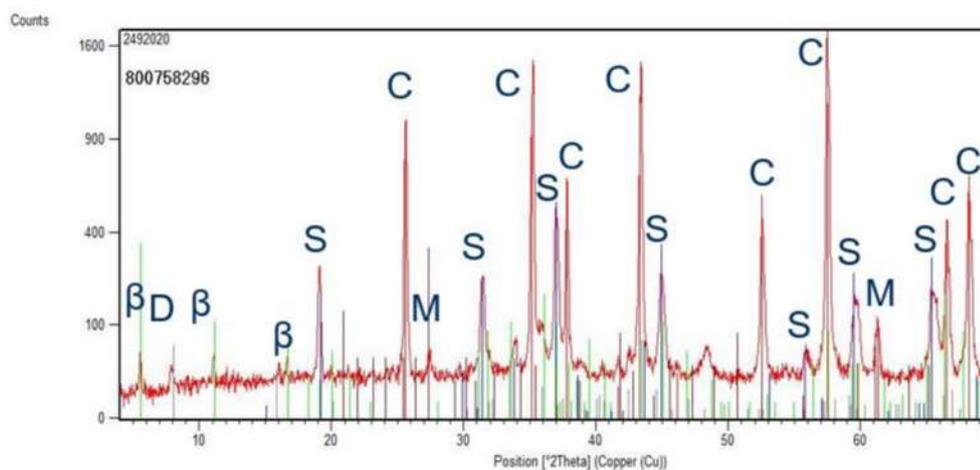
Propriedades	REF	ADV
Varição Linear Dimensional (%)	2,49 ± 0,07	2,68 ± 0,07
Varição Volumétrica (%)	7,57 ± 0,02	8,84 ± 0,01
Varição de Massa (%)	-3,59 ± 0,01	-3,42 ± 0,06
Densidade Aparente (g/cm ³)	3,14 ± 0,02	3,12 ± 0
Porosidade Aparente (%)	18,32 ± 0,37	18,85 ± 0,05
RCTA (MPa)	38,28 ± 2	37,74 ± 1,64
RFQ (MPa)	3,19 ± 0,88	3,95 ± 1,37
Módulo de Elasticidade (GPa)	62,35 ± 3,4	68,06 ± 1,3

Fonte: Do Autor.

Após tratamento térmico a 1600 °C por 5 horas há a intensificação da espinelização em ambas as amostras. A discussão frente as diferenças das propriedades mecânicas entre a composição de referência e a aditivada é a mesma para seção anterior. Como há maior teor de óxidos espinelizáveis na composição ADV, os efeitos da espinelização foram mais pronunciados. Por isso verificou-se uma maior expansão volumétrica, expansão linear, RFQ e módulo elástico, além de menor RCTA pelos mesmos motivos descritos anteriormente.

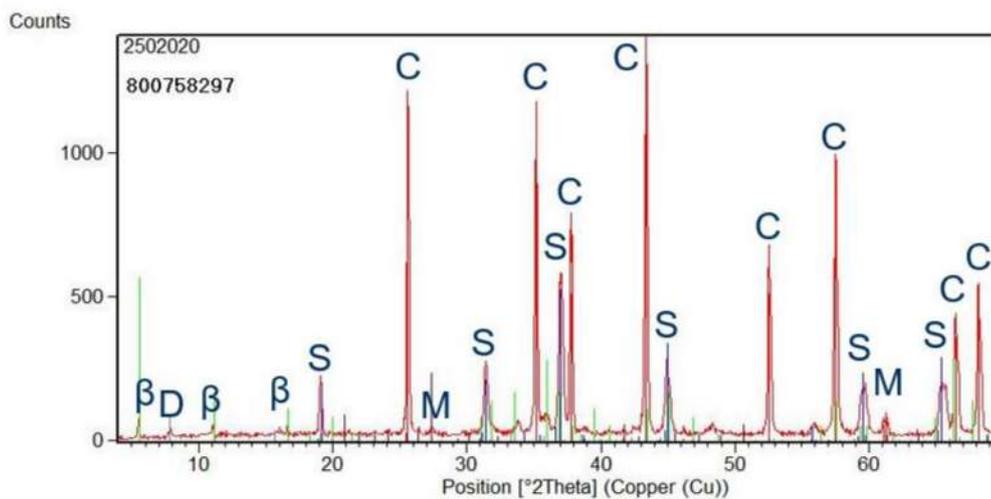
Os resultados obtidos pela análise de DRX das amostras queimadas a 1600 °C por 5 horas são apresentados nas Figuras 27 e 28 e as fases cristalográficas identificadas estão reunidas no Quadro 9.

