

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

**ESPINELIZAÇÃO EM SISTEMAS CERÂMICOS COMPLEXOS PARA
APLICAÇÕES REFRAATÁRIAS**

José Alvaro Previato Sardelli

São Carlos-SP
2024

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

ESPINELIZAÇÃO EM SISTEMAS CERÂMICOS COMPLEXOS PARA
APLICAÇÕES REFRATÁRIAS

José Alvaro Previato Sardelli

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

Orientador: Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli

São Carlos-SP
2024

DEDICATÓRIA

À minha amada família.

VITAE

Bacharel em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos -UFSCar (2019). Engenheiro agrônomo pela Universidade Estadual Paulista “Luiz de Queiroz” - UNESP (2009).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato José Alvaro Previato Sardelli, realizada em 06/03/2024.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli (UFSCar)

Profa. Dra. Ana Candida Martins Rodrigues (UFSCar)

Profa. Dra. Vânia Regina Salvini (FATEC)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e irmãos, pela estrutura familiar maravilhosa, amor, presença e apoio constantes em todos os momentos da minha vida.

Ao Prof. Dr. Victor Carlos Pandolfelli pela excelente orientação, ensinamentos, suporte e imensas oportunidades oferecidas.

Ao Dr. Carlos Pagliosa por todo o suporte técnico e profissional concedido durante este trabalho de mestrado e pelo companheirismo e parceria em todos os momentos.

Aos colegas do Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais (GEMM), em especial ao amigo Otavio Borges, e a todos os demais membros do grupo que colaboraram com a execução do trabalho.

Em especial a amiga e colega de trabalho e amiga, Barbara Luiza Borges de Melo, pela parceria, paciência e companheirismo durante todos estes anos de mestrado. E aos colegas do CPqD, pelo total apoio durante a execução dos ensaios, em especial ao amigo Vanderlucio Madalena, que esteve comigo durante todo o preparo das composições e resultados deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Ao Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Magnesita Refratários S. A., em especial ao Dr. Luís Rodolfo Bittencourt, Dr. Modestino Alves Brito e Dr. Paschoal Bonadia Neto e ao Dr. Celso Freitas pela interação, ensinamentos técnicos e suporte com todas as matérias-primas e ensaios necessários.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

Tijolos refratários contendo carbono e espinelizados *in-situ* [Alumina-Magnésia-Carbono (AMC)] são amplamente utilizados em linhas de metal em painéis de refino secundário de aço. Devido à alta demanda por aços mais limpos, é crescente o interesse por tijolos isentos de fontes de carbono e com superior desempenho. Diferentemente da tecnologia dos materiais utilizados no presente, focados no conceito de resistência ao dano por choque térmico e ao ataque por escórias, tijolos com microestruturas engenheiradas, isentos de C e com espinelização *in-situ* ou pré-espinelizados surgem como alternativa para atender a demanda atual por desempenho para a produção de aços de baixo carbono. A formulação mais adequada faz uso da adição de fontes de aluminas eletrofundidas (escura ou branca), fontes de magnésias, fontes de C (grafitas, piche, negro de fumo etc.), antioxidantes e de um ligante, geralmente a base de resinas (fenólica ou novolaca). Como contribuição adicional para a literatura e tecnologia, o presente trabalho propôs três diferentes abordagens tecnológicas: i) a comparação entre os mecanismos de formação do aluminato mais usual na literatura ($MgAl_2O_4$) comparado ao $ZnAl_2O_4$ formado *in-situ* ou adicionado pré-formado; ii) a adição do ZnO como agente mineralizador no sistema Al_2O_3 -MgO, visando antecipação da espinelização e impacto nas propriedades em temperaturas mais baixas; iii) o entendimento sobre espinélio complexo (Al_2O_3 -MgO-ZnO) e seu potencial uso para aplicações refratárias. Constatou-se que os distintos mecanismos de reações *in-situ* dos óxidos adicionados impactam nas propriedades físicas e termomecânicas de tijolos de alta alumina, com o efeito Kirkendall exercendo uma influência significativa. Avaliando a adição de MgO e ZnO no mesmo sistema para a espinelização *in-situ*, observou-se uma sinergia positiva entre a espinelização antecipada do $ZnAl_2O_4$ e os benefícios da presença do $MgAl_2O_4$ em temperaturas elevadas. Adicionalmente, ao adicionar o zinco sob a forma de espinélio pré-formado ou complexo, notou-se melhorias consideráveis nas propriedades, ampliando e inovando as possibilidades da utilização do ZnO em cerâmicas refratárias.

Palavras-chave: Espinélio, Ganita; Efeito Kirkendall; Mecanismo de Wagner.

ABSTRACT

SPINELIZATION IN COMPLEX CERAMICS SYSTEMS FOR REFRACTORY APPLICATIONS

Refractory bricks containing carbon and *in-situ* spinelization [Alumina-Magnesia-Carbon (AMC)] are broadly used in steel secondary refining ladle metallurgy. Due to the increasing demand for cleaner steels, there is a growing interest in bricks free from carbon sources and with higher performance. Unlike current material technologies, focusing on concepts of thermal shock resistance and slag resistance, bricks with engineered microstructures, carbon-free and with *in-situ* or pre-spinelized spinel, emerge as an alternative to meet the current demand for performance and for the low carbon steels production. The usual formulation involves the addition of electrofused alumina sources (brown or white), magnesia sources, carbon sources (graphite, pitch, carbon black, etc.), antioxidants, and a binder, typically based on resins (phenolic or novolac). As an additional contribution to literature and technology, this study proposed in three different technological approaches: i) a comparison between the most addressed aluminate formation mechanisms in the literature ($MgAl_2O_4$), compared to $ZnAl_2O_4$ formed *in-situ* or pre-formed added; ii) the addition of ZnO as a mineralizing agent in the Al_2O_3 -MgO system, aiming for the anticipation of spinelization and its impact on properties at lower temperatures; iii) understanding complex spinels systems (Al_2O_3 -MgO-ZnO) and their potential use for refractory applications. It was observed that the distinct *in-situ* reaction mechanisms base on the added oxides affected the physical and thermomechanical properties of high-alumina bricks, with the Kirkendall effect displaying a significant role. When evaluating the addition of MgO and ZnO in the same system for *in-situ* spinelization, a positive synergy was observed between the early spinelization of $ZnAl_2O_4$ and the benefits of the presence of $MgAl_2O_4$ at high temperatures. Additionally, when adding zinc in the form of pre-formed or complex spinel, considerable improvements in properties were noted, expanding, and innovating the possibilities of using ZnO in refractory ceramics.

Keywords: Spinel; Ganite, Kirkendall effect; Wagner Mechanisms.

PUBLICAÇÕES

- SARDELLI, J. A. P., BORGES, O. H., PAGLIOSA, C., PANDOLFELLI, V. C. Is the *in-situ* $ZnAl_2O_4$ formation an alternative for magnesia-alumina spinel zero-carbon shaped refractories?. In: Ceramics International, 49, p. 28643-28650, 2023.

SUMÁRIO

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 OBJETIVOS GERAIS	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 Refratários Moldados	5
3.2 Espinélios refratários contendo óxido de alumínio (Al_2O_3)	7
3.2.1 Sistema Al_2O_3 -MgO ($MgAl_2O_4$)	10
3.2.1.1 Mecanismos de formação	14
3.2.1.2 Efeito das matérias-primas	19
3.2.1.3 Efeito da temperatura no desenvolvimento das fases formadas	23
3.2.1.4 Efeito expansivo <i>versus</i> sinterização na espinelização	25
3.2.2 Sistema Al_2O_3 -ZnO ($ZnAl_2O_4$)	28
3.2.3 Espinélios complexos: formação e interesse tecnológico	33

3.2.3.1 Sistema ternário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-ZnO}$	33
3.3 Aplicações de tijolos refratários em panela de aço	40
3.3.1 Utilização de panela de aço no refino secundário	41
3.3.2 Tijolos refratários utilizados em panelas de aço.....	42
3.3.3 Tijolos refratários isentos de carbono curados para panelas de aço	44
3.3.4 Vantagens da espinelização <i>in-situ versus</i> espinélio pré-formado.....	45
3.3.5 Mecanismos de desgaste em refratários para região de metal de panelas de aço	47
4 MATERIAIS E MÉTODOS	51
4.1 Matérias-primas utilizadas.....	51
4.2 Composições	53
4.3 Etapas de processamento das composições de alta alumina.....	54
4.3.1 Mistura, prensagem, cura e queimas dos tijolos refratários	54
4.4 Ensaio e caracterizações	54
4.4.1 Variação linear dimensional	54
4.4.2 Módulo elástico	55
4.4.3 Densidade e porosidade aparente	56
4.4.4 Resistência mecânica a temperatura ambiente	56
4.4.5 Resistência a flexão a quente	57
4.4.6 Medida da área superficial de óxidos de granulometria fina	57
4.4.7 Resistência ao dano por choque térmico	58
4.4.8 Análise de microestrutura.....	58
4.4.9 Fluorescência de raios-X.....	59

4.4.10 Difração de raios-X	59
4.4.11 Simulação termodinâmica	60
5 RESULTADOS E DISCUSÕES	61
5.1 Comparação entre a espinelização <i>in-situ</i> dos sistemas Al_2O_3 -MgO e Al_2O_3 -ZnO em tijolos moldados	61
5.1.2 Conclusões parciais	77
5.2 Produção de tijolos com adição de ZnO como agente mineralizador em diferentes teores em tijolos refratários espinelizados <i>in-situ</i>	79
5.2.1 Resultados e discussões	80
5.2.2 Conlucoes Parciais	100
5.3 Produção e caracterização dos espinélios estequiométricos sintéticos ...	103
5.3.1 Conclusões parciais	111
5.4 Estudo da adição de espinélio pré-formado $MgAl_2O_4$ e $ZnAl_2O_4$ e espinélio complexos $(Mg,Zn)Al_2O_4$ em tijolos refratários de alta alumina	112
5.4.1 Estudo comparativo da adição de $MgAl_2O_4$ versus $ZnAl_2O_4$ em compoisções de alta alumina	112
5.4.1.1 Conclusões parciais	126
5.4.2 Estudo da adição simultânea de espinélios pré-formados $MgAl_2O_4$ e $ZnAl_2O_4$ e espinélios complexos	127
5.4.2.1 Conclusões parciais	140
5.5 Conclusões finais	142
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	145
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	147

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1: Diâmetro médio de partículas, área superficial e densidade específica para as fontes de MgO e ZnO utilizadas	51
Tabela 2: Composições utilizadas para a produção dos espinélios estequiométricos	52
Tabela 3: Composições dos tijolos refratários espinelizados <i>in-situ</i> e com adição de espinélios previamente sintetizados.....	53
Tabela 4: Evolução quantitativa das fases mineralógicas por meio da análise de Rietveld com base nos difratogramas dos sistemas Al ₂ O ₃ -MgO e Al ₂ O ₃ -ZnO apresentados na Figura 18	63
Tabela 5: Análise química (AQ) dos tijolos de alta alumina com adição de MgO-ou ZnO após tratamento térmico a 200 °C e 1600 °C.....	66
Tabela 6: Evolução quantitativa das fases mineralógicas por meio da análise de Rietveld com base nos difratogramas dos sistemas Al ₂ O ₃ -MgO-ZnO apresentados na Figura 25	83
Tabela 7: Análise química (AQ) dos tijolos de alta alumina com adição de MgO ou ZnO após tratamento térmico a 200 °C, 1400 °C e 1600 °C.....	86
Tabela 8: Análise química dos espinélios estequiométricos pré-formados produzidos neste trabalho segundo os diagramas binários Al ₂ O ₃ -MgO (Figura 3) e Al ₂ O ₃ -ZnO (Figura 10) e espinélio complexo Al ₂ O ₃ -MgO-ZnO (Figura 34) .	104
Tabela 9: Propriedades físicas obtidas para os aluminatos estequiométricos produzidos neste trabalho.....	106
Tabela 10: Evolução quantitativa das fases mineralógicas por meio da análise de Rietveld com base nos difratogramas dos espinélios estequiométricos originários dos sistemas: a) Al ₂ O ₃ -MgO-ZnO, b) Al ₂ O ₃ -MgO e c) Al ₂ O ₃ -ZnO, apresentados na Figura 36.....	110

Tabela 11: Evolução quantitativa das fases mineralógicas por meio da análise de Rietveld com base nos difratogramas das composições A-23,1MA e A-23,1ZA apresentados na Figura 37	115
Tabela 12: Análise química referente as composições A-23,1MA e A-23,1ZA após diferentes tratamentos térmicos.	118
Tabela 13: Evolução quantitativa das fases mineralógicas por meio da análise de Rietveld com base nos difratogramas das composições A-23,1AMZ, A-19,1MA-4,0ZA e A-15,5MA-7,9ZA apresentados na Figura 45	130
Tabela 14: Análise química referente os sistemas Al_2O_3 - $MgAl_2O_4$ - $ZnAl_2O_4$ após diferentes tratamentos térmicos	131

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1: Representação esquemática dos componentes da microestrutura de um refratário moldado [2]	5
Figura 2: Estrutura cristalina geral da célula unitária da classe de espinélio [5,6]	10
Figura 3: Diagrama de equilíbrio MgO-Al ₂ O ₃ [1,5].....	11
Figura 4: Mecanismo de formação de espinélio por meio de contra difusão de cátions Al ³⁺ e Mg ²⁺ [4,13]	15
Figura 5: Cálculo da expansão linear considerando a diferença entre as densidades e a geração de poros devido à difusão [5]	16
Figura 6: Fenômeno da formação de porosidade residual localizada devido à difusão do MgO, resultando na expansão do sistema alumina-magnésia [17]	17
Figura 7: Picos da difração de raio-X para a reação em estado sólido de Al ₂ O ₃ -ZnO queimadas na taxa 4°C/min até 1000 °C [18]	24
Figura 8: Correlação entre a energia livre de Gibbs e a temperatura para MgAl ₂ O ₄ e ZnAl ₂ O ₄ [20]	25
Figura 9: Curvas de variação dimensional em amostras cilíndricas contendo espinélios de MgO com diferentes concentrações de ZnO (0,0; 1,0; 2,0; 3,0 e 4,0% em massa) para as amostras A, AZ1, AZ2, AZ3 e AZ4, respectivamente [20].....	27
Figura 10: Representação esquemática do diagrama ZnO-Al ₂ O ₃	28
Figura 11: Representação esquemática do processo de reação em estado sólido para o sistema ZnO-Al ₂ O ₃ , Adaptado de [12].....	30
Figura 12: Simulação do sistema ternário ZnO-MgO-Al ₂ O ₃ na temperatura de 1600 °C a 1 atm.	34

Figura 13: Diagrama de fase do sistema $MgAl_2O_4$ - $ZnAl_2O_4$. Adaptado de [28]	35
Figura 14: Diferentes regiões e revestimentos que compõem uma panela de aço do refino secundário. Adaptado de [37]	42
Figura 15: Esquema mostrando as diferentes regiões que podem compor a camada passiva de refratários contendo carbono. Adaptado de [37]	44
Figura 16: Expansão residual em função da temperatura de composições com espinelização in-situ (Al-Mg) ou com adição de espinélios pré-formados (Al-Sp) [25]	46
Figura 17: Equipamento para leitura da velocidade do pulso sônico	55
Figura 18: Evolução da análise qualitativa de difração de raios-X para os sistemas: a) Al_2O_3 -MgO e b) Al_2O_3 -ZnO.	61
Figura 19: Representação esquemática do diagrama ternário Al_2O_3 -MgO-ZnO produzido pelo FactSage no equilíbrio termodinâmico (1 atmosfera, 600 °C)	65
Figura 20: Variação linear dimensional (VLD) e porosidade aparente (AP) após diferentes temperaturas de queima. (As linhas entre os resultados de porosidade são simplesmente para guiar os olhos)	67
Figura 21: Avaliação comparativa das microestruturas obtidas para ambos os sistemas após queima a 1600 °C durante 5 horas	72
Figura 22: Resistência a compressão a frio (RCTA) para tijolos de alta alumina com adição de óxidos indutores da formação de espinélios (MgO ou ZnO) após queima por 5 h em cada temperatura avaliada	73
Figura 23: Teste de resistência a flexão a quente (RFQ) realizado para amostras previamente tratadas termicamente (1400 °C / 3 h) e testadas nas temperaturas indicadas (1h de tempo de patamar)	75
Figura 24: Módulo de elasticidade (a) valores absolutos ou (b) valores percentuais em função do número de ciclos de choque térmico para tijolos	

queimados a 1600 °C por 5 horas, submetidos a uma variação de temperatura (ΔT) de 1000 °C (de 1025 °C até a temperatura ambiente)	77
Figura 25: Evolução da análise qualitativa de difração de raios-X para os sistemas: a) A-19,8M-3,3Z, b) A-19,4M-3,7Z e c) A-15,6M-7,5Z	81
Figura 26: Porosidade aparente e variação linear após diferentes temperaturas de queima para as composições com adição de MgO e ZnO como indutores de espinelização	87
Figura 27: Representação esquemática do diagrama ternário Al_2O_3 -MgO-ZnO produzido pelo FactSage no equilíbrio termodinâmico (1 atmosfera) e a) 800 °C, b) 900 °C, c) 1000 °C, d) 1200 °C, e) 1400 °C e f) 1600 °C	90
Figura 28: Microestrutura, distribuição de íons e avaliação pontual obtida para o sistema A-19,8M-3,3Z após queima a 1600 °C durante 5 horas	91
Figura 29: Microestrutura, distribuição de íons e avaliação pontual obtida para o sistema A-19,4M-3,7Z após queima a 1600 °C durante 5 horas	92
Figura 30: Microestrutura, distribuição de íons e avaliação pontual obtida para o sistema A-15,6M-7,5Z após queima a 1600 °C durante 5 horas	93
Figura 31: Resistência mecânica a compressão a temperatura ambiente (RCTA) para tijolos de alta alumina com adição simultânea de MgO e ZnO em função dos diferentes tratamentos térmicos estudados neste trabalho	95
Figura 32: Teste de resistência a flexão a quente (RFQ) realizado para amostras previamente tratadas termicamente (1400 °C / 3 h) e testadas nas temperaturas indicadas (1h de tempo de patamar).....	97
Figura 33: Decaimento do módulo de elasticidade (a) valores absolutos ou (b) valores percentuais, em função do número de ciclos de choque térmico para tijolos queimados a 1600 °C por 5 horas, submetidos a uma variação de temperatura (ΔT) de 1000 °C (de 1025 °C até a temperatura ambiente).....	99

Figura 34: Representação esquemática do diagrama ternário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-ZnO}$ produzido pelo FactSage no equilíbrio termodinâmico (1 atmosfera, 1600 °C)	103
Figura 35: Difractogramas dos espinélios estequiométricos produzidos para aplicações em tijolos curados de alta alumina	105
Figura 36: Difractogramas dos espinélios estequiométricos produzidos para aplicações em tijolos curados de alta alumina tratados termicamente em diferentes temperaturas e em atmosfera redutora com objetivo de verificar a volatilização do zinco nessas condições	109
Figura 37: Difração de raios-X para os sistemas de alta alumina contendo adição de MgAl_2O_4 (a) e ZnAl_2O_4 (b) pré-formados	114
Figura 38: Variação linear dimensional e porosidade aparente após diferentes temperaturas de tratamento térmico para composições de alta alumina contendo adição de MgAl_2O_4 ou ZnAl_2O_4 estequiométricos	117
Figura 39: Valores obtidos para a densidade aparente e módulo elástico para as composições A-23,1MA e A-23,1ZA após os tratamentos térmicos entre 200 °C e 1600 °C	119
Figura 40: Avaliação da microestrutura obtida para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ contendo MgAl_2O_4 pré-formado após queima a 1600 °C durante 5 horas	120
Figura 41: Avaliação da microestrutura obtida para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ contendo ZnAl_2O_4 pré-formado após queima a 1600 °C durante 5 horas	121
Figura 42: Resistência a compressão a frio (RCTA) para tijolos de alta alumina com adição de MgAl_2O_4 ou ZnAl_2O_4 pré-formado após queima por 5 horas em cada temperatura avaliada neste trabalho	122
Figura 43: Teste de resistência a flexão a quente (RFQ) realizado para amostras previamente tratadas termicamente (1400 °C / 3 h) e testadas nas temperaturas indicadas (1h de tempo de patamar)	124

Figura 44: Variação no módulo elástico em função de consecutivos ciclos térmicos para tijolos queimados a 1600 °C durante 5 horas, submetidos a uma variação de temperatura (ΔT) de 1000 °C	125
Figura 45: Fases mineralógicas obtidas por meio da análise de difração de raios-X para as composições: a) A-23,1AMZ; b) A-19,1MA-4,0ZA e c) A-15,5MA-7,9ZA	129
Figura 46: Valores obtidos para a densidade aparente e módulo elástico para as composições A-23,1AMZ, A-19,1MA-4,0ZA e A-15,5MA-7,9ZA após os tratamentos térmicos de 200 °C a 1600 °C por 5 horas.....	132
Figura 47: Porosidade aparente e variação linear dimensional após diferentes temperaturas de queima para composições do sistema Al_2O_3 -MgO-ZnO	133
Figura 48: Microestrutura, mapeamento químico e avaliação pontual obtida para o sistema A-23,1AMZ após queima a 1600 °C durante 5 horas	135
Figura 49: Microestrutura, mapeamento químico e avaliação pontual obtida para o sistema A-19,1MA-4,0ZA após queima a 1600 °C durante 5 horas.....	136
Figura 50: Microestrutura, mapeamento químico e avaliação pontual obtida para o sistema A-15,5MA-7,9ZA após queima a 1600 °C durante 5 horas.....	137
Figura 51: Resistência mecânica a compressão a temperatura ambiente (RCTA) para tijolos de alta alumina com simultânea adição de $MgAl_2O_4$ e $ZnAl_2O_4$, e de um espinélio complexo $(Mg,Zn)Al_2O_4$, em função das temperaturas de queimas estudadas	138
Figura 52: Teste de resistência a flexão a quente (RFQ) realizado para amostras previamente tratadas termicamente (1400 °C / 3 h) e testadas nas temperaturas indicadas (1h de tempo de patamar).....	139
Figura 53: Variação no módulo elástico em função de consecutivos ciclos térmicos para tijolos queimados a 1600 °C durante 5 horas, submetidos a uma variação de temperatura (ΔT) de 1000 °C	140

1 INTRODUÇÃO

Tijolos refratários são tradicionalmente utilizados como revestimentos de proteção para equipamentos que necessitem trabalhar a elevadas temperaturas durante seu processo produtivo. O setor que mais demanda materiais refratários, sejam moldados ou monolíticos, é o siderúrgico, durante o refino primário ou secundário do aço. No processo de refino secundário, refratários Alumina-Magnésia-Carbono (AMC) ou Magnésia-Alumina-Carbono (MAC) são amplamente utilizados em painéis de aço, como revestimentos de trabalho em contato com o metal líquido. Entretanto, com o crescimento da demanda por aços cada vez mais puros (baixos teores de C) e por processos mais limpos, surgiu o interesse pelo desenvolvimento e estudos de revestimentos isentos de fontes de carbono e com elevado desempenho. Como opção para os tijolos AMC e MAC, foram estudados e desenvolvidos tijolos de alta alumina, com adição de fontes de MgO e sem carbono. Dessa forma, é possível promover a formação de espinélios *in-situ* ou adição de espinélios pré-formados para o refinamento das propriedades físico-químicas e termomecânicas dos refratários.

A utilização do aluminato de magnésio (espinélio, MA, $MgAl_2O_4$) traz grandes benefícios para o material refratário durante aplicação, como, elevada resistência ao choque térmico e ao ataque químico pela escória. Outra vantagem está relacionada com a expansão das fases AB_2O_4 , quando formadas *in-situ*, favorecem o fechamento das juntas entre os tijolos refratários, principalmente durante o primeiro aquecimento, impedindo a infiltração de escória e/ou metal, e assim, protegendo a carcaça do equipamento.

A espinelização *in-situ* e/ou a adição de espinélios previamente formados são objetos de muitos estudos, pois dependem de muitas variáveis, tais como as reações expansivas que ocorrem durante a formação dos aluminatos, a hidratação do MgO (magnésia, óxido de magnésio), e as reações com impurezas que podem estar presentes nas matérias-primas. Neste contexto, o presente trabalho apresentou como um dos objetivos, compreender as reações de formação de espinélios entre a alumina e o óxido de zinco, comparando com o aluminato de $MgAl_2O_4$ que é mais conhecido na literatura. O estudo comparativo

avaliou o efeito de expansão da formação dessa estrutura, suas propriedades físico-químicas, termomecânicas e sua possível aplicação industrial em painéis de aço no refino secundário. Adicionalmente, foi realizado um estudo com o sistema ternário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-ZnO}$, para avaliar a coexistência destes aluminatos em estruturas distintas ou em um arranjo em uma estrutura complexa.

Também foi avaliado o efeito da adição da zircina (ZnO , óxido de zinco) como agente sinterizante e modificador da expansão do aluminato de MgO . O efeito da espinelização *in-situ* entre os óxidos de MgO e ZnO e o uso de ambos espinélios pré-formados foram analisados buscando aumentar a vida útil de tijolos refratários aplicados na região de metal de painéis de aço.

A motivação principal para este trabalho foi buscar reações de espinelização que ocorram em temperaturas inferiores a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ com outros aluminatos provenientes de óxidos distintos do MgO . Ao mesmo tempo, obter melhores propriedades mecânicas, resistência ao contato com o metal fundido e escórias, e um fechamento antecipado das juntas entre os tijolos para evitar a infiltração de metal/escória. Outra grande motivação para o trabalho foi o de gerar informações sobre refratários moldados espinelizados isentos de carbono, visto que, a literatura aborda em sua grande maioria, estudos de sistemas não-moldados. Deste modo, a engenharia da microestrutura foi avaliada por meio da seleção de diferentes óxidos, analisando os efeitos sobre as expansões em função da temperatura, o desenvolvimento das propriedades mecânicas, termomecânicas e ao dano por choque térmico.

Considerando o efeito inovador, e devido à ausência de estudos e trabalhos com abordagem do uso do óxido de zinco, este trabalho contribuiu para um novo e amplo campo de estudos do comportamento de uma nova estrutura de espinélio complexa de óxidos ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-ZnO}$), não esclarecidos na literatura e seu potencial uso para aplicações refratárias de produtos moldados.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Avaliar comparativamente as propriedades físicas, químicas e termomecânicas de refratários moldados contendo aluminatos de magnésio e de zinco, espinelizados *in-situ* ou adicionados como matéria-prima previamente sintetizada.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- I. Avaliar os parâmetros da reação de formação do aluminato de zinco: comportamento em função da temperatura e avaliação da microestrutura e propriedades;
- II. Avaliar a formação de espinélio complexo do sistema ternário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-ZnO}$: comportamento em função da temperatura, avaliação da microestrutura e propriedades;
- III. Avaliar a influência do espinélio de aluminato de zinco em tijolos refratários: analisar as características microestruturais sobre a resistência a corrosão e resistência ao choque térmico.
- IV. Gerar dados, resultados, conhecimento a comunidade científica e potencial inovação tecnológica.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Refratários moldados

Materiais refratários constituem uma categoria de cerâmicas que se destacam por sua capacidade de suportar altas temperaturas ao longo de extensos períodos sem sofrer deterioração em ambientes rigorosos [1]. Eles desempenham um papel fundamental como revestimentos permanentes ou temporários em equipamentos empregados na produção de aço, cimento e outros materiais não ferrosos. A fim de desempenhar essa função, esses materiais devem exibir propriedades que lhes permitam manter sua integridade estrutural acima de 1200 °C, sem sofrer deformações. Além disso, é essencial que eles mantenham sua resistência à erosão, resistam a ataques químicos e possuam estabilidade dimensionais perante as variações térmicas específicas das condições de aplicação.

Os materiais refratários podem ser categorizados em dois grandes grupos: monolíticos (não-moldados) e moldados. Os moldados, apresentam durante seu processamento, uma etapa de prensagem durante seu processo de fabricação. Existem muitos métodos para se obter materiais compactos, entretanto para o interesse deste trabalho, a moldagem foi realizada de forma uniaxial ou biaxial por prensagem. A produção de tijolos refratários, inicia-se na escolha das matérias-primas e na granulometria adequada, para se obter um bom empacotamento das partículas. A escolha dos materiais que irão compor a microestrutura inicial, terá grande contribuição para a evolução das propriedades em função da temperatura e, para o desempenho do tijolo durante uso.

A estrutura microscópica dos tijolos refratários pode ser esquematizada conforme ilustrado na Figura 1 [2], envolvendo os seguintes elementos: 1) agregados, representando matérias-primas de dimensões mais grosseiras (variando de 5,00 mm a 600 μm); 2) matriz, composta por materiais de menor granulometria e maior reatividade, frequentemente denominados como componentes impalpáveis (< 600 μm); 3) aditivos, que são incorporados com o propósito de conferir vantagens à microestrutura ou auxiliar durante estágios de

processamento (no contexto deste estudo, particularmente para auxiliar na etapa de prensagem); e 4) ligantes, cuja função é assegurar a resistência mecânica inicial do produto e, em certos casos, também podem desempenhar um papel nas reações durante a etapa de queima e/ou uso.

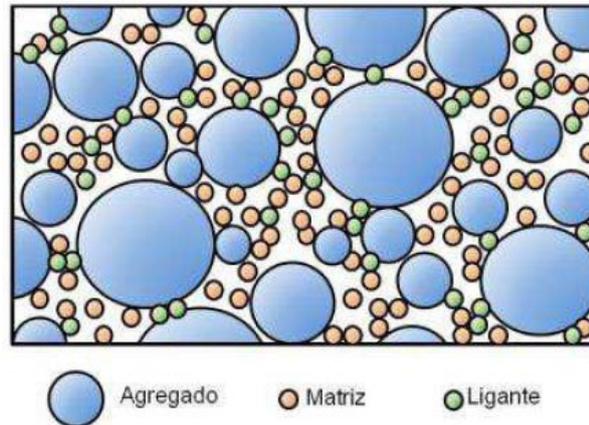


Figura 1: Representação esquemática dos componentes da microestrutura de um refratário moldado [2].

Para cada aplicação sujeita a altas temperaturas, existe um material refratário mais adequado, com especificações técnicas que determinam sua vida útil em concordância com o equipamento e a posição em que são aplicados. Cada região do equipamento exige distintas solicitações, abrangendo fatores químicos e termomecânicos. Dentre esses desafios, destacam-se os impactos mecânicos e termomecânicos, além da interação da microestrutura com fluidos ou gases originados no processo siderúrgico, que são especialmente prejudiciais para tijolos refratários [3]. Em virtude dessa realidade, é preferível utilizar matérias-primas com pontos de fusão que excedam os 1800 °C, bem como garantir que as fases resultantes das reações entre essas matérias-primas, impurezas e elementos do processo também possuam pontos de fusão elevados. Caso contrário, há o risco de que o material refratário seja consumido e substituído antes de atingir seu potencial de uso. Além disso, podem surgir trincas no perfil do material, conhecidas como lascamentos, que se tornam as principais razões para a substituição frequente dos revestimentos.

O avanço do setor siderúrgico, responsável pela maior parcela de consumo de materiais refratários no Brasil e no mundo, apresenta uma demanda atual por aços cada vez mais limpos. Isto exige que a indústria de refratários se desenvolva, evolua e aprimore as propriedades dos refratários e da sua performance em uso. Em decorrência da melhoria da qualidade dos refratários e de novas soluções, buscam-se refratários inteligentes e engenheirados, que apresentem um ciclo de vida útil superior, com menores valores de condutividade térmica e com capacidade de conservar mais energia dentro do sistema. Além disso, reduzem a necessidade de interrupções para substituição e reparos dos revestimentos, contribuindo para um aumento na produtividade das usinas.

Entre as mais recentes inovações em refratários destinados a equipamentos siderúrgicos, merecem destaque aqueles que incorporam materiais com níveis reduzidos ou ausência de fontes de carbono. Esses avanços trazem consigo benefícios como a minimização das emissões de COx, a diminuição da temperatura na carcaça do equipamento e a eficiente conservação de energia no sistema. Embora a presença carbono ofereça vantagens em termos de resistência à penetração de escórias, por meio do aumento do ângulo de molhamento, sua elevada condutividade térmica, frequentemente induz a problemas como o avermelhamento da carcaça e perdas energéticas significativas, especialmente nas painéis de aço.

3.2 Espinélios refratários contendo óxido de alumínio (Al_2O_3)

No que se refere a minerais prontos para utilização, é o minério de cromita o único que traz consigo a presença intrínseca de espinélios em sua formação geológica, viabilizando sua aplicação direta em composições refratárias. Assim, todos os outros espinélios de interesse tecnológico ou refratário podem ser produzidos comercialmente por meio de duas abordagens principais: *in-situ* ou a síntese mediante processos de sinterização ou eletrofusão. Embora existam diferentes formas de obtenção do espinélio, essas duas são as únicas vias empregadas para uso em refratários, devido à necessidade de suprimentos em larga escala e à demanda por custos acessíveis para tais matérias-primas. A

estrutura cristalina do grupo de espinélios se manifesta na fórmula geral AB_2O_4 . Nessa configuração, o elemento A, um metal bivalente, ocupa espaços tetraédricos e pode ser representado por metais como magnésio, ferro, níquel, manganês, zinco, cobalto, dentre outros. O elemento B, por sua vez, é um metal trivalente, como alumínio, ferro, cromo ou manganês, e se posiciona nos espaços octaédricos da célula unitária [4].

Neste estudo em questão, que se concentra na comparação entre distintos tipos de espinélio, serão empregados termos específicos para se referir a cada um deles. Para o espinélio originado do sistema binário $MgO-Al_2O_3$, será adotada a terminologia "aluminato de magnésio", "espinélio de magnésio", "MA" ou " $MgAl_2O_4$ ". Para o sistema $ZnO-Al_2O_3$, serão utilizados os termos "espinélio de zinco", "aluminado de zinco", "ganita", "ZA" ou " $ZnAl_2O_4$ ". No caso do sistema ternário $Al_2O_3-MgO-ZnO$, serão empregados os termos "aluminato complexo", "espinélio ternário" ou "AMZ".

A seleção da fonte de alumina como reagente para reação de espinelização é de suma importância, pois aluminas contendo impurezas podem influenciar positiva ou negativamente na qualidade do produto. A impureza mais comum encontrada em sistemas de alta alumina é o sódio. O Na^+ está presente como impureza residual do processo Bayer e é detectado por meio da análise de difração de raios-X interagindo com o coríndon, formando uma fase denominada $\beta-Al_2O_3$ (beta-alumina). Este sódio, pode interagir com impurezas das demais matérias-primas do sistema ou com elementos de escória formando fases de baixo ponto de fusão que são prejudiciais às propriedades mecânicas a quente do moldado refratário, pois em elevadas temperaturas estas fases vítreas fundem, atuando como lubrificantes entre os agregados, atacando a matriz e danificando a microestrutura do material [5]. Em formulações de alta alumina, sempre haverá reagente em quantidade suficiente para a formação do espinélio. Entretanto, é a alumina mais fina presente na matriz que dará início à reação, devido à sua elevada reatividade. Essa alumina reage com o outro óxido presente no sistema (Mg, Zn, Mn, Fe, Cr etc.), formando o espinélio. As fontes de alumina mais comumente usadas são aquelas que são calcinadas ou reativas, já que apresentam uma área superficial elevada e alto grau de pureza.

Isso favorece ou antecipa a temperatura em que se inicia a formação da fase desejada. Na maioria das formulações de refratários moldados, os reagentes responsáveis pela promoção da formação do espinélio *in-situ* são adicionados em frações de granulometria fina (abaixo de 600 μm). Isso ocorre porque a reatividade desses compostos é maior, o que permite que a reação ocorra de maneira mais rápida e eficaz. Essa mesma granulometria é buscada quando se adiciona o espinélio na forma de matéria-prima previamente sintetizada [6].

Dentro todos os possíveis espinélios formados com a alumina, o aluminato de magnésio é aquele amplamente utilizado e relevante para aplicações refratárias devido suas interessantes propriedades a altas temperaturas e resistência química. Sua resistência ao ataque por escórias se deve a capacidade de manter a estrutura íntegra da célula unitária, armazenando, sem grandes distorções, elementos reativos provenientes do processo, que são prejudiciais ao refratário, como por exemplo, o Fe^{2+} e Mn^{2+} [7]. Como resultado desta característica, os refratários moldados espinelizados tem amplas aplicações em diferentes regiões de fornos rotativos de cimenteiras, em revestimentos de trabalho em equipamentos siderúrgicos, como por exemplo em painéis de aço no refino secundário, entre outras aplicações [7,8,9].

Uma das vantagens notáveis do emprego de aluminatos finamente dispersos na microestrutura é o fato de que é por meio da matriz que ocorre a infiltração e a corrosão química. Quando em contato com um fluido, a estrutura de espinélio demonstra a capacidade de incorporar elementos deletérios e indesejados presentes nas escórias, inserindo-os em sua estrutura de maior volume. Isso é devido a fase AB_2O_4 apresentar sua célula unitária com parâmetros de rede maiores do que aquelas das matérias-primas iniciais. Além disso, os aluminatos finos desempenham outra função crucial, aproveitando suas propriedades distintas em relação aos óxidos primários, tais como densidade e coeficiente de expansão. Isso contribui significativamente para reforçar a capacidade do material em resistir a choques térmicos. Tais transformações podem levar a um microtrincamento da matriz, as quais, por sua vez, são essenciais no processo de dissipação da energia necessária para impedir a propagação de trincas ao longo do material.

3.2.1 Sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ (MgAl_2O_4)

O espinélio de $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ (Figura 2) é composto por ânions de oxigênios (O^{2-}) e por cátions de Al^{+3} e Mg^{+2} . Estes íons se arranjam em uma estrutura cristalina cúbica com metade dos sítios octaedros ocupados por cátions de alumínio e apenas um oitavo dos sítios tetraédricos ocupados por cátions de magnésio [4]. Como ambos os cátions metálicos podem ser substituídos por outros íons de mesma valência e raios iônicos similares, a incorporação destes não causa grandes alterações do volume e nos parâmetros de rede da célula unitária. Tal fato possibilita uma extensa gama de possíveis soluções sólidas dentro da estrutura cristalina do aluminato de magnésio provenientes de outros óxidos. Este trabalho visou estudar estes efeitos com a adição do metal Zn^{2+} na estrutura unitária descrita e suas possíveis implicações quanto a melhoria das propriedades físicas, químicas e termomecânicas de refratários moldados para a aplicação em equipamentos no refino secundário.

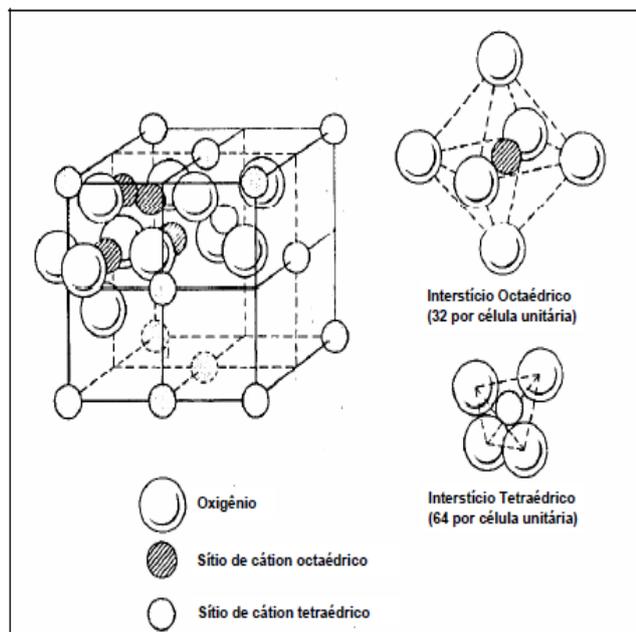


Figura 2: Estrutura cristalina geral da célula unitária da classe de espinélio [5,6].

O diagrama binário (Figura 3) revela a razão molar do MgAl_2O_4 estequiométrico, no qual, um mol de magnésia é necessário para cada mol de

alumina, com proporção em massa de 71,67 % de Al_2O_3 e 28,33% de MgO [1]. O campo do espinélio aumenta em função da temperatura, indicando que tanto a alumina quanto a magnésia, apresentam sua solubilidade aumentada. Conseqüentemente, esses elementos podem ser incorporados em solução sólida com a estrutura de espinélio sem que isso afete de forma significativa os parâmetros da rede cristalina. Segundo observado por BRAULIO [4], o equilíbrio eletroquímico é atingido pelas vacâncias nos sítios metal-cátion e oxigênio-anión da estrutura, e a soma dessas características, resultando na vantagem da utilização do aluminato de magnésio em composições refratárias, devido ao espinélio reagir com a alumina formando solução sólida por meio da presença de defeitos ou vacâncias [9]. Desta forma, consegue-se acomodar os íons deletérios provenientes da escória sem sofrer alterações consideráveis na sua estrutura unitária e assim, aumentar a resistência ao ataque químico em tijolos. Entretanto, em composições refratárias, não necessariamente adicionam-se espinélios estequiométricos. O diagrama binário da Figura 3, mostra que é possível obter ou utilizar aluminatos fora da estequiometria, podendo conter quantidades livres de magnésia ou alumina para aplicações específicas.

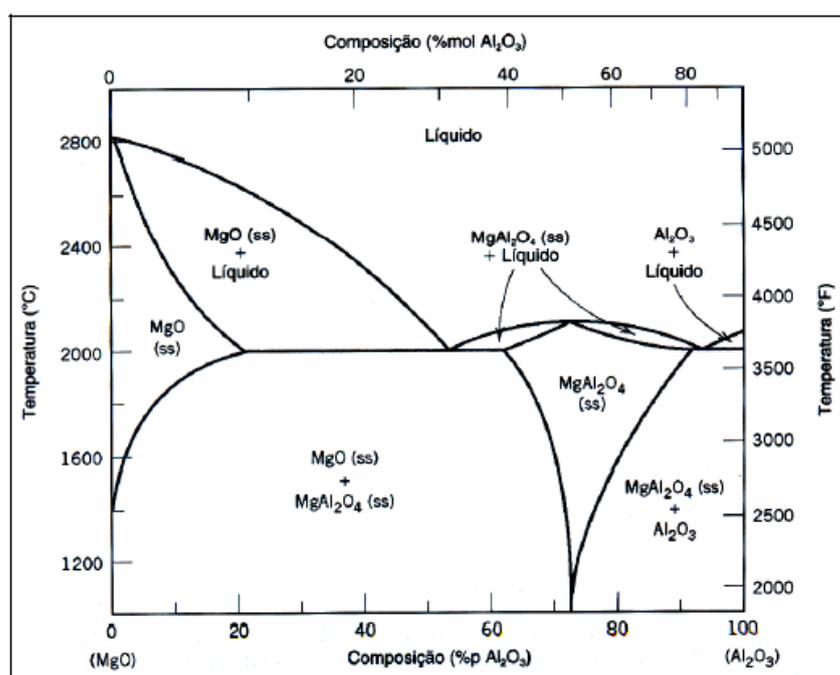


Figura 3: Diagrama de equilíbrio $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ [1,5].

A seleção da composição adequada para o aluminato, seja com teores elevados em alumina ou magnésia, requer uma análise cuidadosa de diversos fatores e principalmente estar correlacionada com as demais matérias-primas presentes na composição e com a aplicação do produto. Em composições de alta alumina, onde se adicionam espinélios pré-formados ricos em MgO, é bem conhecido que ocorrerá a reação deste MgO residual e a subsequente expansão do sistema. Particularmente em painéis de aço, essa expansão residual, comprime a superfície de um tijolo com a de seus vizinhos, obtendo assim uma estrutura intertravada, que inibe a infiltração de metal/escória pelas juntas. Porém, esse tensionamento deve ser controlado para que não ocorrerá trincas e danos aos tijolos do revestimento por excesso de tensões compressivas.

Na década de 80, espinélios ricos em MgO, foram utilizados em concretos para aplicação em painéis de aço no Japão. O residual de MgO nestas matérias-primas trouxeram vantagens como, a possibilidade de ocorrer a reação de espinelização *in-situ*, promovendo o incremento de propriedades mecânicas, termomecânicas e químicas [4]. Contudo, um viés associado a essa característica era que o MgO livre, dependendo da sua granulometria, é ávido por umidade e, altamente propenso à hidratação. Tal efeito, quando não devidamente controlado pode acarretar prejuízos ao material, uma vez que favorece a formação de brucita ($Mg(OH)_2$). Uma resposta para essa propensão hidrofílica da magnésia foi a concepção de aluminatos de magnésia com teores elevados de alumina. Essas variantes tornaram-se as principais matérias-primas adotadas e empregadas em composições refratárias aplicadas em painéis de aço. Essa abordagem também trouxe benefícios consideráveis ao lidar com o fenômeno expansivo que ocorre na reação da fase de espinélio.

AKSEL [10], relatou em seu estudo que para aplicações refratárias em fornos de cimento, quando se adicionam espinélios pré-formados ou espinelização *in-situ* em materiais refratários a base de MgO, apresentou a capacidade de prolongar a vida útil destes produtos, pois estes elementos resultaram em melhorias substanciais na densificação, redução da permeabilidade, e no fortalecimento da resistência mecânica em altas temperaturas. Adicionalmente, a presença de espinélio contribuíram para o

aumento na energia de fratura do material, bem como para o aperfeiçoamento da resistência da matriz ao ataque de álcalis.

Ao longo do contínuo desenvolvimento de tijolos refratários que incorporam espinélios em suas composições, pesquisas e tecnologias inovadoras têm sido exploradas com objetivo de aprimorar e otimizar as propriedades desses materiais durante sua aplicação. Em vez de depender exclusivamente de espinélios pré-sintetizados ou pré-formados, sejam eles estequiométricos ou enriquecidos com alguns dos óxidos originais (Al_2O_3 ou MgO), foram desenvolvidas abordagens que permitem a formação total do espinélio entre a magnésia e a alumina em temperaturas elevadas, ocorrendo *in-situ*, ou seja, após a aplicação do produto no equipamento em uso [4,5]. Essa abordagem ofereceu vantagens significativas quando comparadas ao processo de produção dos aluminatos, como a eliminação de etapas de processamento e beneficiamento, redução do consumo energético necessário para a síntese de aluminatos e menor emissão de CO_2 , entre outros benefícios.