Figura 27: Difratoograma de raios X da amostra REF queimada a 1600 °C por 5 horas.



Fonte: Do Autor.

Figura 28: Difratoograma de raios X da amostra ADV queimada a 1600 °C por 5 horas.



Fonte: Do Autor.

Quadro 9: Fases cristalográficas identificadas na análise de DRX das amostras queimadas a 1600 °C por 5 horas.

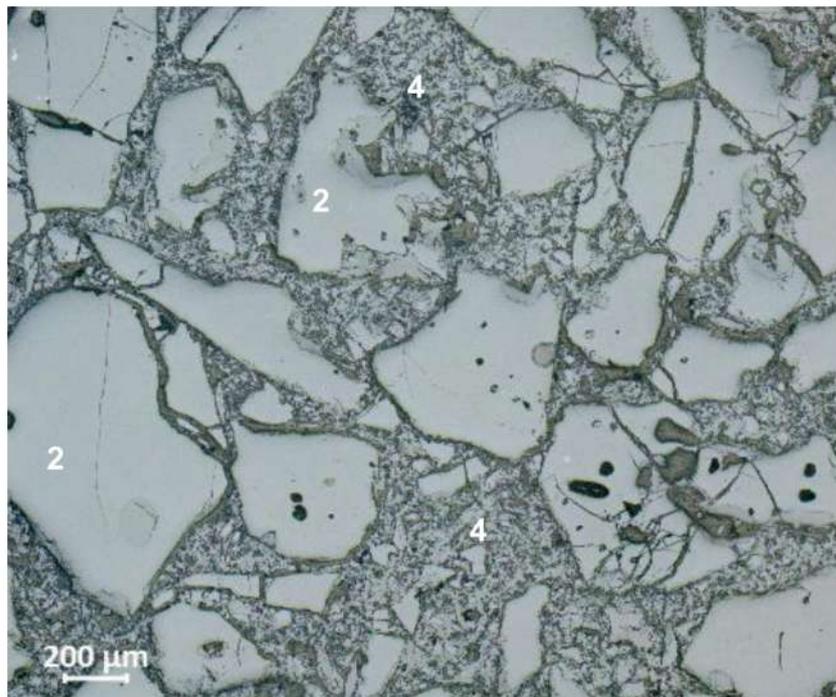
REF	ADV
Coríndon (C) Al_2O_3	Coríndon (C) Al_2O_3
Espinélio Aluminoso de Magnésio (S) MgAl_2O_4	Espinélio Aluminoso de Magnésio (S) MgAl_2O_4
β''' -alumina (β) $\text{NaMg}_2\text{Al}_{15}\text{O}_{15}$	β''' -alumina (β) $\text{NaMg}_2\text{Al}_{15}\text{O}_{15}$
Diaoyudaoita (D) $\text{NaAl}_{12}\text{O}_{17}$	Diaoyudaoita (D) $\text{NaAl}_{12}\text{O}_{17}$
Microclina (M) KAlSi_3O_8	Microclina (M) KAlSi_3O_8

Fonte: Do Autor.

As novas fases encontradas pelo DRX estão relacionadas as impurezas das matérias-primas e, como estão presentes em ambas as composições, nenhum efeito do aditivo foi apontado. Nenhuma fase com cobalto foi encontrada por essa análise.

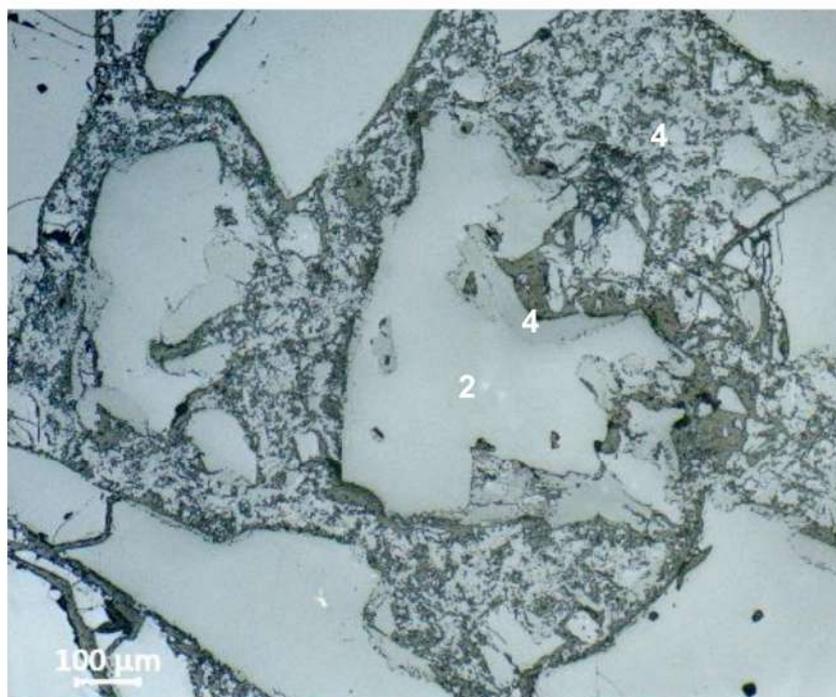
Os resultados da análise de microestrutura das amostras queimadas a 1600 °C encontram-se nas Figuras 29 (aumento de 50 vezes), 30 (aumento de 100 vezes) e 31 (aumento de 200 vezes) para a amostra de referência e nas Figuras 32 (aumento de 50 vezes), 33 (aumento de 100 vezes) e 34 (aumento de 200 vezes) para a amostra ADV. Todos os componentes identificados estão reunidos no Quadro 10.

Figura 29: Microestrutura da composição REF queimada a 1600 °C por 5 horas (aumento 50x).



Fonte: Do Autor.

Figura 30: Microestrutura da composição REF queimada a 1600 °C por 5 horas (aumento 100x).



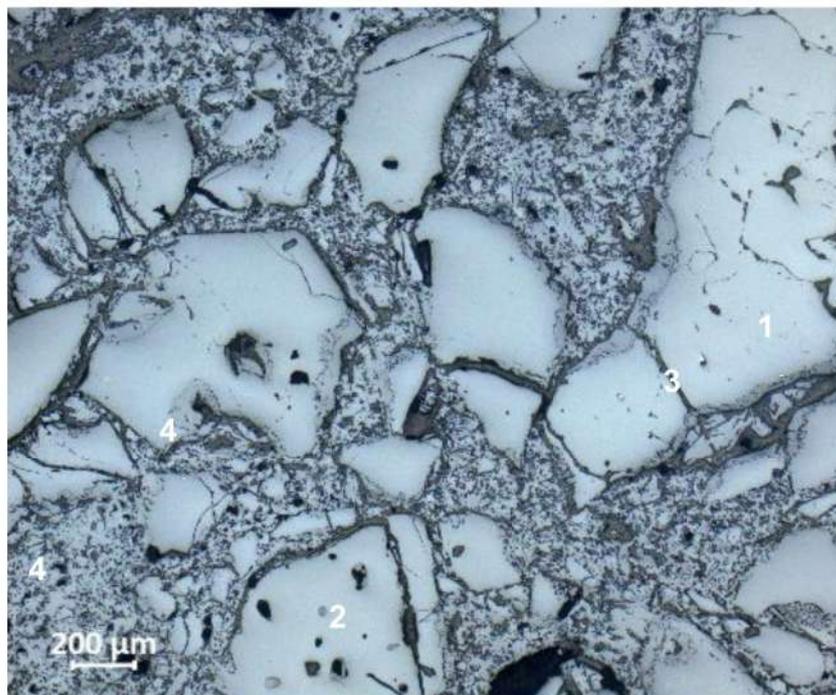
Fonte: Do Autor.

Figura 31: Microestrutura da composição REF queimada a 1600 °C por 5 horas (aumento 200x).