No entanto, esse enfoque também apresentou desafios, principalmente no que diz respeito ao controle da expansão. Foi crucial determinar a quantidade ideal de MgO a ser adicionada na composição, para que a presença do aluminato na microestrutura proporcionasse um balanço adequado entre resistência à corrosão e a ciclagem térmica, sem impactar adversamente as propriedades mecânicas devido a um excesso na formação da fase expansiva.

Em contrapartida, a expansão gerada pela formação do espinélio pode resultar em um microtrincamento desejável na matriz, elevando a energia à fratura do material. Este fenômeno, somado ao *mismatch* entre as fases presentes, inibe ou dificulta que trincas catastróficas propaguem pela microestrutura do material. Estes mecanismos de tenacificação têm impacto e relação direta com o comportamento elástico e mecânico do material. BAUDIN E COLABORADORES [11] avaliaram estes efeitos em espinélios estequiométricos comerciais, prensados em pastilhas, e caracterizados à temperatura ambiente até 1300 °C. Observaram que, com o aumento da temperatura, o módulo elástico decai e o módulo de ruptura e energia necessária

para o material fraturar aumentam. Segundo os autores, estes resultados fortalecem a teoria sobre as microtrincas e a contribuição para a melhoria das propriedades do refratário, trazendo maior pseudo-plasticidade ao material e fazendo com que a energia necessária para a trinca propagar sejam aumentadas, devido interação da ponta da trinca ou do defeito com a microestrutura.

3.2.1.1 Mecanismos de formação

Conforme descrito pela teoria do mecanismo de Wagner [4,5,7,12], a formação de espinélio em estado sólido ocorre através do processo de contra difusão de íons Al^{3+} e Mg^{2+} nas interfaces $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4$. Para manter a neutralidade do sistema, três íons de Mg^{2+} difundem-se para a alumina, enquanto dois íons Al^{3+} difundem-se para a magnésia. Devido à busca constante por um equilíbrio neutro entre cargas positivas e negativas, a obtenção de três MgAl_2O_4 no limite $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ requer a reação de quatro Al_2O_3 com três Mg^{2+} . Na interface $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$, a formação de um MgAl_2O_4 requer quatro MgO e dois Al^{3+} . Como consequência destas reações citadas, a solubilidade ocorre de maneira mais intensa na camada $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ e como resultado, uma camada mais espessa de espinélio é formada no agregado de Al_2O_3 em comparação ao agregado de MgO . Esta razão teórica de espessura do aluminato pode ser calculada, e é de aproximadamente 3:1, indicando que, a taxa de formação de espinélio realmente é concentrada no agregado de alumina [4,5]. A Figura 4 [4,13] apresenta o mecanismo de contra difusão dos íons e ilustra a camada de espinélio mais espessa no contorno da alumina.

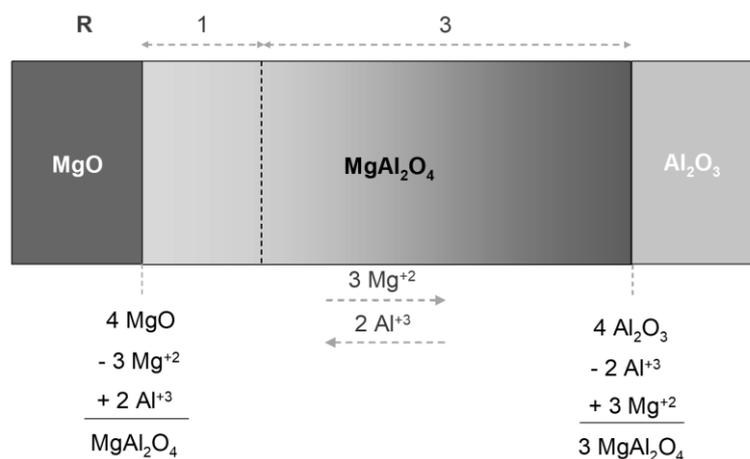


Figura 4: Mecanismo de formação de espinélio por meio de contra difusão de cátions Al^{3+} e Mg^{2+} [4,13].

Conforme a temperatura das cerâmicas refratárias aumenta, tanto a expansão quanto a sinterização ocorrem de forma simultânea, competindo entre si. Os espinélios formados *in-situ* apresentam variações dimensionais significativas. Essa propriedade expansiva deriva principalmente da disparidade entre as densidades dos óxidos precursores e a densidade final do produto (MgO : 3,58 g/cm³; Al_2O_3 : 3,99 g/cm³; MgAl_2O_4 : 3,37 g/cm³) [4,13]. Uma conexão pode ser estabelecida entre a ocorrência da difusão e a formação de poros localizados, que desempenham um papel de grande relevância na expansão. No estudo de BRAULIO [5], foi introduzido um gráfico que oferece detalhes sobre a expansão linear em relação ao teor de MgO adicionado, bem como os fatores que contribuem para esse fenômeno. Vale ressaltar que a formação de porosidade aparente na microestrutura do material revelou-se mais influente na expansão do que a discrepância de densidades entre MgAl_2O_4 , MgO e Al_2O_3 .

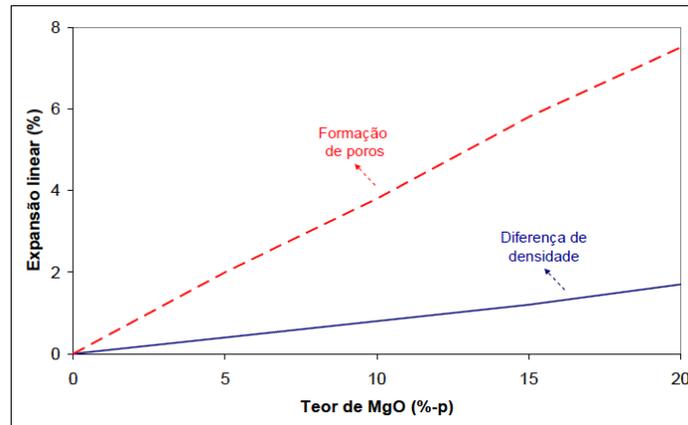


Figura 5: Cálculo da expansão linear considerando a diferença entre as densidades e a geração de poros devido à difusão [5].

Esse aumento no volume, ou seja, essa expansão, pode ser determinado por meio da equação 1, considerando as proporções estequiométricas entre os óxidos (compostos por 72% Al_2O_3 e 28% de MgO):

$$\frac{1}{\rho} = \frac{Al_2O_3 \%p}{\rho Al_2O_3} + \frac{MgO \%p}{\rho MgO} = \frac{0,72}{3,99} + \frac{0,28}{3,58} \rightarrow \rho = 3,37 \frac{g}{cm^3} \quad (1)$$

Assumindo que a densidade teórica do aluminato de magnésio foi determinada como $3,58 \text{ g/cm}^3$ por meio de picnometria de Hélio para este trabalho, a relação entre a densidade experimental obtida anteriormente e a densidade teórica resulta em uma variação (ΔV) na expansão volumétrica de aproximadamente 8,1%, conforme ilustrado na equação 2:

$$\Delta V = \left(\frac{3,37}{3,58} - 1 \right) \times 100 \sim 8,1\% \quad (2)$$

No entanto, ao confrontar os resultados derivados do cálculo teórico com o observado experimentalmente, obtidas mediante a aplicação da Equação 1 e a medida prática das mudanças dimensionais, emerge uma desconexão nos

valores encontrados. Essa discrepância aponta para a existência de outros fatores adicionais que exercem influência sobre as reações envolvidas no processo de formação do espinélio.

Com o propósito de aprofundar a compreensão teórica e, conseqüentemente, aprimorar a precisão e clareza da teoria reacional associada à espinelização, conforme discutido previamente, a taxa de difusão pode variar substancialmente de acordo com os íons presentes no sistema. Quando um íon demonstra uma capacidade de difusão significativamente maior em relação a outro, o parâmetro "R" pode assumir valores mais elevados, levando a uma expansão notável, podendo chegar a até 56% em circunstâncias específicas. Esses valores aumentados de "R" podem ser compreendidos pela combinação de efeitos decorrentes da expansão durante a formação do espinélio e da porosidade remanescente resultante da migração dos íons. Esse fenômeno, induzido pela rápida migração de um íon e pela subsequente criação de uma porosidade remanescente localizada, é conhecido como "Efeito Kirkendall" [7]. A representação esquemática desse fenômeno pode ser visualizada na Figura 6.

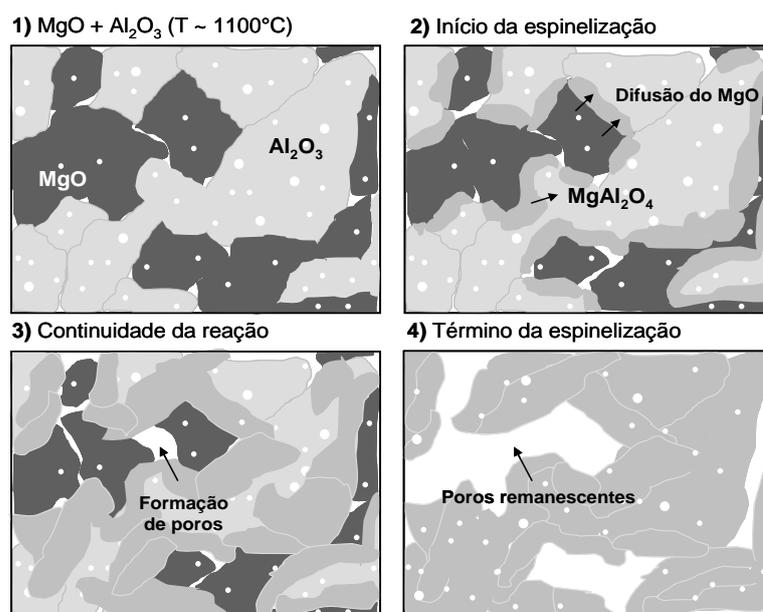


Figura 6: Fenômeno da formação de porosidade residual localizada devido à difusão do MgO, resultando na expansão do sistema alumina-magnésia [17].

Apesar da abordagem do mecanismo de Wagner ser amplamente adotada, ela negligencia o surgimento da porosidade na microestrutura decorrente do processo de difusão (conhecido como efeito Kirkendall), o que afeta a precisão da análise do fenômeno de expansão do material. A formação do espinélio desencadeia uma expansão dinâmica do volume e tem um impacto direto nas propriedades do material. Portanto, investigar essa formação traria informações cruciais sobre a cinética da reação. Esta expansão volumétrica foi minuciosamente examinada por KO [16], que identificou a influência de outros elementos presentes no sistema, como cimento e sílica. Ficou comprovado que esses componentes interferem na cinética e na taxa da reação, afetando, por conseguinte, a formação da fase de aluminato, trazendo dificuldades para alcançar uma compreensão completa da cinética da espinelização.

Devido a este fato, HONG E COLABORADORES [7] conduziram um estudo sobre a compactação de pós, com o objetivo de avaliar a medição direta da razão de expansão, acompanhando a taxa de expansão em vez da espessura da camada formada. Magnésia sinterizada e alumina reativa foram submetidas à compactação na proporção molar de 1:1 sob três diferentes níveis de pressão (125, 375 e 750 MPa) e posteriormente foram submetidas à queima a temperaturas de 1300 °C e 1500 °C. Ficou evidente que a variação na pressão de compactação exerceu influência na razão de expansão, sendo que quanto maior a pressão, maior a taxa de expansão. Esse resultado está em consonância com a maior proximidade e contato entre as partículas, o que promove a difusão e, por conseguinte, a formação de espinélio. Além disso, foi observado outro fenômeno significativo, que é a retração das amostras a temperaturas mais elevadas. Este fenômeno é abordado no presente estudo e ocorre essencialmente devido à competição entre os processos de expansão e sinterização. À medida que as partículas se aproximam e se mantêm em contato, as temperaturas elevadas impulsionam a velocidade da difusão iônica, resultando em uma espinelização mais rápida e antecipada. Conforme os reagentes são gradualmente consumidos, começa a predominar o processo de sinterização sobre a expansão, levando à retração das amostras devido à redução ou modificação da porosidade. No entanto, a sinterização só se tornará

eficaz se o dano na matriz, resultado da combinação dos mecanismos de Wagner e da porosidade residual decorrente da difusão, não for excessivamente elevado. Quando a combinação destes dois mecanismos for excessiva, poderia prejudicar o contato entre as partículas e todo o processo envolvendo as reações e o desenvolvimento das propriedades. Essa situação pode ocorrer facilmente quando há um excesso de reagentes destinados à formação do espinélio na composição, devido a falhas decorrentes do processo de mistura não homogênea, na prensagem e em outros possíveis fatores relacionados ao processamento.

No entanto, é importante destacar que nem todos os espinélios seguem esse mesmo mecanismo de reação. Posteriormente, será apresentado o processo de espinelização de outro aluminado de interesse tecnológico neste estudo, o qual apresenta diferenças significativas em relação ao espinélio de MgO, que é o mais amplamente estudado e possui uma maior quantidade de informações disponíveis na literatura.

3.2.1.2 Efeito das matérias-primas

Tanto na reação de espinelização *in-situ* quanto na sinterização de matéria-prima pré-formada, a escolha da fonte de magnésia desempenha um papel crucial, pois tem um impacto direto em todas as etapas do processo cerâmico, desde a interação com o agente de ligação, passando pelas fases de mistura, prensagem, secagem ou cura, até o desempenho final durante a aplicação [4,5]. Portanto, é essencial considerar fatores como o tamanho das partículas, a hidrofobicidade dos óxidos e a quantidade e tipos de impurezas presentes. No caso dos produtos moldados que fazem uso da tecnologia de espinelização *in-situ*, a formação de aluminatos a partir de partículas finas e de elevada área superficial, por meio de um processo reacional e difusional, é de importância fundamental para o desenvolvimento das propriedades necessárias durante a utilização [7]. Muitas variáveis dependem das fontes e características das matérias-primas precursoras adicionadas à formulação, e essas variáveis

influenciam diretamente a taxa de formação do espinélio, o que, por sua vez, afeta o desempenho do material quando aplicado.

HONG E COLABORADORES [18], estudaram a reação de mesmo número molar entre ZnO e Al₂O₃, em função de alguns fatores primários do processamento que interferem diretamente no desenvolvimento das propriedades de um refratário moldado. A reação de formação de espinélios em estado sólido é um processo que ocorre com a adição dos óxidos e todos os fenômenos, como formação de fases, reações, saída de voláteis e densificação, ocorrem durante um ciclo único de elevação de temperatura e posterior resfriamento. O contato íntimo entre os pós precursores em um compacto único depende das matérias-primas selecionadas, variáveis do processamento, distribuição do tamanho de partículas, da taxa de aquecimento, temperatura utilizada e da pressão utilizada para gerar o corpo compactado. Estes parâmetros são importantes para auxiliar a compreensão dos fenômenos sobre a reação, densificação e da microestrutura gerada a partir dos óxidos reagentes [18].

Outro fator que influencia na reação de estado sólido é a correta escolha do sistema ligante. Entre todas as funções que os ligantes atribuem a um compacto cerâmico, podemos enfatizar que a umidade e plasticidade da mistura são as mais importantes, auxiliando na prensagem e principalmente, contribuindo para a resistência a verde. Tratando-se de ligantes hidráulicos, estes necessitam que ocorra o processo de hidratação para desenvolver a resistência a verde para o manuseio do produto. Quando esses hidratos se decompõem, durante a cura ou aquecimento inicial do equipamento entre 110 °C e 900 °C, micro poros são gerados na matriz, impactando diretamente as propriedades mecânicas. Portanto, muitos estudos relatam medidas para aprimorar a qualidade do produto nas temperaturas intermediárias, já que as ligações cerâmicas ainda não foram totalmente estabelecidas [8].

Diferentes matérias-primas podem ser utilizadas como fonte de MgO para reagirem com a alumina formando o espinélio, de acordo com a aplicação na qual o refratário será exposto. As fontes mais utilizadas são o MgO sinterizado

ou eletrofundido com diferentes purezas e reatividade. O MgO sinterizado é mais reativo quando comparado ao eletrofundido na mesma granulometria.

Uma característica muito importante do óxido de magnésio é a sua baixa resistência a hidratação. Ao entrar em contato com a água, seja dos ligantes ou do ambiente, podem transformar-se em brucita ou hidróxido de magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Essa fase, quando não controlada, pode trazer impactos negativos durante o processamento ou no produto acabado, tais como o aparecimento de trincas. Quanto menor o tamanho da partícula de MgO, maior será a sua reatividade e a capacidade de reagir para formação de espinélio, entretanto, maior susceptibilidade à hidratação. Em muitos casos, como o deste trabalho, a formação do hidróxido de magnésio pode ser benéfica e ser usada como um ligante hidráulico, conferindo resistência ao produto curado. Com o aumento da temperatura (aproximadamente em 350 °C) [4], ocorre a decomposição da água quimicamente ligada ao MgO e um aumento da área superficial da partícula. Esse fenômeno atua como força motriz para reação de espinelização.

O teor de magnésia adicionado para a geração de espinélio *in-situ* é outro fator que influencia as propriedades dos tijolos refratários de alta alumina. É comum encontrar na literatura que esse teor ótimo está na faixa de 5,0-10,0%-p, o que corresponde entre 19,4 e 35,3%-p ou de 19,3 a 37,8%-v, de espinélio formado. Para valores maiores que esta faixa, danos ocorrem no material devido a intensa formação da fase expansiva de espinélio. Dessa forma, pode ocorrer a formação de trincas, implicando em maior facilidade de infiltração por qualquer líquido ou gás provenientes do processo.

LEE E COLABORADORES [19], relataram que o teor ideal de espinélio em concretos, que otimiza as propriedades de choque térmico e corrosão ao ataque de escória, é de aproximadamente 21,0% em peso. Porém, este teor pode não ser ideal para outros sistemas e/ou materiais que são produzidos por meio de outras técnicas de processamento, como por exemplo, os refratários conformados. Nesses materiais, busca-se o incremento de propriedades por meio da presença dos aluminatos, mas sem apresentarem elevada expansão que causem danos à microestrutura.

Devido à ausência de trabalhos específicos para o teor ótimo de aluminatos para refratários moldados, este trabalho teve o objetivo de verificar o comportamento do teor padrão de 23,1%-v de aluminato de magnésio, comparando-o com a mesma quantidade de aluminado de zinco, para se obter o mesmo volume de aluminatos na matriz.

Para aplicações refratárias, são poucas as referências literárias que abordem somente a adição de ZnO e o teor ótimo na formulação como único precursor para formação de espinélio. Em geral, os trabalhos relatam a espinelização em sistemas não moldados, no qual ligantes aplicados influenciam os parâmetros reacionais. O entendimento desta reação é dificultado devido a contribuição da sinterização das fases como, CA, CA₂ e CA₆. Por outro lado, também faltam informações sobre os benefícios da utilização do aluminato de ZnO, principalmente na resistência química e choque térmico. Como efeito comparativo, o teor ótimo de espinélio a partir de 6,0%-p de MgO (\approx 23,1%-v da fase AB₂O₄), corresponderia na adição em massa do ZnO, os valores de 11,4%-p de zincita e formação de 23,1%-v de ZnAl₂O₄.

Nos sistemas onde o espinélio de alumina-magnésia é adicionado como material pré-formado, a preocupação quanto a hidratação do MgO é menor. Apesar do uso de espinélios previamente sintetizados conferirem estabilidade linear e volumétrica do produto, por outro lado, algumas desvantagens são notadas, como, por exemplo, o alto custo da matéria-prima, elevada emissão de COx durante síntese e menor capacidade de fechamento de juntas. A literatura relata sobre a dificuldade em dispersar espinélio sintético na matriz, podendo ocasionar uma microestrutura não homogênea, e assim, reduzir a resistência a corrosão e outros benefícios provenientes dos espinélios [7].

LIU E COLABORADORES [20], avaliaram a adição de pós finos de elevada pureza de ZnO em espinélios pré-formados de MgO. Observaram que, conforme aumentou o teor de óxido de zinco na formulação (0,0; 1,0; 2,0; 3,0 e 4,0% em massa), maior foi a perda de massa total do sistema. O efeito é devido a decomposição da zincita e sua posterior volatilização em temperaturas elevadas.

3.2.1.3 Efeito da temperatura no desenvolvimento das fases formadas

Muitos são os fatores que contribuem para o início e o desenvolvimento da formação de fases de espinélio em função da temperatura. Existem diversas variáveis, como por exemplo, a granulometria dos óxidos precursores, a área superficial das partículas, o diâmetro médio de partículas (D_{50}), a reatividade e a presença de impurezas.

LI E COLABORADORES [8], observaram que a formação do aluminato de zinco ocorreu a partir de 800 °C. Os picos se intensificaram gradativamente conforme a temperatura evoluía, assim como, com o aumento da adição de ZnO. Quando a fonte de zinco é proveniente de hidróxido comercial, a decomposição do $Zn(OH)_2$ ocorre em temperaturas inferiores, permitindo a antecipação da reação de formação do $ZnAl_2O_4$, devido a elevada reatividade do Zn^{2+} presente na matriz.

MOHAN E COLABORADORES [21], avaliando a evolução da formação de espinélios em função da temperatura por meio da técnica de DRX, observaram que a adição de ZnO em composições estequiométricas contendo alumina e magnésia, favorecem a antecipação da reação de espinelização. Conforme se elevava o teor de ZnO, os picos dos reagentes decrescem e conseqüentemente, os picos dos aluminatos aumentam (após queima a 1600 °C por 240 minutos). Constatou-se que ainda existiam picos dos reagentes na composição sem ZnO, enquanto, nas composições com presença de zincita, somente foi observado picos referentes ao espinélio.

AKSEL [10], verificou que as fases MgO (M), $ZnAl_2O_4$ (ZA) e $MgAl_2O_4$ (S) estavam presentes nas composições onde ZnO e Al_2O_3 foram utilizados como aditivos em partículas de MgO. Foi constatado a partir dos resultados de difração de raios-X após 1300 °C e 1600 °C que: i) ZnO reagiu com Al_2O_3 formando fases de $ZnAl_2O_4$ e ii) MgO reagiu com Al_2O_3 formando a fase de $MgAl_2O_4$, e os picos das fases do espinélio $ZnAl_2O_4$ e $MgAl_2O_4$ se sobrepuseram completamente. Observou-se que ambas as fases foram formadas nas composições onde Al_2O_3 e ZnO foram utilizados como aditivos para o MgO.

LIU E COLABORADORES [20], avaliaram a adição de diferentes teores de ZnO em $MgAl_2O_4$, queimadas a 1750 °C por 3 horas compararam os picos da difração de raios-X entre a amostra sem e com aditivos (1,0; 2,0; 3,0 e 4,0%-p de ZnO). Observaram que nenhuma formulação apresentou o pico específico para o óxido de zinco. Tal resultado indica que este elemento se encontra em solução sólida ou na forma de $ZnAl_2O_4$, no qual, é possível sobrepor aos picos do espinélio de magnésio. Paralelamente, foi observado que a crescente adição de ZnO deslocou o pico principal para um ângulo inferior de 2θ . Isto ocorre devido às distorções na célula unitária provocada pelas características destes elementos se encontrarem em soluções sólidas entre si.

HONG E COLABORADORES [18], estudaram a reação entre misturas dos óxidos de zinco e alumina na estequiometria e constataram que a 1000 °C, as fases se apresentam totalmente desenvolvidas para esse sistema, evidenciando a elevada capacidade de difusão do óxido de zinco, mesmo em temperaturas menores. Nas mesmas condições, com os mesmos parâmetros de tempo e temperatura, o sistema Al_2O_3 -MgO não teria reagido completamente formando todo o aluminato de magnésio. Tal efeito é devido a elevada taxa de difusão do Zn^{2+} quando comparado ao Mg^{2+} . A Figura 7 apresenta o difratograma do espinélio estequiométrico obtido por HONG E COLABORADORES [18].

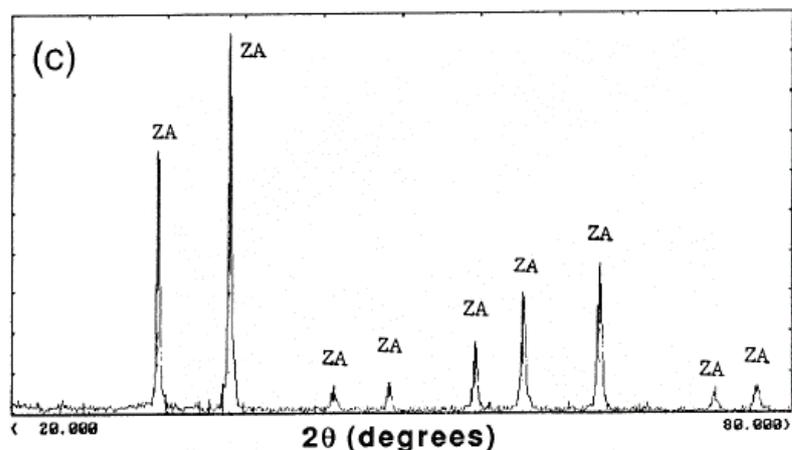


Figura 7 – Picos da difração de raios-X para a reação em estado sólido de Al_2O_3 -ZnO queimadas na taxa de 4°C/min até 1000 °C [18].

A figura 8, correlaciona a energia livre de Gibbs em função da temperatura para a reação de formação de ambos os aluminatos de interesse neste trabalho. Observa-se que os valores de ΔG para o MgAl_2O_4 decrescem com o incremento da temperatura e os valores para ZnAl_2O_4 aumentam. Esta imagem pode explicar dois aspectos: o porquê a reação da ganita é antecipada em relação a do aluminado de magnésio, e o porquê de o MgAl_2O_4 ser considerado mais estável, a elevadas temperaturas, quando comparado ao aluminato de zinco.

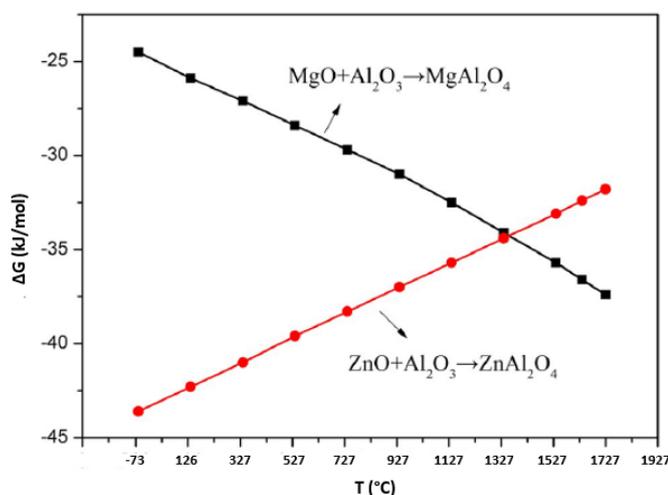


Figura 8: Correlação entre a energia livre de Gibbs e a temperatura para MgAl_2O_4 e ZnAl_2O_4 [20].

3.2.1.5 Efeito expansivo versus sinterização na espinelização

Tanto a expansão quanto a sinterização, são fenômenos que concorrem nas cerâmicas refratárias conforme a temperatura do sistema aumenta. Os espinélios formados *in-situ* possuem variações dimensionais consideráveis devido a diferença entre as densidades dos óxidos precursores e do produto resultante (valores medidos por picnometria de Hélio neste trabalho: MgO – 3,58 g/cm^3 ; Al_2O_3 – 3,99 g/cm^3 e MgAl_2O_4 – 3,56 g/cm^3).

Em temperaturas inferiores e em baixos tempos de exposição, o efeito expansivo irá sobrepujar o efeito da sinterização. A taxa de difusão para a formação do aluminato (expansão) prevalece e, conseqüentemente, o aumento

da porosidade (efeito Kirkendall). Entretanto, quanto maior o tempo de exposição a temperaturas mais elevadas, menor a quantidade de reagentes disponíveis para formar a fase de espinélios. Assim, prevalece o efeito de sinterização sobre o fenômeno expansivo, e como consequência, a retração dos compactos cerâmicos.

Com o objetivo de modificar os dois distintos estágios que competem entre si, comumente são realizadas a adição de agentes mineralizadores ou densificantes na composição do material. Dessa forma, pode-se antecipar o início da espinelização e promover uma sinterização em temperaturas menores, resultando em melhoria das propriedades físicas e mecânicas do tijolo refratário.

Diferentes autores, estudando a adição do ZnO nos mais variados sistemas, verificaram que na concentração de 1,0%-p, promoveu o aumento na resistência ao choque térmico e na resistência a flexão em cerâmicas contendo aluminatos de magnésio [23]. MOHAN E COLABORADORES [21], verificaram o aumento das propriedades mecânicas com uma maior densificação do material devido a redução da energia de ativação dos contornos de agregados de espinélio pelo ZnO.

WANG E COLABORADORES [22], ao avaliarem o efeito da adição de ZnO como aditivo na reação de difusão sólida entre Al_2O_3 , MgO e $CaCO_3$, observaram a elevação das propriedades mecânicas devido ao fortalecimento das ligações químicas em amostras sinterizadas a 1600 °C com a adição de 3,0% de óxido de zinco. Adicionalmente, obtiveram um decréscimo na porosidade aparente de 17,5 para 5,1%, devido ao ZnO atuar como agente de densificação neste sistema, e que a zincita apresentou a capacidade em modificar a morfologia da fase CA_6 .

GUO E COLABORADORES [26], relataram que o ZnO promoveu a sinterização entre os grãos de CA_6 e, assim, melhorou a resistência mecânica de cerâmicas a base de CAC após queima acima de 1500 °C. Isso porque o ZnO se comporta como um agente mineralizante ou aditivo de sinterização.

LIU E COLABORADORES [20], adicionaram diferentes teores de ZnO (0,0; 1,0; 2,0; 3,0 e 4,0% em massa) em espinélios de MgO pré-formado, e

observaram comportamento semelhante aos dois concorrentes mecanismos descritos anteriormente (expansão e sinterização). A Figura 9 mostra que em todas as composições, da temperatura inicial do ensaio até aproximadamente 1150 °C, ocorre o fenômeno da expansão, principalmente, não somente devido as reações de espinelização, mas também a expansão dos óxidos presentes em função da temperatura. De 1150 °C em diante, nota-se a queda da variação dimensional das amostras, onde o fenômeno de sinterização prevalece.

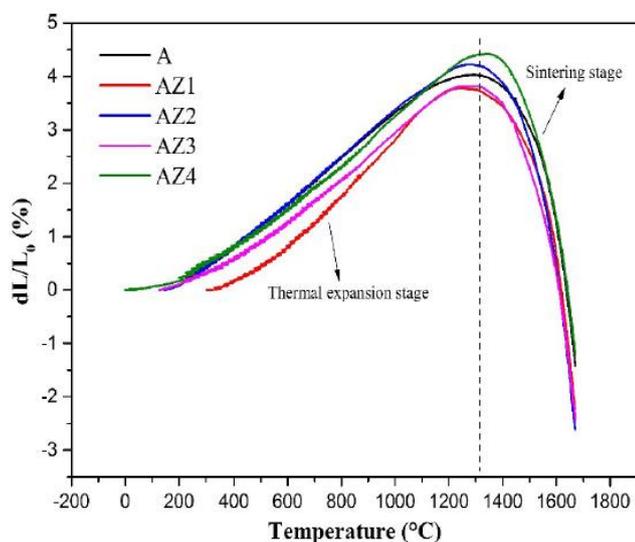


Figura 9: Curvas de variação dimensional em amostras cilíndricas contendo espinélio de MgO com diferentes concentrações de ZnO (0,0; 1,0; 2,0; 3,0; e 4,0% em massa) para as amostras A, AZ1, AZ2, AZ3 e AZ4 respectivamente [20].

O comportamento da Figura 9, pode ser avaliado de acordo com uma relação linear proposta por KOGA [24], conforme a equação 3:

$$\ln \beta = -\frac{E_a}{RT} + C \quad (3)$$

Onde β é a taxa de aquecimento e E_a é a energia de ativação de sinterização, R é a constante universal dos gases, T a temperatura e C , uma constante. Neste trabalho os autores determinaram os coeficientes de correlação por meio do ajuste das curvas obtidas e concluíram que o valor de E_a decresce conforme se elevam os teores de ZnO, concluindo que a zincita favoreceu o efeito sinterizante nos sistemas estudados. O efeito sinterizante foi fortalecido por meio da avaliação da densidade aparente dos compósitos e a densidade aumentou gradativamente com o teor de ZnO adicionado (0,0 para 4,0%-p), de valores de $3,09 \text{ g/cm}^3$ para $3,27 \text{ g/cm}^3$, enquanto a porosidade aparente decresceu de 13,9 para 9,6%. Tal fato pode ser associado formação de uma solução sólida por difusão iônica que permite a transferência de massa em elevadas temperaturas, promovendo ligações cerâmicas mais resistentes entre as partículas de espinélios pré-formados [20].

3.2.2 Sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ (ZnAl_2O_4)

O aluminato de zinco (ZnAl_2O_4 , $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, ZA), pertence ao grupo dos espinélios e seu uso em refratários é relatado a partir da década de 90. Sua aplicação justifica-se por apresentar elevada temperatura de fusão ($1950 \text{ }^\circ\text{C}$), baixo coeficiente de expansão térmica (7×10^{-6} ; $25 \text{ }^\circ\text{C} - 900 \text{ }^\circ\text{C}$) e boa resistência ao ataque de ácidos e álcalis [8,27]. A Figura 10 elucida de maneira esquemática o diagrama binário do sistema ZnO- Al_2O_3 , sendo observada que a reação estequiométrica do aluminado de zinco se encontra aproximadamente com a adição de 44,0 % de ZnO e 56,0 % de Al_2O_3 em peso de cada óxido. A ganita apresenta fusão congruente e a temperatura de fusão do ZnAl_2O_4 é de $1950 \text{ }^\circ\text{C}$ [28].

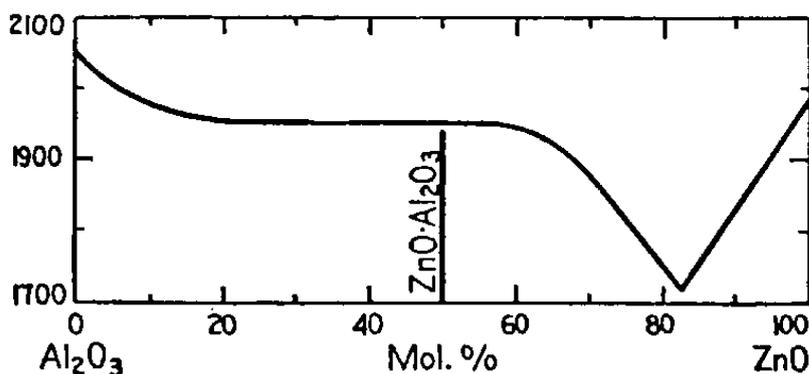


Figura 10: Representação esquemática do diagrama ZnO-Al₂O₃.

De maneira análoga, utilizando a equação 1 para cálculo teórico da expansão do sistema Al₂O₃-ZnO [14,42] e levando em consideração os parâmetros: a estequiometria (56,0% Al₂O₃ e 44,0% ZnO) e densidades teóricas para a Al₂O₃ igual a 3,99 g/cm³, 5,66 g/cm³ para ZnO (dados deste autor) e 4,65 g/cm³ para ZnAl₂O₄ (dados deste autor), obtemos uma densidade calculada de aproximadamente 4,59 g/cm³ conforme equação 4.

$$\frac{1}{\rho} = \frac{Al_2O_3 \%p}{\rho Al_2O_3} + \frac{ZnO \%p}{\rho ZnO} = \frac{0,56}{3,99} + \frac{0,44}{5,66} \rightarrow \rho \sim 4,59 \frac{g}{cm^3} \quad (4)$$

Fazendo a razão da densidade calculada pela teórica, temos uma retração de aproximadamente -1,26%, apresentado na equação 5.

$$\Delta V = \left(\frac{4,59}{4,65} - 1 \right) \times 100 \sim -1,26 \% \quad (5)$$

Em um estudo sobre os mecanismos de formação do espinélio de zinco, marcadores inertes foram colocados nas interfaces de reação para identificar como ocorre o processo de difusão durante essa reação. BRANSON [12] concluiu que diferentemente do que ocorre na formação do MgAl₂O₄, onde ocorre um processo de interdifusão do MgO para alumina e vice e versa, no sistema

ZnO-Al₂O₃, o ZnO é a espécie difusora, pois os marcadores colocados na interface ZnO-ZnAl₂O₄ permaneceram estáticos. Estes resultados indicam que o processo de formação de ZnAl₂O₄ não é um processo de contra difusão e sim uma transferência de massa unilateral. Em um processo de contra difusão ambos os marcadores apresentariam movimento. Tal fato, contribui para a compreensão dos reais motivos do aluminato de zinco propiciar a formação antecipada da fase espinélio quando comparado ao MgO. O ZnO apresenta uma taxa de difusão elevada e a reação depende apenas da difusão do Zn²⁺ e da presença de oxigênio, enquanto no aluminato de magnésio, depende da difusão do Mg²⁺ e do Al³⁺, que apresentam taxas de difusão distintas. A Figura 11 [12], apresenta o diagrama esquemático sobre a reação de espinelização do aluminato de zinco.

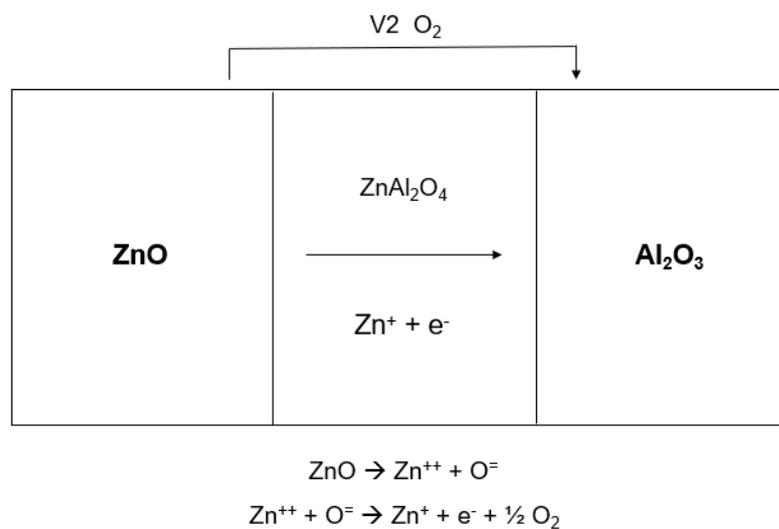


Figura 11: Representação esquemática do processo de reação em estado sólido para o sistema ZnO-Al₂O₃. Adaptado de [12].

Conforme discutido anteriormente, apenas o Zn²⁺ difunde para a alumina e devido a este fato, esta reação é altamente dependente da presença de oxigênio, tornando a sinterização no vácuo ou com pressões de oxigênio muito baixas praticamente nula. Apesar da semelhança entre os dois estudos voltados para a sinterização de misturas equimolares entre dois óxidos, os sistemas (ZnO-

Fe_2O_3 e $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$) apresentam diferenças significativas. Em temperaturas inferiores a $1300\text{ }^\circ\text{C}$, a reação entre ZnO e Fe_2O_3 ocorre por um mecanismo de contra difusão de Wagner, no qual os cátions migram em direções opostas e os íons de oxigênio permanecem essencialmente estacionários [18], sendo este mecanismo de espinelização semelhante ao do sistema $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$. Em contrapartida, o mecanismo de reação no sistema $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$, não é claro. BRANSON [12] apresenta que a reação entre a zincita e alumina, ocorre por um mecanismo de estado sólido, no qual, a difusão dos íons Zn^{2+} , na camada de ZnAl_2O_4 , é quem comanda a taxa de espinelização, por ser o íon que se movimenta na interface de reação. Outra diferença significativa entre os dois sistemas é a magnitude observada da expansão que acompanha a reação entre as misturas físicas dos dois óxidos. Para o sistema $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ [29], a expansão é normalmente inferior a 3,0% em volume, enquanto para o sistema $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ é aproximadamente 9,0%, em um tratamento térmico por 10 horas a $900\text{ }^\circ\text{C}$ [30]. Esta diferença entre os sistemas acima é devido a desigual difusão entre elementos presentes, sendo que no primeiro caso ocorre uma inter difusão, e no segundo a difusão unilateral [30].

A reação de sinterização em misturas contendo ZnO e Al_2O_3 foi interesse de estudo de LEBLUD E COLABORADORES [30]. Com o objetivo de compreender a cinética da reação por meio da solução sólida e dos mecanismos de formação do aluminato de zinco, foi realizada uma abordagem entre a correlação da coexistência reacional em estado sólido com a cinética de expansão. Conclui-se que, ao utilizar grãos mais finos de ZnO em relação aos grãos de alumina, os modelos clássicos de difusão (Valensi-Carter) podem explicar os resultados considerando que raios das partículas e sua razão devem apresentar um número de coordenação igual a 6, ou seja, um átomo é rodeado por outros 6 vizinhos. Como visto anteriormente, o ZnAl_2O_4 será formado na interface de contato entre os óxidos por meio da difusão unilateral de Zn^{2+} e gerando a porosidade nos locais onde antes existiam ZnO . Conclui-se, que um compacto homogêneo de óxido de zinco com óxido de alumínio, quando expostos a elevação linear de temperatura, deve promover uma reação de espinelização seguindo as etapas: início da difusão de óxido de zinco para a

alumina na faixa de temperatura entre 600 °C e 700 °C; um desordenamento da estrutura do espinélio entre 700 °C e 800 °C, e acima de 800 °C, ocorre um rearranjo desta estrutura desordenada anteriormente, resultando na fase estabilizada de espinélio [2,12,30].

Devido a este fato, a adição de zincita tornou-se objeto de muitos estudos que buscam conhecer seus mecanismos reacionais e os potenciais aplicações utilizando o ZnO em cerâmicas. A formação da fase de espinélio *in-situ*, contribui para a melhoria da resistência mecânica por meio das ligações cerâmicas formadas e do preenchimento de vazios e defeitos por meio da sua estrutura expansiva. LI E COLABORADORES [8], estudaram a adição de até 0,6%-p de Zn(OH)₂ em concretos ligados a CAC e observaram o aumento das propriedades mecânicas a frio (RFTA e RCTA), após o tratamento térmico em 800 °C, e correlacionaram este efeito com a formação de aluminato de zinco nesta faixa de temperatura. Conforme aumentou-se a adição deste óxido, encontrou-se valores de resistência mecânica superiores após a queima de 1100 °C. Outro benefício relevante foi que durante a decomposição do hidróxido de zinco foi gerada uma microporosidade na microestrutura, e com isso contribuiu para uma melhor estabilidade dimensional em concretos ligados a CAC contendo hidróxido de zinco. No entanto, em ambas as temperaturas de queima, observaram o aumento da porosidade aparente e menores valores de densidade, resultado comumente encontrado em concretos ligados a CAC nestas mesmas condições. Adicionalmente, foi comprovado que a adição de Zn(OH)₂ contribui de maneira significativa para a elevação da resistência mecânica, por meio da formação de ligações cerâmicas nas condições avaliadas. Outra conclusão, foi que a adição do hidróxido de zinco contribui para a maior estabilidade dos concretos, pois ocorreu um balanceamento entre a expansão proveniente da espinelização e da formação de fases contendo CaO e Al₂O₃, e a retração proveniente da densificação e sinterização das amostras avaliadas.

Em outro estudo similar, GUO E COLABORADORES [26] avaliaram a evolução e a melhoria das propriedades em concretos ligados a CAC após queima em elevadas temperaturas com a adição de carbonato de zinco. Foi observado o aumento da resistência mecânica e conclui-se que o ZnO favoreceu

o efeito de sinterização, pois ao se decompor, o carbonato deixou uma fonte extremamente reativa de Zn^{2+} , resultando na antecipação da reação de espinelização. Somado a este benefício, foi observado que a adição de carbonato de zinco favoreceu o crescimento acicular característico da fase hibonita (CA_6).

3.2.3 Espinélios complexos: formação e interesse tecnológico

Os aluminatos cristalinos de interesses tecnológicos, possuem usos que vão além das aplicações refratárias. Os espinélios também podem ser aplicados em dispositivos eletrônicos por apresentarem propriedades dielétricas e óticas interessantes [32], propriedades isolantes para serem usados como suporte de catalisadores [33] e em dispositivos eletrônicos.

Conforme mencionado anteriormente, os aluminatos apresentam fórmula química geral de AB_2O_4 , sendo A representado por um cátion bivalente (Mg, Zn, Co, Cr, Mn e Ni). Segundo JAGADEESHWARAN E COLABORADORES [31], a estrutura de espinélio pode ser caracterizada dentro de três tipos, dependendo da distribuição catiônica na estrutura unitária: normal, inversa ou aleatória, ou mista. Neste trabalho foi objeto de estudo este terceiro tipo de estrutura que será denominada como complexa. Estruturas de aluminatos complexos são aquelas que apresentam um intercâmbio de íons de metais de transição com valência M^{2+} , preservando a neutralidade do sistema e sem deformar significativamente a estrutura unitária do cristal [34]. Para tanto, este fenômeno somente é possível, quando os íons que irão se alternar dentro da célula unitária apresentarem raios iônicos semelhantes.

3.2.3.1 Sistema ternário Al_2O_3 -MgO-ZnO

O espinélio complexo de interesse para este trabalho é o composto por alumina e os íons que irão se alternar dentro da estrutura cúbica serão provenientes do MgO e ZnO. Adicionalmente, o óxido de zinco pode atuar como reagente para a formação de espinélio *in-situ*, ou como um agente mineralizador

ou sinterizante para aprimorar as propriedades mecânicas de tijolos refratários. Conforme a literatura [10,12], a reação de espinelização, quando a zircita está presente, inicia-se próximo dos 800 °C. Esta reação contribui para o fechamento de juntas em painéis de aço e apresenta excelentes propriedades de resistência ao ataque químico por escória e metal líquido.

Utilizando o software FACTSAGE®, para realização de simulações, em função da temperatura e com a pressão de 1 atmosfera para o sistema ternário composto por ZnO-MgO-Al₂O₃, foi identificado o surgimento do campo descrito como “spinel”, indicando que existe uma fase em uma determinada faixa de composição e temperatura onde pode coexistir as duas fases de aluminato distintas, em solução sólida ou em uma estrutura de espinélio complexa. Esta fase teve início em 1000 °C e seu campo no diagrama ternário aumentou conforme a elevação da temperatura. Na Figura 12, este campo é apresentado.