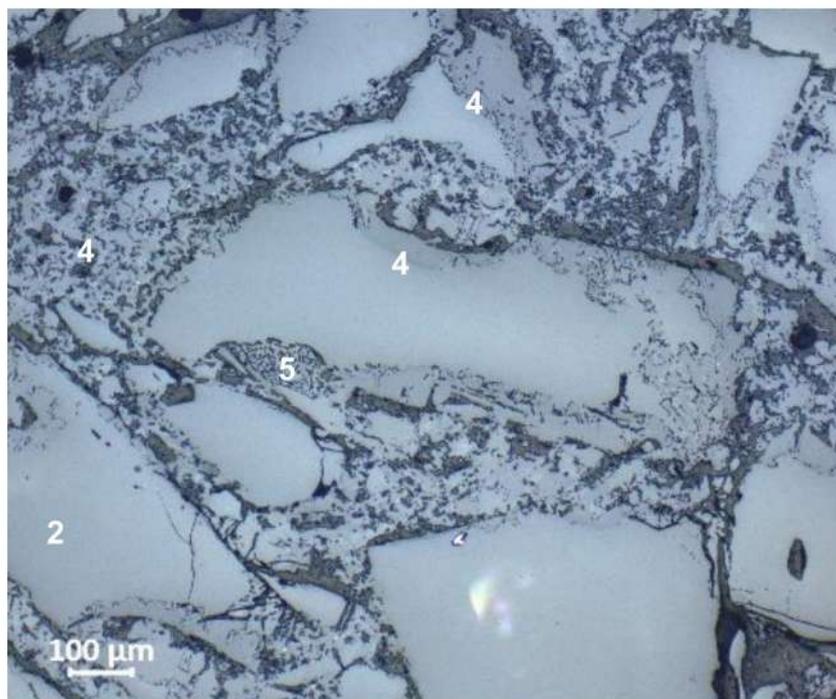
Fonte: Do Autor.

Figura 32: Microestrutura da composição ADV queimada a 1600 °C por 5 horas (aumento 50x).



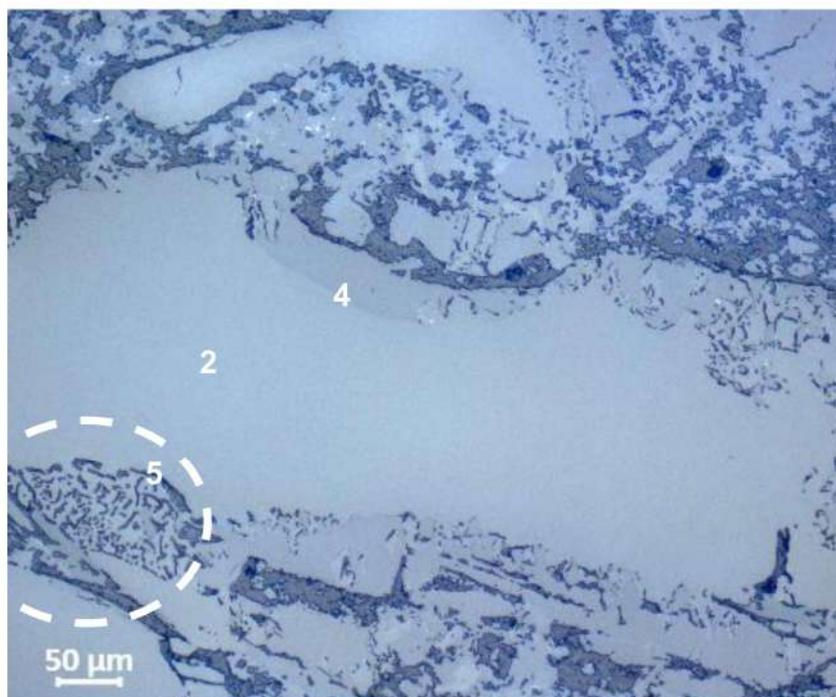
Fonte: Do Autor.

Figura 33: Microestrutura da composição ADV queimada a 1600 °C por 5 horas (aumento 100x).



Fonte: Do Autor.

Figura 34: Microestrutura da composição ADV queimada a 1600 °C por 5 horas (aumento 200x).



Fonte: Do Autor.

Quadro 10: Componentes identificados na microestrutura das amostras queimada a 1600 °C por 5 horas.

REF	ADV
Alumina eletrofundida escura (1)	Alumina eletrofundida escura (1)
Alumina eletrofundida branca (2)	Alumina eletrofundida branca (2)
Impureza metálica (3)	Impureza metálica (3)
Espinélio Aluminoso de Magnésio (4)	Espinélio Aluminoso de Magnésio (4)
-	Espinélio Aluminoso de Cobalto (5)

Fonte: Do Autor.

As imagens resultantes da ceramografia indicaram maior ceramização e produção de espinélio na matriz e agregados. Portanto, apesar de, após queima a 1400 °C, não ter sido identificado pela análise de DRX, ainda havia óxido de magnésio não reagido. Além disso, óxido de cobalto também estava disponível para espinelização a 1600 °C, dada a intensificação da coloração azul após esta queima.

Observou-se também a provável formação do espinélio de cobalto na ceramografia. A Figura 34 mostra uma região em um grão de alumina eletrofundida branca que não é encontrada na amostra padrão (região 5). Isso porque quando há a formação de espinélio de magnésio no grão grosso de alumina há um fluxo de íons Mg^{2+} em direção à alumina e, teoricamente, um contrafluxo de Al^{3+} na direção oposta. Porém, como a difusão de Mg^{2+} é muito superior ao Al^{3+} , o que realmente é observado é um contrafluxo de vacâncias na direção do MgO, que são conhecidas como porosidade de Kirkendall (SAKO, 2013). Porém, como a magnésia só está presente na matriz do tijolo, não há alteração na morfologia do grão de alumina.

Na Figura 34, entretanto, encontra-se uma região de porosidade de Kirkendall dentro do grão de alumina (região 5). Apesar de que não foram encontrados dados de difusão do Co^{2+} em relação ao de Al^{3+} , a identificação dessa região sugere que, durante a formação do espinélio de cobalto, há fluxo de íons Al^{3+} para a interface $CoO-Al_2O_3$ e consequente formação da dada porosidade.

Identificou-se durante as queimas a intensificação da coloração azul do tijolo refratário pela crescente formação *in situ* do $CoAl_2O_4$. Por essa propriedade, ressaltou-se a aplicação de identificação do aditivo CoO.

Um das aplicações possíveis é a indicação da temperatura de trabalho que o tijolo foi submetido pela comparação do gradiente de coloração do espinélio de cobalto. Assim, é possível ter uma ideia aproximada de parâmetros do processo siderúrgico em cada campanha.

Outra aplicação possível é a identificação de tijolos de teste. Conforme foi indicado pelos resultados coletados, o óxido de cobalto, no teor utilizado, reforça as propriedades mecânicas em baixas temperaturas (até 1000 °C), porém pode ser prejudicial a altas temperaturas pela grande expansão que a amostra sofre, podendo levar a trincamento e lascamento durante a operação. Entretanto, a coloração apresentou-se bastante intensa mesmo neste baixo teor. Sugere-se, então, um estudo de concentração ideal de CoO que não altere as propriedades mecânicas da solução refratária, mas que permita identificar a amostra. Sendo assim, testes de novos produtos seriam mais facilmente identificados e recuperados após a demolição do equipamento siderúrgico.

Essa aplicação de identificação, entretanto, só pode ser aplicada em produtos livres de carbono, pois estes apresentam coloração muito escura e camuflariam o pigmento azul.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho de Conclusão de Curso, avaliou-se o uso do óxido de cobalto (II) – CoO – como aditivo na indústria de soluções refratárias, mais especificamente, um produto alumina-magnésia denso e conformado. A composição aditivada apresentou melhora em suas propriedades mecânicas a baixas temperaturas (aumento do RCTA de 18% a 200 °C e de 26% a 1000 °C e aumento do RFQ de 7% a 200 °C para 19% a 1000 °C). Porém, devido à grande expansão térmica sofrida pelo material a altas temperaturas (aumento da variação volumétrica de 27% a 1400 °C para 17% a 1600 °C), mostrou-se inviável a aplicação do aditivo no teor escolhido podendo provocar trincas e lascamento no revestimento refratário em operação.

O emprego do aditivo apresenta potencial aplicação se a composição do material for revista e, devido à coloração azul intensa do CoAl_2O_4 , pode ser usado como indicativo de localização e, indiretamente, indicativo de temperatura em produtos sem carbono.

Os objetivos gerais e específicos deste trabalho foram atingidos.