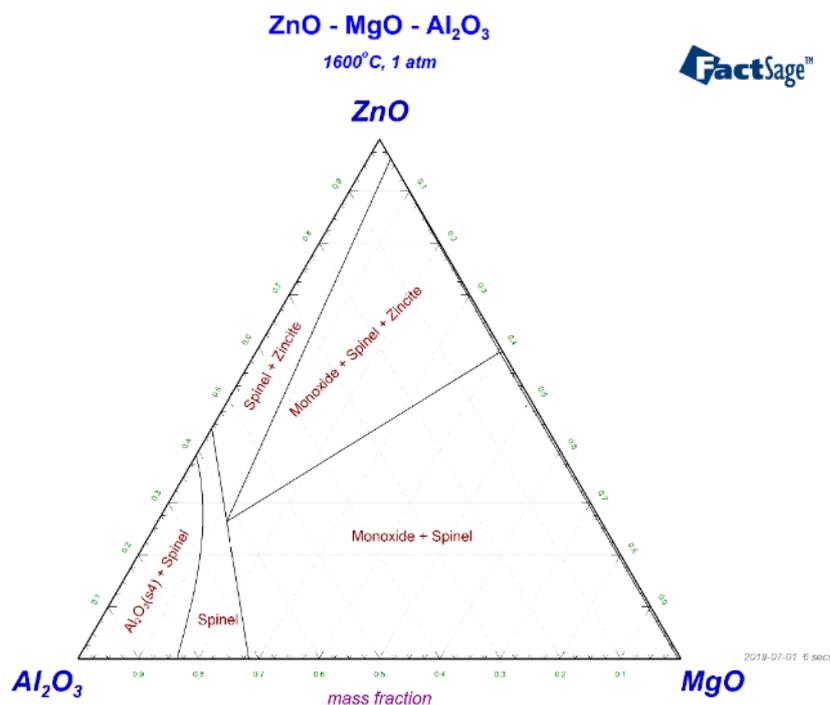


Figura 12: Simulação do sistema ternário ZnO-MgO-Al₂O₃ na temperatura de 1600 °C a 1 atm.

Além disso, Zn^{2+} e Mg^{2+} , apresentam raios iônicos semelhantes ($r_{Zn^{2+}} = 0,074$ nm e $r_{Mg^{2+}} = 0,072$ nm). PETROVA E COLABORADORES [28], avaliando os dois sistemas binários $MgAl_2O_4$ - $ZnAl_2O_4$, construíram um diagrama de fases pela análise de difração de raios-X, conforme a Figura 13. Observa-se a formação de uma série contínua de solução sólida extremamente estável entre estes dois compostos desde a temperatura ambiente até a fusão de cada um dos elementos. A formação desta solução sólida ocorreu por meio da substituição do Mg^{+2} por Zn^2 .

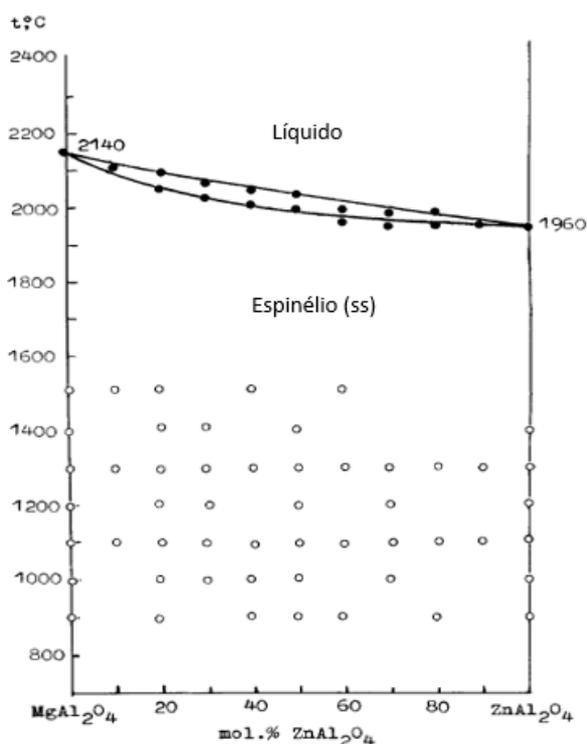


Figura 13 – Diagrama de fase do sistema $MgAl_2O_4$ - $ZnAl_2O_4$. Adaptado de [28].

WUENSCH E COLABORADORES [35], determinaram o coeficiente de difusão do Zn^{+2} em cristais de MgO . A taxa de autodifusão em óxidos refratários é de extrema importância, devido a influência direta em várias propriedades que se desenvolvem em função da temperatura. Observaram que os óxidos de zinco e de magnésio apresentam solubilidade entre si, sendo a do Zn^{+2} no MgO , com valores mais consideráveis em relação a do Mg^{2+} em ZnO . Na temperatura de

1645 °C, até aproximadamente 61,0% de ZnO pode substituir o MgO e, aproximadamente, 10,0% de MgO pelo óxido de zinco. Estes resultados ajudam a compreender a dificuldade em diferenciar espinélios desses dois óxidos com a alumina nas análises de difração de raios-X, quando presentes no mesmo sistema. Outros valores de solubilidade podem ser encontrados entre ZnO e MgO mostrando que o efeito da influência da temperatura na mobilidade do Zn^{+2} é elevada, mesmo em temperaturas inferiores, reforçando a espinelização antecipada do $ZnAl_2O_4$ quando comparada ao $MgAl_2O_4$. O efeito de solução sólida em altas temperaturas, com o Zn^{+2} substituindo Mg^{+2} , também foi observado por WANG E COLABORADORES [22]. A presença de Zn^{2+} no sistema, contribuiu para a aceleração da formação de aluminato de magnésio por meio da presença do composto proveniente da solução sólida de $(Mg_{1-x}Zn_x)Al_2O_4$.

Diferentes métodos de síntese do aluminato complexo são relatados na literatura, como por exemplo, sol-gel, hidrotérmico, combustão e co-precipitação. Porém, apenas o método de reação em estado sólido é de interesse tecnológico para este trabalho, por ser o único utilizado para produção em grande escala de matérias-primas de espinélios pré-formados [18]. JAGADEESHWARAN E COLABORADOR [31], avaliaram o efeito da temperatura de sinterização e a substituição de cátions bivalentes em amostras de aluminatos de espinélio complexo ($ZnO_{0,5}MgO_{0,5}Al_2O_4$) produzidas por meio do método de co-precipitação química. Conforme a temperatura é aumentada, a concentração de íons Zn^{2+} cresce, enquanto os íons Mg^{2+} decrescem. Tal resultado contribui para a validação das existências de espinélios complexos e sobre a capacidade do ZnO em formar solução sólida com os elementos presentes.

MOHAN E COLABORADORES [21], avaliaram a adição do óxido de zinco em até 2,0%-p, como aditivo de sinterização em compactos de aluminato de magnésio estequiométrico utilizando barras conformadas com pressão uniaxial de 150 MPa e sinterizadas nas temperaturas entre 1200 °C e 1600 °C. Observaram o aumento da formação de fase de espinélio e da densidade aparente em função do teor de ZnO presente na composição. Os autores ainda correlacionaram o diagrama binário entre MgO-ZnO para explicar o efeito sobre

as fases formadas por meio da solubilidade de um elemento ao outro, onde apenas 4,0% de MgO pode ser solubilizado no ZnO, enquanto o MgO permite 56,0% de solubilidade a 1600 °C. Outro fato é que, os íons apresentam os potenciais de ionização e raios iônicos semelhantes, o que contribuem para o aumento do processo de difusão e a formação de espinélio.

Adicionalmente, o ZnO apresenta capacidade de criar vacância aniônicas na alumina, o que acelera a reação de espinelização [4,5]. Como a reação de formação de aluminatos é um processo associado a expansão volumétrica, a presença de zinco auxilia o processo de contra difusão, devido a criação da vacância de ânion (O^{-2}), conforme relatado por GHOSH E COLABORADORES [23]. Como resultado das vacâncias adicionais o aumento da difusão em estado sólido antecipa a reação e pode ser completada em temperaturas inferiores.

É observado uma influência positiva quando o ZnO é adicionado no sistema MgO- Al_2O_3 . Ocorre uma redução da temperatura de densificação e na retração das amostras quando comparadas sem este óxido. Este fenômeno foi verificado por MOHAN E COLABORADORES [21], visto que ao realizarem ensaios de dilatométrica, verificaram o início da sinterização em temperaturas menores e observaram na microscopia eletrônica de varredura (MEV) a presença de ZnO nos contornos do agregado. Isso dificultou o movimento dos contornos de grãos, dificultando o crescimento dos cristais, favorecendo a sinterização e a retração total do sistema Al_2O_3 -MgO-ZnO. Estes resultados corroboram com os valores obtidos para as propriedades físicas após tratamento térmico a 1600 °C para 0,0% e 2,0%-p de ZnO onde os resultados de densidade foram de 3,03 g/cm³ para 3,17 g/cm³ e a porosidade de 5,88% para 0,82%.

A adição de ZnO também influenciou as propriedades mecânicas, sendo que a amostra com adição de 2,0%-p apresentou os maiores valores de resistência a flexão a frio, de 240 MPa, contra 53 MPa obtidos na amostra referência. Quanto a resistência ao choque térmico, observou-se que conforme se eleva o teor deste aditivo, maior a capacidade em resistir a formação de defeitos durante a ciclagem térmica. Provavelmente, este efeito está relacionado ao *mismatch* de valores de expansão térmica entre os espinélios e óxidos

presentes na microestrutura, promovendo o surgimento de microfissuras na matriz refratária e demanda uma maior necessidade energética para propagação das trincas pelo material.

Existem estudos sobre a melhoria das propriedades mecânicas em materiais magnésio espinelizados (MagSpinel) por meio da adição de diferentes teores de ZnO e Al₂O₃ em MgO, formando ZnAl₂O₄ e MgAl₂O₄. Importantes mudanças microestruturais e aumento das propriedades mecânicas, inclusive a resistência ao choque térmico foram observadas devido: i) à formação da fase ZnAl₂O₄, promovendo elevada resistência ao início e propagação de trincas em temperaturas intermediárias; ii) propagação de microfissuras; iii) fim da propagação da trinca ao encontrar poros, defeitos, microtrincas ou partículas de aluminato de zinco; iv) a presença das diferentes fases de aluminatos (Mg e Zn); v) aumento de densificação e redução significativa no tamanho dos grãos de MgO [10].

AKSEL [10] calculou o tamanho médio de grão de MgO para diferentes composições: i) MgO puro = 67,23 µm, ii) composição com MgO-30,0% espinélio de magnésio pré-formado = 31,19 µm e iii) MgO-30% espinélio pré-formado com 20,0% ZnAl₂O₄ (adicionado como ZnO + Al₂O₃) = 17,93 µm. Observou que ocorreu redução significativa no tamanho médio dos grãos de MgO com a presença do ZnO. Concluiu que a formação do ZnAl₂O₄ preveniu que o crescimento dos grãos de MgO, impedindo a movimentação dos contornos dos grãos e a diminuição do tamanho médio dos cristais [10]. Nesta mesma composição (M-30%S-20% ZnAl₂O₄), a fratura foi analisada por meio de imagens de microscopia. Foi observado que: i) a presença de apenas agregados de MgO favorece somente a formação de trincas intragranulares; ii) a adição do espinélio pré-formado (MgAl₂O₄) ao agregado de MgO favorece as trincas intergranulares, e, iii) a adição de aluminato de zinco favorece os dois tipos de trincas, com maior predominância para as intergranulares, devido a diferença entre a expansão térmica das fases presentes [10,36] (α) dos MgO, ZnO e Al₂O₃ ($\alpha_{\text{MgO}} = 13,6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_{\text{ZnO}} = 6,8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 8,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). Essas fases tensionam a microestrutura, e promovem a formação de microfissuras interligadas, que atuam

como mecanismo de tenacificação e aumentam a energia necessária para uma trinca propagar.

GHOSH E COLABORADORES [23], alcançaram a densidade teórica de 99,0% ao estudar o comportamento da densificação proveniente da adição de ZnO e nas propriedades do espinélio de aluminato de magnésio na temperatura entre 1500 °C - 1650 °C. Ainda foi reportado o incremento na resistência ao choque térmico e na resistência a flexão quando 1,0% de ZnO foi adicionado ao sistema.

Foram avaliados, comparativamente, diferentes teores de ZnO e Al₂O₃ reagidos *in-situ* e adicionados ao MgO-MgAl₂O₄ pré-formado e, observou-se que a densidade dos compósitos com adição de ZnO e Al₂O₃ foram superiores à referência. De maneira análoga, nos compósitos com maiores densidades foi observado diminuição da porosidade [10]. Estes resultados intensificam a função sinterizante e mineralizador que o ZnO pode apresentar quando adicionado como aditivo. A reação de formação do aluminato de zinco contribui para elevar a densidade por meio da formação de espinélios nos poros, provocando um maior fechamento da microestrutura. A avaliação da resistência mecânica em função da adição dos aditivos (5,0; 10,0; 20,0; 30,0% de ZnO + Al₂O₃), adicionados ao MgO com dois teores de espinélios pré-formados de magnésia (20,0% e 30,0%) e comparados com a referência (MgO-MgAl₂O₄), mostraram que as composições com 20,0% e 30,0% de espinélio pré-formando apresentaram uma evolução de propriedade muito similar, porém, foi notado uma diferença significativa, de cerca de 3,4 vezes maior, quando 30,0% de aditivo foi adicionado. Efeito similar foi visto no módulo elástico.

Também foram avaliadas propriedades de tenacidade à fratura pelo método da indentação e de energia de fratura (γ_{wof}). Foi observado que a adição de aluminato de zinco, em teores acima de 20,0%, contribuiu de maneira significativa quando comparados a amostra referência. Ao avaliar os valores do tamanho de defeito crítico, também notou-se a influência positiva do aumento dos teores de Al₂O₃-ZnO, sendo associada a melhoria das propriedades mecânicas aos mecanismos de tenacificação [10].

LIU E COLABORADORES [20], observando as microestruturas obtidas em seu estudo, relataram que a amostra de referência sem adição de ZnO apresentou porosidade inter e intragranular, não homogêneas em morfologia e em dimensão. Enquanto isso, nas amostras com adição de ZnO, foi visível a alteração do volume e morfologias dos poros. Ao realizarem análises de EDS, não foram encontradas partículas de ZnO ou de $ZnAl_2O_4$, resultado no qual, reforça a hipótese sobre a capacidade do óxido de zinco de manter-se em solução sólida neste sistema.

A literatura apresenta diversos autores que investigaram a resistência ao ataque por escórias básicas utilizadas no refino secundário de produção do aço e os mecanismos de desgaste em concretos refratários. Entretanto, devido as desvantagens já mencionadas anteriormente sobre o desafio em definir a quantidade ideal de espinélio presente na matriz para cada aplicação para materiais refratários, a literatura apresenta um teor ótimo de aluminato presente na formulação na faixa de 15,0%-p a 30,0%-p. Quando o conteúdo de espinélio na formulação for baixo, seja reagido *in-situ* ou pré-formado, ocorre um severo ataque químico. Por outro lado, se for adicionado em excesso, principalmente se reagido *in-situ*, observa-se elevada infiltração, devido a expansão do material e a presença de trincas formadas na microestrutura [4,5].

3.3 Aplicações de tijolos refratários em panela de aço

Dependendo do “know how”, localização geográfica e histórico da empresa refratária, uma extensa gama de produtos, conceitos e tecnologias de materiais refratários podem ser aplicados em panelas de aço para a busca da melhor performance e produtividade dos clientes. Este equipamento pode ser dividido em regiões devido às solicitações químicas e os produtos aplicados podem ser básicos e não básicos. A região do fundo da panela, onde na maioria dos casos são aplicados tijolos AMC (Alumina-Magnésia-Carbono), são denominados como tijolos da sola ou impacto. Esses tijolos precisam conciliar a resistência química com resistências mecânicas elevadas para suportarem o impacto provocado pela queda da sucata e/ou do metal líquido durante o

enchimento da panela. Uma segunda região, classificada como linha de metal, que tem enfoque dos estudos neste trabalho, necessitam apresentar resistência ao ataque ácido/alcalino e elevada resistência a ciclagem térmica. Nesta região é comum a utilização de tijolos MAC (magnésia-alumina-carbono), e em desenvolvimentos mais recentes, tijolos de alta alumina isentos de quaisquer fontes de carbono. A terceira região, onde tijolos MgO-C (Magnésia-Carbono) são aplicados, precisam apresentar elevada resistência química ao ataque por escórias e resistência ao choque térmico.

Uma das mais importantes etapas que visam garantir a qualidade e preservar as propriedades dos revestimentos refratários utilizados é o aquecimento inicial da panela de aço, no qual busca-se minimizar o dano causado pelo primeiro contato entre o tijolo e o líquido. Um pré-aquecimento não adequado do revestimento refratário pode resultar em um desempenho baixo do refratário, ou em alguns casos, até acarretar o afastamento antecipado do equipamento por furos de carcaça ou até acidentes. No caso das composições de interesse neste trabalho, o primeiro aquecimento do equipamento tem como função usar essa energia para o desenvolvimento de propriedades e microestruturas. Esta tecnologia de produtos curados aplicados em panela de aço, isentos de carbono, contribui para menor emissão de CO₂, menor condutividade térmica, diminuindo a temperatura de carcaça e conservando maior quantidade de energia dentro do sistema de produção, entre outras vantagens.

3.3.1 Utilização de painéis de aço no refino secundário

A panela de aço é composta por revestimentos refratários que mantêm contato direto com o metal e/ou escória, como pode ser observado em uma representação esquemática na Figura 14. Atrás do revestimento de trabalho é aplicado o revestimento permanente ou de segurança, que tem como principal função proteger a carcaça metálica caso o tijolo de trabalho falhe. Este revestimento também tem funções estruturais que facilita a montagem do tijolo de trabalho e contribuir com a redução da temperatura de carcaça por ser mais

um obstáculo para a condução térmica. Adicionalmente, pode-se utilizar uma massa refratária, denominada “backfill” para melhorar a montagem do revestimento. Por fim, pode ser usado um material isolante, para diminuir a carga térmica sofrida pela carcaça do equipamento.

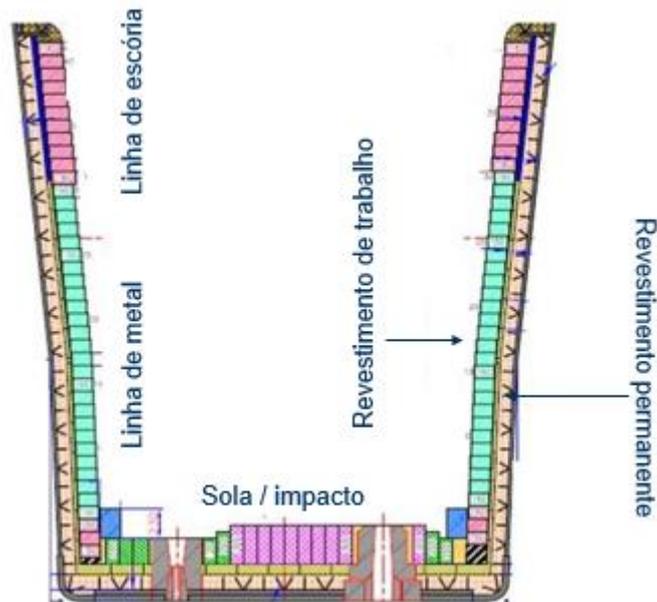


Figura 14: Diferentes regiões e revestimentos que compõem uma panela de aço do refino secundário. Adaptado de [37].

O pré-aquecimento da panela ocorre até aproximadamente 1000 °C e pode variar conforme a estrutura de cada aciaria. O sucesso desta etapa está relacionado com: tamanho da panela, os tipos de revestimentos refratários aplicados no projeto, a taxa de aquecimento, a duração do aquecimento, a fonte de calor, o método de aquecimento, entre outros fatores. Os mesmos cuidados devem ser considerados quando, por algum motivo operacional, a panela necessite ficar fora de operação ou durante o resfriamento total do equipamento.

3.3.2 Tijolos refratários utilizados em painéis de aço

No processo de refino secundário, refratários Alumina-Magnésia-Carbono (AMC) ou Magnésia-Alumina-Carbono (MAC) são amplamente utilizados em

panelas de aço. Entretanto, com o surgimento de uma demanda crescente por aços cada vez mais limpos tornou-se de grande interesse o desenvolvimento e estudos em materiais isentos de fontes de carbono. Como alternativa para os tijolos AMC ou MAC, foram estudados e desenvolvidos tijolos de alta alumina, isentos de carbono, com adição de fontes de MgO para que ocorra a formação de espinélios *in situ* ou adição de espinélios pré-formados. O uso de espinélios melhora a resistência a corrosão e contribui para o eficiente fechamento das juntas, por meio da expansão controlada entre os tijolos. Entretanto, a quantidade de espinélio deve ser ajustada para evitar a expansão excessiva que promova tensões entre os tijolos e o surgimento de trincas.

Segundo GRUBER E HARMUTH [38], alguns mecanismos que podem favorecer os danos nas juntas dos tijolos, são: i) aquecimento brusco na face quente durante o pré-aquecimento provocando tensões compreensivas entre os tijolos; ii) falha por compressão favorecida por tensões na direção da circunferência da equipamento (formato dos tijolos ajudam prevenir este efeito); iii) diferenças significativas entre os coeficientes de expansão do revestimento de trabalho e fases formadas com elementos da escória; iv) resfriamento rápido entre corridas e, v) expansões no revestimento de segurança que podem ocasionar em solicitações mecânicas no tijolo de trabalho, entre outros.

Para o sucesso do material refratário é imprescindível que o revestimento tenha um desgaste controlado e seja compatível com o ambiente no qual será aplicado. Desde a primeira corrida ocorre a interação entre o líquido e o refratário e uma fina camada de escória vai sendo assentada na face quente do tijolo, que adere e infiltra na microestrutura do material [37]. Fazendo uma comparação com o que ocorre nos metais, essa camada é de suma importância para desacelerar a taxa desgaste, por meio da formação de uma espécie de “camada de passivação” no material. Em campo, outros nomes utilizados para se referir a esta camada são, “coating” ou cascão. A formação desta camada também sofre influência da velocidade de resfriamento da panela e entre um ciclo produtivo e outro. Quanto mais lento, melhor será a interação com a matriz do material e a qualidade deste “coating”. Caso seja removida pelo líquido no próximo ciclo, uma nova superfície original do refratário ficará exposta à corrosão e à abrasão,

podendo ocorrer a densificação da face quente, acarretando o destacamento de partes do refratário, efeito este conhecido como “spalling” estrutural. Duas principais variáveis podem favorecer ou prejudicar a formação desta camada: o tipo de refratário utilizado e o método utilizado no processo para acalmar o aço (Si, Al, ou Si + Al).

BARATHI E COLABORADORES [37], estudaram e identificaram as regiões que compõem o “coating”, que variam conforme o gradiente de temperatura e elementos infiltrantes, no sentido da face quente em direção a fria. A Figura 15, apresenta as 4 áreas, nas quais podemos exemplificar como sendo: 1 – camada externa de metal/escória (cascão ou “coating”); 2 – camada apresentando infiltração e reação com a matriz; 3 – uma camada descarbonizada (apenas em refratários contendo carbono) devido oxidação da fonte de carbono e 4 – refratário original com presença de carbono e oxidação dos antioxidantes.

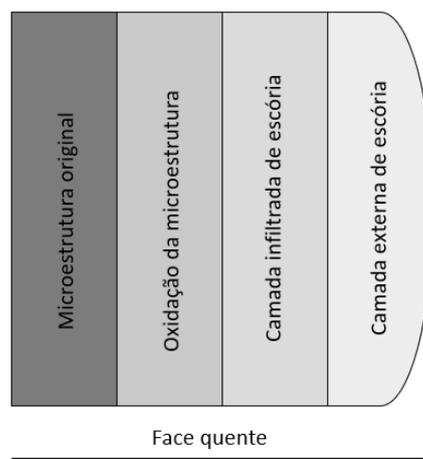


Figura 15: Esquema mostrando as diferentes regiões que podem compor a camada passiva de refratários contendo carbono [adaptado de 37].

3.3.3 Tijolos refratários isentos de carbono curados para panela de aço

A crescente demanda pelas usinas por aumento de produtividade e por processos e aços mais limpos, incentivou que novas tecnologias fossem desenvolvidas. BHARATI E COLABORADORES [37], sugerem que a grande

maioria das contaminações não metálicas nos aços são provenientes do material refratário aplicado no revestimento nas linhas de trabalho e/ou escória.

Poucos estudos relatam o uso de tijolos curados isentos de carbono aplicados como revestimento de trabalho em painéis de aço. Este novo conceito de tijolo refratário é algo disruptivo e que, de certa forma, vai na contramão da teoria da utilização de fonte de carbono (grafita, resinas, piches etc.) para diminuição do ângulo de molhamento formado durante a interação líquido/refratário e conseqüentemente, menor ocorrência de infiltração. Outra vantagem do uso de grafita em tijolos refratários é por apresentar boas propriedades quanto a resistência ao choque térmico. Entretanto, existem estudos que comprovam que quanto maior a quantidade de carbono presente no material, devido sua alta condutividade térmica da grafita, por exemplo, maior será o dano causado e a temperatura sentida na carcaça da panela de aço.

3.3.4 Vantagens da espinelização *in-situ* versus espinélio pré-formado

Tijolos refratários pré-espinelizados ou espinelizados *in-situ* podem apresentar características físicas e químicas muito similares, porém, as propriedades mecânicas e variações dimensionais se desenvolvem de maneira muito distintas durante a aplicação. Entretanto, existem grandes diferenças entre estes dois conceitos tecnológicos e tais fatores devem ser muito bem analisados para a definição de qual material refratário aplicar em painéis de aço utilizadas no refino secundário.

Tijolos de alta alumina contendo espinélios previamente formados apresentam como vantagem, maior estabilidade volumétrica, quando pequenas variações lineares e volumétricas são desejadas. Também favorecem as propriedades mecânicas a quente e a resistência ao choque térmico em temperaturas inferiores.

Existem dois tipos de expansão que pode ocorrer em material refratário moldado: i) a expansão térmica reversível, que ocorre em função da temperatura como uma expansão natural dos óxidos; ii) expansão térmica irreversível, que pode ser controlada ou não, sendo proveniente das reações e fases formadas

em função da temperatura durante o uso do tijolo [38]. Essas expansões podem ser determinadas por meio de dilatometria, sinterabilidade assistida, medidas das dimensões antes e depois da exposição a temperatura, entre outras técnicas.

CINTRA E COLABORADORES [25], avaliaram o efeito expansivo de concretos a base de CAC com espinelização *in-situ* versus espinélio pré-formados em composições de alta alumina. Observaram que a variação linear dimensional é superior nas reações *in-situ* (Al-Mg) em função da temperatura. Este efeito é apresentado na Figura 16, onde o concreto com espinélio pré-formado (Al-Sp) retraiu entre as temperaturas de 1150 °C a 1300 °C, e após esta última temperatura, expandiu devido as formações das agulhas de CA_6 . As mudanças dimensionais correlacionaram diretamente com os resultados obtidos de porosidade aparente para os materiais de estudo, no qual, as porosidades das amostras *in-situ* foram maiores quando comparadas ao material com a composição contendo espinélio pré-formado. Tal fato, pode influenciar diretamente e negativamente as propriedades mecânicas e ao ataque químico por escória, devido a maior porosidade expor a matriz, facilitando a infiltração do líquido.

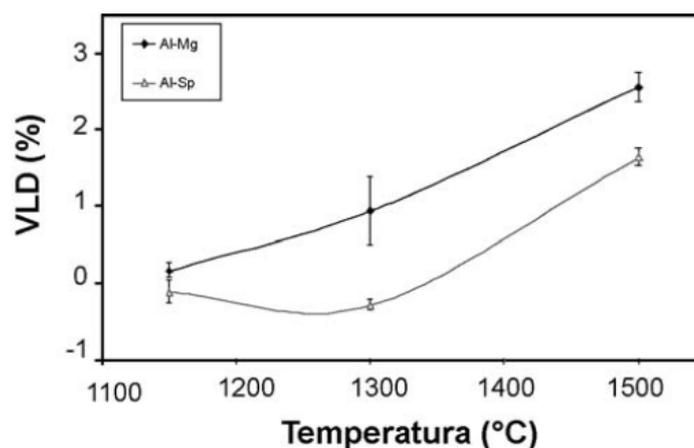


Figura 16: Expansão residual em função da temperatura de composições com espinelização *in-situ* (Al-Mg) ou com adição de espinélios pré-formados (Al-Sp) [25].

Mesmo com as inúmeras aplicações industriais para o aluminato de magnésio pré-formado, seu uso ainda é dificultado por não ser um material encontrado na natureza e pelo elevado custo de produção, devido a necessidade de uma dupla reação de estado sólido para ser sintetizado. A primeira reação de sinterização acarreta uma elevada expansão dimensional, durante a síntese primária do $MgAl_2O_4$ (~ 8,0% de expansão), sendo necessário uma segunda reação para alcançar maiores valores de densidade e redução dos de porosidade (sinterização) [21,25]. Muitos desenvolvimentos buscam usar aditivos que favoreçam e antecipem o processo de sinterização na tentativa de torná-lo único. LI E COLABORADORES [8], observaram que a adição de TiO_2 , Cr_2O_3 e B_2O_3 , trouxeram benefícios para o processo de densificação [21,40].

3.3.5 Mecanismos de desgaste em refratários para região de metal de placas de aço

Os dois mecanismos de desgaste mais danosos para os tijolos refratários aplicados como revestimento de trabalho em placas de aço são: choque térmico e ataque químico. Existe uma correlação direta entre a resistência ao ataque químico por escórias dos refratários com a espinelização *in-situ* e a porosidade provocada devido a formação das fases expansivas. Em alguns casos, a formação de espinélio pode ser antecipada por meio de aditivos, para que a densidade e porosidade possam ter valores mais adequados para a aplicação [7]. Estes aditivos, recebem diferentes nomenclaturas, podendo ser, agentes sinterizantes, densificantes ou mineralizadores. Alguns exemplos utilizados são: ZrO_2 , TiO_2 e ZnO .

É possível aumentar a resistência ao dano ao choque térmico por meio de mecanismos capazes de dissipar a energia necessária para o crescimento da trinca, impedindo que ela se propague de maneira catastrófica. Uma pequena variação térmica, de apenas 70 °C, já é o suficiente para que ocorra a nucleação de um defeito ou sua propagação na microestrutura. Portanto, as matérias-primas selecionadas na composição inicial do produto são decisivas para conferir uma boa resistência ao choque térmico e ataque químico.

Dentre os mecanismos que podem ser engenheirados na microestrutura para aumentar a energia necessária para propagação do dano ao choque térmico, utiliza-se a adição de agregados grosseiros que defletem as trincas e mudam seu ângulo de propagação [25]. A formação de microtrincas também é importante e pode ser induzida na microestrutura por meio de diferentes coeficientes de expansão das matérias-primas iniciais, das fases formadas, do processo de difusão, entre outros. Portanto, a formação *in-situ* da fase de espinélio e em menor grau para as matérias-primas sintéticas (sinterizadas ou eletrofundidas), contribuem para a resistência a ciclagem térmica.

Ao comparar a resistência ao choque térmico com variação térmica de ~ 1000 °C, após 3 diferentes temperaturas de queima em concretos espinelizados *in-situ* ou pré-formados [25], os autores perceberam que: i) após as temperaturas de 1150 °C e 1500°C, a composição com adição de espinélio previamente formado apresentou melhor resistência ao dano quando comparada ao *in-situ* e ii) o inverso foi observado na temperatura de queima de 1300 °C. A presença do aluminato em temperaturas inferiores contribui para o incremento da resistência mecânica, principalmente pelo fato da diferença de expansão térmica entre espinélio e alumina. Estes resultados mostram que a adição da fase sintetizada traz benefícios no início da aplicação dos tijolos refratários.

Após a queima a 1300 °C, o microtrincamento *in-situ* produzido pela reação da formação da fase AB_2O_4 , adicionado ao seu maior volume, promoveram elevada resistência ao dano por choque térmico. Porém, quando se eleva a temperatura, a expansão excessiva da reação *in-situ* de formação do espinélio, e somada com a expansão *in-situ* da fase acicular de CA_6 , danificam demasiadamente a matriz, prejudicando a resistência do material. Portanto, existe uma porcentagem ideal de expansão que deve ser levada em consideração para os materiais moldados que, aparentemente, seja diferente dos teores ideais para materiais não conformados. Tal fato induz a pensar que o exposto na literatura, sobre a adição de 6,0%-p de MgO (ou 21,0% de espinélio em massa, ou aproximadamente 23,0% da fase em volume), seja ideal para monolíticos e pode não ser a realidade para materiais moldados.

SADATOMI E COLABORADORES [41], avaliaram o efeito corrosivo pelo método do cadinho, comparando concretos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$. Observaram que o concreto com alumina-espinélio apresentou um comportamento inferior, e justificaram por meio do fato deste material ser mais molhável e com isso, facilitar a infiltração da escória. No concreto espinelizado *in-situ* o espinélio rico em alumina apresentou menor molhabilidade a escória, e a formação de um espinélio entre o Fe e a alumina contribuiu para o possível aumento da viscosidade da escória, promovendo a diminuição da infiltração do líquido na matriz do material.

AKSEL [10], correlacionou os parâmetros R e R_{st} e a resistência ao choque térmico de refratários e testes mecânicos, estudando a incorporação de: i) espinélio pré-formado e ii) ZnO e Al_2O_3 (reagidos *in-situ*) em MgO. O parâmetro R, representa a variação de temperatura mínima necessária para início de uma fratura. A amostra com ZnAl_2O_4 foi a que apresentou o melhor desempenho devido a reação *in-situ* entre o ZnO e Al_2O_3 durante a sinterização. Essa fase contribuiu para que os grãos de MgO estivessem com as ligações cerâmicas mais bem estabelecidas, resultando em uma maior resistência a formação/propagação de trincas e defeitos.

Apesar da literatura apresentar diversos estudos sobre o comportamento corrosivo de escórias básicas em concretos contendo espinélios, poucas são as referências em tijolos curados, principalmente isentos de carbono. Embora ricas em informações pontuais, as referências não trazem o uso de outros aluminatos em aplicações práticas em materiais refratários aplicados na siderurgia. Muitos estudos sobre o aluminato de magnésio são referenciados, mas ainda falta a abordagem para outros aluminatos e/ou sua combinação, quando aplicados conjuntamente com o MgAl_2O_4 . Mais escassas ainda são as informações encontradas sobre espinélios complexos e inversos para aplicações refratárias.

Pode-se perceber, que a utilização de aluminatos em tijolos aplicados como revestimento de trabalho em painéis de aço tem muitos benefícios quanto a melhoria de propriedades, e principalmente, a resistência ao choque térmico e a corrosão química. Neste projeto de dissertação foi avaliado a formação e

aplicação de outro aluminato com espinelização antecipada para menores temperaturas, como alternativa para aprimorar a resistência a esses mecanismos de desgaste.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Matérias-primas utilizadas

Para a preparação dos tijolos refratários, aluminas eletrofundidas brancas (ELFUSA) em quatro diferentes frações granulométricas foram empregadas: agregados grosseiros (> 90% das partículas entre 4,75 mm e 2,36 mm), agregados médios (~ 80% das partículas entre 2,36 mm e 1,00 mm), fração fina (entre 1,00 mm e 75 μm) e a fração impalpável (partículas menores que 75 μm), e um sistema ligante a base de água. Nas etapas 1 e 2 deste trabalho, as principais variáveis de estudo foram concentradas nas matrizes dos tijolos refratários, onde foram comparadas as reações de formação de espinelização *in-situ* dos sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, assim como suas propriedades físicas, químicas e termomecânicas. A fração impalpável, selecionada por sua alta reatividade para compor a matriz, consistiu em: alumina reativa (Almatis, com > 97,0% de passagem em peneira < 75 μm e pureza > 99,4%), sínter de MgO (RHI Magnesita, com pureza > 98,0%) e óxido de zinco (Brasóxidos, com pureza > 99,5%). O diâmetro médio das partículas (μm), a área superficial (m^2/g) e densidade específica (g/cm^3) são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Diâmetro médio de partículas, área superficial e densidade específica para as fontes de MgO e ZnO utilizadas.

Propriedades físicas	Óxido de magnésio (MgO)	Óxido de zinco (ZnO)
Densidade específica (g/cm^3)	3,58	5,74
Area superficial (m^2/g)	2,62	4,89
Granulometria (μm)		
D [v, 0,10]	0,64	0,38
D [v, 0,25]	1,38	0,49
D [v, 0,50]	4,24	0,65
D [v, 0,75]	10,2	0,84
D [v, 0,90]	17,8	1,02
D [v, 0,98]	30,3	1,24

Em paralelo, na etapa 3, os espinélios estequiométricos dos sistemas binários $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, e um ternário complexo $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-ZnO}$, foram produzidos, com a proporção em peso de cada matéria-prima conforme a Tabela 2.

Tabela 2: Composições utilizadas para a produção dos espinélios estequiométricos.

Matérias-primas (%-p)	MgAl_2O_4 (MA)	ZnAl_2O_4 (ZA)	$(\text{Mg,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$ (AMZ)
Fonte de MgO	28,3	-	17,00
Fonte de ZnO	-	44,40	8,00
Fontes de Al_2O_3	71,70	55,60	75,00
Dextrina	2,00	2,00	2,00
Água	2,00	2,00	2,00

Os espinélios pré-formados foram preparados por meio de misturador de rolos (RHI Magnesita) durante 7 minutos de mistura com a adição de 2,0% em peso de fécula de amido e 2,0%-p de água, para auxiliar na etapa de conformação. Após a mistura, as composições foram encaminhadas para a etapa de briquetagem (K. R. KOMAREK INC.). Foram realizadas duas passagens no equipamento para cada composição, utilizando-se os seguintes parâmetros: 1ª passagem: rolos \pm 400 RPM, alimentador: \pm 22,0% e pressão: 17,24 MPa; 2ª passagem: rolos \pm 450 RPM, alimentador: \pm 17,0% e pressão: 17,24 MPa.

Os briquetes foram expostos ao ar durante 48 horas para remoção da água livre e, em seguida, passaram por um processo de secagem de 6 horas a 200 °C, visando à eliminação dos voláteis. As reações de espinelização dos briquetes com composições estequiométricas foram conduzidas em um forno rotativo piloto (RHI Magnesita), com taxa de aquecimento de 4 °C por minuto e um patamar de queima de 1600 °C por 5 horas. O resfriamento ocorreu de maneira natural até o momento da remoção dos briquetes, à temperatura

4.3 Etapas de processamento das composições de alta alumina

4.3.1 Mistura, prensagem, cura e queimas dos tijolos refratários.

Todas as composições foram preparadas utilizando-se misturadores de rolos, e seguindo o seguinte procedimento: i) 0 minuto: adição dos particulados finos (< 1,00 mm); ii) minuto 1: adição do sistema ligante e no minuto 10: adição dos agregados grosseiros, totalizando 21 minutos de mistura. A conformação ocorreu na prensa hidráulica FUKAI (FKL) com tijolos nas dimensões: 160 x 80 x 63 mm. Foram utilizadas três etapas com pressões de: 72, 108 e 216 MPa, para obter uma densidade a verde entre 3,40 e 3,44 g/cm³. Após a prensagem, as peças ficaram expostas à cura ao ar, por 48 horas e foram encaminhadas para a estufa a 200 °C durante 6 horas. Os ensaios foram conduzidos após a cura (200 °C), e após queimas de 5 horas de patamar, nas temperaturas de 800 °C, 1000 °C, 1200 °C, 1400 °C e 1600 °C.

Todos em ensaios físicos e mecânicos, foram realizados em 5 corpos de provas, e o desvio de valores obtidos foi calculado conforme a equação 6 abaixo:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (6)$$

4.4 Ensaios e caracterizações

4.4.1 Variação linear dimensional

A expansão dimensional de tijolos refratários espinelizados é uma importante avaliação, pois esta propriedade contribui para o fechamento das juntas e indica as possíveis tensões que podem ser geradas por cada tijolo em seu vizinho, durante aplicações em painéis de aço. Uma maneira simples de realizar essa medida é por meio das variações lineares e volumétricas do material, medindo o comprimento inicial e final das dimensões do tijolo após cada tratamento térmico, seguindo a norma ABNT NBR 6225 [43]. As medidas foram

realizadas com o uso de um paquímetro acoplado a um software e a variação dimensional foi calculada por meio da equação 7:

$$\text{VLD (\%)} = \left(\frac{C_f - C_i}{C_i} \right) \times 100 \quad (7)$$

onde C_f é a dimensão final e C_i , a dimensão inicial do tijolo.

4.4.2 Modulo Elástico

O modulo elástico é medido por meio do uso de ondas de ultrassom que percorrem o material a ser analisado, de modo que as discontinuidades ou defeitos internos, dificultando e promovendo desvios dessa onda, influenciando diretamente na velocidade pela qual a onda irá se propagar pela microestrutura do material. As medidas foram realizadas em tijolos inteiros na direção da maior direção do material (160 mm), após cada tratamento térmico avaliado, utilizando o equipamento apresentado na Figura 17 [44]. Dois transdutores são posicionados em suas extremidades do corpo-de-prova, e a velocidade do pulso sônico é dada pela equação 8:

$$v_{PS} = \frac{L}{T} \quad (8)$$

Sendo, v_{PS} a velocidade do pulso sônico (Km/s), L o comprimento do corpo-de-prova em km, e T , o tempo de transmissão da onda (μs).

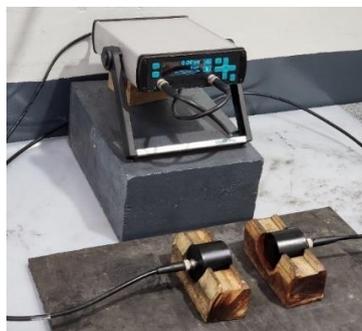


Figura 17: Equipamento para leitura da velocidade do pulso sônico.

O módulo elástico (E) em GPa será calculado conforme equação 9, onde, DMA é a Densidade de Massa Aparente (g/cm^3) e 0,9333 um fator de correção.

$$E = v_{pS}^2 \cdot DMA \cdot 0,9333 \quad (9)$$

4.4.3 Densidade e porosidade aparente

A medida da densidade de massa aparente (DMA) e porosidade aparente (PA) foi realizada utilizando a norma ABNT NBR 16661 [45], conforme princípio de Arquimedes. Para estes dois ensaios, foram preparadas amostras com dimensões 70 x 40 x 40 mm. Os corpos-de-prova de volume pré-definido, foi pesado antes do teste (m_s), e em seguida imerso em querosene como líquido saturante, sob uma pressão maior que 638 mmHg durante duas horas. A massa imersa após a saturação (m_i) foi medida com auxílio de um cesto suspenso abaixo da balança e após a secagem da amostra mediu-se a massa do corpo saturado (m_u). A densidade de massa aparente e porosidade aparente, foram calculadas utilizando as equações 10 e 11:

$$DMA \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right) = \left(\frac{m_s}{m_u - m_i} \right) \cdot \text{densidade}_{\text{líquido}} \quad (10)$$

$$PA (\%) = \left(\frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} \right) \times 100 \quad (11)$$

4.4.4 Resistência mecânica a temperatura ambiente

Amostras cúbicas de 40 mm foram preparadas com objetivo de avaliar a resistência a compressão à temperatura ambiente (RCTA) por meio da compressão uniaxial seguindo a norma JIS R 2206 [46], ensaiadas no equipamento Kratos ECC 100 toneladas, com célula de carga de 100 kN. As amostras foram retificadas antes do ensaio, com objetivo de minimizar trincas e imperfeições superficiais que pudessem influenciar durante o ensaio. Utilizou-se

uma velocidade de aplicação da carga de 200 kgf/s e a carga foi aplicada até a fratura do material. O valor da força de ruptura (P), em quilograma-força (kgf) e a área da secção transversal (A) em milímetro (mm), medida com paquímetro, foi usada para calcular o valor de RCTA conforme equação 12:

$$RCTA (MPa) = \frac{P}{A} \quad (12)$$

4.4.5 Resistencia a flexão a quente

Um dos ensaios para a avaliação das propriedades a quente de um material refratário é o de resistência a flexão a quente (RFQ). O ensaio foi conduzido em um forno elétrico com sistema de alimentação contínua das amostras, e acoplado a uma prensa mecânica (Kratos K500/2000). As amostras foram preparadas em barras (150 x 25 x 25 mm³), tratadas termicamente a 1400 °C, e ensaiadas na temperatura entre 200 °C até 1600 °C após 1 horas de patamar. O valor de RFQ foi calculado utilizando a equação 13:

$$RFQ = \frac{3}{2} \times \frac{P \times L}{a^2 \times b} \times 9,807 \quad (13)$$

Onde, RFQ = resistência a flexão a quente (MPa), P = carga máxima no momento da ruptura (kgf), L = distância entre os apoios (mm), a² = espessura do corpo de prova (mm); b = largura do corpo de prova (mm) e 9,807 = um fator de correção para escala MPa [47].

4.4.6 Medida da área superficial de óxidos de granulometria fina

O ensaio de medição da área superficial, conhecido como B.E.T. (Brunauer-Emmett-Teller), é uma técnica empregada para avaliar indiretamente a reatividade de óxidos cerâmicos finos. Esse método é fundamentado na absorção física de gases, explorando a interação física entre as moléculas gasosas e os átomos que constituem a amostra em análise. Ao expor a amostra

à presença de um gás, a quantidade de gás adsorvida pode ser determinada, permitindo assim a obtenção da área superficial da amostra. Para realizar essa análise, as amostras foram introduzidas no equipamento VacPrep 061, e a medição da área superficial da partícula foi interpretada por meio do software Tristar II PLUS. O gás adsorvente empregado foi o nitrogênio, e qualquer umidade presente no equipamento foi eliminada por meio de uma desgaseificação, com a temperatura de até 300 °C, durante uma hora.

4.4.7 Resistência ao dano por choque térmico

Para avaliar a resistência ao dano por choque térmico das composições estudadas, foram realizados ciclos térmicos em peças de 160 x 40 x 40 mm³, utilizando placa refrigerada para resfriar as amostras, de acordo com a norma ABNT NBR 13202 [48]. Inicialmente, as peças foram queimadas a 1600 °C, assim, simulam a temperatura do primeiro contato com o metal líquido, simulando o primeiro dano térmico sofrido pelo refratário durante aplicação. A cada ciclo, as amostras foram expostas a uma temperatura de 1000 °C por 30 minutos em um forno elétrico e depois colocadas em uma placa refrigerada com água por 30 minutos. Ao todo, o ensaio consistiu em 20 ciclos, no qual o módulo elástico foi medido (igual ao tópico 4.4.2) nos ciclos: 0, 1, 3, 5, 10, 15 e 20.

4.4.8 Análise microestrutural

A metodologia adotada neste estudo envolveu a preparação das amostras de cada composição refratária, medindo 20 x 20 x 20 mm³. Inicialmente, essas amostras foram cortadas e posteriormente fixadas em resina EPOXI. Em seguida, as amostras foram meticulosamente polidas utilizando uma politriz Buehler Automet até alcançarem uma superfície completamente livre de riscos e imperfeições. Para a análise microscópica, utilizou-se um microscópio óptico modelo AXIO-Imager.A1m da Carl Zeiss. Posteriormente, as amostras que já haviam sido submetidas a essa análise óptica foram encaminhadas para uma análise detalhada da microestrutura por meio da microscopia eletrônica de varredura (SEM) no modo de elétrons retroespalhados (BSE). Essa análise foi

realizada com o equipamento JSM-7100FLV (JEOL – Japão), e as amostras foram previamente revestidas com uma camada de ouro. Durante todo o processo de análise, a espectroscopia de raios-X de energia dispersiva (EDS) foi empregada para obter informações adicionais.

4.4.9 Fluorescência de raios-X

A quantidade dos óxidos presentes em cada composição foi analisada por meio da técnica de fluorescência de raios-X (EFRX) em um programa analítico para tijolos de alta alumina, utilizando um equipamento MagiX Pro – Philips acoplado a um banco de dados do software SuperQ. Aproximadamente 50,0 gramas de material foram cominuídos em um Shatter Box até atingirem uma granulometria inferior a 106 μm . Em seguida, misturou-se este material com os fundentes Tetraborato de Lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), Metaborato de Lítio (LiBO_2) e Crometo de Lítio (LiBr) e fundiu-se a 1150 °C por 20 minutos, obtendo-se pastilhas para EFRX [49].

4.4.10 Difração de raios-X

No âmbito desta dissertação de mestrado, as amostras foram submetidas à análise por difratometria utilizando um equipamento X'Pert PRO. Este equipamento foi equipado com um anodo de cobre, um gerador operando a 40 mA e 40 kV, e uma velocidade de varredura de 8,25 °/s. Os difratogramas resultantes da análise foram comparados com os padrões de difração de pós disponíveis no Centro Internacional de Dados de Difração (ICDD), a fim de identificar as fases cristalográficas presentes nas amostras. Para obter os teores minerais quantitativos, foi empregada a técnica de refinamento de Rietveld, utilizando o software topas na versão 4.2 da Bruker. Esse refinamento foi aplicado aos padrões de difração de raios-X (XRD) das composições previamente analisadas com o equipamento X'Pert PRO da Bruker, EUA.

4.4.11 Simulação termodinâmica

Cálculos termodinâmicas (baseados em CALPHAD) também foram realizados por meio do programa FactSage (versão 8.1) e considerado as base de dados comerciais FactPS, SGTE e FTOxide, desenvolvida pelas empresas Thermfact/CRCT (Canadá) e GTT-Technologies (Alemanha). Procurando-se correlacionar os resultados teóricos com aqueles obtidos experimentalmente, as fases em equilíbrio foram previstas, em função da temperatura, utilizando-se o módulo Equilib.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Comparação entre a espinelização *in-situ* dos sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ em tijolos moldados.

Com o objetivo de avaliar a tendência de espinelização em tijolos de alta alumina e, comparar os efeitos da adição de MgO ou ZnO, aspirando diferenciar as temperaturas de início e final de reação, foi realizada a análise qualitativa de raios-X (DRX) para avaliar a formação das fases MgAl_2O_4 (A-23,1M) e ZnAl_2O_4 (A-23,1Z) em tijolos moldados de alta alumina, após diferentes tratamentos térmicos. Os resultados obtidos são apresentados nos difratogramas da Figura 18.

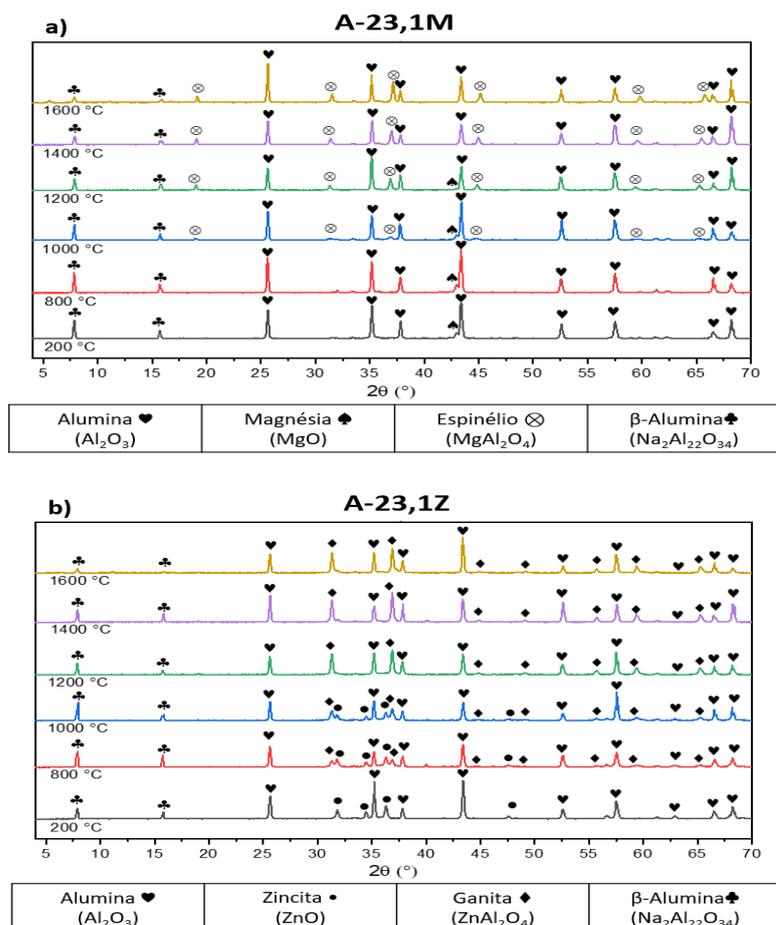


Figura 18: Evolução da análise qualitativa de difração de raios-X para os sistemas: a) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ e b) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$.

Com base na literatura, é possível afirmar que a velocidade de difusão de cada íon tem um papel fundamental na espinelização de sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-XO}$, onde X é um elemento químico de valência $+2$. De acordo com os resultados obtidos, foi confirmado a maior reatividade e velocidade de difusão do zinco comparado ao magnésio [12, 30], resultando na espinelização antecipada no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ quando comparado com o $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$. Segundo a literatura, a velocidade do zinco no Al_2O_3 é aproximadamente $5,5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ a $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ [50] praticamente 2,5 vezes maior que a do magnésio, que é de $2,2 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, na mesma temperatura [51]. Essas diferenças nas velocidades de difusão dos elementos químicos podem explicar a maior reatividade e conseqüentemente, a maior velocidade e antecipação da espinelização entre os sistemas avaliados. Além disso, outro fator que contribui significativamente para a antecipação da reação, é devido ao ZnO ter tamanho médio de partícula inferior que o MgO e maior área superficial (Tabela 1).

A análise dos padrões de difração de raios-X é uma ferramenta importante para a identificação e caracterização da estrutura cristalina de materiais, incluindo os espinélios. Neste estudo, os espinélios MgAl_2O_4 e ZnAl_2O_4 avaliados por difração de raios-X, indicou que ambos apresentam picos de intensidade relativamente alta em ângulos de difração na faixa de 18 a 58° . No entanto, observou-se algumas ligeiras diferenças, como a presença de picos próximo ao ângulo de 18° , no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ a partir do tratamento térmico de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, enquanto nenhum pico foi identificado no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$. Além disso, apenas o espinélio de ZnAl_2O_4 apresentou picos próximo a $57,5^\circ$, e o ângulo próximo a 30° foi mais intenso para a composição A-23,1Z do que para A-23,1M. No entanto, é importante ressaltar que a análise dos difratogramas por si só não é suficiente para compreender completamente a cinética e as reações entre os sistemas avaliados neste trabalho, induzindo que técnicas mais avançadas para uma compreensão comparativa mais aprofundada sejam realizadas [52, 53, 54]. De tal modo, a fim de aprofundar as discussões sobre os difratogramas acima, bem como quantificar e estimar a influência das diferentes velocidades de difusão de cada íon no volume de espinélio formado, e no consumo dos reagentes em função da temperatura, foram realizadas análises quantitativas

das fases mineralógicas utilizando o método de Rietveld. Os picos identificados na análise qualitativa de DRX (Figura 18) foram analisados e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Evolução quantitativa das fases mineralógicas por meio da análise de Rietveld com base nos difratogramas dos sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ apresentados na Figura 18.

Fase (%-v) (A-23,1M)	200 °C	800 °C	1000 °C	1200 °C	1400 °C	1600 °C
Corundum ♥ (Al_2O_3)	92,28	92,56	91,11	84,65	75,66	74,59
Magnésia ♦ (MgO)	6,74	6,62	5,83	3,60	0,00	0,00
Espinélio ⊗ (MgAl_2O_4)	0,00	0,00	2,33	10,91	23,22	24,32
β-Alumina ♣ ($\text{Na}_2\text{Al}_{22}\text{O}_{34}$)	0,98	0,82	0,73	0,84	1,12	1,09

Fase (%-v) (A-23,1Z)	200 °C	800 °C	1000 °C	1200 °C	1400 °C	1600 °C
Corundum ♥ (Al_2O_3)	86,20	81,62	75,20	72,99	71,58	72,03
Zincita • (ZnO)	11,97	5,83	3,21	0,87	0,00	0,00
Ganita ♦ (ZnAl_2O_4)	0,00	10,59	19,40	24,28	26,42	26,35
β-Alumina ♣ ($\text{Na}_2\text{Al}_{22}\text{O}_{34}$)	1,83	1,96	2,19	1,86	2,00	1,61

Esses resultados confirmam a maior reatividade e, portanto, espinelização antecipada do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ em comparação com o $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$. O primeiro iniciou a reação abaixo de 800 °C (veja o pico de ganita), podendo ser observado que cerca de 10,6% em volume de aluminato de zinco já havia sido formado, enquanto nenhum MgAl_2O_4 foi detectado para a composição contendo magnésia. Além disso, essas análises mostraram a geração completa de ZnAl_2O_4 a 1200 °C. Tal conclusão pode ser atestada tanto pela formação da quantidade esperada do aluminado de zinco, quanto pela extinção do pico de zincita no difratograma de raios-X. A maior quantidade volumétrica de espinélio formado na análise quantitativa após tratamento térmico a 1600 °C (24,3% em volume de MgAl_2O_4 e 26,5% em volume de ZnAl_2O_4), pode ser explicada pela existência de fases de espinélios não-estequiométricos em ambos os sistemas,

como observado por BORGES et al. [55] para concretos refratários. Para uma melhor visualização desses espinélios não estequiométricos, os diagramas de fases $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ relatados em outras fontes foram verificados [1,5,18], nos quais a maior solubilidade de alumina em ZnAl_2O_4 em comparação com a solubilidade em MgAl_2O_4 se mostrou mais acentuada. Assim, pode-se observar que a ganita apresenta capacidade em acomodar maior quantidade de Al_2O_3 em sua estrutura em comparação com o aluminato de magnésio. Essa tendência também pode estar relacionada à formação adiada de espinélio de MgO , que ocorreu somente acima de $1000\text{ }^\circ\text{C}$, resultando em menor tempo para a dissolução de Al_2O_3 no MgAl_2O_4 [55,56].

Com o intuito de legitimar a concordância entre as análises qualitativas e quantitativas, realizou-se uma simulação no equilíbrio termodinâmico utilizando software FactSage para investigar a reação de início de espinelização em um sistema ternário contendo Al_2O_3 , MgO e ZnO . Foram gerados diferentes diagramas termodinâmicos em condições de 1 atmosfera e distintas temperaturas. Na Figura 19, é apresentado o diagrama obtido para a primeira temperatura estudada, onde foi observada a formação da fase de espinélio. A representação gráfica do diagrama fornece informações essenciais sobre as fases estáveis nesse sistema em particular.

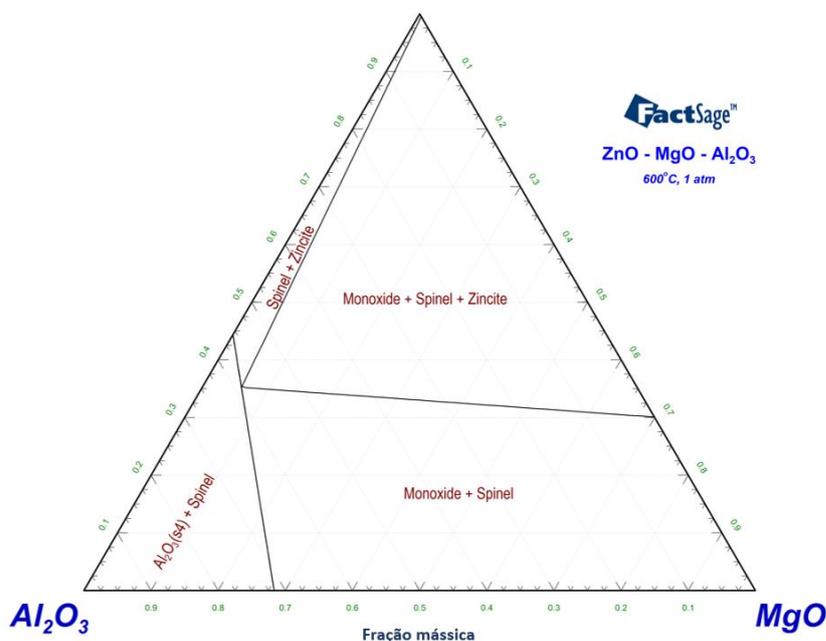


Figura 19: Representação esquemática do diagrama ternário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-ZnO}$ produzido pelo FactSage no equilíbrio termodinâmico (1 atmosfera e 600 °C).

De acordo com os resultados obtidos para o sistema ternário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-ZnO}$, o equilíbrio termodinâmico demonstra a ocorrência antecipada da reação formação de ambos os aluminatos a 600 °C. Entretanto, nas análises quantitativas conduzidas pela técnica de Rietveld, nos difratogramas obtidos após tratamento térmico de 800 °C, somente o ZnAl_2O_4 foi notado. Essa observação pode ser atribuída à rápida velocidade de difusão do zinco na alumina, em comparação com o sistema contraparte. Entretanto, um tópico de extrema importância ao lidar com sistemas contendo zinco é a sua alta pressão parcial de vapor, o que pode levar à volatilização dependendo da temperatura e das condições atmosféricas (reduzoras ou oxidantes [56]). Para evitar correlacionar os efeitos discutidos anteriormente com os problemas de volatilização do ZnO , análises químicas foram conduzidas após todos os tratamentos térmicos realizados em forno elétrico. A Tabela 5 mostra os valores para as amostras tratadas termicamente a 200 °C e 1600 °C por 5 horas.

Tabela 5: Análise química (AQ) dos tijolos de alta alumina com adição de MgO- ou ZnO após tratamento térmico a 200 °C e 1600 °C.

AQ (%)	Após 200 °C / 6 h		Após 1600 °C / 5 h	
	A-23,1M	A-23,1Z	A-23,1M	A-23,1Z
SiO ₂	0,05	0,01	0,02	0,00
TiO ₂	0,01	0,04	0,01	0,01
Al ₂ O ₃	93,59	88,24	94,51	87,64
Fe ₂ O ₃	0,08	0,09	0,11	0,07
CaO	0,09	0,06	0,08	0,04
MgO	5,94	0,00	5,19	0,00
ZnO	0,00	11,02	0,00	11,61
Na ₂ O	0,33	0,54	0,17	0,63

Com base nos resultados químicos obtidos para as composições A-23,1M e A-23,1 após o tratamento térmico em atmosfera oxidante a 200 °C e 1600 °C, não foi observada a volatilização de magnésio ou zinco. Os resultados obtidos antes e após as queimas foram semelhantes, indicando uma estabilidade das composições em relação aos parâmetros avaliados neste estudo. No entanto, pequenas diferenças entre os valores podem ser atribuídas à imprecisão da curva analítica utilizada para quantificar os óxidos presentes.

A evolução das fases AB₂O₄ (espinélios) e seu efeito na microestrutura é uma área bem estabelecida de pesquisa. No contexto de concretos refratários, o impacto das reações de formação expansivas na porosidade via mecanismo de Wagner e efeito Kirkendall tem sido amplamente estudado. O aluminato de magnésio, em particular, tem recebido significativa atenção na literatura, e a correlação entre esses fenômenos e a microestrutura resultante tem sido enfatizada em numerosos estudos [14, 55, 57, 58]. Entretanto, o fenômeno difusional que ocorre durante a formação de aluminatos, denominado mecanismo de Wagner, não considera a parcela da porosidade residual gerada na microestrutura proveniente da interdifusão de íons. A literatura relata que o efeito de Kirkendall tem um papel primordial na expansão dimensional dos materiais refratários quando comparado aos processos difusivos para a

formação de aluminato de magnésio [14]. Além disso, o cálculo teórico mostrou que a formação de $MgAl_2O_4$ induz uma expansão de aproximadamente 8,1 %-v [14, 55] enquanto para $ZnAl_2O_4$, é esperada uma redução volumétrica, como será discutido adiante, contrapõe a teoria que toda a fase AB_2O_4 é expansiva. Diante do exposto, com o objetivo de avaliar estes comportamentos em tijolos moldados, as propriedades físicas comparativas dos sistemas Al_2O_3 -MgO (A-23,1M) e Al_2O_3 -ZnO (A-23,1Z), em função dos diferentes tratamentos térmicos, são apresentadas na Figura 20.

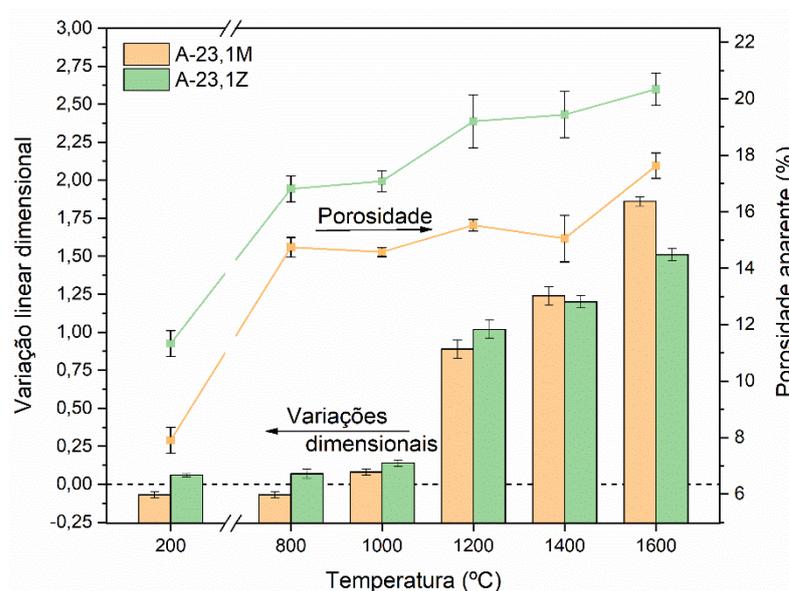


Figura 20: Variação linear dimensional (VLD) e porosidade aparente (AP) após diferentes temperaturas de queima. (As linhas entre os resultados de porosidade são simplesmente para guiar os olhos).

Para todas as temperaturas de queima testadas, a porosidade aparente do sistema contendo ZnO apresentou valores superiores em comparação ao que contém MgO, enquanto as variações lineares dimensionais variaram de forma mais similares. Além disso, ambas as características foram fortemente afetadas pela temperatura de queima:

(i) A 200 °C, a menor porosidade da composição A-23,1M pode ser atribuída à hidratação do MgO. Na presença de água, a magnésia sofre uma reação química levando à formação de brucita [Mg(OH)₂], resultando em uma redução na porosidade aparente, o que não foi observado para o sistema contendo ZnO [59]. A brucita é uma fase expansiva quando comparada ao MgO, sendo esta expansão possível ser acomodada nos poros e defeitos presentes na microestrutura do tijolo refratário. Sob as condições de processamento deste estudo, não foi observada hidratação de ZnO. Além disso, não foram detectadas mudanças consideráveis nas dimensões das amostras de ambas as composições nesta temperatura.

(ii) Comparando tratamentos térmicos a 200 °C e 800 °C, a composição contendo MgO apresentou aumento na porosidade aparente devido à decomposição da brucita e à liberação de voláteis pelo sistema ligante. Por outro lado, a composição A-23,1Z, produzida sob as mesmas condições, também apresentou a liberação de voláteis, mas o aumento na porosidade aparente pode ser atribuído principalmente à formação precoce de ZnAl₂O₄ [8]. Conforme apontado pela técnica de difração de raios-X e de Rietveld (ver Figura 18 e Tabela 5), 11,0% em volume dessa fase já havia sido formada após 5 horas a 800 °C. Mais uma vez, as mudanças dimensionais lineares para ambas as composições foram desprezíveis, indicando que a geração de porosidade nessa faixa de temperatura não estava relacionada à formação de fases expansivas, mas provavelmente a redução do volume decorrente da formação da ganita.

(iii) Na faixa de temperatura de 1000 °C a 1200 °C, a composição A-23,1Z apresentou um aumento significativo na porosidade aparente e na variação linear dimensional devido à formação contínua de ganita, somada ao efeito de Kirkendall, associado à sua reação de espinelização. É importante observar que a medida de porosidade aparente foi realizada após o tratamento térmico, à temperatura ambiente. Portanto, a geração de microfissuras resultantes do descompasso (*mismatch*) de expansão térmica também pode contribuir para o aumento observado na porosidade e nas dimensões da amostra, uma vez que os coeficientes de expansão térmica linear (CETL) da alumina e do ZnAl₂O₄ são distintos ($7,67 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e $5,72 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,

respectivamente, de 25 a 1000 °C). Evidências de tais fissuras ou defeitos foram identificadas como “MT” nas imagens de MEV (ver Figura 21). Por outro lado, para a composição A-23,1M, apenas uma pequena quantidade de $MgAl_2O_4$ foi formada nesta temperatura (ver Tabela 4), não resultando em mudança considerável na porosidade aparente, porém acarretou um aumento significativo nas dimensões das amostras, o que pode ser atribuído à geração da fase expansiva de $MgAl_2O_4$ e à criação de poros devido aos mecanismos mencionados anteriormente. Essas tendências podem ser atribuídas aos diferentes efeitos gerados pela formação de poros e expansão de espinélio na porosidade total e no VLD. Enquanto a formação *in-situ* de ganita resultará principalmente em poros devido à reação unidirecional entre ZnO para Al_2O_3 (ver discussões sobre Eq. 1 e 2 e Eq. 4 e 5), a formação *in-situ* de espinélio MgO implicará tanto no desenvolvimento de poros causados pelo efeito Kirkendall (menos significativo devido às menores taxas de difusão iônica dos espécimes envolvidos [12]) quanto na expansão devido ao notável aumento volumétrico durante a reação de MgO com alumina (~ 8,4 %-v) [55].

(iv) O tratamento térmico realizado na faixa de 1400 °C a 1600 °C resultou em uma maior formação de $MgAl_2O_4$, o que induziu um aumento na porosidade aparente e em mudanças dimensionais lineares da composição contendo MgO. Como amplamente discutido na literatura, essas alterações são atribuídas à formação expansiva de espinélio e aos poros criados pelo efeito Kirkendall. Por outro lado, para a composição A-23,1Z, a diferença entre o coeficiente de expansão térmica do Al_2O_3 e $ZnAl_2O_4$ (conforme mencionado anteriormente) resultou em microtrincas durante o resfriamento, induzindo a um leve aumento na porosidade aparente e nas dimensões (VLD). É importante observar que, para a composição contendo MgO, a pequena diferença de expansão (α) não induziu tais microfissuras, como atestado na análise de MEV (veja as discussões sobre a Figura 21).

Portanto, em geral, pode-se concluir que as mudanças dimensionais e de porosidade aparente durante o processo de queima são a somatória dos cinco fenômenos mencionados acima. A densificação induzida pela sinterização e a formação da fase expansiva de aluminato irão atuar para atenuar a porosidade

aparente, enquanto a liberação de voláteis de ligantes orgânicos ou fases hidratadas, o efeito Kirkendall e as microtrincas (devido à *mismatch* de coeficientes de expansão térmica) acarretando a um aumento na porosidade aparente.

Enquanto os efeitos da formação *in-situ* de $MgAl_2O_4$ em refratários à base de alumina têm sido amplamente estudados, o mesmo não pode ser dito para a ganita. As alterações dimensionais devido à formação de $ZnAl_2O_4$ e a influência do efeito Kirkendall na microestrutura de tijolos moldados no sistema Al_2O_3 - ZnO não foram totalmente mencionadas na literatura [14]. Portanto, a mesma abordagem aplicada para estimar a expansão volumétrica para a formação de $MgAl_2O_4$ [62] foi realizada usando as densidades (medidas por picnômetro de Hélio) e as percentagens em massa dos óxidos reagentes para formar um $ZnAl_2O_4$ estequiométrico, de acordo com a Eq. 4 e 5.

De acordo com o resultado obtido, pode-se concluir que a formação de $ZnAl_2O_4$ não implicou diretamente em expansão, quando na verdade, é esperada uma contração de 1,26% em volume (ou uma diminuição dimensional linear de ~0,42%). No entanto, essa não foi a tendência observada ao medir as variações lineares dimensionais da composição contendo ZnO após os tratamentos térmicos em diferentes temperaturas. Tal fenômeno pode ser atribuído ao comportamento expansivo devido à porosidade induzida por Kirkendall (veja a Figura 20) e à geração de microfissuras no resfriamento devido à diferença de expansão térmica. Este resultado está em sintonia com os relatados por BRAULIO et al. [68-69] para o concreto refratário contendo MgO , destacando que a expansão geral do sistema tem maior influência da porosidade residual criada pelos mecanismos de difusão do que a esperada apenas pela formação de espinélio. Nesse sentido, NAKAGAWA [15] relatou que mesmo o mecanismo de Wagner não era definitivo para todas as classes de alumiantos e que diferentes valores de expansão podem ser obtidos com base no parâmetro R , que representa a relação de espessura do espinélio (na interface) e expressa a quantidade de espinélio formado no lado da alumina (por exemplo, $R = 3$ implica em uma camada de espinélio três vezes mais espessa na superfície da Al_2O_3). NAKAGAWA e colaboradores [13, 15] identificaram vários fatores que poderiam

afetar R e, conseqüentemente, a expansão geral, como a solubilidade sólida da alumina em altas temperaturas em diferentes aluminatos, a pureza das partículas de reagente formadores de espinélio e da alumina, o número de regiões de contatos entre as partículas e a velocidade de difusão e mobilidade de cátions na rede de oxigênio de cada elemento presente no sistema, entre outros. Particularmente no sistema $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$, a elevada taxa de difusão de Zn^{2+} na alumina faz com que a formação de ganita seja considerada uma reação unidirecional ($R = \infty$), na qual a neutralidade de carga não é alcançada de acordo com o mecanismo de Wagner, mas por difusão de oxigênio. Portanto, em vez de uma contradifusão entre os dois cátions, conforme previsto por Wagner (por exemplo, $3 \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$ e $2 \text{Al}^{3+} \rightarrow \text{MgO}$ durante a geração de MgAl_2O_4 [13, 15, 71]), a reação de formação de ZnAl_2O_4 ocorre pela difusão de um par $\text{Zn}^{2+} + \text{O}^{2-}$ na estrutura da alumina [73] (ver Figura 11). De acordo com Fan et al. [72, 73], também relata que a formação de ZnAl_2O_4 é efetivamente uma transferência unidirecional de ZnO para a alumina, concluindo que o efeito Kirkendall neste sistema contendo zincita é considerado extremo, sintonizando diretamente com os resultados do presente trabalho e com a definição que para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, o valor de R pode ser considerado infinito.

Ao comparar as diferenças volumétricas calculadas, 8,1 %-v [14, 65] para MgAl_2O_4 e -1,26 %-v para ZnAl_2O_4 , pode-se constatar que, para o primeiro sistema, a combinação da expansão do espinélio juntamente com a porosidade residual originada pelo efeito Kirkendall resultou nas mudanças lineares obtidas e, portanto, na porosidade aparente próxima de 18,0 %. Para o sistema contendo zinco, os valores de porosidade podem ser associados à variação linear, induzida tanto pelo desajuste entre as expansões térmicas das fases presentes, quanto pelo proeminente efeito Kirkendall, corroborando com o modelo teórico do mecanismo difusional no sistema contendo zinco publicado por BRANSON [12] e LEBLUD et al. [30]. Diante do exposto, com o objetivo de avaliar o comportamento dos diferentes mecanismos reacionais, e alterações provocadas na microestrutura de refratários moldados à base de alumina contendo ZnO ou MgO , foram realizadas análises MEV/EDS em amostras após tratamento térmico (1600 °C por 5 horas), ilustrado na Figura 21.

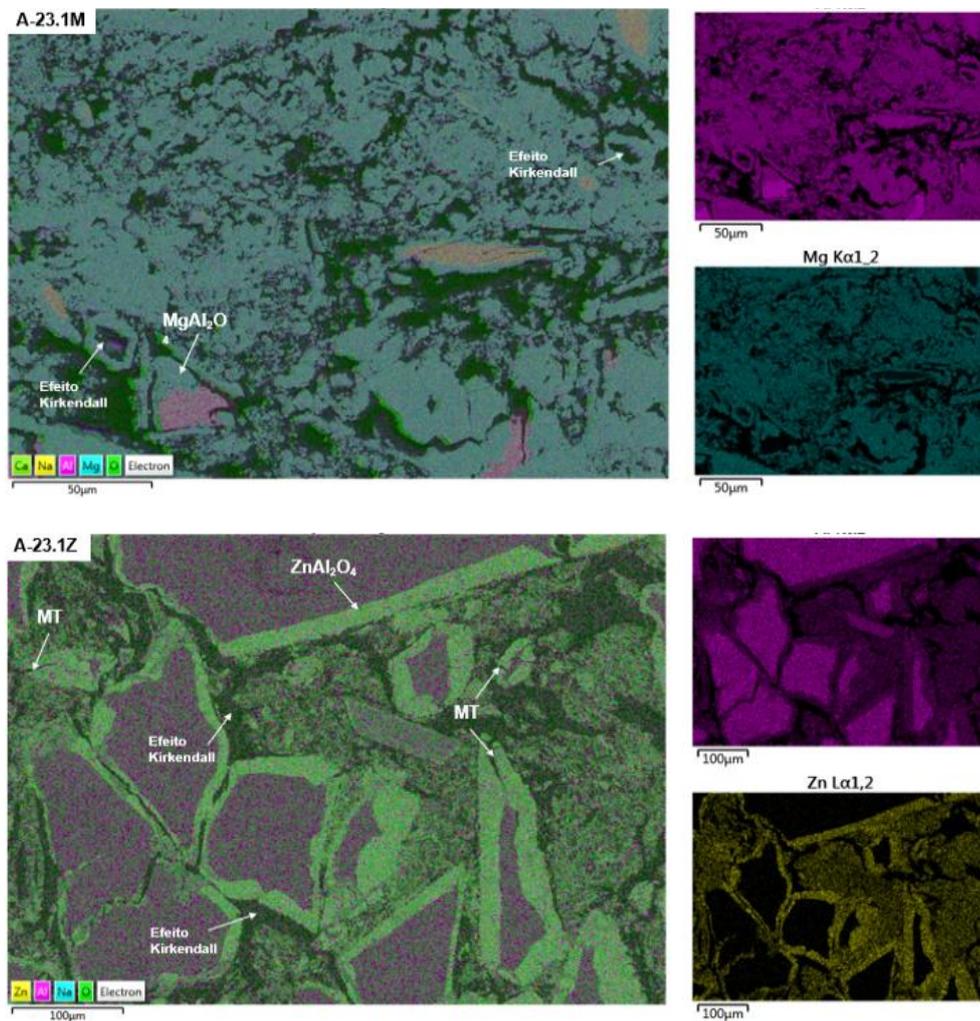


Figura 21: Avaliação comparativa das microestruturas obtidas para ambos os sistemas após queima a 1600 °C durante 5 horas.

Para as amostras A-23,1M, o efeito de interdifusão é observado neste sistema por meio da porosidade residual devido à difusão de MgO, o que levou na formação de anéis ocos de espinélio (indicados na Figura 21 como "efeito Kirkendall"). Para o sistema A-23,1Z, esse efeito é, novamente, mais significativo que o sistema anterior, principalmente pelo fato da difusão unilateral de zinco na alumina. Sendo assim, a unilateralidade da difusão do Zn^{2+} para Al_2O_3 , promoveu "canais ou caminhos" porosos que espaçaram a matriz dos agregados, impedindo a densificação e o desenvolvimento de propriedades físicas e

mecânicas, concordando com os resultados descritos por OKADA et al. [60]. A Figura 21 também mostra que a difusão unidimensional de zinco para os grãos grosseiros de Al_2O_3 , acarretaram a formação de um recobrimento uniforme de ZnAl_2O_4 nos agregados, que se separou da matriz devido à porosidade provocada pelo movimento do íon durante a formação de ganita, deixando um vazio no local de origem da zincita [18, 60]. Adicionalmente, o *mismatch* da expansão térmica entre a alumina e o aluminato de zinco induziu a formação de microtrincas, destacadas na Figura 21 como "MT". Esse fenômeno explica por que (além do processo de densificação induzido pela sinterização) a porosidade aparente continua aumentando após a conclusão da formação do aluminato de zinco (acima de 1200 °C).

Com o objetivo de compreender e investigar o impacto dos dois distintos sistemas ($\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$), que apresentam diferentes aspectos de difusão e níveis de porosidade residual, a resistência mecânica à compressão das composições A-23,1Z e A-23,1M foram avaliadas (Figura 22).

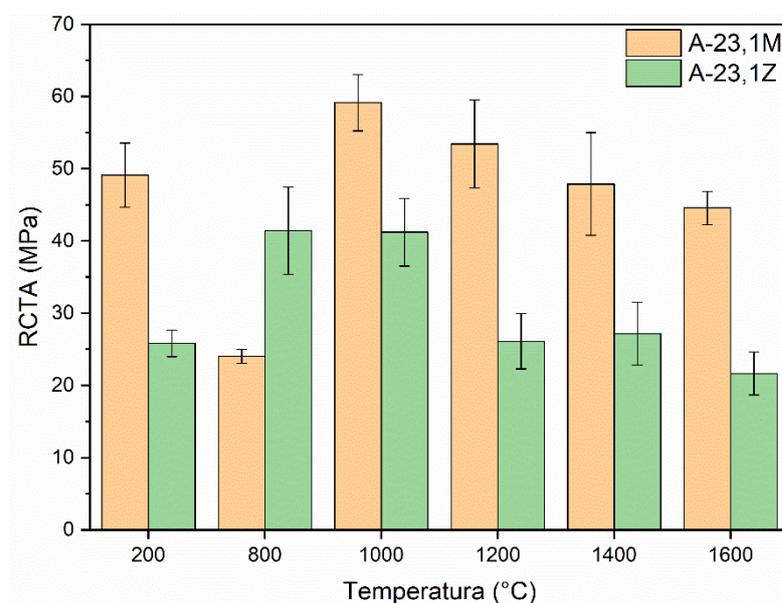


Figura 22: Resistência a compressão a frio (RCTA) para tijolos de alta alumina com adição de óxidos indutores da formação de espinélio (MgO ou ZnO) após queima por 5 h em cada temperatura avaliada.

Para o sistema A-23,1M, observou-se que a resistência mecânica aumentou à medida que o processo de espinelização foi iniciado (~ 1000 °C), resultando em um valor superior quando comparado ao de 200 °C e 800 °C. Conforme a reação de espinelização evoluiu, os poros na microestrutura foram sendo criados, atribuídos ao efeito Kirkendall e a formação da fase expansiva de $MgAl_2O_4$, acarretando o decréscimo dos valores obtidos de resistência mecânica (entre 1000 °C e 1600 °C). Tal fato, pode estar relacionado com a quantidade excessiva de MgO adicionado na composição para tijolos moldados, por apresentarem uma microestrutura mais coesa por conta da prensagem, fazendo com que a expansão devido a porosidade residual e formação de fase expansiva seja mais proeminente e impactem de forma mais danosa nas propriedades mecânicas de tijolos refratários, diferenciando dos valores adequados para refratários não-moldados (~6,0%-p). Para o sistema Al_2O_3 -ZnO, observou-se um aumento na resistência mecânica de 200 °C a 800 °C, atribuído à formação antecipada de $ZnAl_2O_4$ em temperaturas inferiores. Este resultado é extremamente importante para tijolos refratários curados aplicados como revestimento de trabalho para equipamentos siderúrgicos, pois utilizam a energia proveniente do aquecimento inicial do equipamento para desenvolverem suas propriedades mecânicas, sendo assim, o zinco pode contribuir para a melhoria do RCTA em baixas temperaturas para estes materiais. Para temperaturas de queima variando de 800 °C a 1000 °C, não foram observadas mudanças significativas, no entanto, acima de 1000 °C, o efeito Kirkendall e o aumento das tensões geradas devido à diferença de expansão térmica entre as fases presentes na microestrutura começaram a governar as propriedades mecânicas, uma vez que a porosidade residual mais elevada no sistema Al_2O_3 -ZnO, afetou o processo de aumento de propriedades mecânicas induzidos pela sinterização (ver “canais” porosos na Figura 21). Assim, ao contrário do que foi relatado por MOHAN e SARKAR [21], que mostraram maior resistência para pequenas adições de ZnO (até 0,2% em peso), nos sistemas estudados neste trabalho, a maior quantidade de ZnO adicionado, ocasionou na menor resistência à compressão a frio quando comparado à sua contraparte. Na literatura consultada para estas discussões, não foi encontrado trabalhos que avaliaram a substituição

direta do MgO por ZnO como agente indutor de espinelização *in-situ* para tijolos moldados para aplicações refratárias na siderurgia, fazendo com que, este trabalho seja de grande valia para a comunidade refratária. Para avaliar o efeito da adição de ZnO e MgO nas propriedades mecânicas em função da temperatura, o teste de módulo de flexão a quente (RFQ) foi realizado para amostras previamente tratadas termicamente (1400 °C por 3 h) e ensaiadas após 1 hora de patamar nas temperaturas indicadas no eixo x. (Figura 23).

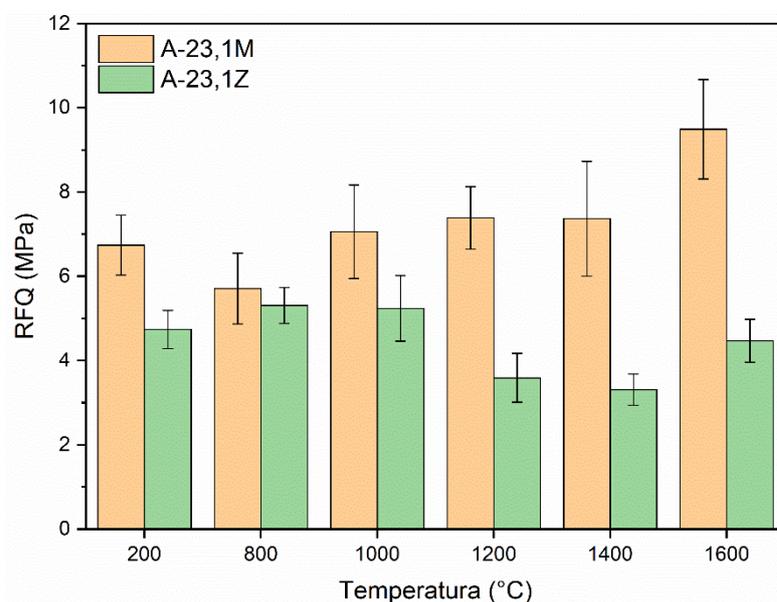


Figura 23: Teste de resistência a flexão a quente (RFQ) realizado para amostras previamente tratadas termicamente (1400 °C / 3 h) e testadas nas temperaturas indicadas (1h de tempo de patamar).

Considerando as barras de erro, os valores de RFQ das composições A-23,1M e A-23,1Z permaneceram quase constantes entre 200 °C e 1000 °C devido ao tratamento térmico prévio (1400 °C). O aumento da temperatura de teste para 1200 °C e 1400 °C não apresentou mudanças significativas para a composição contendo MgO, mas deteriorou a resistência mecânica para as composições contendo ZnO. Enquanto uma caracterização adicional é necessária para avaliar esse comportamento, no qual o RFQ é conduzido na mesma temperatura do tratamento térmico, os resultados obtidos indicam que

esse sistema ainda está passando por transformações (por exemplo, volatilização de zinco [57]) quando exposto a altas temperaturas por mais tempo - observe que as amostras foram pré-queimadas a 1400 °C por 3 h). A 1600 °C, temperatura superior ao pré-tratamento térmico, ambos os sistemas experimentaram um aumento nos valores resistência a flexão a quente, devido aos efeitos de fortalecimento induzidos pela sinterização. No entanto, o aumento na resistência foi moderado (2,2 MPa e 1,4 MPa para A-23,1M e A-23,1Z, respectivamente), pois as amostras permaneceram a 1600 °C por apenas 1 hora. Além disso, vale ressaltar que as amostras previamente tratadas termicamente, contendo MgO (1400 °C por 3 h), apresentaram valores de RFQ superiores em todas as temperaturas testadas em comparação com as amostras contendo ZnO. Essa diferença de resistência pode ser atribuída à menor porosidade das amostras A-23,1M (como mostrado na Figura 21) em comparação com as amostras A-23,1Z.

Com o objetivo de abranger os efeitos da formação de $MgAl_2O_4$ e $ZnAl_2O_4$ nas propriedades termomecânicas, foi realizado o teste de resistência ao choque térmico para um $\Delta T = 1000$ °C durante o resfriamento (Figura 24), após a queima das composições a 1600 °C por 5 horas. Os perfis apresentaram comportamento comparável, em que a maior diminuição do módulo elástico ocorreu no primeiro ciclo, seguido pela estabilização dos valores após o terceiro. De acordo com a literatura [62], a espinelização *in-situ* apresentada em ambos os sistemas aumenta a resistência ao dano por choque térmico devido à formação de microtrincas e porosidade. Além disso, para a composição A-23.1Z, o efeito Kirkendall parece dissipar a energia elástica armazenada, levando a uma maior resistência ao dano por choque térmico (RCT). A porosidade residual, encontrada no sistema Al_2O_3 -ZnO (veja a Figura 20), pode reforçar esse comportamento. O aluminato de zinco possui um coeficiente de expansão térmica linear de $5,7 \times 10^{-6} K^{-1}$ (25 °C - 1000 °C) [63], enquanto sua contraparte ($MgAl_2O_4$), $8,3 \times 10^{-6} K^{-1}$ (20 °C - 600 °C) [64], está mais próximo da alumina ($7,7 \times 10^{-6} K^{-1}$; 25 °C - 2025 °C) [64]. Consequentemente, a diferença entre os coeficientes de $ZnAl_2O_4$ e Al_2O_3 pode contribuir para aumentar a resistência ao

dano por ciclagem térmica [50] quando exposto a variações bruscas de temperaturas.

Portanto, esta abordagem de utilizar o efeito Kirkendall como uma forma de melhorar a resistência ao dano por choque térmico em refratários moldados surge como uma alternativa promissora, caso a corrosão química pelo metal fundido não seja muito impactada. Além disso, este estudo ajuda a melhorar a compreensão dos efeitos gerados pela formação *in-situ* de $ZnAl_2O_4$ nas propriedades mecânicas de tijolos refratários.

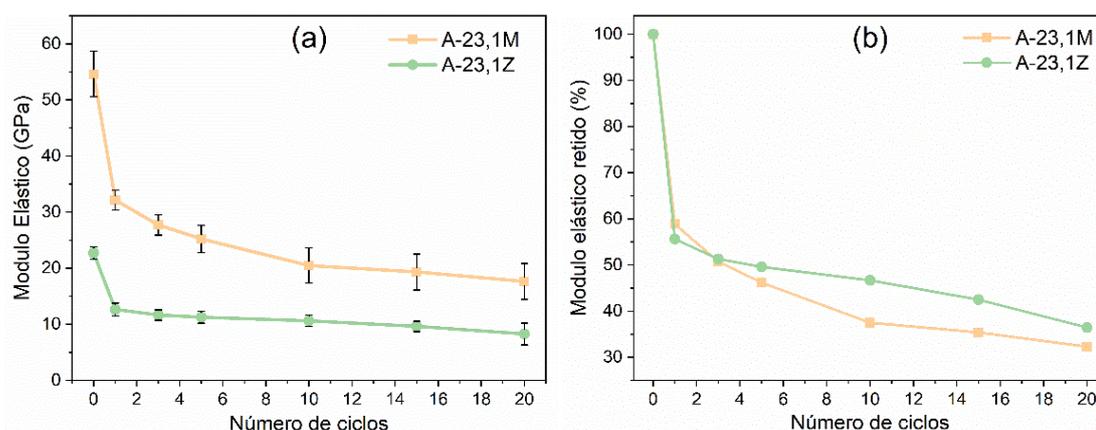


Figura 24: Módulo de elasticidade (a) valores absolutos ou (b) valores percentuais em função do número de ciclos de choque térmico para tijolos queimados a 1600 °C por 5 horas, submetidos a uma variação de temperatura (ΔT) de 1000 °C (de 1025 °C até a temperatura ambiente).