7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos no presente estudo, sugere-se para trabalhos futuros:

- Adequar o teor de magnésia na composição para que as quantidades de óxidos espinelizáveis sejam iguais nas duas composições;
- Determinar a quantidade de aditivo para simples identificação do tijolo, sem que as propriedades físicas, químicas e mecânicas sofram alterações.
- Empregar outros compostos espinelizáveis e que formam solução sólida com a magnésia, como o óxido de manganês (MnO), para que sejam comparadas as propriedades conferidas às soluções refratárias.

BIBLIOGRAFIA

ABCERAM. Matérias-primas Sintéticas. Disponível em: <<https://abceram.org.br/materias-primas-sinteticas/>>. Acesso em: 23 nov 2020

ABNT. Objetivos. Disponível em: <<http://www.abnt.org.br/normalizacao/o-que-e/objetivos#:~:text=O%20objetivo%20da%20normaliza%C3%A7%C3%A3o%20%C3%A9,legislador%20se%20%C3%A9%20necess%C3%A1ria%20regulamenta%C3%A7%C3%A3o>>. Acesso em 15 nov 2020.

ALVES, A. N. L.; ROSA, H. V. D.. Exposição ocupacional ao cobalto: aspectos toxicológicos. Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas, v. 39, n. 2, 2003.

BISWAS, Subir; SARKAR, Debasish. Introduction to Refractories for Iron- and Steelmaking. Cham: Springer, 2020.

BITENCOURT, C. S.; PANDOLFELLI, V. C.. Refratários Contendo Carbono: propriedades, características e variáveis em sua composição. Cerâmica v. 59, 2013.

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

CALLISTER, W. D., Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. John Wiley & Sons, Inc., 2002.

DONALDSON, J. D.; BEYERSMANN, D.. Cobalt and Cobalt Compounds. In: ARPE, H. J.. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. v.9. Michigan: Wiley, 2012. p. 429 – 464.

DRNEK, T. L.; MORAES, M. N.; NETO, P. B.. Overview of Magnesite. Bulletin, p.14, 2018.

LEWIS, G.. Engineered Materials Handbook. Metals Park: ASM Int., 1991.

OLIVEIRA, R.; STUDART, A. R.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C.. Dispersão e Empacotamento de Partículas: Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico. São Paulo: Fazendo Arte Editorial, 2000.

ORTEGA, F. S.; PILEGGI, R. G.; SEPÚLVEDA, P.; PANDOLFELLI, V. C.. Influência dos Modelos de Alfred e de Andreasen Sobre a Microestrutura e

Densidade a de Compactos Cerâmicos Obtidos por Colagem ou Prensagem. *Cerâmica*, v. 43, p. 183-189, 1997.

RACHER, R. P.; McCONNELL, R. W.; BUHR, A.. Magnesium Aluminate Spinel Raw Materials for High Performance Refractories for Steel Ladles. sd.

RHI MAGNESITA. Clima e energia. Disponível em: <<https://www.rhimagnesita.com/pt/energy-and-climate/>>. Acesso em: 24 dez 2020a.

RHI MAGNESITA. O que fazemos. Disponível em: <<https://www.rhimagnesita.com/pt/about/what-we-do/>>. Acesso em: 24 dez 2020b.

SAKO, E. Y.. Concretos refratários espinelizados: projeto da microestrutura e análise de corrosão. 2013. 119f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.

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*, v. 60, p. 127-143, 2014.

SCHACHT, Charles. *Refractories Handbook*, Boca Raton: CRC Press, 2000.

TÄFFNER, U.; CARLE, V.; SCHÄFER, U.. Preparation and Microstructural Analysis of High-Performance Ceramics. *Handbook Volume 9: Metallography and Microstructure*. ASM International, 2004.

TAGUCHI, Minori et al. Reaction temperature variations on the crystallographic state of spinel cobalt aluminate. *Dalton Trans*, n. 42, p. 7167, 2013.

WANG, L.; NAVROTSKY, A.; STEVENS, S.; WOODFIELD, B. F.; BOERIO-GOATES, J.. Thermodynamics of CoO-MgO solid solutions. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 35, p. 1151-1159, 2003.

YANG, J.; LIU, H.; MARTENS, W. N.; FROST, R. L.. Synthesis and Characterization of Cobalt Hydroxide, Cobalt Oxyhydroxide, and Cobalt Oxide Nanodiscs. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 1, p. 111-119, 2010.