5.1.2 Conclusões parciais

Os sistemas Al_2O_3 -MgO e Al_2O_3 -ZnO, no qual o ZnO substituiu o MgO como um óxido indutor da formação de espinélio *in-situ* em tijolos moldados, foram avaliados. Para permitir comparações fidedignas, magnésia e zinzita foram adicionados para induzir a mesma quantidade volumétrica da fase semelhante a espinélio (23,1% em volume). A formação antecipada de ganita em uma temperatura próxima a 800 °C foi confirmada com base nas análises qualitativas e quantitativas de difração de raios-X. Esta última foi completamente

reagida a 1200 °C, enquanto a formação de $MgAl_2O_4$ foi concluída apenas após 1400 °C. Estes resultados estão em linha com a literatura, indicando a difusão mais rápida e facilitada do Zn^{2+} em comparação com o Mg^{2+} . Além disso, a reação unilateral de ZnO com alumina resultou em uma cinética de reação e características microestruturais distintas do sistema amplamente estudado (Al_2O_3 -MgO), principalmente relacionadas com a porosidade residual. Para as amostras contendo ZnO, a cinética de formação de ganita em menor temperatura é desejável para contribuir para o fechamento das juntas entre tijolos aplicados como revestimentos de trabalho em equipamentos industriais. No entanto, a difusão unilateral de zinco resultou no aumento significativo da porosidade, devido, principalmente, ao efeito Kirkendall.

Análises adicionais das características microestruturais mostraram uma reação de sinterização homogênea entre MgO e Al_2O_3 , enquanto, para a formulação contendo ZnO, os vazios entre a matriz e os agregados, causados pelo substancial efeito Kirkendall, inibiram o desempenho efetivo do processo de sinterização. Uma interessante “camada” foi formada nas superfícies dos agregados de alumina, atestando a alta difusão de ZnO da matriz para os agregados presentes no sistema. Essa porosidade mais elevada refletiu nos valores obtidos para as propriedades mecânicas, tornando a composição A-23,1Z inadequada para aplicações como revestimentos de trabalho em contato direto com líquido. Entretanto, tijolos contendo o sistema Al_2O_3 -ZnO emergem como potencial extremamente promissor para aplicações como revestimentos permanentes ou refratários isolantes, onde, nestes casos, a porosidade controlada podem gerar materiais adequados para reduzir a condutividade térmica e conseqüentemente, diminuição da temperatura da carcaça de equipamentos industriais. No entanto, essa mesma porosidade residual, quando provocada de maneira homogênea e controlada na microestrutura, contribuiu para a melhoria da resistência ao dano por choque térmico. Adicionalmente, a adição de ZnO pode ser útil para antecipar a espinelização *in-situ* contribuindo para a melhoria da resistência mecânicas em menores temperaturas (abaixo de 1000 °C) ou para produzir matéria-prima de espinélio pré-formado ($ZnAl_2O_4$).

5.2 Produção de tijolos com adição de ZnO como agente mineralizador em diferentes teores em tijolos refratários espinelizados *in-situ*

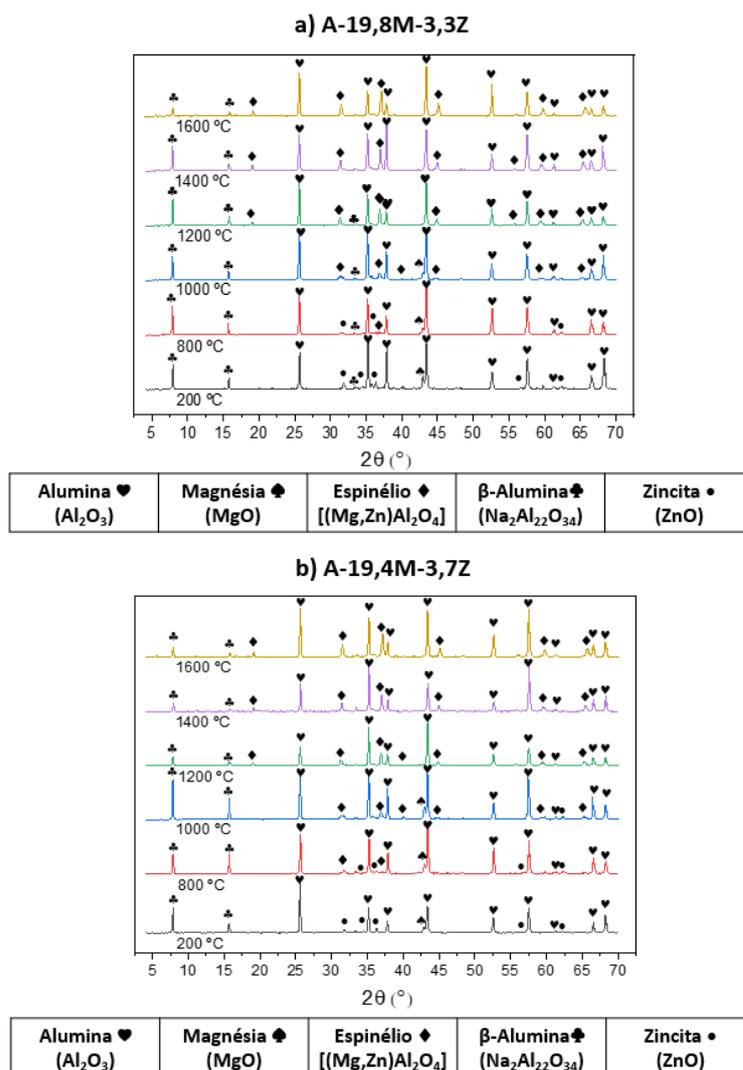
No tópico anterior, foram apresentados os resultados e as discussões obtidas ao adicionar o óxido de zinco como substituinte total do óxido de magnésio em tijolos de alta alumina com espinelização *in-situ*. Verificou-se um comportamento antagônico em relação aos mecanismos de difusão, cinética de reação e, principalmente, os impactos nas propriedades físicas, termomecânicas e microestruturais, provocados pelos distintos e particulares efeitos Kirkendall e mecanismo de Wagner em cada um dos sistemas. Com o objetivo de combinar esses dois comportamentos e avaliar de forma prática e aplicada a simultânea espinelização *in-situ* de ZnAl_2O_4 e MgAl_2O_4 em moldados refratários, neste tópico, foram adicionados diferentes teores de ZnO como aditivo (agente antecipador de espinelização) no sistema Al_2O_3 -MgO, seguindo todos os procedimentos e ensaios descritos no item anterior (5.1).

Com o objetivo de manter a coerência dos resultados e a compatibilidade em todas as seções deste trabalho, e em conformidade com a literatura disponível sobre refratários não moldados espinelizados *in-situ* e/ou com adição de espinélios pré-formados [2, 5, 14], a mesma quantidade volumétrica de espinélio na matriz (23,1%) foi mantida. Nesta seção, 1,7%, 1,9% e 3,3%-peso de ZnO foram adicionados às composições de alta alumina, resultando em 3,3%, 3,7% e 7,5%-volume de ZnAl_2O_4 , respectivamente. A diferença entre o volume total de aluminato de zinco formado e o volume total de espinélio na matriz (23,1%), foi complementada com o aluminato de magnésio (5,1%, 5,0% e 4,0%-p de MgO, respectivamente) formando, em função da temperatura, um total de 19,8%, 19,4% e 15,6%-v de MgAl_2O_4 , respectivamente.

Cada composição estudada foi nomeada com base na contribuição em %-v de cada AB_2O_4 que será formado *in-situ* durante a evolução da temperatura, sendo M representado por MgAl_2O_4 e Z, por ZnAl_2O_4 : A-19,8M-3,3Z, A-19,4M-3,7Z e A-15,6M-7,5Z.

5.2.1 Resultados e discussões

Com o objetivo de compreender a evolução e a cinética de espinelização de formação dos espinélios MgAl_2O_4 e ZnAl_2O_4 quando presentes e combinados no mesmo sistema, e de identificar as temperaturas de início e fim de reação de formação do espinélio, foram avaliadas as tendências de espinelização adicionando MgO e ZnO (em diferentes teores), após os mesmos tratamentos térmicos realizados no item 5.1, e analisou-se qualitativamente as fases mineralógicas presentes nas diferentes composições, utilizando difratogramas obtidos por análise de DRX. A Figura 25 apresenta os padrões da evolução das fases formadas em função das diferentes temperaturas de queima.



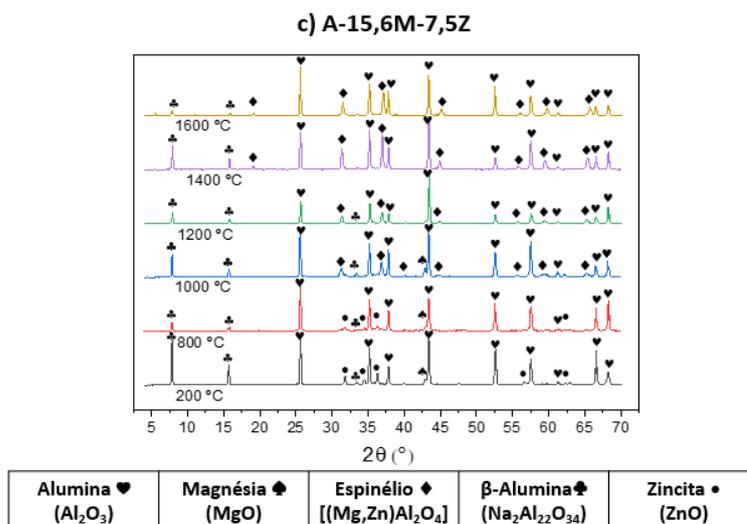


Figura 25: Evolução da análise qualitativa de difração de raios-X em função da temperatura para os sistemas: a) A-19,8M-3,3Z, b) A-19,4M-3,7Z e c) A-15,6M-7,5Z.

Antes de prosseguir com discussões mais aprofundadas, é essencial destacar, com base nas análises qualitativas apresentadas na Figura 25, que é desafiador identificar com precisão quais são os picos correspondentes ao $MgAl_2O_4$ e $ZnAl_2O_4$, pois são fases que possuem a mesma estrutura cristalina, conhecida como espinélio. Por conseguinte, seus padrões de difração de raios-X (conforme a Figura 18) são semelhantes e apresentam picos em ângulos de difração análogos. Infelizmente, nos parâmetros utilizados para produzir os difratogramas, é impossível observar possíveis desvios, variações ou alterações nos picos presentes. No entanto, existem algumas diferenças sutis que podem ser usadas para diferenciar esses compostos. Um dos ângulos de difração em que é possível observar diferenças entre os picos de difração de raios-X do $MgAl_2O_4$ e do $ZnAl_2O_4$ é em torno de $2\theta = 18,9^\circ$. Neste, o $MgAl_2O_4$ apresenta um pico de difração mais intenso, correspondente ao plano cristalino (111), enquanto o $ZnAl_2O_4$ apresenta um pico de menor magnitude nessa mesma posição. Além disso, o $MgAl_2O_4$ também pode apresentar picos de difração intensos em ângulos de difração levemente distintos do $ZnAl_2O_4$, como em torno de $2\theta = 30^\circ$ e 56° , correspondentes aos planos cristalinos (220) e (422), respectivamente [65]. No entanto, vale ressaltar que a presença de impurezas

ou de desvios da estequiometria dos óxidos pode modificar a posição e a intensidade dos picos de DRX, dificultando a distinção entre esses compostos. Portanto, a interpretação cuidadosa do padrão de difração de raios-X e a realização de outras análises complementares podem ser necessárias para confirmar a identidade dos compostos. Apesar disso, algumas discussões ainda são possíveis de serem realizadas. É importante notar, novamente, que o pico de zincita desaparece completamente em todos os difratogramas apresentados, o que corrobora com os resultados discutidos anteriormente (ver Figura 18), nos quais o ZnO apresenta espinelização antecipada em comparação com o MgO, mesmo quando ambos estão presentes nos mesmos sistemas.

Igualmente observado na Figura 18, item a), os difratogramas indicaram a formação do aluminato de magnésio em temperaturas próximas a 1000 °C. Contudo, os picos de zincita foram observados a partir de 800 °C, sendo importante ressaltar que os picos de $ZnAl_2O_4$ apresentaram maior intensidade na composição que leva adição de maior teor de ZnO (3,3%-p de zincita), no entanto, em todas as composições estudadas, ocorreu a formação de ganita. Conforme a temperatura do tratamento térmico foi acrescida, a difração de DRX começou a indicar apenas a presença de $MgAl_2O_4$.

Na composição A-19,8M-3,3Z, um pico distinto de $MgAl_2O_4$ foi observado no ângulo de 18,9°, e à medida que o teor de ZnO foi acrescido (conforme ilustrado na Figura 25, itens b e c), esse pico desapareceu. Esse fenômeno pode ser atribuído à presença de solução sólida de ZnO ou $ZnAl_2O_4$ na célula unitária da alumina ou do aluminato de magnésio. Quando presentes em maiores quantidades, essas fases podem apresentar a capacidade de alterar o ângulo de difração do pico por estarem em solução sólida entre si. Na composição com maior teor de MgO (A-19,8M-3,3Z), em comparação com as outras estudadas neste trabalho (A-19,4M-3,7Z e A-15,6M-7,5Z), o teor de ZnO não foi suficientemente elevado para modificar completamente o pico observado neste ângulo (18,9°), aparecendo apenas após tratamento térmico a 1400 °C. O mesmo comportamento foi notado por Liu e colaboradores [20], visto que com o aumento crescente de ZnO (de 1,0% até 4,0%) no sistema Al_2O_3 -MgO, detectou-se pequenos deslocamentos do pico principal do espinélio. Tal fato foi justificado

devido à similaridade dos raios atômicos do Zn^{2+} (0,074 nm) e Mg^{2+} (0,072 nm), apresentando a capacidade de formar solução sólida em altas temperaturas, modificando a rede do $MgAl_2O_4$.

Adicionalmente, com o objetivo de quantificar e estimar a influência das distintas velocidades de difusão dos óxidos presentes nos sistemas estudados, no volume final de espinélio formado, e no consumo dos reagentes em função da temperatura, foram realizadas análises quantitativas por meio do método de Rietveld. Para tal, os picos presentes na análise qualitativa de DRX (Figura 25) foram analisados e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 6. Conforme mencionado previamente, devido à dificuldade em distinguir entre $ZnAl_2O_4$ e $MgAl_2O_4$ nos picos dos difratogramas, a fase de espinélio foi classificada como $[(Mg,Zn)Al_2O_4]$. Essa nomenclatura sugere que o pico pode ser atribuído à presença de aluminato de zinco, aluminato de magnésio, uma solução sólida entre os dois espinélios ou, à existência de um espinélio complexo composto por Al_2O_3 , MgO e ZnO .

Tabela 6: Evolução quantitativa das fases mineralógicas por meio da análise de Rietveld com base nos difratogramas obtidos dos sistemas Al_2O_3 - MgO - ZnO apresentados na Figura 25.

Fase (%-v) (A-19,8M-3,3Z)	200 °C	800 °C	1000 °C	1200 °C	1400 °C	1600 °C
Corundum ▼ (Al_2O_3)	90,0	89,0	84,0	76,0	76,0	76,0
Magnésia ♦ (MgO)	5,0	5,0	3,0	0,0	0,0	0,0
Zincita • (ZnO)	2,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Espinélio ♦ $[(Mg,Zn)Al_2O_4]$	0,0	2,0	11,0	21,0	22,0	23,0
β -Alumina ♦ ($Na_2Al_{22}O_{34}$)	3,0	3,0	2,0	3,0	2,0	1,0

Fase (%-v) (A-19,4M-3,7Z)	200 °C	800 °C	1000 °C	1200 °C	1400 °C	1600 °C
Corundum ▼ (Al_2O_3)	91,0	89,0	82,0	79,0	78,0	77,0
Magnésia ♦ (MgO)	5,0	5,0	3,0	0,0	0,0	0,0
Zincita • (ZnO)	2,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Espinélio ♦ $[(Mg,Zn)Al_2O_4]$	0,0	3,0	12,0	20,0	21,0	23,0
β -Alumina ♦ ($Na_2Al_{22}O_{34}$)	2,0	2,0	3,0	1,0	1,0	1,0

Fase (%-v) (A-15,6M-7,5Z)	200 °C	800 °C	1000 °C	1200 °C	1400 °C	1600 °C
Corundum ♥ (Al_2O_3)	88,0	92,0	83,0	77,0	73,0	78,0
Magnésia ♠ (MgO)	4,0	4,0	3,0	0,0	0,0	0,0
Zincita • (ZnO)	4,0	3,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Espinélio ♦ [$(\text{Mg,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$]	0,0	0,0	12,0	22,0	23,0	21,0
β -Alumina ♣ ($\text{Na}_2\text{Al}_{22}\text{O}_{34}$)	4,0	1,0	2,0	1,0	2,0	1,0

A partir dos valores apresentados na Tabela 6, observou-se que a formação do aluminato de zinco iniciou a 800 °C, enquanto nenhum volume foi detectado para o de magnésio. Tal afirmação é devido a %-v de ZnO ter decrescido entre os tratamentos térmicos de 200 °C até 800 °C, quanto que o volume de MgO adicionado se manteve constante nesta faixa de temperatura. A formação de MgAl_2O_4 foi notada somente após a análise refinada de Rietveld a 1000 °C (ver decréscimo do volume de MgO na Tabela 6), enquanto o ZnAl_2O_4 foi totalmente reagido nessa temperatura. Uma possível inferência é que, devido à quantidade menor de ZnO adicionada em comparação com o sistema puro (Al_2O_3 -ZnO), o fim da reação também ocorre mais cedo.

Consequentemente, pode-se concluir que a combinação dos diferentes mecanismos observados anteriormente (com os sistemas em separado), pode potencializar a formação de ambos os espinélios. Essa conclusão foi fundamentada nos valores da fase AB_2O_4 obtidos a 1200 °C, conforme apresentado na Tabela 6, em que se observou uma proporção aproximada de 21,0% (em volume) para todas as composições estudadas. Por outro lado, na Tabela 5, na composição A-23,1M, esse mesmo volume de aluminato foi observado somente após 1400 °C. É importante ressaltar também que, na Tabela 6, o volume de espinélio a 1400 °C para a composição A-15,6M-7,5Z foi maior comparativamente as outras composições (23,0%), e notou-se que o aumento da adição de zinco resultou no maior volume de espinélio presente nessa temperatura. Essa tendência também foi observada na composição A-23,1Z, conforme discutido anteriormente. Esses resultados podem indicar a maior facilidade de formação de uma solução sólida quando o ZnAl_2O_4 está presente no sistema. É importante lembrar que, diferentemente dos sistemas

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ independentes, nos quais se encontraram valores volumétricos dos respectivos aluminatos em quantidades superiores do que a esperada teoricamente após tratamento térmico a $1600\text{ }^\circ\text{C}$, isso não foi notado neste tópico. Para as composições A-19,8M-3,3Z e A-19,4M-3,7Z, exatos 23,0% de fase AB_2O_4 foram encontrados, enquanto para A-15,6M-7.5Z, o comportamento foi distinto. Foram encontrados 23,0% a $1400\text{ }^\circ\text{C}$ e apenas 21,0% a $1600\text{ }^\circ\text{C}$. Esse fato pode estar relacionado com a solubilidade dos elementos na alumina e com a solução sólida entre os próprios espinélios, modificando de maneira mais proeminente os picos de difração de raios-X [28]. É importante ressaltar o comportamento inconsistente encontrado na análise de Rietveld para a $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, visto que seus valores apresentaram pequenas flutuações em relação à temperatura e às composições avaliadas. Esse fato pode estar relacionado a possíveis desvios na análise de raios-X e na produção dos difratogramas devido a solução sólida dos elementos presentes no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-ZnO}$ com a beta-alumina. Importante mencionar, que na Tabela 4, a composição A-23,1Z apresentou maiores desvios em beta alumina quando comparado a A-23,1M, podendo inferir que o zinco pode ser confundido ou alteração a fase da Beta- Al_2O_3 .

Assim como no tópico anterior, com objetivo de evitar correlacionar os efeitos discutidos anteriormente com os fatores de volatilização do ZnO , análises químicas foram conduzidas para todos os tratamentos térmicos realizados no forno elétrico. A Tabela 7 apresenta os valores para as amostras tratadas a $200\text{ }^\circ\text{C}$ e $1600\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 horas.

Tabela 7: Análise química (AQ) dos tijolos de alta alumina com adição de MgO e ZnO após tratamento térmico a 200 °C, 1400 °C e 1600 °C.

AQ (%)	Após 200 °C / 6 h			Após 1400 °C / 5 h			Após 1600 °C / 5 h		
	A-19,8M-3,3Z	A-19,4M-3,7Z	A-15,6M-7,5Z	A-19,8M-3,3Z	A-19,4M-3,7Z	A-15,6M-7,5Z	A-19,8M-3,3Z	A-19,4M-3,7Z	A-15,6M-7,5Z
SiO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
TiO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Al ₂ O ₃	93,45	93,14	92,37	94,07	93,90	91,93	93,76	93,70	92,31
Fe ₂ O ₃	0,11	0,12	0,11	0,11	0,12	0,12	0,21	0,13	0,11
CaO	0,07	0,06	0,04	0,06	0,06	0,05	0,06	0,05	0,05
MgO	4,39	4,53	3,42	3,99	3,89	3,47	4,18	4,13	3,49
ZnO	1,95	2,15	4,06	1,74	2,02	4,38	1,77	1,97	4,01
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

De acordo com os resultados obtidos para todas as composições analisadas, foi observado teores próximos aos valores teóricos previstos para todos os óxidos presentes nos sistemas estudados. Embora uma pequena variação nos valores de ZnO foi observada com o aumento da temperatura, não houve diferença significativa que sugerissem a volatilização do zinco nas condições de queima oxidante estudadas neste trabalho. A alteração nos teores de óxidos pode estar relacionada a imprecisões nas curvas de calibração utilizadas, uma vez que laboratórios que se concentram na análise de produtos refratários comerciais geralmente não possuem curvas que possam identificar elevados teores de ZnO.

Buscando compreender e avaliar o comportamento dos diferentes mecanismos de difusão e reacionais envolvidos na espinelização do MgO e ZnO com a Al₂O₃ no sistema Al₂O₃-MgO-ZnO, em que a magnésia e a zincita são os indutores para a formação da fase AB₂O₄, na Figura 26 são apresentadas as propriedades físicas comparativas entre as diferentes composições estudadas, considerando diferentes tratamentos térmicos avaliados neste estudo.

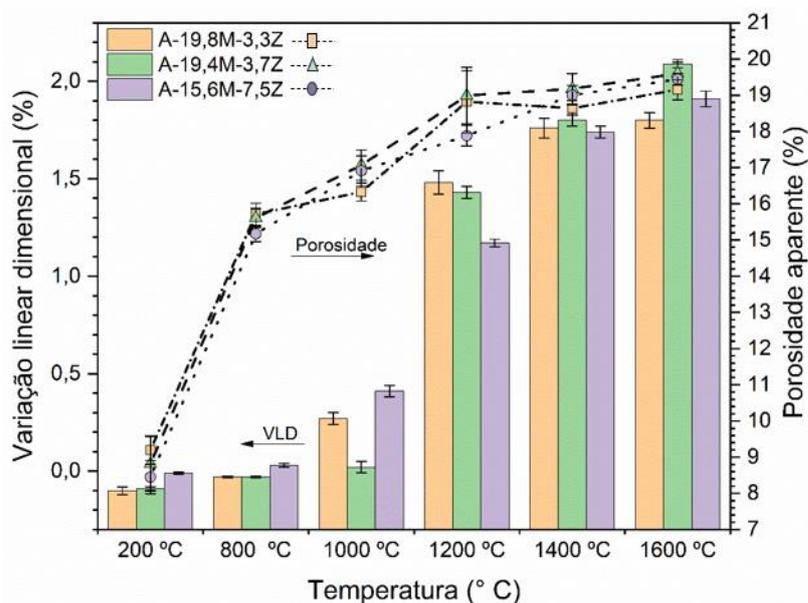


Figura 26: Porosidade aparente e variação linear após diferentes temperaturas de queima para as composições com adição de MgO e ZnO como indutores de espinelização.

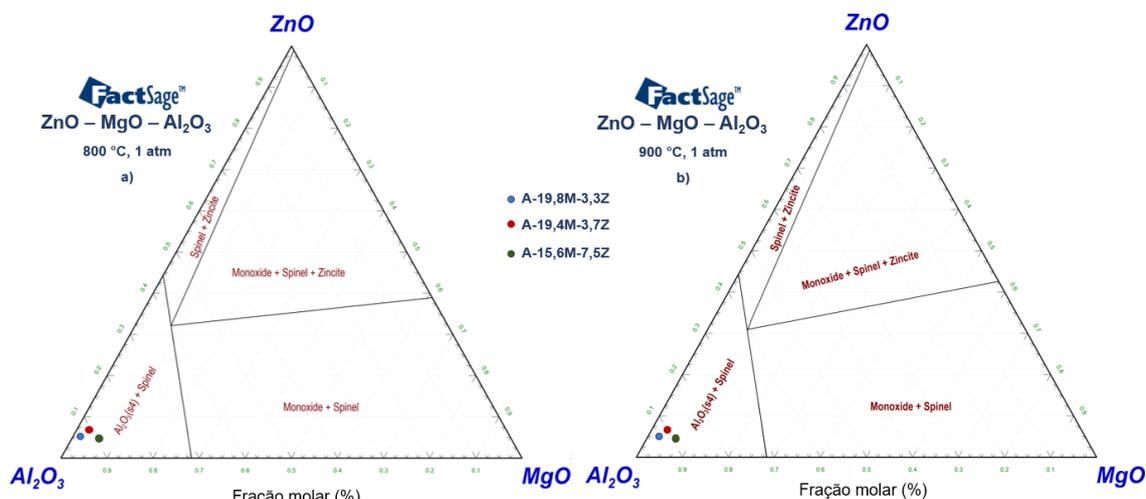
No item 5.1, representado pela Figura 20, a discussão foi realizada por faixa de temperaturas, correlacionando a porosidade aparente e a variação linear dimensional nos sistemas isolados de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$. No entanto, ao se deparar com um sistema ternário, torna-se complexo diferenciar os efeitos e contribuições de cada óxido em relação à temperatura para a espinelização *in-situ*. Apesar disso, todas as composições avaliadas apresentaram valores similares de porosidade aparente a partir de 200 °C, permitindo concluir que, os diferentes volumes de Mg(OH)_2 formados devido a reação do MgO com água, não foram capazes de influenciar significativamente ambas as propriedades analisadas na Figura 25 a 200 °C. Analisando exclusivamente a porosidade aparente (eixo secundário), observou-se que, entre 800 °C e 1600 °C, nenhuma das composições avaliadas neste trabalho apresentou diferenças significativas, exceto para um tratamento térmico específico a 1200 °C. A análise refinada de Rietveld, nesta temperatura, mostrou que nos três sistemas a espinelização de ambos os aluminatos estava praticamente completa (~22,0 %-v). No entanto, a composição A-15,6M-7,5Z apresentou a menor porosidade aparente e menor

VLD. Esse resultado pode ser atribuído à conclusão da espinelização do $ZnAl_2O_4$ e de $MgAl_2O_4$, que nessa proporção adicionada nesta composição, a expansão da fase aluminado de magnésio pode ter sido acomodada na porosidade residual (efeito Kirkendall), gerada pela formação do aluminato de zinco, minimizando os canais porosos observados na microestrutura da Figura 20. Além disso, a solubilidade entre $MgAl_2O_4$ e $ZnAl_2O_4$ [29] pode ter contribuído para o fechamento da porosidade na microestrutura. Os sistemas examinados apresentaram uma cinética favorável para que cada óxido reaja *in-situ* com base apenas em sua velocidade de difusão, sem a necessidade de aditivos formadores de fase líquida, como o TiO_2 [66], que facilita e modifica a cinética de formação de espinélio por meio de difusão via fase líquida no sistema alumina-magnésia. Adicionalmente, esses aditivos contribuem para a estabilidade mecânica dos refratários em altas temperaturas e, quando utilizados em quantidades adequadas, podem melhorar a expansão e reduzir a porosidade dos sistemas refratários.

No entanto, foi observado que para a expansão linear dimensional, diferenças significativas ocorreram nas diferentes temperaturas e precisam ser discutidas separadamente em relação aos tratamentos térmicos. Entre 200 °C e 800 °C, não foi possível distinguir as contribuições devido a saída de voláteis presentes ligante hidráulico utilizado em todas as composições deste trabalho, decomposição da brucita e início da formação de $ZnAl_2O_4$. No entanto, após alcançar 1000 °C, a composição com maior teor de ZnO (A-15,6M-7,5Z), apresentou maior expansão linear dimensional, o que não está somente relacionada com o maior volume de $ZnAl_2O_4$ formado, mas também, com a porosidade residual provocada pelo efeito Kirkendall [59]. Conforme discutido anteriormente, a porosidade residual apresentou maior contribuição para a expansão dimensional do que a formação da fase expansiva de AB_2O_4 . Após 1200 °C, esse fenômeno é contrário, uma vez que todo o ZnO adicionado já foi formado e a expansão que seria provocada pelo $MgAl_2O_4$ pode ser acomodada na porosidade residual gerada pelo efeito Kirkendall, sendo perceptível a contribuição da formação de $MgAl_2O_4$ na expansão nos outros dois tratamentos, onde ocorreu maior adição de magnésia e conseqüentemente maior variação

linear dimensional. Embora haja diferença no coeficiente de expansão térmica de cada óxido e das fases mineralógicas dos espinélios presentes, isso pode afetar os valores obtidos das propriedades físicas. No entanto, conclui-se que, a uma temperatura de 1400 °C, o equilíbrio entre esses diferentes coeficientes é mínimo, em todas as três composições. A partir de 1600 °C, a composição A-19,4M-3,7Z apresenta uma maior correlação entre o efeito Kirkendall, a porosidade residual e o *mismatch* de fases, o que leva à maior alteração linear dimensional. Foi observado um resultado semelhante ao adicionar de 0,0 a 2,0% de ZnO em pós estequiométricos de Al₂O₃ e MgO (7,17%-p e 28,3%-p, respectivamente) tratados termicamente de 1200 °C a 1600 °C. Verificou-se que o aumento da adição de zincita (2,0%-p) resultou em maior expansão linear do sistema após tratamento térmico a 1600 °C [21]. No entanto, em temperaturas inferiores a 1500 °C, a composição sem óxido de zinco apresentou valores superiores para variação linear. Isso sugere que, em altas temperaturas, o ZnO tem uma contribuição mais significativa para a expansão, o que está em fase com os resultados obtidos nesta dissertação (consulte a Figura 26).

Assim como conduzido no tópico anterior, na tentativa de compreender e explicar a evolução da formação de fases em função da temperatura no sistema Al₂O₃-MgO-ZnO, utilizou-se da simulação por meio do software FactSage, a 1 atmosfera. A Figura 27 apresenta alguns dos resultados obtidos nas temperaturas de 800 °C, 900 °C, 1000 °C, 1200 °C, 1400 °C e 1600 °C.



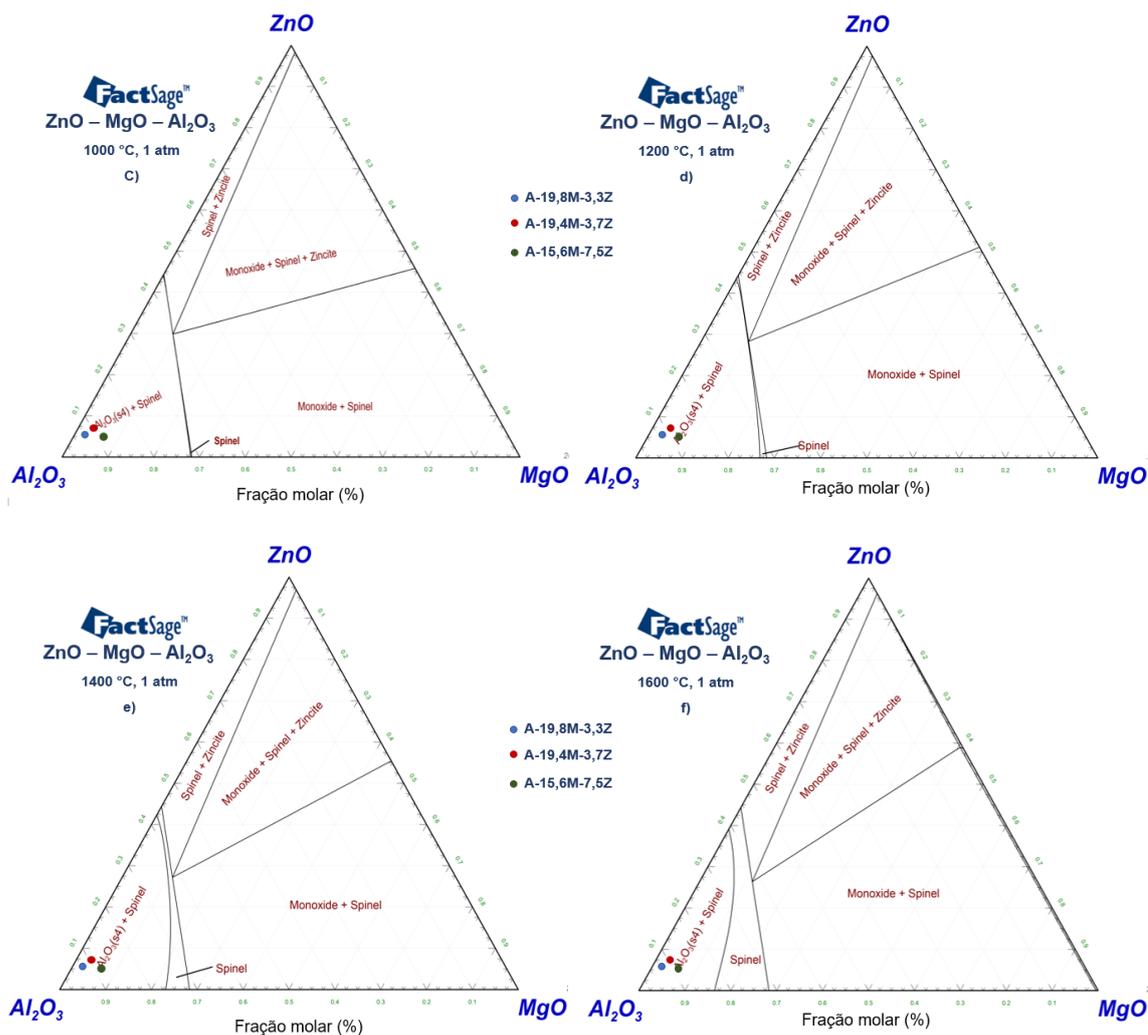


Figura 27: Representação esquemática do diagrama ternário Al₂O₃-MgO-ZnO produzido pelo FactSage no equilíbrio termodinâmico (1 atmosfera e a) 800 °C, b) 900 °C, c) 1000 °C, d) 1200 °C, e) 1400 °C e f) 1600 °C.

Com base na evolução das fases do sistema ternário no equilíbrio dinâmico ilustrado na Figura 27, pode-se observar que a evolução do campo do composto AB₂O₄ (“spinel”) ocorre somente a partir de 1000 °C. É importante mencionar que o campo de estabilidade do ZnAl₂O₄ parece permanecer constante ao longo da faixa de temperatura de 1000 °C a 1600 °C, sugerindo que a reação esteja completa após atingir essa temperatura de 1000 °C. Além disso, a 1400 °C, o campo “spinel” é aumentado, podendo significar duas possíveis hipóteses: 1 - início da formação de um espinelio ternário complexo ou

2 - solução sólida completa entre ambos os aluminatos, conforme descrito na literatura [62].

Com a finalidade de investigar as modificações na microestrutura e nas propriedades físicas demonstradas na Figura 26 da seção 5.1, as quais foram influenciadas devido ao mecanismo de Wagner e ao efeito Kirkendall decorrentes da interação entre os óxidos indutores de espinelização (ZnO e MgO) com a alumina após tratamento térmico a 1600 °C durante 5 horas, foram conduzidas análises por microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (SEM/EDS). As Figuras 28, 29 e 30 retratam as composições A-19,8M-3,3Z, A-19,4M-3,7Z e A-15,6M-7,5Z, respectivamente.

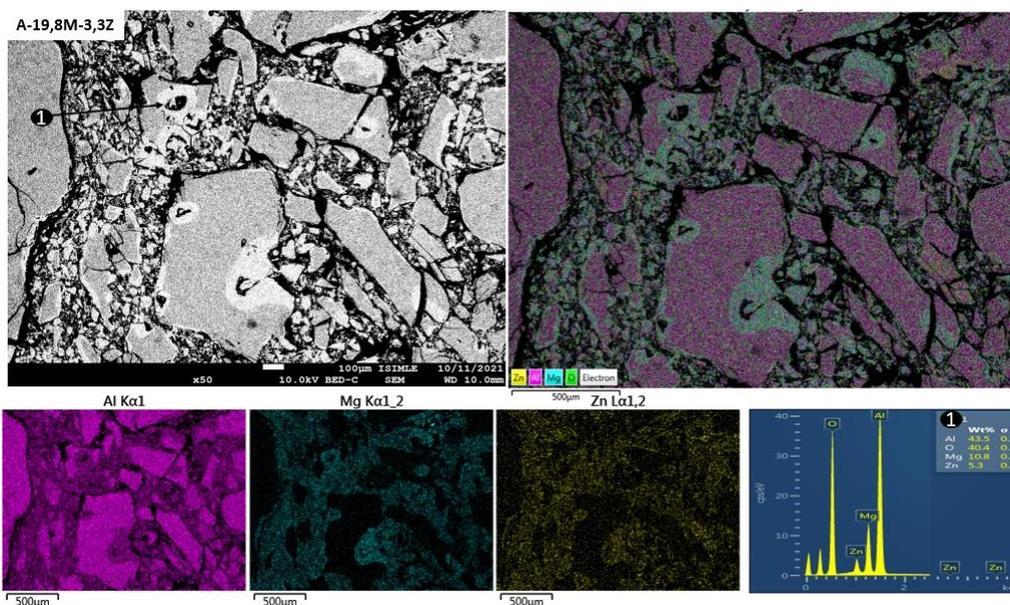


Figure 28: Microestrutura, distribuição de íons e avaliação pontual obtida para o sistema A-19,8M-3,3Z após queima a 1600 °C durante 5 horas.

Dentre as três composições avaliadas, a A-19,8M-3,3Z foi a que apresentou menores valores de variação dimensional linear após tratamento térmico a 1600 °C. Observando-se a microestrutura e mapeamento químico por meio de análise microscópica, nota-se uma matriz bem coesa e reagida, com os

elementos Mg^{2+} e Zn^{2+} homogeneamente distribuídos por toda a matriz do tijolo aluminoso. Conforme discutido anteriormente, o zinco apresenta maior velocidade de difusão que o magnésio na alumina, e tal fato pode elucidar os motivos que, mesmo em menor quantidade, observou-se maior teor de zinco no interior dos agregados de Al_2O_3 quando comparado ao magnésio. Assim como na Figura 20, na composição A-19,8M-3,3Z, observou-se o início da formação de um “coating” na alumina, similar a composição A-23,1Z, entretanto, não tão pronunciado quando na presença de teores elevados de ZnO (tópico 5.1). Interessante notar que esse revestimento de espinélio tende a estar localizado em locais onde existe a presença da beta-alumina (impureza proveniente do processo Bayer para a produção de alumina), sugerindo que a energia de Gibbs para a reação é mais favorável para $\beta-Al_2O_3$ do que para o Al_2O_3 . De acordo com a análise pontual (1) em um ponto contido no “coating”, notou-se a proporção de 43,5 %-p de Al^{3+} , 10,8 %-p de Mg^{2+} e 5,3 %-p de Zn^{2+} .

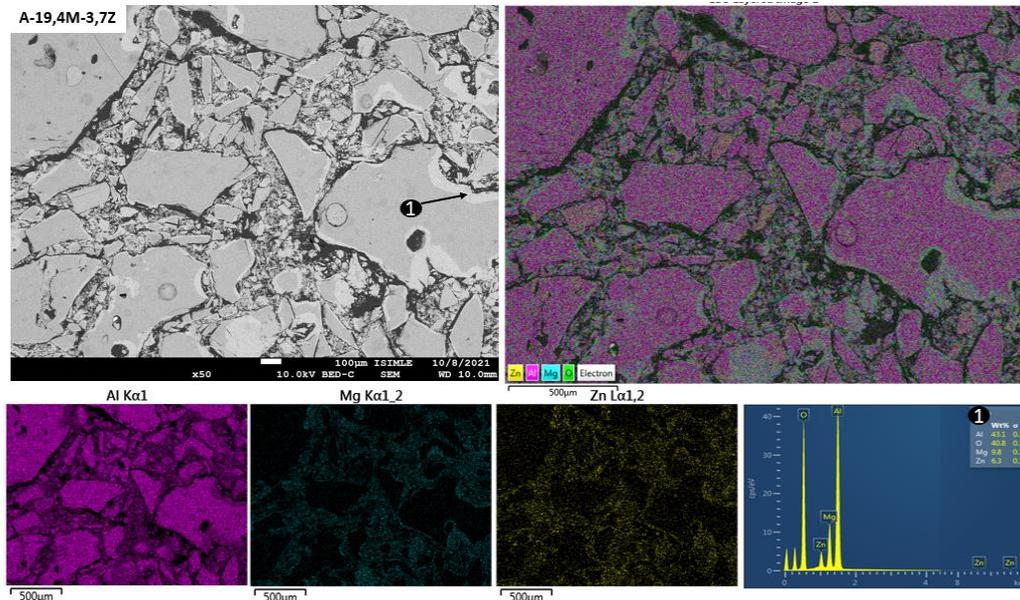


Figure 29: Microestrutura, distribuição de íons e avaliação pontual obtida para o sistema A-19,4M-3,7Z após queima a 1600 °C durante 5 horas.

Ao avaliar a composição representada na Figura 29, observou-se que, de maneira geral, ela apresentou semelhanças com a microestrutura anterior,

principalmente devido à proximidade da composição química entre elas. No entanto, o tratamento realizado a 1600 °C apresentou os maiores valores de variação linear dimensional (~ 2,1%) comparado à composição A-19,8M-3,3Z (~ 1,8%), indicando que, na proporção de ZnO e MgO adicionados nesta composição, ocorreu um *mismatch* mais pronunciado devido aos diferentes coeficientes de expansão térmica entre as fases presentes: $8,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; 20 °C – 600 °C para MgAl_2O_4 [64] e $7,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; 25 °C - 900 °C para ZnAl_2O_4 [8,27]). É possível identificar a presença de porosidade residual devido ao efeito Kirkendall, mas tal fato não foi o suficiente para influenciar significativamente nos valores de porosidade aparente. Comparativamente a microestrutura da Figura 28, conforme esperado, na análise pontual do espinélio formado no contorno do agregado grosseiro de alumina, revelou-se a concentração mais elevada de ZnO, com proporção de 43,1% de Al^{3+} , 9,8% de MgO^{2+} e 6,3% de Zn^{2+} .

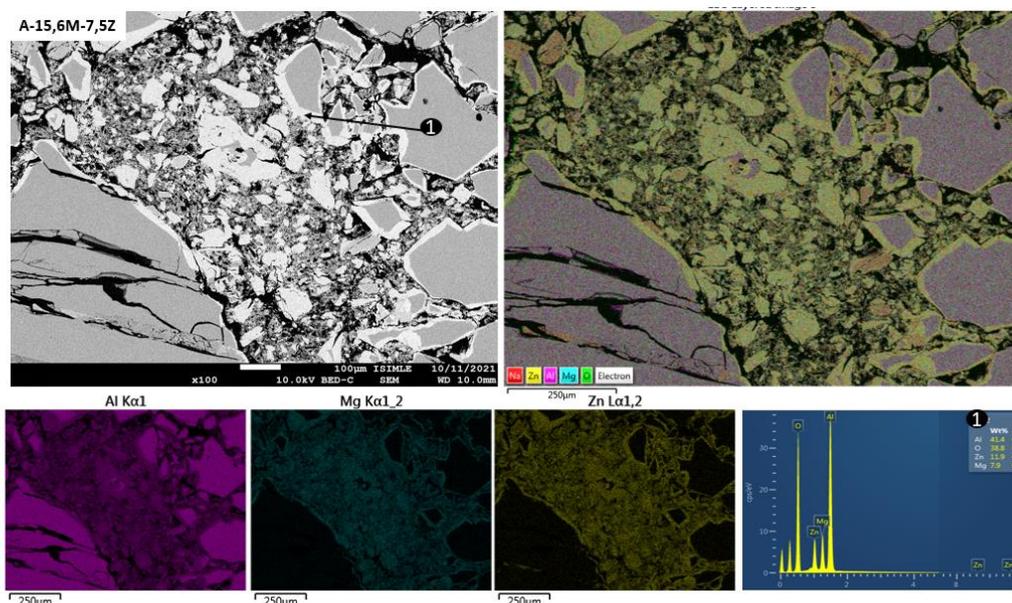


Figure 30: Microestrutura, distribuição de íons e avaliação pontual obtida para o sistema A-15,6M-7,5Z após queima a 1600 °C durante 5 horas.

De acordo com a Figura 30, devido a ampliação do conteúdo de ZnO adicionado, foi possível começar observar claramente, uma microestrutura intermediária quando comparada com os sistemas puros Al_2O_3 -MgO e Al_2O_3 -

ZnO apresentados na Figura 21. Novamente observa-se o interessante “coating” formado pela fase $(\text{Mg,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$ nos agregados de Al_2O_3 , e em quase na totalidade nas partículas finas de Al_2O_3 . Outro aspecto possível de ser observado, é que, nem o zinco e nem o magnésio, difundiram de maneira significativa para o interior dos agregados grosseiros de coríndon, concentrando-se mais no recobrimento formado no contorno do agregado de Al_2O_3 . A análise química pontual (1) corroborou com o discutido acima, no qual observou-se que a inversão das quantidades de Mg^{2+} e Zn^{2+} mapeadas pelo EDS, sendo que o zinco está presente em 11,9%, o magnésio em 7,9% e a alumínio em 41,4%, o que corrobora com a teor mais elevado de zinco adicionado a esta composição. Ao examinar a Figura 21 - composição A-23,1Z, foi observado que na microestrutura com maior teor de ZnO (A-15,6M-7,5Z), ocorreu microtrincamento (MT) devido a diferentes coeficientes de expansão térmica devido a maior proporção do aluminato de zinco. Tal fato suporta a conclusão anterior de que a formação de ZnAl_2O_4 pode contribuir para a resistência ao choque térmico em condições ideais de zircão presente na matriz do tijolo refratário. No entanto, quando em excesso, pode prejudicar as propriedades mecânicas devido aos defeitos e canais porosos movidos pelo *mismatch* entre os coeficientes de expansão térmica das fases presentes e à porosidade residual promovida pela espinelização unilateral *in-situ* do aluminado de zinco.

Diante do exposto, ensaios de resistência mecânica à compressão a frio (RCTA) foram conduzidos para investigar o efeito combinado desses dois mecanismos distintos de espinelização, diferentes velocidades de difusão e níveis variados de porosidade residual provocados pelo efeito Kirkendall. A Figura 31 apresenta os resultados desse teste.

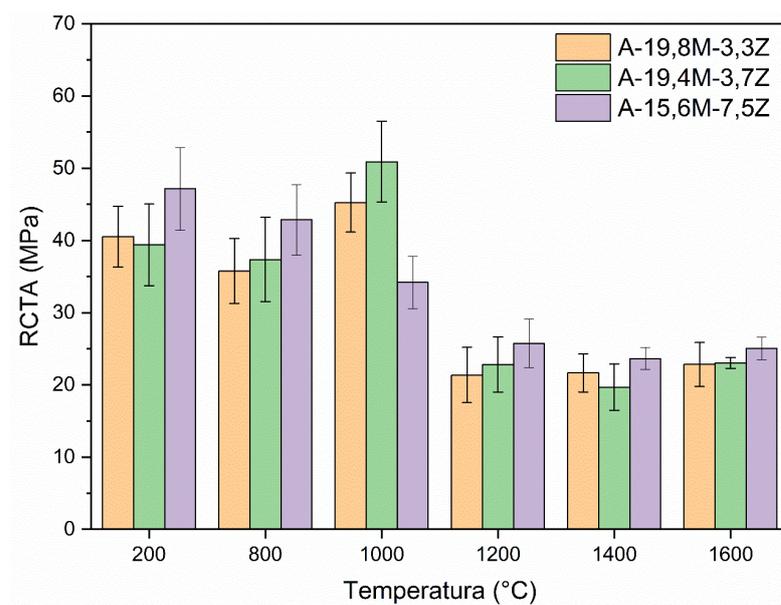


Figura 31: Resistência mecânica a compressão a temperatura ambiente (RCTA) para tijolos de alta alumina com adição simultânea de MgO e ZnO em função dos diferentes tratamentos térmicos estudados neste trabalho.

Os resultados obtidos para a resistência mecânica a temperatura ambiente, devido as variações lineares dimensionais (VLD) significativas observadas nos diferentes tratamentos térmicos realizados, exigiu a necessidade de uma análise detalhada por faixas de temperaturas e por composições. Para temperaturas acima de 200 °C, observou-se que a composição com maior teor de ZnO (A-15,6M-7,5Z) apresentou valores ligeiramente superiores de resistência mecânica à compressão a frio (RCTA) em comparação com as demais composições. Essa observação pode estar relacionada com a formação de brucita e seu efeito na resistência mecânica, indicando que pode existir um teor ótimo de MgO a ser adicionado, que inibe a influência negativa da hidratação do $Mg[OH]_2$ nas propriedades mecânicas. Após 800 °C, novamente, observa-se que a formação precoce de $ZnAl_2O_4$ melhora a resistência mecânica a baixas temperaturas. Esses resultados comprovam que a adição de ZnO é uma abordagem benéfica para melhorar a resistência mecânica de tijolos aluminosos curados em baixas temperaturas, tal como

durante o aquecimento inicial de equipamentos presentes no processo produtivo de produção do aço.

No entanto, como discutido anteriormente, a adição excessiva de ZnO resulta em uma redução da resistência mecânica acima de 1000 °C devido ao efeito Kirkendall, destacado durante as análises realizadas nas discussões referentes a composição A-23,1Z. Após atingir 1200 °C, observou-se uma queda significativa na resistência mecânica à compressão a frio para todas as composições avaliadas neste tópico, e esses valores foram sustentados até a temperatura de 1600 °C. Correlacionando esses resultados com as variações dimensionais lineares apresentadas na Figura 26, fica evidente que, após o tratamento térmico a 1200 °C, as três composições experimentaram uma expansão significativa, impactando prejudicialmente nas propriedades mecânicas a frio. Esse fenômeno já foi mencionado anteriormente e pode estar relacionado ao teor excessivo de fase expansiva formada (espinélio), combinado com a porosidade residual, afetando negativamente a microestrutura de um tijolo moldado. Embora esse valor possa ser adequado para materiais não moldados, para tijolos refratários de alta alumina, o teor adequado de espinélio formado *in-situ* na matriz refratária tende a ter valores inferiores. A fim de obter os benefícios da espinelização antecipada nas propriedades mecânicas dos tijolos refratários, é importante considerar a quantidade adequada de ZnO a ser adicionado. Nesse sentido, evidências indicam que quantidades inferiores a 1,9%-p de ZnO podem ser ideais para melhorar a resistência mecânica em baixas temperaturas em tijolos refratários de alta alumina espinelizados *in-situ*. No entanto, é importante ressaltar que a quantidade adequada de zincita a ser adicionada para garantir os benefícios da espinelização antecipada, sem comprometer as propriedades mecânicas dos tijolos, ainda precisa ser mais bem explorada e determinada de forma mais precisa.

A seguir, foi conduzido o ensaio de resistência à flexão a quente RFQ com o objetivo de avaliar os impactos da formação *in-situ* de $MgAl_2O_4$ e $ZnAl_2O_4$ em diferentes temperaturas. As amostras foram preparadas após cada tratamento térmico a 1400 °C durante 3 horas, e barras com dimensões de 150 x 25 x 25

mm³ foram submetidas a um período de patamar de 1 horas a 1400 °C antes da aplicação da carga, e os resultados são apresentados na Figura 32.

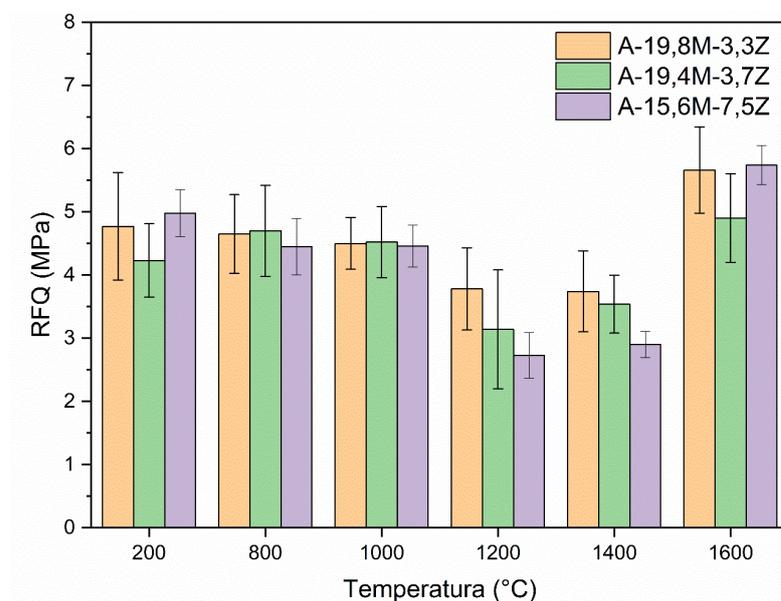


Figura 32: Teste de resistência a flexão a quente (RFQ) realizado para amostras previamente tratadas termicamente (1400 °C / 3 h) e testadas nas temperaturas indicadas (1h de tempo de patamar).

Com base nos resultados apresentados na Figura 23 e na Figura 32, pode-se inferir que a resistência à flexão a quente das três amostras testadas permaneceu praticamente constante no intervalo de temperatura entre 200 °C e 1000 °C, o que pode ser atribuído ao tratamento térmico prévio a 1400 °C por 3 horas, que promoveu a espinelização antecipada da microestrutura antes do teste. No entanto, a resistência à flexão a quente diminuiu em temperaturas entre a 1200 °C e 1400 °C, podendo ser justificada pela completa espinelização de $ZnAl_2O_4$ e $MgAl_2O_4$ nessas temperaturas, provocando microfissuras e tensões mecânicas devido aos diferentes coeficientes de expansão térmica de cada fase mineralógica presente. A queda nos valores de resistência à flexão a quente pode estar relacionada aos teores de ZnO adicionados em cada composição, sendo possível observar que, quanto maior a quantidade de zínica formada, menor é o valor obtido para a resistência flexão a quente (RFQ). Isso ocorre

porque o coeficiente de expansão do aluminato de zinco é inferior ao da alumina ($\sim 5,72 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e $\sim 7,67 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, respectivamente), o que eleva a quantidade de defeitos e microtrincamentos presentes na matriz do material. Esses resultados reafirmam os observados anteriormente, de que a porosidade residual provocada pela difusão unilateral tem maior influência na redução das propriedades mecânicas do que os efeitos relacionados pela interdifusão, como no caso do MgAl_2O_4 . A $1600 \text{ }^\circ\text{C}$, a resistência à flexão a quente aumentou devido aos efeitos de fortalecimento das ligações cerâmicas induzidos pela sinterização. No entanto, o aumento na resistência foi moderado, pois as amostras permaneceram a $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ por apenas 1 hora. Além disso, as amostras contendo MgO apresentaram valores de resistência à flexão a quente mais altos em todas as temperaturas testadas em comparação com as amostras contendo ZnO , devido à menor porosidade das amostras contendo magnésia em comparação com as amostras contendo zincita. É importante ressaltar que mais ensaios de resistência a flexão a quente são necessários para avaliar o comportamento das amostras em altas temperaturas, visto que o RFQ foi avaliado em temperaturas inferiores ao de queima previa das amostras, inviabilizando a identificação da possível contribuição da espinelização antecipada do ZnAl_2O_4 para esta propriedade.

Na expectativa de compreender os efeitos discutidos devido a presença das fases MgAl_2O_4 e ZnAl_2O_4 formadas *in-situ* nas propriedades termomecânicas, realizou-se o ensaio de dano por choque térmico de múltiplos ciclos (Figura 33).

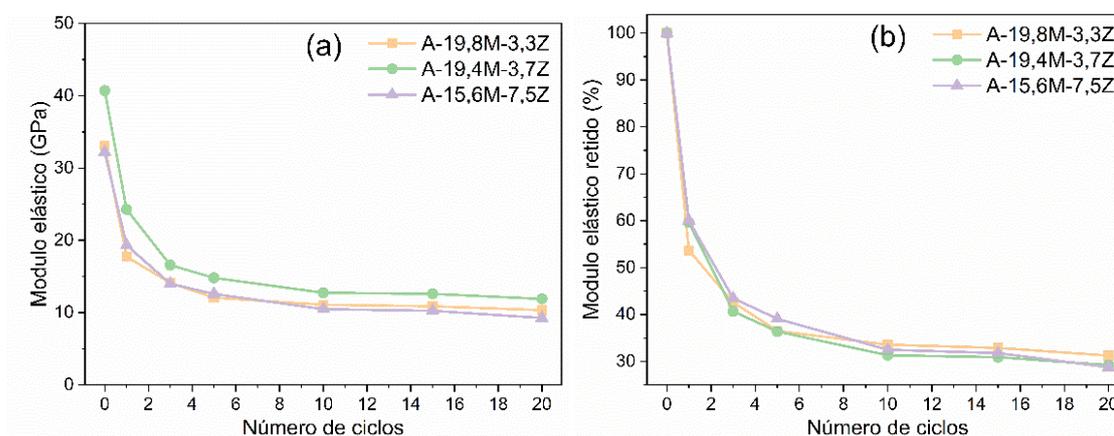


Figura 33: Decaimento do módulo de elasticidade (a) valores absolutos ou (b) valores percentuais, em função do número de ciclos de choque térmico para tijolos queimados a 1600 °C por 5 horas, submetidos a uma variação de temperatura (ΔT) de 1000 °C (de 1025 °C até a temperatura ambiente).

De acordo com a tendência de decaimento do módulo elástico (ME) em função da ciclagem térmica, pode-se afirmar que todas as composições estudadas apresentam um perfil de decaimento de ME similar, com a diminuição de cerca de 40% no primeiro ciclo térmico, devido à brusca variação térmica, provocando uma quantidade significativa de defeitos e trincas ou de propagação das já existentes. Esse decaimento acentuado ocorreu até o terceiro ciclo térmico, mas nos ciclos subsequentes, todas as composições tendem a apresentar a estabilização dos valores de módulo elástico. No terceiro ciclo, observou-se um comportamento diferenciado dos outros, apresentando uma queda de módulo elástico entre o segundo e terceiro ciclo, menor quando comparado aos sistemas isolados (Tópico 5.1), sendo a composição com menor teor de ZnO, a que mais atribuiu essa característica a microestrutura do refratário. A menor alteração nos resultados do ME pode estar relacionada a alterações microestruturais que dificultaram a propagação de trincas no material, devido ao microtrincamento gerado pelo *mismatch* entre os diferentes coeficientes de expansão térmica entre as fases presentes. A combinação que apresentou maior destaque foi aquela com menor teor de ZnO adicionado (A-18,1M-3,3Z), com uma melhoria de mais de 12% em comparação com a

composição com maior presença de $ZnAl_2O_4$ (A-15,6M-7,5Z). Novamente, como observado nos sistemas isolados de Al_2O_3 -MgO e Al_2O_3 -ZnO, foi confirmada a contribuição do efeito Kirkendall para a melhoria do RCT. No entanto, a otimização desse efeito e o teor adequado de zircão adicionado em tijolos de alta alumina necessita ser mais profundamente avaliada.

5.2.2 Conclusões parciais

Foram conduzidas avaliações após a adição de diferentes teores de ZnO no sistema Al_2O_3 -MgO, nos quais o ZnO substituiu parcialmente o MgO como aditivo para formação de espinélio *in-situ* em tijolos de alta alumina moldados. Para comparar os resultados, magnésia e zircão foram adicionados para induzir a mesma quantidade volumétrica de fase semelhante ao espinélio formado no equilíbrio termodinâmico (23,1% em volume) e assim, todos os resultados são comparáveis com outros anteriores presentes neste trabalho. Análises qualitativas e quantitativas de DRX confirmaram a formação antecipada da fase de espinélio contendo zinco (ganita), iniciada a uma temperatura inferior a 800 °C. A partir de 1000 °C, ocorreu início da formação de $MgAl_2O_4$, e acima desta temperatura, a diferenciação entre os picos de cada aluminato se tornou complexa utilizando somente pela técnica de raios-X, sendo necessário, para inferir tal diferença, a utilização de ensaios adicionais por técnicas mais refinadas como a análise de Rietveld. Entretanto, mesmo estas análises quantitativas não foram suficientes para diferenciar a formação de $MgAl_2O_4$ ou $ZnAl_2O_4$. Estes resultados são consistentes com a literatura, que indica que Zn^{2+} difunde mais rapidamente do que Mg^{2+} para o Al_2O_3 . Utilizando-se das diferentes cinéticas e mecanismos de espinelização enfatizados anteriormente, buscou-se verificar a influência da combinação destes mecanismos no comportamento das propriedades físicas e termomecânicas. Observou-se que, tanto para a expansão linear dimensional quanto para a porosidade aparente, os resultados obtidos estão em linha com os encontrados para o sistema Al_2O_3 -MgO, indicando que a formação de $MgAl_2O_4$ é quem governa as mudanças físicas em todas as três composições avaliadas. As imagens de MEV/EDS mostraram que o efeito

Kirkendall devido a difusão unilateral do Zn^{2+} não foi tão pronunciado quanto na composição A-23,1Z, entretanto, conforme se elevou os teores de ZnO adicionados, mais perceptível foi o surgimento do “coating” de espinélio no agregado grosseiro de Al_2O_3 .

Para as propriedades mecânicas a frio, após 800 °C, novamente comprovou-se a efetividade da formação antecipada de espinélio do aluminato de zinco e a sua contribuição para a melhoria das resistências mecânicas a baixas temperaturas. Entretanto, com a evolução da temperatura do tratamento térmico, notou-se o efeito negativo do efeito Kirkendall proveniente da formação de espinélio *in-situ*, somada a provável excessiva espinelização para tijolos moldados (23,1%-v). Entre 1000 °C e 1600 °C, uma correlação negativa foi observada entre o aumento da porosidade e expansão linear e a diminuição do RCTA, ao correlacionar as propriedades físicas com a resistência mecânica a frio. Para as propriedades a quente, notou-se que entre 200 °C e 1000 °C, os valores se mantiveram constantes, sendo que a formação de $ZnAl_2O_4$ não prejudicou o RFQ, entretanto foi observado o decréscimo dos valores entre 1200 °C até 1400 °C. Nesta faixa de temperatura, tal resultado pode estar relacionado com o final da formação de aluminato de magnésio e maior taxa de formação de $MgAl_2O_4$, que devido a excessiva espinelização, somada a porosidade residual do efeito Kirkendall, provocou efeitos negativos para a matriz de materiais refratários moldados.

Após 1600 °C, devido à sinterização, observou-se o acréscimo dos valores de RFQ devido a ensaio das amostras ser superior a temperatura de patamar térmico utilizada antes do teste (1400 °C por 3 horas). No entanto, essa mesma porosidade residual, quando gerada de maneira controlada, auxiliou na resistência ao dano de choque térmico. Assim como notado anteriormente, a adição de ZnO em teores adequados pode servir como um agente de dissipação de energia em tijolos moldados de alta alumina. Também já discutido, no sistema isolado de Al_2O_3 e ZnO. Neste estudo, a adição de zincita em sistema Al_2O_3 -MgO espinelizados *in-situ*, apresenta alto potencial de utilização para aplicações

refratárias. Mas ainda se torna necessário encontrar o teor ótimo de MgO e ZnO adicionados com intuito de otimizar as propriedades físicas e termomecânicas.

5.3. Produção e caracterização dos espinélios estequiométricos sintéticos

Após discutir e concluir sobre os sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ com espinelização *in-situ*, bem como avaliar diferentes teores de ZnO adicionados ao sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, decidiu-se explorar a adição de espinélios previamente sintetizados, em comparação aos com formação *in-situ*. O objetivo principal é de verificar o efeito da adição de espinélios pré-formados em tijolos refratários de alta alumina, com objetivo de mitigar o efeito Kirkendall e o mecanismo de Wagner proveniente da livre difusão de íons por solução sólida para formação da fase AB_2O_4 . Optou-se por produzir os próprios espinélios em vez de utilizar produtos comerciais, seguindo os diagramas estequiométricos binários apresentados nas Figuras 3 e 10. O espinélio complexo $[(\text{Mg,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4]$ apresentado na Figura 34; obtido com auxílio da simulação termodinâmica no equilíbrio (a 1 atmosfera e 1600 °C); foi produzido de acordo com o procedimento descrito e detalhado na seção 4.1. A composição química selecionada para a produção do espinélio foi resultado da adição dos três óxidos reagentes na proporção (em peso) de 70,0% Al_2O_3 , 20,0% MgO e 10,0% ZnO, conforme apresentada abaixo, resultando em um campo descrito como "espinélio".

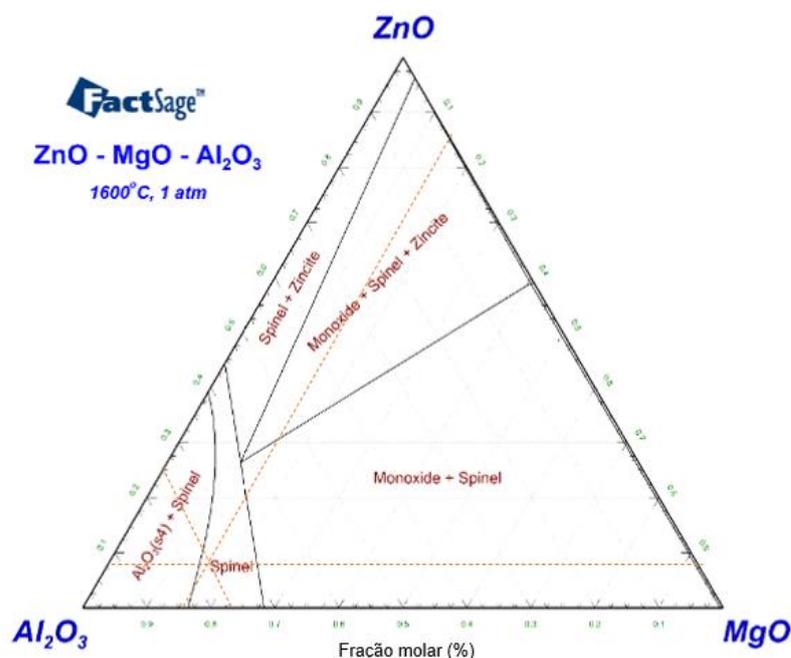


Figura 34: Representação esquemática do diagrama ternário Al_2O_3 - MgO - ZnO produzido pelo FactSage no equilíbrio termodinâmico (1 atmosfera e 1600 °C).

Com o objetivo de conservar as características químicas, físicas e granulométricas de todas as matérias-primas utilizadas neste estudo, incluindo o preparo dos espinélios estequiométricos, os mesmos lotes das matérias-primas que foram utilizados para gerar as matrizes refratárias dos tópicos anteriores, alumina reativa, óxido de magnésio e o óxido de zinco também foram utilizados para produção dos espinélios pré-formados. Após a produção de briquetes seguindo os procedimentos descritos no item 4.1 e adicionados na proporção indicada na Tabela 2, a etapa de queima foi realizada em um forno rotativo laboratorial (RHI MAGNESITA), seguindo uma curva com taxa de aquecimento padrão com tempo de patamar de 3 horas em 1600 °C. Após a queima, todo o material fino gerado (< 1,0 mm) durante o tratamento térmico, foi descartado para evitar a contaminação com materiais provenientes do revestimento do forno ou de outras fontes externas. O volume restante de briquetes com tamanho acima de 1,0 mm, foi submetido ao processo de moagem em um moinho de bolas para obter apenas a fração menor que 75 μm . Com objetivo de caracterizar adequadamente as propriedades das matérias-primas

produzidas, que foram posteriormente utilizadas nas composições de alta alumina com adição de matérias-primas sintetizadas, foram realizadas análises químicas nos três espinélios estequiométricos (Tabela 8), denominados como $MgAl_2O_4$ (MA), $ZnAl_2O_4$ (ZA) e espinélio complexo $(Mg,Zn)Al_2O_4$ (AMZ).

Tabela 8: Análise química dos espinélios estequiométricos pré-formados produzidos neste trabalho segundo os diagramas binários Al_2O_3 - MgO (Figura 3) e Al_2O_3 - ZnO (Figura 10) e espinélio complexo Al_2O_3 - MgO - ZnO (Figura 34).

	Após 1600 °C / 3 h		
AQ (%)	MA	ZA	AMZ
SiO_2	0,21	0,16	0,37
TiO_2	0,09	0,15	0,12
Al_2O_3	69,58	56,05	66,38
Fe_2O_3	0,23	0,08	0,25
CaO	0,27	0,04	0,23
MgO	28,79	0,03	19,27
ZnO	0,00	42,90	12,82
Na_2O	0,83	0,59	0,81

A partir dos resultados obtidos da análise dos óxidos presentes nas três diferentes matérias-primas estequiométricas produzidas, verificou-se que os valores encontrados estão de acordo com os diagramas de equilíbrio e a quantidade de óxidos esperada. Isso indica que não houve perda de massa ou de material por volatilização ou contaminação por agentes externos. A fim de investigar as fases mineralógicas presentes nos espinélios pré-formados e verificar se as matérias-primas reagiram completamente para formar os aluminatos desejados, foi realizada a análise de difração de raios-X. Os difratogramas correspondentes são apresentados na Figura 35.

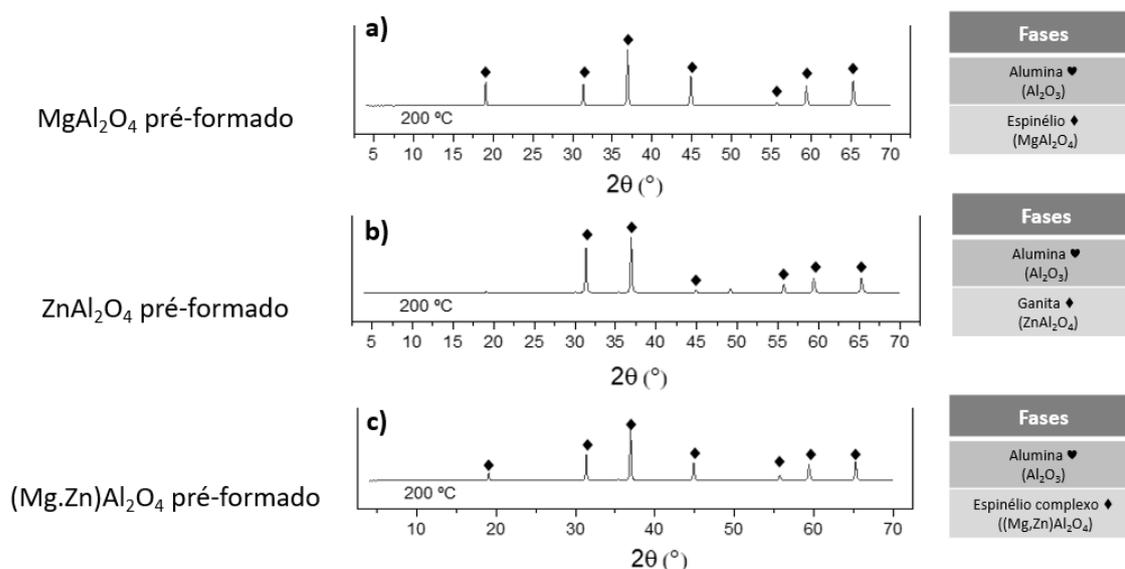


Figura 35: Difratomogramas dos espinélios estequiométricos produzidos para aplicações em tijolos curados de alta alumina.

Ao analisar os difratogramas obtidos para o aluminato de magnésio (a), aluminato de zinco (b) e aluminato complexo de magnésio e zinco (c), pode-se concluir que a metodologia utilizada foi adequada para formar completamente os espinélios estequiométricos para cada composição. A confirmação da espinelização completa foi evidenciada pelos picos dos aluminatos identificados na difração de raios-X, mostrando somente a presença de cada espinélio, sem picos indicativos dos óxidos indutores de reação (Al₂O₃, MgO e ZnO). Cabe destacar, que os três difratogramas apresentam ângulos de difração similares, mas as intensidades e alguns ângulos específicos dos picos apresentam mínimas diferenças.

A análise comparativa dos difratogramas de MgAl₂O₄ e ZnAl₂O₄ pré-formados, como discutido anteriormente, revela informações importantes sobre a formação dos espinélios em sistemas contendo mais de um óxido reagente com a Al₂O₃. Em particular, observou-se que o pico característico do aluminato de magnésio, com ângulo de 18,9° e 46°, estão presentes apenas no difratograma de MgAl₂O₄ e não foi observado na sua contraparte, ZnAl₂O₄. Adicionalmente, o aluminato de magnésio apresenta um pico com maior

intensidade próximo ao ângulo de $\sim 30^\circ$, em comparação com os demais espinélios. Já o difratograma do espinélio complexo $(\text{Mg,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$, apresentam picos com intensidades intermediárias entre os difratogramas de MgAl_2O_4 e ZnAl_2O_4 pré-formados. Esses resultados são indicativos da dificuldade na análise e separação precisa das fases presentes em sistemas contendo mais de um óxido reagente na interação com o Al_2O_3 . De fato, não foi possível inferir com certeza se o difratograma c) é composto por um espinélio complexo ou por uma solução sólida entre eles, como descrito na Figura 34. Portanto, a interpretação desses resultados requer mais investigação e análises complementares. Com o objetivo de avaliar as propriedades físicas dos espinélios pré-formados e seu impacto nas composições de alta alumina, foram realizados vários testes físicos, densidade específica, área superficial e curva de distribuição granulométrica das matérias-primas produzidas. Os resultados desses testes estão apresentados na Tabela 9 a seguir:

Tabela 9: Propriedades físicas obtidas para os aluminatos estequiométricos produzidos neste trabalho.

Propriedades físicas	MgAl_2O_4 (MA)	ZnAl_2O_4 (ZA)	$(\text{Mg,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$ (AMZ)
Densidade específica (g/cm^3)	3,56	4,56	3,79
Area superficial (m^2/g)	0,83	2,51	0,85
Granulometria			
D [v, 0,10] (μm)	1,04	0,60	1,30
D [v, 0,25] (μm)	2,94	1,22	3,85
D [v, 0,50] (μm)	7,82	3,38	10,20
D [v, 0,75] (μm)	18,20	10,80	24,30
D [v, 0,90] (μm)	34,60	27,2	44,30
D [v, 0,98] (μm)	64,40	50,00	75,30

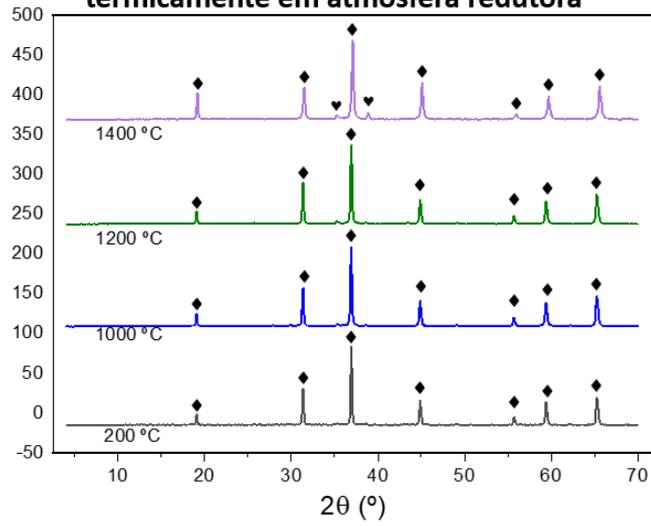
Foi constatado que o aluminato de magnésio produzido apresenta uma densidade de $3,56 \text{ g/cm}^3$, valor próximo aos valores encontrados em diversos estudos citados na literatura ($3,58 \text{ g/cm}^3$). Já para o aluminato de zinco, foi obtida a densidade de $4,56 \text{ g/cm}^3$, valor próximo ao valor teórico calculado pela

equação 2, que gerou uma densidade de $4,59 \text{ g/cm}^3$. No entanto, esse valor difere da densidade comumente encontrada na literatura, que é de $4,65 \text{ g/cm}^3$ (dados deste autor). Da mesma forma que observado nos difratogramas, a densidade específica do espinélio complexo apresentou um valor intermediário de $3,79 \text{ g/cm}^3$ quando comparado aos aluminatos estequiométricos citados anteriormente.

Os valores de área superficial para as composições MA e AMZ foram próximos, atingindo $0,83$ e $0,85 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente. No entanto, para a composição ZA, foi observada uma área superficial aproximadamente três vezes superior ($2,51 \text{ m}^2/\text{g}$) a das outras duas composições de espinélio. Esse resultado sugere que assim como o ZnO adicionado nos estudos de espinelização *in-situ*, o aluminato de zinco também apresenta maior reatividade quando comparado ao aluminato de magnésio (MA) e à mistura de aluminato de magnésio e zinco (AMZ). Esse fato pode ser atribuído à maior reatividade da zincita utilizada na formação dos espinélios previamente sintetizados, conforme indicado na Tabela 1, que apresentou uma área superficial de $4,89 \text{ m}^2/\text{g}$. É provável que o ZnAl_2O_4 seja mais facilmente moído devido a essa maior reatividade, o que resulta em uma menor resistência mecânica em comparação com os outros espinélios estequiométricos. Essa redução na resistência mecânica pode ter sido causada pelos defeitos gerados durante a reação prévia no forno rotativo laboratorial.

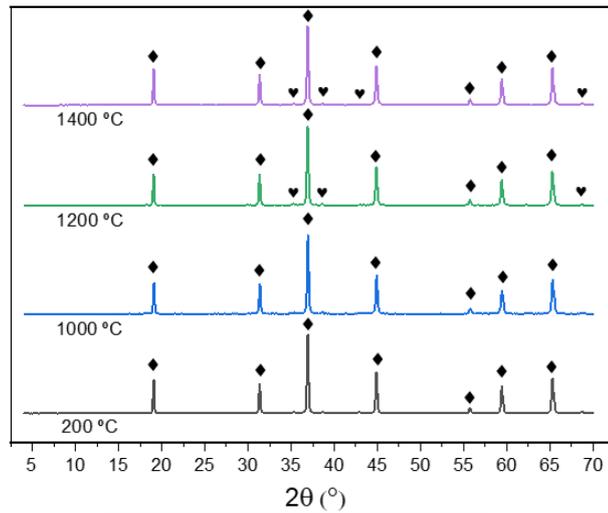
A volatilização do ZnO em condições redutoras é discutida na literatura [56]. No entanto, ao analisá-las, são escassas as fontes que abordam especificamente a volatilização do aluminato de zinco estequiométrico previamente reagido. Com o objetivo de obter informações consistentes sobre a estabilidade do MgAl_2O_4 , ZnAl_2O_4 e espinélios complexos, os espinélios pré-formados produzidos neste estudo foram submetidos a tratamentos térmicos com 5 h de patamar em diferentes temperaturas ($200 \text{ }^\circ\text{C}$, $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ e $1400 \text{ }^\circ\text{C}$), em uma atmosfera redutora (dentro de caixas de alta alumina envoltas por coque). Após esses tratamentos térmicos, as amostras foram analisadas por difração de raios-X para verificar a presença das fases e as tendências sobre possível volatilização dos elementos presentes em cada composição. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 36.

a) [(Mg,Zn)Al₂O₄] pré-formado tratado termicamente em atmosfera redutora



Alumina ♥ (Al ₂ O ₃)	Espinélio ♦ [(Mg,Zn)Al ₂ O ₄]
--	---

b) MgAl₂O₄ pré-formado tratado termicamente em atmosfera redutora



Alumina ♥ (Al ₂ O ₃)	Espinélio ♦ MgAl ₂ O ₄
--	---

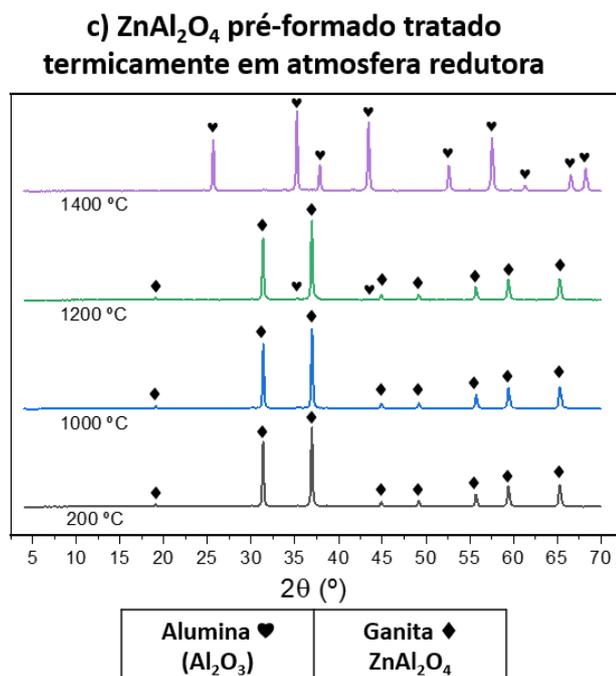


Figura 36: Difrátogramas dos espinélios estequiométricos produzidos para aplicações em tijolos curados de alta alumina tratados termicamente em diferentes temperaturas e em atmosfera redutora com objetivo de verificar a volatilização do zinco nessas condições.

Com base nos resultados obtidos, foi observado que o $MgAl_2O_4$ (b) é estável até 1400 °C, mesmo quando exposto a uma atmosfera redutora. Traços de Al_2O_3 foram observados após 1200 °C e 1400 °C. Enquanto, ao analisarmos o $ZnAl_2O_4$ (c), que foi o foco deste estudo, verificou-se que a fase de espinélio se mantém estável em condições redutoras até 1000 °C, e o processo de transformação do zinco em forma de gás começou entre 1000 °C e 1200 °C (conforme indicado pelo surgimento do pico de Al_2O_3). Após 1400 °C, foi observada a completa volatilização do zinco, corroborando informações presentes na literatura [56] e demonstrando que, assim como o zinco na forma de óxido, o aluminato também se apresentou instável em condições avaliadas neste estudo. Portanto, ao analisar o difratograma do espinélio ternário complexo, foi constatado que o mesmo pico de alumina surge após 1400 °C.

Da mesma forma que nos demais difratogramas, foram realizadas análises quantitativas das fases obtidas após queimas nessas condições redutoras, e os resultados estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Evolução quantitativa das fases mineralógicas por meio da análise de Rietveld com base nos difratogramas dos espinélios estequiométricos originários dos sistemas: a) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-ZnO}$, b) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ e c) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, apresentados na Figura 36.

Fase (%-v) [(Mg,Zn)Al ₂ O ₄] - AMZ	200 °C	1000 °C	1200 °C	1400 °C
Corundum ▼ (Al ₂ O ₃)	0,0	0,0	0,0	3,0
Espinélio ♦ [(Mg,Zn)Al ₂ O ₄]	100,0	100,0	100,0	97,0

Fase (%-v) (MgAl ₂ O ₄) - MA	200 °C	1000 °C	1200 °C	1400 °C
Corundum ▼ (Al ₂ O ₃)	0,0	0,0	<1,0	1,0
Espinélio ♦ (MgAl ₂ O ₄)	100,0	100,0	>99,0	99,0

Fase (%-v) (ZnAl ₂ O ₄) - ZA	200 °C	1000 °C	1200 °C	1400 °C
Corundum ▼ (Al ₂ O ₃)	0,0	0,0	<1,0	100,0
Espinélio ♦ (ZnAl ₂ O ₄)	100,0	100,0	>99,0	0,0

Conforme mencionado anteriormente, analisando o aluminato de magnésio (b), observou-se uma mínima volatilização de magnésio com o surgimento de 1,0% de alumina. Esse resultado pode ser atribuído a ruídos na análise de raios-X ou a um processo que começa a ocorrer apenas em temperaturas muito elevadas e ambientes redutores severos. A análise refinada de Rietveld permitiu quantificar que todo o ZnO volatilizou da amostra, corroborando a discussão anterior e contribuindo para a comunidade ao destacar a instabilidade da fase ZnAl_2O_4 (c) nos parâmetros avaliados neste estudo. Ao analisar o espinélio complexo, verificou-se que 3,0% da fase estequiométrica foi convertida em Al_2O_3 , concluindo que até 1400 °C, pouco do ZnO volatilizou nesta composição. Com base nesses resultados, algumas explicações podem ser

inferidas: 1) parte do ZnO não volatilizado pode estar presente como um espinélio complexo entre os 3 óxidos, o que tornou o zinco menos instável quando combinado nessas condições; 2) a quantidade de zinco não volatilizado pode estar em solução sólida com o MgAl_2O_4 [28], o que dificultou ou impediu sua volatilização.

5.3.1 Conclusões parciais

Com base nos resultados discutidos anteriormente, pode-se concluir que as três composições estequiométricas propostas reagiram completamente de acordo com os procedimentos estabelecidos neste trabalho. Os difratogramas apresentados na Figura 35 confirmaram a formação completa dos espinélios a 1600 °C durante 3 horas, onde foram observados apenas os picos dos aluminatos desejados em cada composição. Embora os difratogramas tenham sido semelhantes, alguns picos de difração específicos para o MgAl_2O_4 foram identificados, como o pico à 18,9°, que não foi observado em sua contraparte (ZnAl_2O_4). A intensidade dos picos comuns entre os sistemas Al_2O_3 -MgO e Al_2O_3 -ZnO pode variar, sendo que para o espinélio completo (Al_2O_3 -MgO-ZnO), os picos encontrados apresentaram intensidades intermediárias quando comparados aos difratogramas dos espinélios estequiométricos dos sistemas isolados. Além disso, foi observado que a densidade específica da composição AMZ foi de 3,79 g/cm³, a do aluminato de zinco, 4,56 g/cm³ e a do aluminato de magnésio, 3,56 g/cm³. Quanto à área superficial, foi possível observar que o ZnAl_2O_4 apresentou maior área superficial menor tamanho de partículas quando comparado aos outros espinélios pré-formados, e que os valores de MgAl_2O_4 e $(\text{Mg,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$ apresentaram valores próximos e similares para ambas as avaliações. Em síntese, os resultados revelaram o êxito na reação das três composições, bem como a influência das propriedades físicas dos óxidos reagentes nas propriedades físicas dos espinélios formados a partir dessas composições. No entanto, quando as matérias-primas sintéticas foram submetidas a diferentes tratamentos térmicos em condições de atmosfera redutora, constatou-se a instabilidade do ZnAl_2O_4 frente a esses parâmetros,

resultando na decomposição completa da fase aluminato obtida durante a síntese da matéria-prima, sendo mensurada apenas a presença de alumina por meio de técnicas qualitativas e quantitativas de fases. Em relação ao espinélio contendo os três espinélios, apenas 3,0% do volume do espinélio foi decomposto em alumina, fornecendo informações importantes sobre a maior estabilidade do ZnO nesse sistema e indicando um potencial uso zinco para aplicações refratárias em quando na forma de espinélio complexo. Não foram detectadas volatilizações significativas do $MgAl_2O_4$.

5.4 Estudo da adição de espinélios pré-formados $MgAl_2O_4$ e $ZnAl_2O_4$ e espinélios complexos $(Mg,Zn)Al_2O_4$ em tijolos refratários de alta alumina

Para melhor compreensão e correlação com os tópicos anteriores, os espinélios pré-formados apresentados na seção 5.3, foram divididos em dois estudos distintos com o objetivo de: primeiro, comparar a adição de $MgAl_2O_4$ e $ZnAl_2O_4$ pré-formados com os sistemas Al_2O_3 -MgO e Al_2O_3 -ZnO com espinelização *in-situ*; e segundo avaliar a adição simultânea de espinélios estequiométricos binários e um complexo ternário, em composições de alta alumina. Essas composições são análogas aos estudos conduzidos nas seções 5.1 e 5.2, uma vez que as porcentagens adicionadas de $MgAl_2O_4$ e $ZnAl_2O_4$ pré-formados estão diretamente relacionadas com a adição de MgO e ZnO discutidos anteriormente. É importante ressaltar que, independentemente da espinelização *in-situ* ou espinélio pré-formado, sempre o mesmo volume de fase AB_2O_4 estará presente na microestrutura de cada composição avaliada. Com isso, sendo possível realizar comparações plausíveis com todos os tópicos presentes neste trabalho.

5.4.1 Estudo comparativo da adição de $MgAl_2O_4$ versus $ZnAl_2O_4$ em composições de alta alumina

Comparativamente ao tópico 5.1, no qual foi definido que todas as composições (Tabela 3) apresentassem o mesmo volume de espinélio na matriz, para esta etapa, adicionou-se, em massa, 21,2%-p de $MgAl_2O_4$ ou 27,3%-p de

ZnAl_2O_4 com objetivo de obter os mesmos 23,1%-volume de AB_2O_4 . Com o intuito de identificar as fases mineralógicas presentes nas composições de alta alumina avaliadas (A-23,1MA e A-23,1ZA) com adição de espinélios pré-formados e tratados termicamente a 1600 °C por 5 horas, foram conduzidas análises de difração de raios-X (Figura 37), para identificar se ocorreu alguma alteração com relação a intensidade dos picos ou em fases presentes no material refratário.

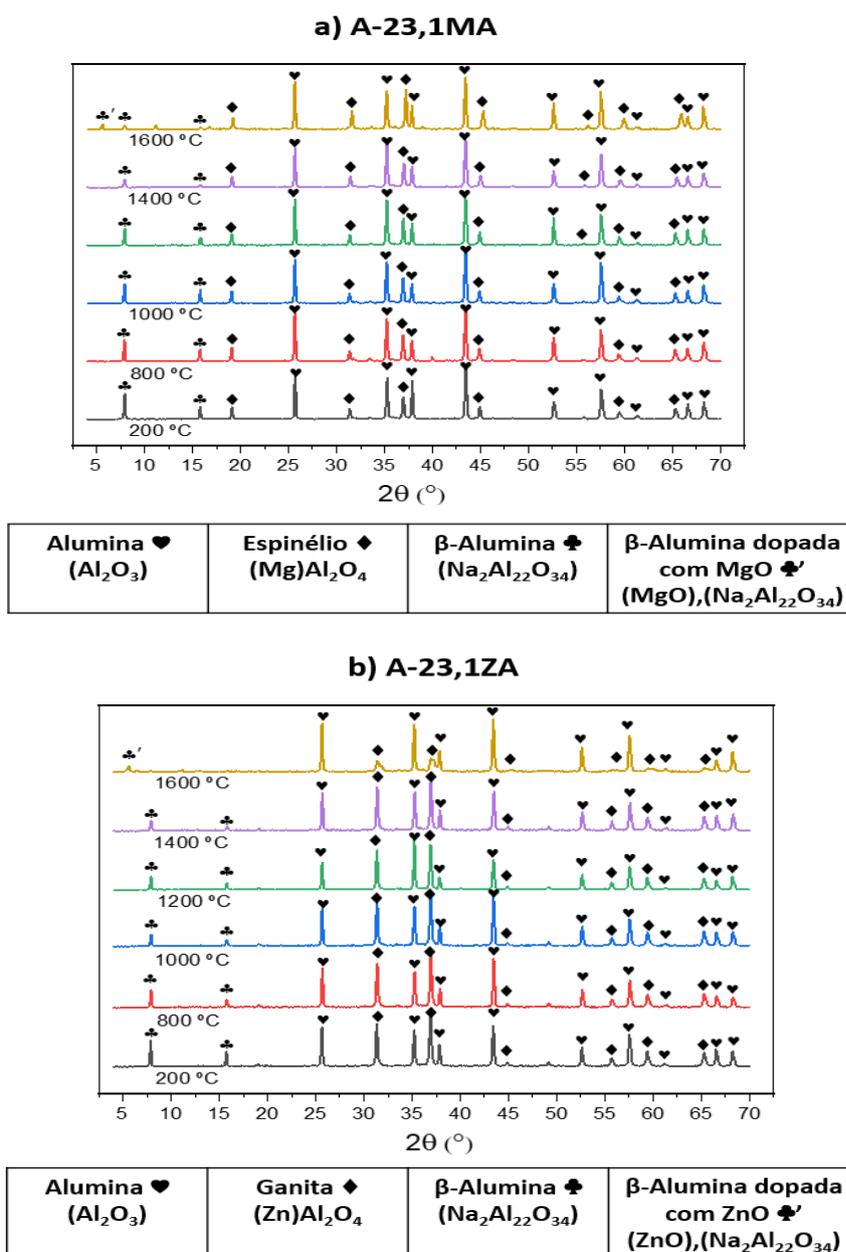


Figura 37: Difração de raios-X para os sistemas de alta alumina contendo adição de MgAl_2O_4 (a) e ZnAl_2O_4 (b) pré-formados.

Com base nos resultados dos difratogramas e comparando com os gráficos dos espinélios estequiométricos (Figura 34), observou-se que somente a composição A-23,1MA apresenta o pico à $18,9^\circ$, característico do MgAl_2O_4 . Não foram observadas diferenças significativas na análise qualitativa à medida que a temperatura dos tratamentos térmicos aumentou. No entanto, após atingir 1600°C , foi identificada a presença de uma fase mineralógica de beta-alumina dopada com MgO.

Em comparação com o gráfico da composição A-23,1ZA, notou-se uma tendência semelhante de manutenção dos picos entre 200°C e 1400°C . Assim como no sistema A-23,1MA, após o tratamento térmico a 1600°C no sistema A-23,1ZA, foi observado a total eliminação do pico de $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ver difratograma do A-23,1ZA perto dos ângulos 8° e 15°) e o surgimento de um pico de Beta-alumina dopada com zinco. Esse fato está relacionado à energia de Gibbs para a reação, sendo mais favorável para a formação do ZnAl_2O_4 do que do MgAl_2O_4 devido ao desaparecimento do pico de beta-alumina, próximo a 5° . No entanto, essa fase não foi observada nas discussões das composições *in-situ*. De acordo com a Figura 36 (Tópico 5.3), verificou-se que, quando os espinélios estequiométricos sintetizados foram submetidos a condições redutoras, todos os picos de ganita desapareceram, restando apenas a presença de alumina. Ao comparar os difratogramas da Figura 37 (item b), referentes à composição A-23,1ZA em diferentes temperaturas sob condições oxidantes, observou-se uma diminuição na intensidade de um dos picos principais de ZnAl_2O_4 (próximo a um ângulo de 30°). Esse resultado pode indicar que a fase de aluminato de zinco, mesmo nas condições avaliadas neste estudo, apresentou volatilização ou instabilidade. Para obter informações mais precisas sobre esse difratograma, assim como nas composições anteriores, realizou-se uma análise quantitativa de fases utilizando a metodologia de Rietveld, com o objetivo de identificar e contribuir para justificar os resultados observados na Figura 37. Os resultados dessa análise são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Evolução quantitativa das fases mineralógicas por meio da análise de Rietveld com base nos difratogramas das composições A-23,1MA e A-23,1ZA apresentados na Figura 37.

Fase (%-v) (A-23,1MA)	200 °C	800 °C	1000 °C	1200 °C	1400 °C	1600 °C
Corundum ▼ (Al_2O_3)	74,0	73,0	74,0	74,0	76,0	72,0
Espinélio ♦ (MgAl_2O_4)	24,0	25,0	24,0	24,0	23,0	25,0
β -Alumina ♦ ($\text{Na}_2\text{Al}_{22}\text{O}_{34}$)	2,0	2,0	2,0	2,0	1,0	1,0
β -Alumina dopada com MgO ♦' (MgO), ($\text{Na}_2\text{Al}_{22}\text{O}_{34}$)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,0

Fase (%-v) (A-23,1ZA)	200 °C	800 °C	1000 °C	1200 °C	1400 °C	1600 °C
Corundum ▼ (Al_2O_3)	71,0	72,0	73,0	72,0	73,0	83,0
Ganita ♦ [(Mg,Zn) Al_2O_4]	26,0	26,0	25,0	25,0	26,0	14,0
β -Alumina ♦ ($\text{Na}_2\text{Al}_{22}\text{O}_{34}$)	3,0	2,0	2,0	3,0	1,0	0,0
β -Alumina dopada com ZnO ♦' (ZnO), ($\text{Na}_2\text{Al}_{22}\text{O}_{34}$)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,0

De acordo com os resultados quantitativos de fases obtidos por meio do refinamento de Rietveld, verificou-se que a diminuição da intensidade do pico de ZnAl_2O_4 , após a queima a 1600 °C, está associada à decomposição do aluminado de zinco. Entre as temperaturas de 1400 °C e 1600 °C, houve uma redução de 12% em volume da ganita. No difratograma de raios-X (DRX), não foram identificados picos de ZnO, ao passo que houve um aumento nos picos e no volume de Al_2O_3 . Esses resultados indicam a ocorrência do fenômeno de volatilização na composição A-23,1ZA. Foi observado que parte do ZnO e do MgO difundiu para a fase beta-alumina, sugerindo uma dopagem como solução sólida desses elementos nessa fase, mais intensa para o elemento zinco, o que explica que o íon Zn^{2+} apresenta uma maior capacidade de solução sólida em comparação ao íon Mg^{2+} . As micrografias de MEV/EDS apresentadas na seção 5.3 (Figuras 29, 30 e 31) evidenciaram claramente a preferência do espinélio formado em iniciar ou reagir preferencialmente com a beta-alumina. Essa discussão foi confirmada pelos difratogramas mencionados acima. No entanto, neste contexto, como os espinélios já foram adicionados pré-sintetizados, não ocorreu reações de espinelização, mas sim, formação de solução sólida. Com o

objetivo de identificar possíveis alterações no comportamento de expansão ou retração de tijolos com a adição de espinélios pré-formados em função da temperatura, a variação linear dimensional e a porosidade aparente foram avaliadas para as composições A-23,1MA e A-23,1ZA, e os resultados correspondentes são apresentados na Figura 38.

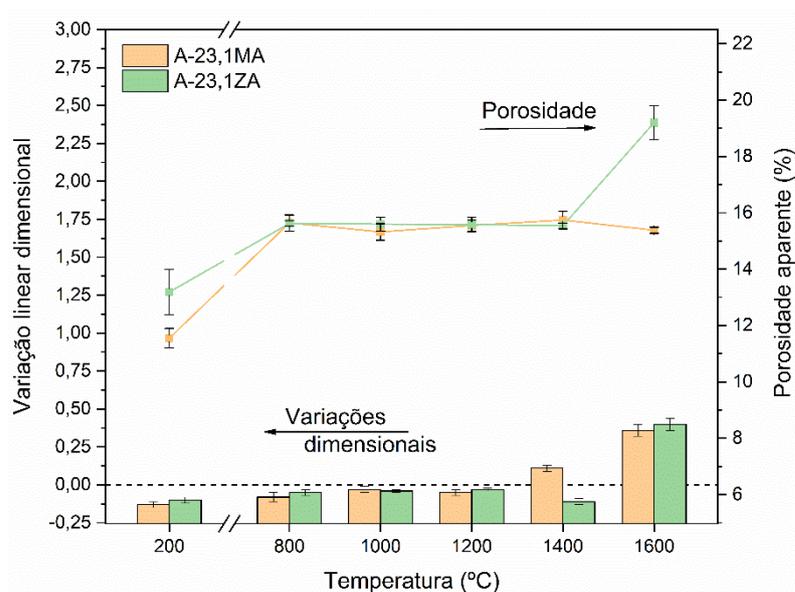


Figura 38: Variação linear dimensional e porosidade aparente após diferentes temperaturas de tratamento térmico para composições de alta alumina contendo adição de $MgAl_2O_4$ ou $ZnAl_2O_4$ estequiométricos.

Após a cura a 200 °C, a composição A-23,1ZA apresentou um ligeiro aumento na porosidade aparente, esse comportamento pode ser explicado pela presença de MgO livre no $MgAl_2O_4$ que pode ter sofrido o processo de hidratação. Ambas as composições apresentaram comportamentos similares de 800 °C até 1200 °C, o que era esperado, já que a adição de espinélios pré-formados não deveria causar nenhuma reação de formação de fases ou efeito de sinterização devido às baixas temperaturas de queima. Entretanto, durante o tratamento térmico a 1400 °C, observou-se uma discrepância de comportamento, embora as variações lineares dimensionais tenham sido consideradas pequenas. Para o sistema contendo $MgAl_2O_4$, a expansão

observada pode ser relacionada à presença de algum MgO residual no espinélio estequiométrico que veio a reagir, enquanto para o sistema com ZnAl_2O_4 , a retração pode ser atribuída à maior reatividade dessa matéria-prima, sugerindo uma sinterização antecipada e resultando em retração. No entanto, ao aumentar a temperatura para 1600 °C, foi observado que ambas as composições apresentaram valores quase análogos de expansão linear dimensional. No caso da composição que continha adição de MgAl_2O_4 , é possível que tenha ocorrido a continuação da espinelização de algum MgO residual presente na matéria-prima pré-formada, mesmo que não tenha sido detectado no difratograma da Figura 35. Já no sistema que continha adição de ZnAl_2O_4 , a expansão linear observada após tratamento térmico a 1600 °C pode estar relacionada com a volatilização do ZnO ou com a mobilidade do íon Zn^{+2} nessas condições. Se a expansão estiver relacionada com a mobilidade, o efeito Kirkendall pode ter sido o responsável pelo aumento da porosidade e expansão dimensional. Por outro lado, se a expansão for devido à volatilização, conforme comprovado pela Figura 37 e Tabela 10, o aumento significativo da porosidade (de 15,5% para 19,0%) pode ser atribuído à saída de matéria da microestrutura do tijolo refratário. Este fato contradiz a literatura e simulação termodinâmica no equilíbrio, que não relata a volatilização do ZnO em condições oxidantes, como as deste trabalho. É importante destacar que, em condições específicas, como alta temperatura e baixa pressão de oxigênio (durante a queima no forno elétrico laboratorial), o Zn presente no ZnAl_2O_4 possa volatilizar sob certas condições. Não é claro se o processo é favorável para condições de formação *in-situ*, pois o comportamento de expansão e aumento de porosidade na composição A-23,1Z, não apresentou este fenômeno observado na composição A-23,1ZA. Outra possível explicação pode ser devido ao fato de o aluminato de zinco ter sido submetido a uma dupla queima (a primeira durante a formação do espinélio pré-formado e a segunda com o espinélio dentro do tijolo refratário) na composição A-23,1ZA, ao contrário da composição A-23,1Z. Essa dupla queima pode ter proporcionado tempo e temperatura adequados para desestabilizar a fase ZnAl_2O_4 .

Com o objetivo de investigar e compreender os fenômenos relacionados às propriedades físicas discutidas anteriormente, foi realizada uma análise

química por fluorescência de raios-X nas composições de alta alumina que contêm espinélio estequiométrico de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ (conforme Tabela 12).

Tabela 12: Análise química referente as composições A-23,1MA e A-23,1ZA após diferentes tratamentos térmicos

AQ (%)	Após 200 °C / 6 h		Após 1400 °C / 5 h		Após 1600 °C / 5 h	
	A-23,1MA	A-23,1ZA	A-23,1MA	A-23,1ZA	A-23,1MA	A-23,1ZA
SiO_2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
TiO_2	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02
Al_2O_3	95,01	87,87	94,87	87,56	95,08	92,84
Fe_2O_3	0,10	0,09	0,09	0,07	0,09	0,06
CaO	0,08	0,04	0,08	0,04	0,10	0,05
MgO	4,70	0,06	4,77	0,02	4,56	0,00
ZnO	0,03	11,33	0,07	11,39	0,13	6,30
Na_2O	0,07	0,60	0,10	0,90	0,02	0,74

Durante todo o estudo sobre a espinelização *in-situ* do ZnO, não foram observados quaisquer indícios ou tendências de volatilização de elementos nas composições estudadas em atmosfera oxidante. Foi notada a mesma tendência de manutenção dos óxidos presentes em função da temperatura de tratamento térmico (de 200 °C a 1400 °C) nos sistemas mencionados (Tabelas 5, 7 e 8). Após a análise química, observou-se uma redução significativa de aproximadamente 50% no teor de ZnO quando a temperatura alcançou 1600 °C. Esse resultado é surpreendente, pois espera-se que o ZnAl_2O_4 seja estável durante queimas oxidantes, conforme sugerido pela literatura. No entanto, foi confirmado que, sob condições específicas provocadas na atmosfera do forno elétrico em que os tijolos foram queimados a 1600 °C ou o tempo de exposição a alta temperatura, ocorreu a decomposição do ZnAl_2O_4 , resultando na sua volatilização. Essa instabilidade pode ser atribuída à dupla queima sofrida pelo aluminato de zinco, conforme discutido anteriormente. Com base nesses resultados e na busca por uma melhor compreensão dos diferentes fenômenos observados, foi decidido realizar ensaios de densidade aparente e medidas de

módulos elásticos em função dos tratamentos térmicos (Figura 39), a fim de obter mais informações que confirmem os resultados já alcançados e discutidos.

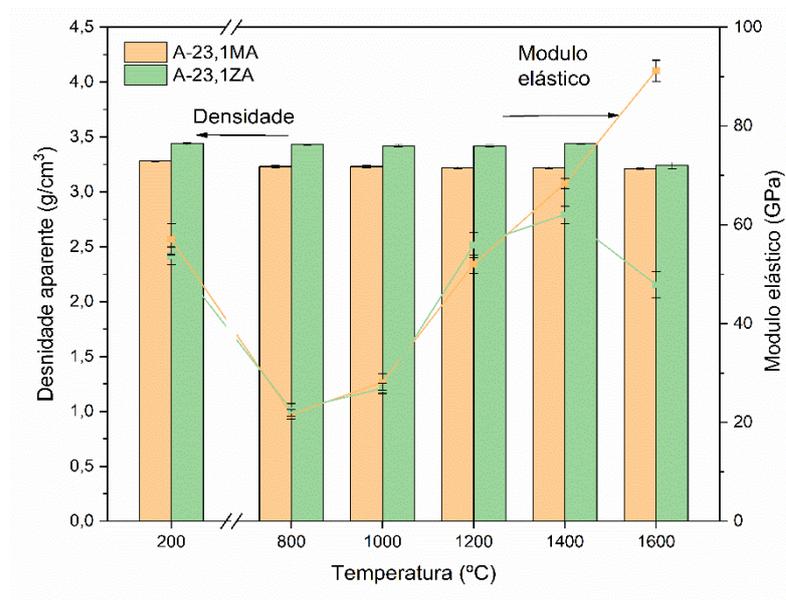


Figura 39: Valores obtidos para a densidade aparente e módulo elástico para as composições A-23,1MA e A-23,1ZA após os tratamentos térmicos entre 200 °C e 1600 °C.

Com base nos resultados apresentados na Figura 39, os valores de densidade aparente na faixa de temperatura de 200°C a 1400°C estão de acordo com o esperado. A disparidade entre as medidas de densidades está associada às diferentes densidades de cada espinélio adicionado nas composições (3,58 g/cm³ para MA e 4,59 g/cm³ para ZA). Entretanto, a partir de 1600°C, em concordância com os valores de análise química, DRX e Rietveld, observou-se uma queda abrupta na densidade aparente da composição A-23,1ZA, indicando a volatilização do zinco nessa composição.

As medidas do módulo elástico de cada tijolo em função da temperatura corroboram com o comportamento observado para a porosidade aparente. Na composição A-23,1MA, a porosidade aparente continuou aumentando após 1400°C, indicando sinterização, enquanto no A-23,1ZA houve decréscimo, o que

sugere novamente que isso se deve à volatilização e aos vazios presentes na microestrutura, influenciando na velocidade do ultrassom. Além disso, a perda de massa após a queima a 1600°C foi de cerca de 6,0% para a composição A-23,1ZA e apenas 2,2% para a A-23,1MA, o que reforça todas as discussões anteriores.

Com o objetivo de aprofundar a compreensão dos efeitos inesperados na composição A-23,1ZA e seus impactos na microestrutura, que resultaram na elevação da porosidade aparente (de aproximadamente 15,5% para 19,0%) e na diminuição de 50,0% do teor de ZnO detectado pela análise química, após a exposição a 1600 °C, foram realizadas microestruturas comparativas (Figuras 40 e 41) utilizando MEV/EDS.

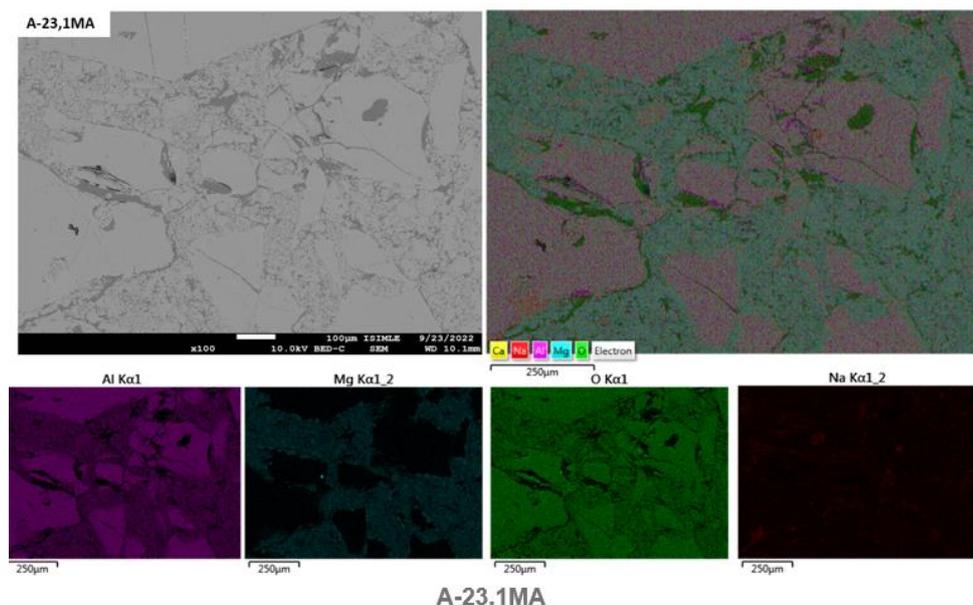


Figura 40: Avaliação da microestrutura obtida para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ contendo MgAl_2O_4 pré-formado após queima a 1600 °C durante 5 horas.

Com base na imagem gerada por MEV/EDS para a composição A-23,1MA, o resultado obtido indica se tratar de um material de alta alumina com presença de espinélios pré-formados, com uma microestrutura homogênea e bem sinterizada pelo tratamento térmico a 1600 °C. A presença do elemento Mg

nos agregados grosseiros de Al_2O_3 sugere que a fase β -alumina dopada com MgO é formada devido a elevada difusão de Mg^{2+} do espinélio para a β - Al_2O_3 , contribuindo para a explicação da variação linear dimensional observada na Figura 38. Outra possível explicação para o aumento da variação linear pode ser devido a presença de MgO residual presente na matéria-prima espinélio previamente sintetizado, promovendo reações que influenciaram na expansão do sistema ou, devido à presença solução sólida influenciando o tamanho dos parâmetros de rede das fases presentes [28].

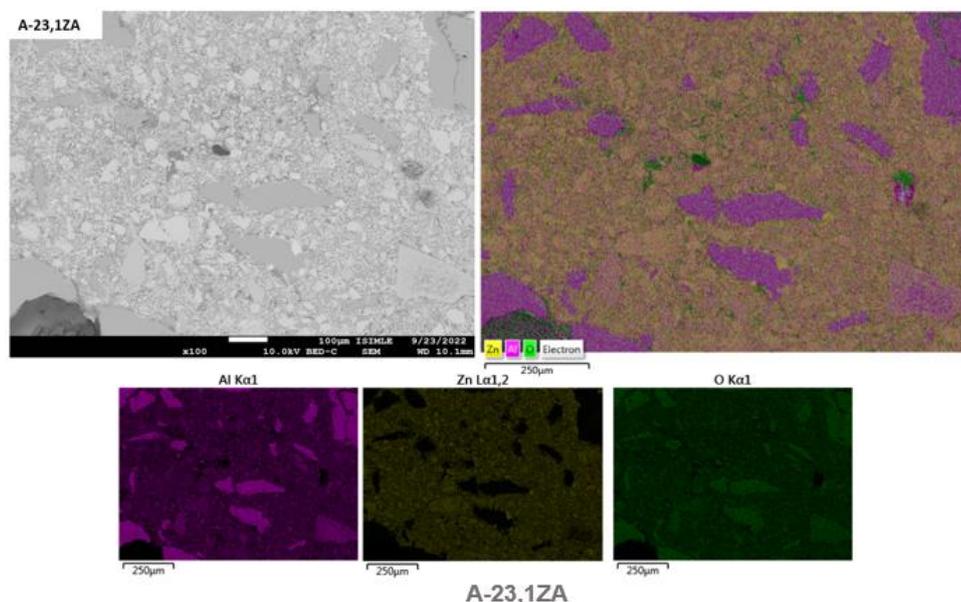


Figura 41: Avaliação da microestrutura obtida para o sistema Al_2O_3 - ZnO contendo ZnAl_2O_4 pré-formado após queima a $1600\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 horas.

Por meio somente da análise de ME/EDS, não foi possível confirmar a ocorrência de volatilização na composição A-23,1ZA, pois o elemento Zn^{2+} está uniformemente distribuído por toda a amostra. A micrografia apresenta uma matriz altamente reativa, tornando menos visível a presença de zinco nos contornos dos grãos de Al_2O_3 , quando comparada a microestrutura de espinelização *in-situ* contendo ZnO (Figura 21). No entanto, uma forma intuitiva de verificar a perda de matéria na composição A-23,1ZA, é por meio da avaliação da resistência mecânica, pois os vazios seriam gerados e caso seja percebido a

tendência de queda desta propriedade, poderia ser um indicativo e contribuir para confirmar a volatilização. Para isso, foram realizados ensaios de resistência mecânica em temperatura ambiente (RCTA), cujos resultados são apresentados na Figura 42.

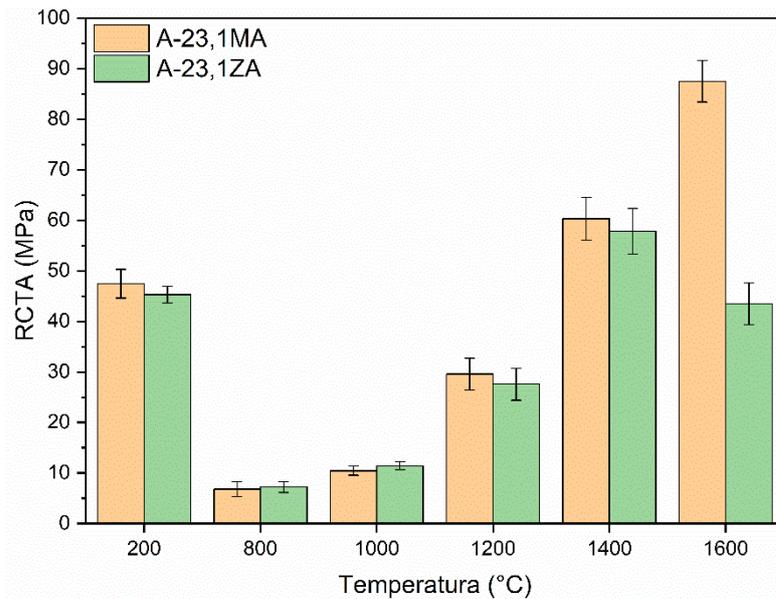


Figura 42: Resistência a compressão a frio (RCTA) para tijolos de alta alumina com adição de $MgAl_2O_4$ ou $ZnAl_2O_4$ pré-formado após queima por 5 horas em cada temperatura avaliada neste trabalho.

Com base nos resultados obtidos para RCTA, foram encontradas comprovações adicionais de que a volatilização ocorreu na composição A-23,1ZA. A partir de 200 °C, as duas composições apresentam valores semelhantes devido à contribuição do sistema ligante utilizado para a resistência mecânica a verde dos tijolos refratários curados. Esses valores obtidos são adequados para o manuseio e montagem como revestimentos de equipamentos para a indústria de produção do aço. Diferentemente da comparação dos sistemas para formação *in-situ* de Al_2O_3 -MgO e Al_2O_3 -ZnO, ao adicionar matérias-primas sintetizadas, não se espera a formação de brucita, e conseqüentemente, não são esperadas diferenças significativas nas composições avaliadas. Entre 800 °C e 1000 °C, a resistência é menor devido à

perda prévia de voláteis e à insuficiente energia térmica para iniciar a sinterização nos sistemas estudados, considerados mais estáveis por terem matérias-primas menos reativas (pré-sinterizados). A 1200 °C, com a ausência de reações de formação de espinélios nestas composições, concluiu-se que o aumento da resistência mecânica é devido ao início das difusões e sinterização entre os finos presentes na microestrutura. Após tratamento a 1400 °C, o RCTA apresentou valores superiores aos obtidos a 200 °C, sendo esses desejáveis para aplicações refratárias, e pode-se inferir que, em ambas as composições, o fenômeno da sinterização tenha iniciado.

Após processamento a 1600 °C, para a composição A-23,1MA, observou-se um aumento significativo na resistência mecânica (de 60 MPa para 85 MPa), atribuído à manutenção da porosidade aparente em 15,0% e, principalmente, à reatividade do sistema, resultante do efetivo processo de sinterização. No entanto, para a composição A-23,1ZA, verificou-se um comportamento completamente antagônico em comparação com a A-23,1MA. Até a temperatura de 1400 °C, ambas as composições exibiram comportamento análogo em relação à resistência mecânica. No entanto, após 1600 °C, a resistência mecânica a compressão a frio diminuiu de 60 MPa para 40 MPa (entre 1400 °C e 1600 °C), o que está em concordância com as observações feitas em praticamente todas as propriedades físicas, mineralógicas e químicas discutidas. Conclui-se, portanto, que o zinco volatilizou sob as condições experimentais utilizadas neste estudo, impactando significativamente a resistência mecânica da composição contendo ZnAl_2O_4 .

Foi realizado o ensaio de resistência à flexão a quente (RFQ) com o objetivo de avaliar os impactos da adição de espinélios estequiométricos de MgAl_2O_4 e ZnAl_2O_4 em diferentes temperaturas. As amostras foram preparadas e tratadas termicamente a 1400 °C por 3 horas. Como nestas composições, os espinélios adicionados foram pré-formados, todas estas temperaturas não eram necessárias, visto que nenhuma reação de espinelização era esperada, apenas o efeito de sinterização. Entretanto, para título comparativo com os tópicos anteriores, decidiu-se por conduzi-las. Barras com dimensões de 150 x 25 x 25 mm³ foram submetidas a um período de patamar de 1 hora a 200 °C, 800 °C,

1000 °C, 1200 °C, 1400 °C e 1600 °C antes da aplicação da carga. Os resultados desse ensaio são apresentados na Figura 43.

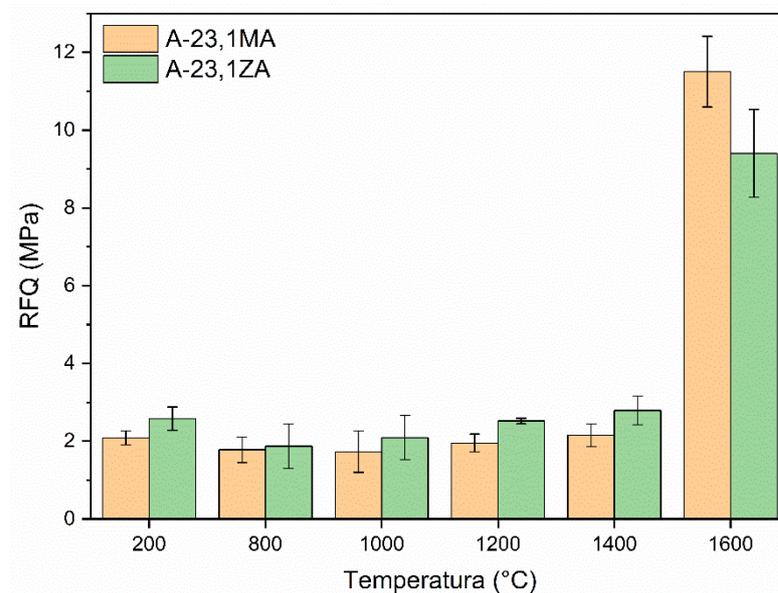


Figura 43: Teste de resistência a flexão a quente (RFQ) realizado para amostras previamente tratadas termicamente (1400 °C / 3 h) e testadas nas temperaturas indicadas (1h de tempo de patamar).

De acordo com os resultados obtidos entre 200 °C e 1400 °C, não foram observadas variações significativas nos valores medidos, conforme esperado. Isso ocorreu porque o ensaio de RFQ foi conduzido a uma temperatura inferiores em relação aos tratamentos térmicos prévios (1400 °C), e, portanto, o efeito da temperatura não influenciou nos ensaios realizados entre 200 e 1400 °C. Além disso, como não eram esperadas reações de formação de novas fases nesses sistemas, e a influência da sinterização não foi significativa até 1400 °C nas composições estudadas. Ao contrário dos valores obtidos para o RCTA após a temperatura de 1600 °C, os resultados de RFQ obtidos para as duas composições apresentaram valores próximos para esse tratamento térmico. Isso sugere que, mesmo com a saída do zinco da microestrutura do material, não foram observados impactos significativos nas propriedades a quente. É importante ressaltar que, para o ensaio de RCTA, as amostras foram queimadas a 1600 °C por 5 horas, enquanto para o RFQ, foram mantidas por apenas 1 hora

a 1600 °C, até a aplicação da carga. Tal fato induz concluir que a quantidade de ZnO volatilizado para o teste de RFQ foi menor do para o RCTA, e assim, apresentando menor influência para os resultados obtidos.

Na expectativa de compreender os efeitos discutidos devido a presença das fases $MgAl_2O_4$ e $ZnAl_2O_4$ estequiométricas nas propriedades termomecânicas, realizou-se o ensaio de dano por choque térmico de múltiplos ciclos (Figura 44).

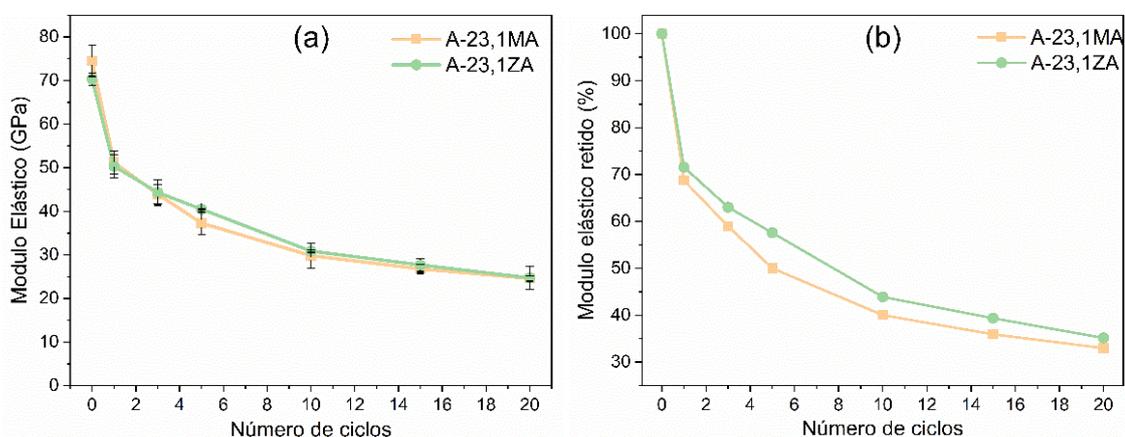


Figura 44: Variação no módulo elástico em função de consecutivos ciclos térmicos para tijolos queimados a 1600 °C durante 5 horas, submetidos a uma variação de temperatura (ΔT) de 1000 °C.

De acordo com o perfil do ME em função da ciclagem térmica, tal como a composição A-23,1Z (item 5.1), a A-23,1ZA também apresentou maior resistência ao dano por choque térmico. No tópico 5.1 sobre a espinelização *in-situ*, conclui-se que o efeito Kirkendall devido a formação unilateral de espinelização e a porosidade residual presente na matriz refratária, apresentaram características que contribuem para a tenacificação do sistema Al_2O_3 -ZnO, mitigando a propagação de trincas. Outro fator de grande contribuição que pode reforçar esse comportamento é devido ao aluminato de zinco ter um coeficiente linear de expansão térmica de $5,7 \times 10^{-6} K^{-1}$ (25 °C – 1000 °C) [63], enquanto a sua contraparte ($MgAl_2O_4$), $8,3 \times 10^{-6} K^{-1}$ (20 °C – 600

°C) [64], o que está mais próximo da alumina ($7,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; 25 °C – 2025 °C) [64]. Conseqüentemente, o descasamento entre os coeficientes de expansão entre ZnAl_2O_4 e Al_2O_3 e a microporosidade gerada pela volatilização do zinco, contribuíram para aumentar a resistência aos danos da ciclagem térmica nos sistemas de alta alumina com adição de espinélios pré-formados.

5.4.1.1 Conclusões parciais

Foram conduzidas avaliações dos sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnAl}_2\text{O}_4$, nos quais o aluminato de zinco pré-formado substituiu o MgAl_2O_4 pré-formado em tijolos de alta alumina, sendo a matéria-prima sintetizada adicionada com objetivo de manter sempre a base comparativa entre todos os tópicos deste trabalho, os mesmos 23,1%-v de fase AB_2O_4 presentes na matriz refratária. Análises qualitativas e quantitativas de DRX confirmaram a similaridade entre os picos presentes em ambos os sistemas, entretanto, após 1600 °C, notou-se a formação de uma fase denominada de $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopada com magnésio ou zinco, devido a menor energia de Gibbs necessária para formação desta fase em comparação com a reação com a alumina. Entre 200 °C e 1400 °C, todas as propriedades físicas apresentaram valores próximos, entretanto após tratamento térmico a 1600 °C, um comportamento distinto foi observado. Ambas as composições (A-23,1MA e A-23,2ZA) apresentaram expansão para este tratamento térmico, e tal fato pode ser relacionado com a presença de algum residual de agente indutor de espinélio presente nas matérias-primas sintetizadas. Porém, para a composição contendo ZnO, notou-se um incremento significativo da porosidade aparente, que se elevou de 15,0% para ~19,0%. Correlacionando com a análise química, e perda de massa da amostra após queima a 1600 °C, pode ser concluído que as condições utilizadas para queima do material em forno elétrico laboratorial foram suficientes redutoras para decompor o ZnO, e assim, permitir sua volatilização. Tal resultado também foi comprovado pelos valores modulo elástico, densidade aparente, avaliação mineralógica e química, que decresceram substancialmente para A-23,1ZA, contribuindo para comunidade científica sobre a instabilidade do ZnAl_2O_4 em

atmosferas oxidantes e exposição por longos períodos em alta temperatura. A análise de MEV/EDS não é conclusiva para garantir a volatilização, pois nota-se, a presença de Zn por todo o mapeamento químico realizado por EDS.

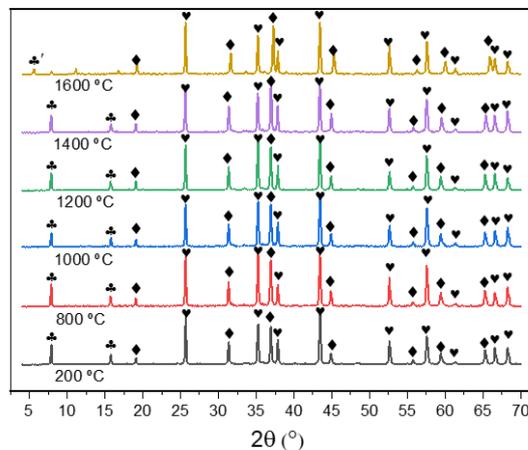
O mesmo comportamento distinto foi observado para a resistência mecânica a compressão a frio, sendo que, tratamento térmicos até 1400 °C, ambas composições apresentavam o mesmo perfil, e a 1600 °C, a composição A-23,1MA apresentou o dobro do valor de RCTA que aquela com adição de $ZnAl_2O_4$ pré-formado. Entretanto, o fenômeno ocorrido em A-23,1ZA não foi suficiente para impactar as propriedades a quente (RFQ). Tal resultado induz a conclusão de que o zinco pode volatilizar devido a alguns fatores: ausência suficiente de oxigênio e exposição por longos tempos a altas temperaturas. Assim como observado anteriormente, a diferença entre os coeficientes de expansão térmica entre as fases presentes, é suficientemente significativa para apresentar melhoria de dano por choque térmico em A-23,1ZA, devido, principalmente, ao *mismatch* presente entre as fases mineralógicas e a microporosidade proveniente da volatilização do zinco. Tais resultados, novamente, contribuem de maneira significativa para compreensão dos fenômenos e potenciais uso ZnO ou fases contendo zinco em aplicações refratárias. Uma microporosidade engenheirada pode ser produzida, com intuito de melhoria de resistência a choque térmico, redução de condutividade térmica, entre outras propriedades, sem que seja prejudicial as propriedades mecânicas e resistência a corrosão. Estudos adicionais, neste sentido, precisariam ser conduzidos para compreensão mais aprofundada destes mecanismos.

5.4.2 Estudo da adição simultânea de espinélios pré-formados $MgAl_2O_4$ e $ZnAl_2O_4$ e espinélios complexos

Com o objetivo de investigar a influência da adição de espinélios estequiométricos em um sistema ternário Al_2O_3 -MgO-ZnO, utilizando os mesmos procedimentos e metodologias descritos no tópico 5.4.1, foram exploradas diferentes composições contendo adições de $ZnAl_2O_4$ com dois diferentes teores no sistema Al_2O_3 - $MgAl_2O_4$ (A-19,1MA-4,0ZA e A-15,5MA-7,9ZA) e adição

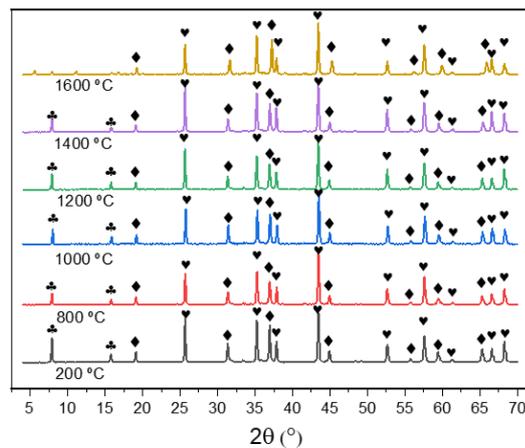
de um espinélio complexo (Mg,Zn)Al₂O₄ (A-23,1AMZ) em tijolos de alta alumina. Todas as três composições correspondem a aquelas avaliadas no tópico 5.2. Para avaliar a adição simultânea de ambos os espinélios pré-formados e um espinélio complexo, foram comparados os difratogramas (Figura 45) de raios-X de cada composição contendo 23,1% em volume de fase AB₂O₄ presente na matriz refratária, conforme apresentado na Tabela 3 (idêntico a todas as composições avaliadas neste trabalho).

a) A-23,1AMZ



Alumina ♥ (Al ₂ O ₃)	Espinélio ♦ (Mg)Al ₂ O ₄ e/ou (Zn)Al ₂ O ₄	β-Alumina ♣ (Na ₂ Al ₂₂ O ₃₄)	β-Alumina dopada com MgO ♠ (MgO),(Na ₂ Al ₂₂ O ₃₄)
--	--	--	--

b) A-19,1MA-4,0ZA



Alumina ♥ (Al ₂ O ₃)	Espinélio ♦ (Mg)Al ₂ O ₄ e/ou (Zn)Al ₂ O ₄	β-Alumina ♣ (Na ₂ Al ₂₂ O ₃₄)	β-Alumina dopada com MgO ♠ (MgO),(Na ₂ Al ₂₂ O ₃₄)
--	--	--	--

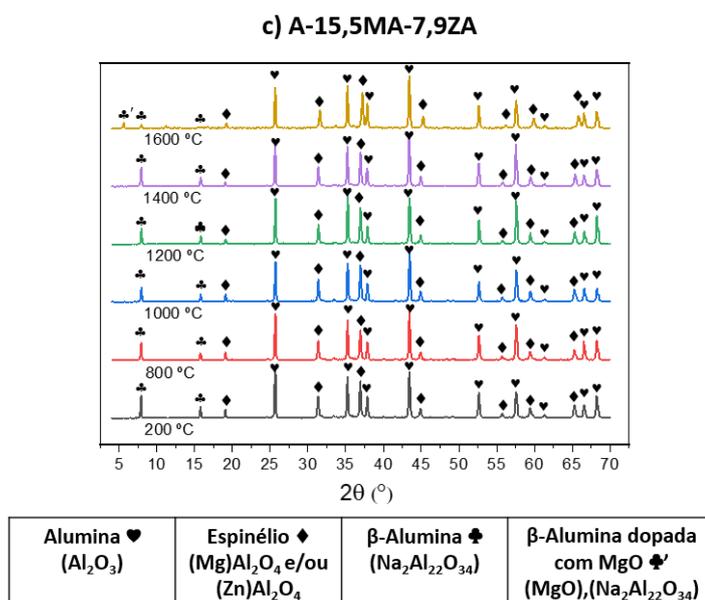


Figura 45: Fases mineralógicas obtidas por meio da análise de difração de raios-X para as composições: a) A-23,1AMZ; b) A-19,1MA-4,0ZA e c) A-15,5MA-7,9ZA.

Os difratogramas das amostras na Figura 45 apresentam total correlação com os picos exibidos no gráfico da A-23,1MA (Figura 34), especialmente na faixa de temperatura entre 200 °C e 1400 °C, não sendo possível distinguir a presença de MgAl₂O₄ e ZnAl₂O₄. Conforme observado anteriormente, as composições binárias (A-23,1MA e A-23,1ZA) contendo adições estequiométricas de espinélio demonstraram a presença da fase mineralógica da beta-alumina dopada com Mg e/ou Zn. Na amostra A-19,1MA-4,0ZA, a intensidade desse pico (~8°) é menor em comparação com os outros tratamentos térmicos (A-23,1AMZ e A-15,5MA-7,9ZA), indicando que possivelmente o zinco está mais reativo na forma de ganita do que quando presente como um espinélio complexo. Outra justificativa, assim como discutido anteriormente, por ter passado por dupla queima a alta temperatura, pode ser que devido a volatilização do zinco ser superior na composição A-15,5M-7,9Z, devido seu maior teor, a difusão do Zn dopando a β-Al₂O₃ seja mais facilitada. Para obter informações mais precisas sobre esse difratograma, assim como nas composições anteriores, foi realizada uma análise quantitativa de fases

utilizando a metodologia de Rietveld, com o objetivo de identificar e contribuir para justificar os resultados observados na Figura 45. Os resultados dessa análise estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Evolução quantitativa das fases mineralógicas por meio da análise de Rietveld com base nos difratogramas das composições A-23,1AMZ, A-19,1MA-4,0ZA e A-15,5MA-7,9ZA apresentados na Figura 45.

Fase (%-v) (A-23,1AMZ)	200 °C	800 °C	1000 °C	1200 °C	1400 °C	1600 °C
Corundum ▼ (Al_2O_3)	74,0	74,0	75,0	74,0	73,0	75,0
Espinélio ♦ $[(\text{Mg,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4]$	24,0	24,0	23,0	23,0	24,0	23,0
β -Alumina ♣ ($\text{Na}_2\text{Al}_{22}\text{O}_{34}$)	2,0	2,0	2,0	3,0	3,0	0,0
β -Alumina dopada com MgO ♣' $[(\text{Mg,Zn}),(\text{Na}_2\text{Al}_{22}\text{O}_{34})]$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,0
Fase (%-v) (19,1MA-4,0ZA)	200 °C	800 °C	1000 °C	1200 °C	1400 °C	1600 °C
Corundum ▼ (Al_2O_3)	75,0	77,0	77,0	76,0	76,0	75,0
Espinélio ♦ $[(\text{Mg,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4]$	23,0	22,0	22,0	22,0	23,0	24,0
β -Alumina ♣ ($\text{Na}_2\text{Al}_{22}\text{O}_{34}$)	2,0	1,0	1,0	2,0	1,0	<1,0
β -Alumina dopada com MgO ♣' $[(\text{Mg,Zn}),(\text{Na}_2\text{Al}_{22}\text{O}_{34})]$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	<1,0
Fase (%-v) (15,5MA-7,9ZA)	200 °C	800 °C	1000 °C	1200 °C	1400 °C	1600 °C
Corundum ▼ (Al_2O_3)	75,0	76,0	74,0	74,0	72,0	74,0
Espinélio ♦ $[(\text{Mg,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4]$	24,0	23,0	24,0	24,0	25,0	24,0
β -Alumina ♣ ($\text{Na}_2\text{Al}_{22}\text{O}_{34}$)	1,0	1,0	2,0	2,0	3,0	1,0
β -Alumina dopada com MgO ♣' $[(\text{Mg,Zn}),(\text{Na}_2\text{Al}_{22}\text{O}_{34})]$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	<1,0

Com base nos picos apresentados nos difratogramas, não é possível inferir nenhuma indicação sobre a volatilização do zinco quando ele é adicionado na forma de ZnAl_2O_4 ou como espinélio complexo. Ao comparar as três composições avaliadas neste tópico, pode-se concluir um indicativo que as composições com espinélios adicionados separadamente apresentem maior capacidade de solubilizar a Al_2O_3 em sua estrutura em comparação com a composição ternário complexa. Essas conclusões foram fundamentadas no volume de espinélio obtido após 1400 °C, sendo que a composição A-15,5MA-

7,9ZA apresentou um valor de 25,0% da fase de espinélio medido pela técnica de Rietveld.

Com o objetivo de investigar a questão levantada durante a discussão anterior, acerca da possível volatilização do ZnO quando adicionado ao ZnAl_2O_4 , os teores de cada óxido contidos nas composições com adições de espinélios estequiométricos foram avaliados por meio da técnica de fluorescência de raios-X. Os dados obtidos estão disponíveis na Tabela 14.

Tabela 14: Análise química referente os sistemas Al_2O_3 - MgAl_2O_4 - ZnAl_2O_4 após diferentes tratamentos térmicos.

AQ (%)	Após 200 °C / 6 h			Após 1400 °C / 5 h			Após 1600 °C / 5 h		
	A-23,1AMZ	A-19,1MA-4,0ZA	A-15,5MA-7,9ZA	A-23,1AMZ	A-19,1MA-4,0ZA	A-15,5MA-7,9ZA	A-23,1AMZ	A-19,1MA-4,0ZA	A-15,5MA-7,9ZA
SiO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00
TiO ₂	0,02	0,00	0,02	0,01	0,02	0,02	0,00	0,02	0,02
Al ₂ O ₃	91,68	93,12	91,74	91,27	92,89	91,92	92,86	93,69	92,51
Fe ₂ O ₃	0,08	0,07	0,07	0,10	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
CaO	0,10	0,09	0,09	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,07
MgO	5,12	4,20	3,67	5,76	4,49	3,23	5,01	4,08	3,94
ZnO	2,56	2,05	3,97	2,45	2,15	4,15	1,73	1,87	3,04
Na ₂ O	0,44	0,54	0,44	0,34	0,29	0,52	0,15	0,18	0,34

Durante todo o estudo sobre a espinelização *in-situ* do ZnO, não foram observados indícios de volatilização de elementos nas composições estudadas em atmosfera oxidante (tópicos 5.1 e 5.2). Na verdade, verificou-se uma tendência consistente na manutenção dos elementos presentes em função da temperatura de tratamento térmico (de 200 °C a 1500 °C) nos sistemas mencionados. No entanto, a análise química apresentada na Tabela 12 revelou uma redução de quase 50% no teor de ZnO na composição A-23,1ZA após 1600 °C. Esse fenômeno não é amplamente documentado na literatura, uma vez que se espera que o ZnAl_2O_4 seja estável durante queimas oxidantes. Nas composições apresentadas na Tabela 14, observou-se uma diminuição nos valores de óxido de zinco entre as temperaturas de 200 °C e 1400 °C, embora

não tão pronunciada como na composição A-23,1ZA. Essa diferença pode ser atribuída à elevada quantidade de $ZnAl_2O_4$ adicionado na composição A-23,1, o que resulta em variação de massa mais perceptível, ou ao fato de que, nas composições avaliadas neste tópico, o ZnO está mais estável devido à sua solução sólida com $MgAl_2O_4$ [28] ou estabilizado pela estrutura cristalina complexa. As três composições ternárias compartilham a presença de ZnO, em diferentes teores, em suas composições, e com objetivo de contribuir para a investigação da possibilidade de volatilização do zinco nas composições analisadas neste tópico, as avaliações das propriedades físicas foram efetuadas. Como resultado, a densidade aparente e o módulo elástico dos tijolos de alta alumina foram avaliados e seus resultados estão ilustrados na Figura 46.

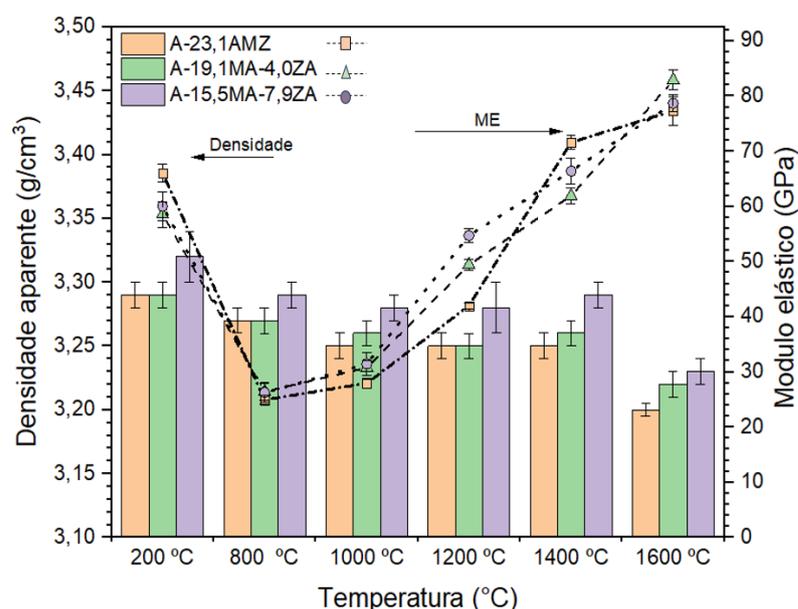


Figura 46: Valores obtidos para a densidade aparente e módulo elástico para as composições A-23,1AMZ, A-19,1MA-4,0ZA e A-15,5MA-7,9ZA após os tratamentos térmicos de 200 °C a 1600 °C por 5 horas.

Analisando os valores de densidade aparente, observou-se que as três composições apresentaram tendências semelhantes entre as temperaturas de 200 °C e 1400 °C. No entanto, após 1600 °C, houve uma diminuição mais significativa nos valores, e aparentemente, essa queda ocorreu na mesma

proporção para todos os tratamentos térmicos. Esse resultado pode indicar, como discutido anteriormente, a possível volatilização do Zn devido às condições e parâmetros de queima deste estudo. Em relação ao módulo elástico, contrariando o comportamento mostrado na Figura 35, as três composições apresentaram aumento nos valores após 1600 °C, indicando a sinterização dos tijolos a essa temperatura. Assim como mencionado nos tópicos anteriores, foram realizados testes com o objetivo de analisar e comparar as composições contendo 23,1%-v de espinélio presentes na matriz refratária. Foram realizados os mesmos testes que visavam compreender os fenômenos relacionados à expansão linear dimensional e à porosidade aparente em sistemas de tijolos de alta alumina espinelizados *in-situ* (conforme exemplificado na Figura 20), para avaliar essas propriedades em sistemas contendo a fase AB_2O_4 previamente sintetizada (Figura 47).

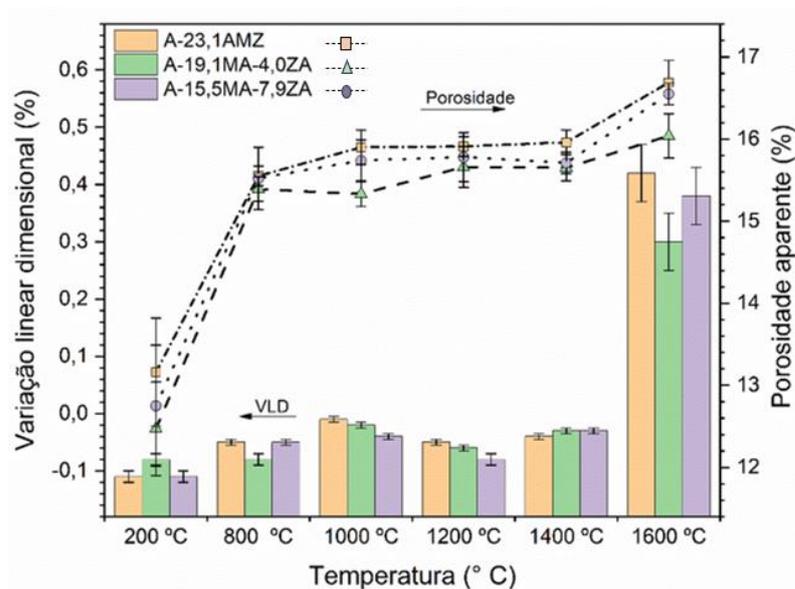


Figura 47: Porosidade aparente e variação linear dimensional após diferentes temperaturas de queima para composições do sistema Al_2O_3 -MgO-ZnO.

Com base nos resultados apresentados na Figura 47 para a variação linear dimensional e considerando a avaliação dos espinélios estequiométricos adicionados isoladamente, conforme ilustrado na Figura 38, foi observado um

comportamento semelhante com pequenas variações nos tratamentos térmicos entre 200 °C e 1600 °C. Esses resultados eram esperados, uma vez que, na ausência de reações de formação de fase *in-situ*, o sistema demonstra excelente estabilidade dimensional. Acima de 1600 °C, todas as três composições apresentaram expansões lineares na faixa de 0,30% a 0,40%. Vale ressaltar a comparação entre a composição contendo espinélio complexo (A-23,1AMZ) e a adição de espinélios simultâneos (A-19,1MA-4,0ZA), que apresentaram valores próximos de ZnO, mas foram adicionados de maneiras distintas: o primeiro por meio de um espinélio complexo sintetizado e o segundo adicionando $MgAl_2O_4$ e $ZnAl_2O_4$ separadamente. Aparentemente, o espinélio complexo AMZ e a composição com maior teor de ZnO (A-15,5MA-7,9ZA) apresentaram maior expansão dimensional, tal fato pode ser explicado pelo microtrincamento gerado durante o resfriamento, devido ao acentuado *mismatch* entre as fases presentes nestas composições. Esse comportamento também foi observado na porosidade aparente, em que as duas últimas composições apresentaram uma porosidade ligeiramente superior à composição A-19,1MA-4,0ZA, corroborando a teoria sobre a possibilidade de saída de zincita nas condições de queima dessas amostras. Abaixo de 1600 °C, as três composições apresentaram a mesma tendência de valores para a porosidade aparente, o que está diretamente relacionado aos valores de expansão linear, indicando que os tijolos refratários com adição de matérias-primas pré-formadas apresentam maior estabilidade dimensional e porosidade até 1400 °C. Após 1600 °C é possível concluir que a composição que apresentou menor variação dimensional linear é a mesma que apresenta menor porosidade aparente. Tal resultado indica que, o ZnO apresentou maior estabilidade na composição A-19,1MA-4,0ZA do que na A-15,5MA-7,9ZA, e por fim na A-23,1AMZ.

Com o objetivo de avaliar as microestruturas dos tijolos de alta alumina adicionados com $MgAl_2O_4$ e $ZnAl_2O_4$, assim como com $(Mg,Zn)Al_2O_4$, foram realizadas análises por MEV/EDS nas composições A-23,1AMZ (Figura 44), A-19,1MA-4,0ZA (Figura 45) e A-15,5MA-7,9ZA (Figura 48).

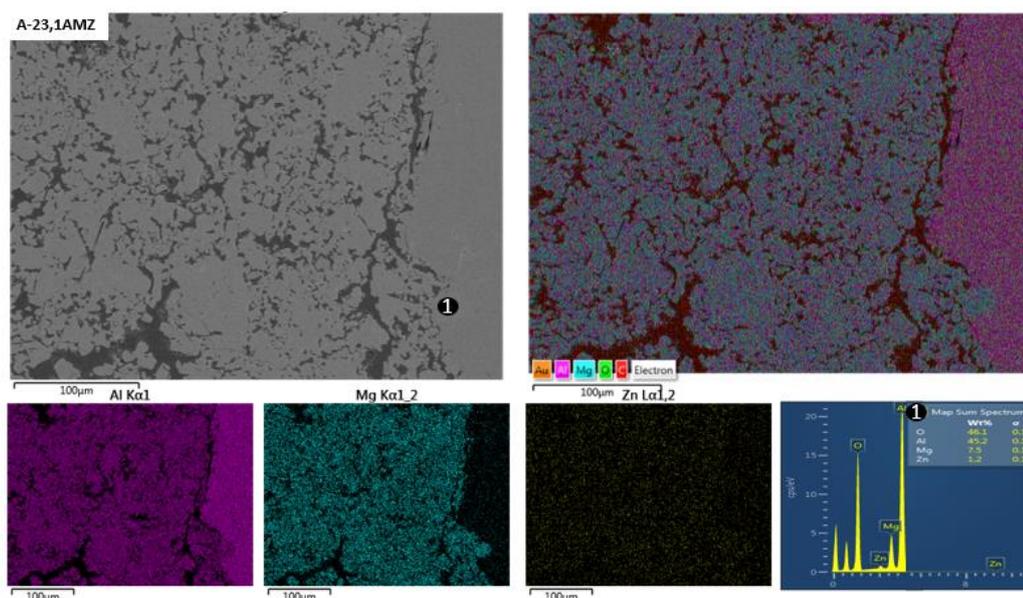


Figura 48: Microestrutura, mapeamento químico e avaliação pontual obtida para o sistema A-23,1AMZ após queima a 1600 °C durante 5 horas.

A microestrutura de um tijolo refratário de alta alumina com adição de um espinélio complexo do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-ZnO}$, previamente sintetizado e nunca apresentado, na literatura consultada, é mostrada na Figura 48, por meio de uma imagem de MEV/EDS. Conforme esperado, o mapeamento EDS indica uma distribuição homogênea de Mg e Zn por toda a matriz refratária. É importante destacar que, mesmo que a análise por DRX desta matéria-prima tenha mostrado apenas a fase AB_2O_4 , conforme a Figura 35, pode-se observar a difusão de magnésio e zinco para os agregados de alumina. Essa informação é relevante para a compreensão dos fenômenos que ocorrem nessa composição, visto que, mesmo que o espinélio pré-formado seja considerado estável por já estar previamente reagido em um tratamento térmico de 1600 °C com patamar de 3 horas, quando adicionado a um material refratário, difusões e reações irão ocorrer em função da temperatura do tratamento térmico. A análise pontual (1) mostrada na Figura 48, avaliada onde foi observado espinélio em um agregado de alumina eletrofundida branca, representa exatamente a difusão tanto de Mg^{2+} (7,5%) quanto de Zn^{2+} (1,2%) para o Al_2O_3 .

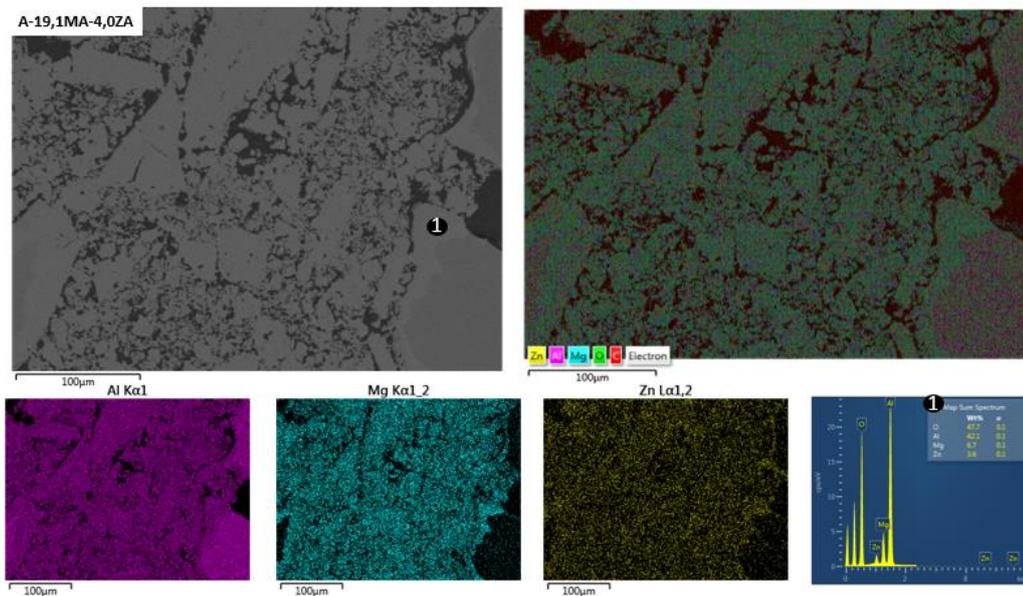


Figura 49: Microestrutura, mapeamento químico e avaliação pontual obtida para o sistema A-19,1MA-4,0ZA após queima a 1600 °C durante 5 horas.

A composição A-19,1MA-4,0ZA possui uma quantidade aproximada de ZnO semelhante à composição anterior (A-23,1AMZ). No entanto, ao realizar análises por MEV/EDS, observou-se que o zinco está aparentemente mais bem distribuído e presente em toda a matriz refratária. Isso sugere que a adição dos espinelos estequiométricos torna os elementos mais disponíveis para difusão do que quando sintetizados em uma única matéria-prima (ternária), resultando em uma presença mais pronunciada do "coating" na microestrutura, como ilustrado na Figura 49. A análise pontual (1) revelou a coexistência dos três óxidos na mesma estrutura, sendo a proporção de Mg^{2+} e Zn^{2+} de 6,7% e 3,6%, respectivamente. Portanto, pode-se inferir que quanto maior o teor de ZnO presente na microestrutura, maior será a presença de zinco difundido para o interior da Al_2O_3 devido à sua elevada mobilidade.

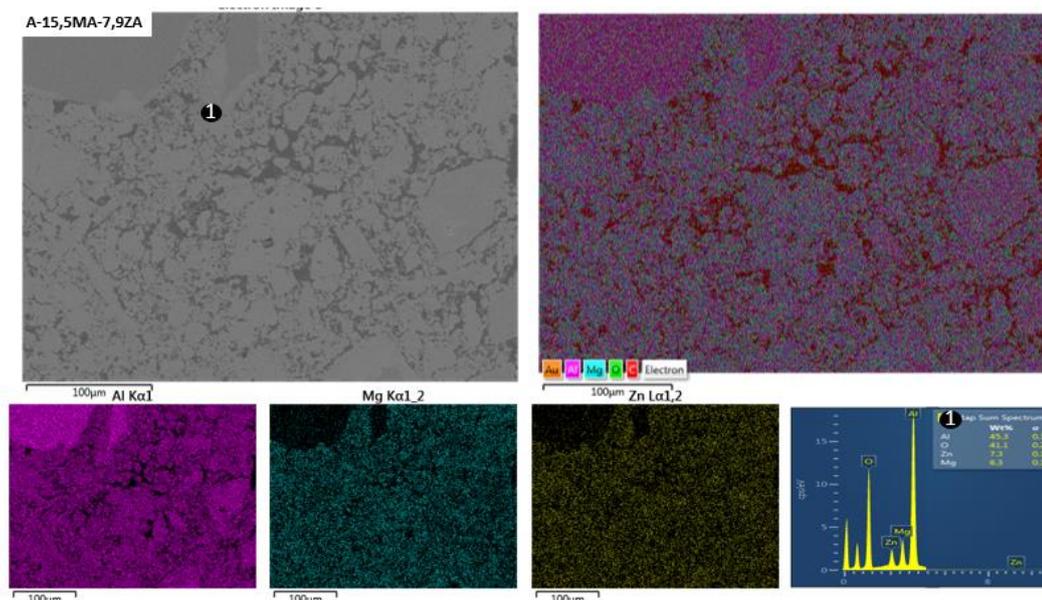


Figura 50: Microestrutura, mapeamento químico e avaliação pontual obtida para o sistema A-15,5MA-7,9ZA após queima a 1600 °C durante 5 horas.

As mesmas considerações são aplicáveis à composição A-15,5MA-7,9ZA, em que o maior teor de ZnO, devido à adição elevada de $ZnAl_2O_4$ em comparação com as outras composições, resulta em uma evidência maior da difusão desse elemento para os agregados aluminosos. Não há indícios de volatilização da zinicita, porém, observa-se a presença de uma porosidade residual distinta das outras amostras, sugerindo a possibilidade de ocorrência do efeito Kirkendall, mesmo quando o zinco é adicionado em matérias-primas pré-formadas. Reforçando a tendência discutida nas Figuras 48 e 49, a microestrutura apresentada na Figura 50 revela a inversão dos teores de Zn^{2+} e Mg^{2+} na camada de espinélio presente na alumina, sendo mensurados 7,3% do íon zinco e 6,3% do magnésio.

Com objetivo de avaliar os impactos da adição dos espinélios estequiométricos nas propriedades mecânicas, ensaios de RCTA (Figura 51) foram conduzidos para as composições A-23,1AMZ, A-19,1MA-3,9ZA e A-15,5MA-7,9ZA.

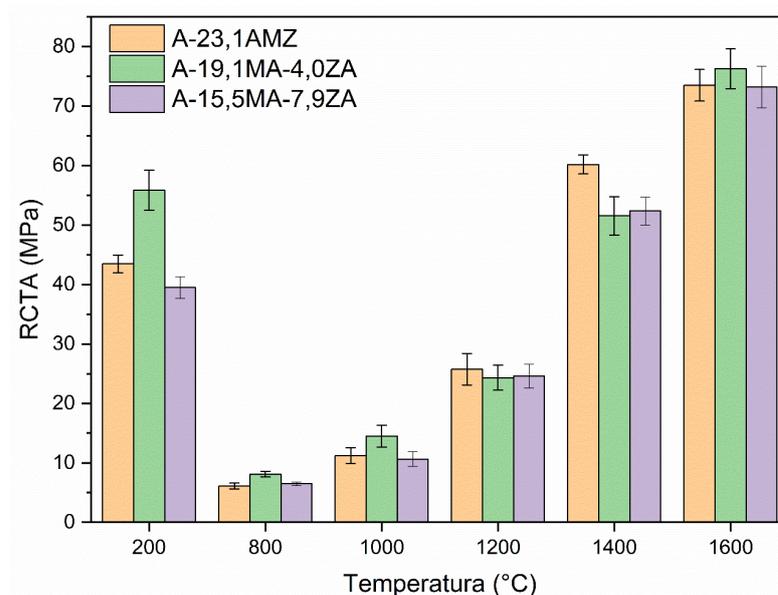


Figura 51: Resistência mecânica a compressão a temperatura ambiente (RCTA) para tijolos de alta alumina com simultânea adição de $MgAl_2O_4$ e $ZnAl_2O_4$, e de um espinélio complexo $(Mg, Zn)Al_2O_4$, em função das temperaturas de queimas estudadas.

A 200 °C, foi detectada uma significativa diferença na resistência mecânica à compressão entre os tratamentos, mas não há evidência que justifique essa diferença nos valores, além do fato de que a proporção de $MgAl_2O_4$ e $ZnAl_2O_4$ aplicada nesta composição, proporcione um melhor empacotamento entre as partículas. Para as composições avaliadas na Figura 51, não houve diferença significativa observada entre 800 °C e 1600 °C, no entanto, à medida que a temperatura do tratamento térmico aumenta, todas as composições apresentam resistências mecânicas superiores devido ao processo de sinterização. Essas propriedades são desejáveis para aplicações refratárias, como revestimentos de segurança, e devem ser adequadamente exploradas.

Foi também realizado o ensaio de resistência à flexão a quente (RFQ) com o objetivo de avaliar os impactos da adição de espinélios estequiométricos e complexos em diferentes temperaturas de ensaio com patamar de 1 hora antes da aplicação da carga. As amostras foram preparadas após tratamento térmico

de 1400 °C por 3 horas, em barras com dimensões de 150 x 25 x 25 mm³. Os resultados desse ensaio são apresentados na Figura 52.

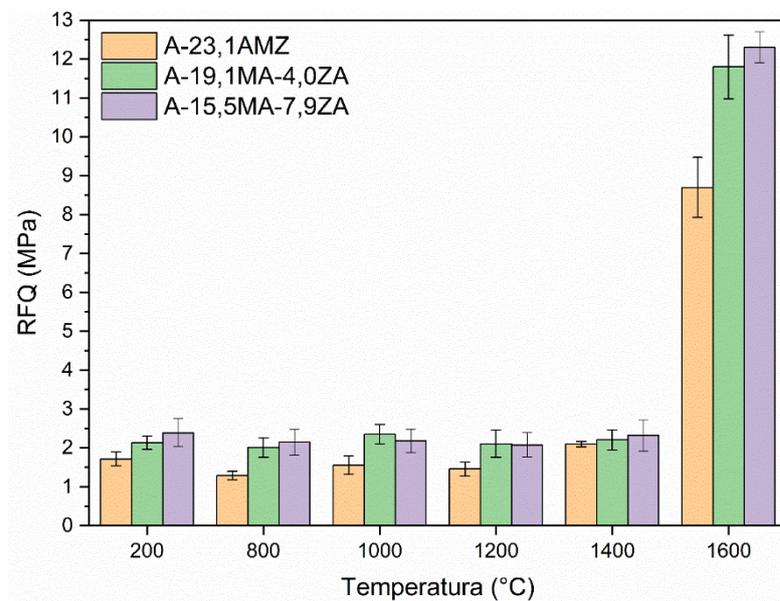


Figura 52: Teste de resistência a flexão a quente (RFQ) realizado para amostras previamente tratadas termicamente (1400 °C / 3 h) e ensaiadas nas temperaturas indicadas (1h de tempo de patamar).

Uma vez que a queima foi conduzida a uma temperatura de 1400 °C após 3 horas de patamar, não se esperava, conforme constatado, que ocorressem diferenças significativas (entre 200 °C e 1400 °C) para as composições estudadas, já que essa temperatura do tratamento térmico foi mais elevada do que a do ensaio de RFQ. No entanto, as variações a 1600 °C, indicam que a adição dos espinélios $MgAl_2O_4$ e $ZnAl_2O_4$ foi benéfica para essa propriedade. Valores próximos a 12,0 MPa foram alcançados, o que é altamente desejável para aplicações como revestimentos refratários aplicados em painéis de aço

Na expectativa de compreender os efeitos discutidos devido a presença das fases $(Mg,Zn)Al_2O_4$, $MgAl_2O_4$ e $ZnAl_2O_4$ formadas *in-situ* nas propriedades termomecânicas, realizou-se o ensaio de dano por choque térmico de múltiplos ciclos (Figura 53).

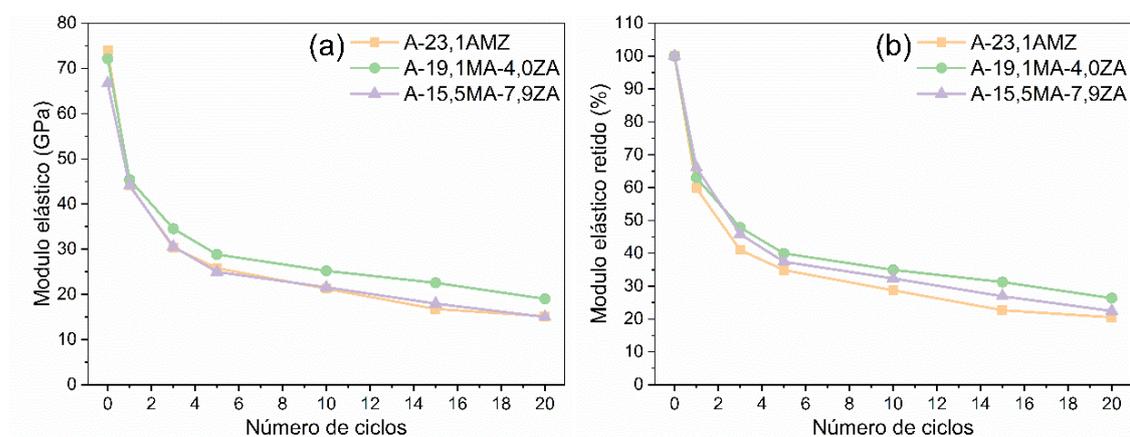


Figura 53: Variação no módulo elástico em função de consecutivos ciclos térmicos para tijolos queimados a 1600 °C durante 5 horas, submetidos a uma variação de temperatura (ΔT) de 1000 °C.

A figura 53 apresenta o perfil das curvas de RCT para as duas composições do sistema Al_2O_3 - $MgAl_2O_4$ - $ZnAl_2O_4$ e uma composição complexa do sistema A-(Mg,Zn) Al_2O_4 . De acordo com o comportamento, a composição A-19,0MA-4,0ZA apresentou maior resistência ao dano por choque térmico, embora os valores estejam próximos.

5.4.2.1 Conclusões parciais

Neste tópico, foram realizadas avaliações referentes à adição de diferentes teores de $ZnAl_2O_4$ pré-formados no sistema Al_2O_3 - $MgAl_2O_4$, além da investigação de uma composição inovadora contendo a adição de um espinélio pré-formado complexo (Mg,Zn) Al_2O_4 em tijolos de alta alumina. É importante ressaltar que todas as composições estudadas neste trabalho possuem o mesmo volume de espinélio na matriz (23,1%), garantindo comparações confiáveis entre os diferentes focos de estudo nesta dissertação. Assim como observado na seção 5.4.1, em relação à formação da fase beta-alumina dopada com Mg^{2+} ou Zn^{2+} nos sistemas isolados de Al_2O_3 - $MgAl_2O_4$ e Al_2O_3 - $ZnAl_2O_4$, também foi verificado esse efeito nos sistemas complexos. No entanto, é difícil

determinar precisamente qual elemento está realizando a dopagem da β - Al_2O_3 , embora seja notável que a intensidade desse pico seja maior com superiores teores de zinco na composição. Todas as composições avaliadas apresentaram alta estabilidade dimensional na faixa de 200 °C a 1400 °C, com uma ligeira expansão ocorrendo após 1600 °C. Esse fenômeno pode estar relacionado ao aumento da difusão dos íons presentes nos espinélios pré-formados. O mesmo padrão foi observado para a porosidade aparente, havendo um leve aumento na porosidade nas composições A-23,1AMZ e A-15,5MA-7,9ZA. Com base nos resultados da análise química, é possível inferir que uma pequena volatilização possa ter ocorrido, uma vez que foi observada uma diminuição nos valores de ZnO de 1400 °C para 1600 °C. No entanto, a análise qualitativa de Rietveld não confirmou esses indicativos.

As microestruturas analisadas por meio da técnica de MEV/EDS demonstraram que as três composições apresentavam uma matriz sinterizada, com uma distribuição homogênea dos elementos de estudo, Mg e Zn, em todas as amostras. O efeito da sinterização observado na matriz foi refletido nas propriedades mecânicas tanto a frio quanto a quente. Os resultados do ensaio de resistência à compressão (RCTA) indicaram um aumento dos valores com a temperatura de tratamento térmico, sendo que após 1400 °C, os valores obtidos já são adequados para aplicações refratárias. No ensaio de resistência a flexão a quente (RFQ), não foram observadas diferenças significativas entre as composições no intervalo de 200 °C a 1400 °C, o que era esperado devido à adição de espinélios pré-formados. No entanto, a 1600 °C, devido ao fenômeno da sinterização, os valores obtidos foram superiores e apropriados para aplicações em panela de aço. Conforme evidenciado em todos os tópicos deste trabalho, a adição de ZnAl_2O_4 contribui para a melhoria de todas as propriedades avaliadas. Com base nos resultados apresentados, pode-se concluir que a combinação da adição de espinélios pré-formados possui um alto potencial para ser utilizada como revestimento em equipamentos no processo de produção de aço. Os ensaios de corrosão, a serem efetuados posteriormente, indicarão esta possibilidade.

5.5 Conclusões finais

O presente trabalho trouxe à tona tópicos inovadores relacionados à espinelização de refratários de alta alumina, apresentando abordagens pioneiras na exploração de métodos relacionados a espinelização *in-situ* e/ou na adição de espinélios pré-formados. Por meio da investigação de sistemas com espinélios distintos do tradicional aluminato de magnésio, bem como a avaliação da substituição do $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ por $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, foram propostos conceitos disruptivos que ampliaram o horizonte das aplicações refratárias. Um aspecto significativo e original desse estudo foi a análise do mecanismo não usual de Wagner e do efeito Kirkendall, que emergem durante a espinelização *in-situ* no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$. Essa investigação destacou o impacto desses fenômenos nas propriedades físicas, mineralógicas, químicas e termomecânicas dos materiais refratários, revelando novas perspectivas para a otimização desses sistemas.

Outro aspecto importante da pesquisa foi o estudo da adição simultânea de MgO e ZnO em tijolos de alta alumina, visando avaliar a formação *in-situ* de MgAl_2O_4 e ZnAl_2O_4 , com o propósito de melhorar as propriedades dos refratários. Embora os resultados tenham indicado valores intermediários em comparação aos sistemas isolados, estes apontam para uma promissora rota na busca por materiais refratários energeticamente mais eficientes. Além disso, as investigações sobre a porosidade residual por meio do efeito Kirkendall e a exploração do potencial da volatilização controlada, resultando em uma microporosidade uniforme, demonstraram ser estratégias altamente eficazes para reduzir a condutividade térmica dos tijolos refratários. Essa abordagem contribui para a redução simultânea do consumo de energia e da temperatura em equipamentos siderúrgicos, possibilitando avanços significativos no setor.

De forma surpreendente, a inclusão do aluminato de zinco juntamente com o MgAl_2O_4 ou como um espinélio complexo ternário revelou resultados que indicam um enorme potencial para a aplicação em composições refratárias destinadas ao revestimento refratário de equipamentos industriais. A instabilidade da fase pré-formada de ZnAl_2O_4 em tijolos de alta alumina a alta

temperatura, não previamente explorada na literatura, foi superada ao constatar que, em composições contendo $MgAl_2O_4$ ou sob a forma de espinélio complexo, sua estabilidade é alcançada, tornando o zinco uma opção valiosa para aplicações refratárias. Assim, o trabalho desenvolvido nesta dissertação resulta em informações relevantes para a literatura, abrindo novos horizontes para a utilização do ZnO, seja em sua forma *in-situ* ou sintetizada como espinélio, em diversas aplicações refratárias, desde materiais isolantes até revestimentos de alto desempenho. O legado dessa pesquisa estabelece uma base sólida para futuros estudos e inovações na área de materiais refratários, contribuindo para o aprimoramento da tecnologia em diferentes indústrias e fortalecendo o conhecimento científico aplicado.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando-se os aspectos desenvolvidos neste trabalho, para sua continuidade são propostos os seguintes tópicos:

(i) Utilizando-se dos conhecimentos explorados neste trabalho com respeito aos mecanismos de difusão do ZnO e a considerável porosidade residual originária do efeito Kirkendall, e com o objetivo de compreender e otimizar as propriedades físicas e termomecânicas de tijolos de alta alumina isentos de carbono contendo um ou mais óxidos para formação de aluminatos, para aplicações refratárias, explorar outros ensaios, como por exemplo, testes de permeabilidade e corrosão que tragam informações adicionais sobre se a fase ZnAl_2O_4 apresenta resistência química ao ataque por escórias similares ao MgAl_2O_4 ;

(ii) Considerando-se as diferenças entre os mecanismos de espinelização e difusão do Zn^{2+} e do Mg^{2+} para a Al_2O_3 , expandir a avaliação e utilização da antecipada espinelização do ZnAl_2O_4 na resistência mecânica a baixas temperaturas e no fechamento de juntas, e posteriormente, o uso da volatilização do ZnO e seus impactos nas propriedades de condutividade térmica devido a microporosidade engenheirada e homogênea deixada na matriz, características estas de alta relevância para aplicações em tijolos para painéis de refino secundário de aço;

(iii) Apesar dos avanços obtidos com relação às principais propriedades do sistema com adição de espinélios pré-formados, buscar melhor compreensão de como a combinação da adição de mais de um espinélio previamente sintetizado afeta as propriedades e a microestrutura (sinterização, geração de poros, etc) e quais seus efeitos finais nas propriedades químicas e de corrosão. Uma avaliação neste âmbito e o domínio sobre o fenômeno poderia possibilitar avanços tecnológicos ainda mais significativos para o desenvolvimento de tijolos refratários avançados;

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering: An introduction**, 7th ed., Wiley, 83p, 2006.
- [2] SAKO, E. Y. **Concretos Refratários Espinelizados: Projeto da Microestrutura e Análise da Corrosão**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.
- [3] COTTA, L. S.; RODRIGUES, C. G. Avaliação de Revestimento Refratário no Processo Siderúrgico. In: **Revista E-xacta**, Belo Horizonte: Editora UniBH, v. 7, n. 1, p. 185-203, 2014.
- [4] BRAULIO, M. A. L. **Engenharia de Microestrutura de Concretos Refratários Espinelizados**. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.
- [5] BRAULIO, M. A. L. **Concretos Refratários Aluminosos Espinelizados**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008. 281 p.
- [6] KINGERY, W. D. Structure of crystals. In: Introduction to Ceramics. 2. ed. **John Wiley & Sons**, 1960. p. 81-139.
- [7] HONG, L.; CHEN, W.; HOU, D. Kinect analysis of spinel formation from powder compaction of magnesia and alumina. In: **Ceramics International**, 46 (3), p. 2853-2861, 2019.
- [8] LI, Y.; GUO, L.; CHEN, L.; DING, D.; YE, G. Effect of Zn(OH)₂ on Properties of Corundum Based Castables Bonded with Calcium Aluminate Cement. In: **Ceramics International**, 47 (1), p. 57-63, 2020.
- [9] SIMONIN, F. et al. Thermomechanical Behavior of High-Alumina Refractory Castables with Synthetic Spinel Additions. In: **Journal of the American Ceramic Society**, 83 (10), p. 2481-2490, 2000.

- [10] AKSEL, C. Investigation of the Improvements on Mechanical Properties and Thermal Performance of MgO-MgAl₂O₄ Composite Refractories by Additions of ZnO-Al₂O₃ to MgO. In: **Advanced Materials Research**, 445, p. 530-535, 2012.
- [11] BAUDIN, C., MARTINEZ, R., PENA, P. High-temperature Mechanical Behavior of Stoichiometric magnesium Spinel. In: **Journal of the American Ceramics Society**, 78 (7), p. 1857-1862, 1995.
- [12] BRANSON, D. L. Kinetics and Mechanism of the Reaction Between Zinc Oxide and Aluminum Oxide. In: **Journal of the American Ceramics Society**, 48 (11), p. 591-595, 1965.
- [13] NAKAGAWA, Z. et al. Effect of corundum/periclase sizes on expansion Behavior during Synthesis of Spinel. In: UNIFIED INTERNATIONAL CONFERENCE ON REFRACTORIES, 1995. EUA. **Proceedings... EUA: UNITECR 2005**. p. 379-386.
- [14] SAKO, E. Y.; BRAULIO, M. A. L.; ZINNGREBE, E.; VAN DER LAAN, S. R.; PANDOLFELLI, V. C. Fundamentals and applications on in situ spinel formation mechanisms in Al₂O₃-MgO refractory castables. In: **Ceramics International**, 38 (3), p. 2243-2251, 2012.
- [15] NAKAGAWA, Z. Expansion behavior of powder compacts during spinel formation. In: **Mass Charge Transport Ceramics**, p. 283-194, 1996.
- [16] KO, Y. C. Thermal expansion characteristics of alumina-magnesia and alumina-spinel castables in the temperature range 800-1650 °C. In: **Journal of the American Ceramic Society**, 83 (11), p. 2872-2874, 2000.
- [17] MUKHOPADHYAY, S.; DAS PODDAR, P. K. Effect of preformed and in situ spinels on Microstructure and properties of a low cement refractory castable. In: **Ceramics International**, 30 (3), p. 369-380, 2004.
- [18] HONG, W.; DE JONGHE, L. C.; YANG, X.; RAHAMAN, M. N. Reaction sintering of ZnO-Al₂O₃. In: **Journal of the American Ceramic Society**, v. 78 (12), p. 3217-3224, 1995.

- [19] LEE, W. E., JAYASEELAN, D. D., ZHANG, S. Solid-liquid interactions: The key to microstructural evolution in ceramics. In: **Journal European Ceramic Society**, 28 (7), p. 1517-1525, 2008.
- [20] LIU, J., WANG, Z., WANG, X., LIU, H., MA, Y. Effects of ZnO Addition on the Sintering behavior, and mechanical properties of Magnesium Aluminate Spinel Ceramics. In: **International Journal of Ceramic Engineering & Science**, 1 (1) p. 51-56, 2019.
- [21] MOHAN, S. K., SARKAR, R. Reaction Sintered Zinc Oxide Incorporated Magnesium Aluminate Spinel from Commercial Grade Oxide Reactants. In: **Journal of the Australian Ceramic Society**, 53 (1), p. 207-216, 2017.
- [22] WANG, X., TIAN, Y., HAO, J., WANG, Y., BAI, P. Sintering mechanism and properties of $MgAl_2O_4$ - $CaAl_2O_4$ composites with ZnO addition. In: **Journal of the European Ceramic Society**, 408 (15), p. 6149-6154, 2020.
- [23] GHOSH, A. DAS, S. K. BISWAS, J. R., TRIPATHI, H. S., BANERJEE, G. Effect of ZnO Addition on the Densification and Properties of Magnesium Aluminate Spinel. In: **Ceramics International**, 26 (6), p. 605-608, 2000.
- [24] KOGA, N. Ozawa's kinetic method for analyzing thermoanalytical curves: History and theoretical fundamentals. In: **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 113 (3), 2013.
- [25] CINTRA, G. B., BRAULIO, M. A. L., BRITO, M. A. M., BITTENCOURT, L. R. M., PANDOLFELLI, V. C. In-situ spinelization and thermal shock performance of refractory castables. In: **Ceramica**, 54 (331), p. 287-295, 2008.
- [26] GUO, L., WANG, X., LI, Y., UM, Y., JIA, Q., WANG, G., CHEN, L. Evolution in properties of high alumina castables containing basic zinc carbonate. In: **Ceramics International**, 47 (13), 2021.
- [27] GRABOWSKA H, MIASTA W, TRAWCZYNSKI J, WRZYSZCZ J, ZAWADZKI M. Catalytic alkylation of phenol with methanol over zinc aluminate. In: **Research on Chemical Intermediates**, 27 (3), p. 305-313, 2001.

[28] PETROVA, M. A., MIKIRTICHEVA, G. A., NOVIKOVA, A. S., POPOVA, V. F. Spinel solid solutions in the system $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-ZnAl}_2\text{O}_4$ and $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-Mg}_2\text{TiO}_4$. In: **Journal of Materials Research**, 12 (10), p. 2584-2588, 1997.

[29] RAHAMAN, M. N., DE JONGHE, L. C. Reaction sintering of zinc ferrite during constant rates of heating. In: **Journal of the American Ceramic Society**, 76 (7), p. 1739-1744, 1993.

[30] LEBLUD, C., ANSEAU, M. R., DI RUPO, E., CAMBIER, F., FIERENS, P. Reaction sintering of $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ mixtures. In: **Journal of Materials Science**, 16, p. 539-544, 1981.

[31] JAGADEESHWARAN, C., MURUGARAJ, R. Investigation on structural, optical, and electrical properties for sintered Mg-Zn aluminate systems. In: **Journal Materials Science: Materials in Electronics**, 31 (294), 2020.

[32] DAL MASCHIO R., FABBRI, B., FIORI, C. Industrial applications of refractories containing magnesium aluminate spinel. In: **Industrial Ceramics**, 8 (3), p. 121–126, 1988.

[33] DE MIGUEL, S.R., VILELLA, I.M.J., ZGOLICZ, P., BOCANEGRA, S.A. Bimetallic catalysts supported on novel spherical MgAl_2O_4 -coated supports for dehydrogenation processes. In: **Applied Catalysis A, General**, 567, p. 36–44, 2018.

[34] GOLDSTEIN, A. Correlation between MgAl_2O_4 -spinel structure, processing factors and functional properties of transparent parts (progress review). In: **Journal of the European Ceramic Society**, 32 (11), p. 2869-2886, 2012.

[35] WUENSCH, B. J., VASILOS, T. Diffusion of Zn^{+2} in single Crystal MgO. In: **The Journal of Chemical Physics**, 42, p. 4113-4115, (1965).

[36] SHACKELFORD, J.F., ALEXANDER, W., PARK, J.S. Eds.: **CRC Materials Science and Engineering Handbook**. (CRC Press, Boca Raton, Florida 1994).

[37] BHARATI, S., KISHORE, R., BISWAS, S., PAL, A. R. Effect of refractory quality on graze formation mechanism in steel ladle metal zone. In **Conference: IREFCON**, 2014.

- [38] GRUBER, D., HARMUTH, H. Durability of brick lined steel ladles from a mechanical point of view. In: **Steel research**, 79 (12), p. 913-917, 2008.
- [39] SAKO, E. Y., BRAULIO, M. A. L., BRANT, P. O., PANDOLFELLI, V. C. The impact of pre-formed and in-situ spinel formation on the physical properties of cement-bonded high alumina refractory castables. In: **Ceramics International**, 36, p. 2079-2085, 2010.
- [40] SARKAR, R., DAS, S. K., BANERJEE, G. Effect of Additives on the Densification of Reaction Sintered and Presynthesised Spinel. In: **Ceramics International**, 29 (1), p. 55-59, 2003.
- [41] SADATOMI, Y., ENOMOTO, N., HOJO, J. Reaction behavior of slag and spinel in steel ladle castables. In: **Journal of the Ceramic Society of Japan**, 119 (7), p. 595-600, 2011.
- [42] OLIVEIRA, I. R. et al. Dispersão e Empacotamento de Partículas: princípios e aplicações em processamento cerâmico. São Paulo: Fazendo Arte Editorial, 224 p., 2000
- [43] ABNT NBR 6225: Materiais refratários conformados – Determinação da variação linear dimensional permanente após aquecimentos, 2013.
- [44] ABNT NBR 14641: Materiais refratários – Determinação da velocidade ultrassônica, 2014.
- [45] ABNT NBR 1666: Materiais densos conformados – Determinação do volume aparente, volume aparente da parte sólida, densidade de massa aparente, densidade aparente da parte sólida, porosidade aparente e absorção. 2017.
- [46] JIS R 2206: Test Method for Cold Crushing Strength of Refractory Bricks. 1974.
- [47] ABNT NBR 9642: Materiais refratários – Determinação da resistência a flexão a quente. 2012.
- [48] ABNT NBR 13202: Materiais refratários – Determinação do choque térmico pelo módulo de elasticidade residual, 2015.

- [49] ABNT NBR ISO 12677: Analise química de produtos refratários por fluorescência de raios-X (XRF) – Método de corpo de prova fundido, 2014.
- [50] WANG, L. et al. Effect of zinc content on the microstructure and mechanical properties of Al₂O₃-ZnO composites. In: **Ceramics International**, 43 (15), p. 12348-12356, 2017.
- [51] ZHU, Q. et al. Influence of MgO on the microstructure and mechanical properties of Al₂O₃/MgO composites fabricated by spark plasma sintering. In: **Journal of Alloys and Compounds**, 665, p. 327-335, 2016.
- [52] HAN, M., WANG, Z., XU, Y., WU, R., JIAO, S., CHEN, Y., FENG, S. Physical properties of MgAl₂O₄, CoAl₂O₄, NiAl₂O₄, CuAl₂O₄, and ZnAl₂O₄ spinels synthesized by a solution combustion method. In: **Materials Chemistry and Physics**, 2018.
- [53] TANGCHAROEN, T., T-THIENPRASERT, J. & KONGMARK, C. Effect of calcination temperature on structural and optical properties of MAl₂O₄ (M = Ni, Cu, Zn) aluminate spinel nanoparticles. In: **Journal of Advanced Ceramics**, 8 (3), p. 352–366, 2019).
- [54] TABAZA, W. A. I. **Synthesis and characterization of MgAl₂O₄ and (Mg_xZn_{1-x})Al₂O₄ mixed spinels phosphors**. Thesis (Doctoral degree) - University of Free State: Faculty of Natural and Agricultural Sciences, 2014. Doutoral thesis.
- [55] BORGES, O.H., SARDELLI, J.A.P., Pagliosa, C., LUZ, A.P., PANDOLFELLI, V.C. ZnO and MgO as inducers of spinel-like phase formation on alumina-based castables. In: **Journal of the European Ceramic Society**, 42 (15), p. 7335-7342, 2022.
- [56] MANDAL, S., HEMRICK, J.G., MAHAPATRA, M.K. Zinc aluminate (ZnAl₂O₄) refractory aggregates: dilatometric sintering studies and thermal expansion coefficient. In: **Journal of the European Ceramic Society**, 42 (13), p. 6244–6254, 2022.

- [57] WANG, W., LI, X., HE, Y., XI, H., WANG, J., QIU, G. Effect of CaCO_3 on volatilization of self-reduced zinc from blast furnace dust. In: **Journal of Iron Steel Research International**, 29 (9), p. 1404–1411, 2022.
- [58] AKSEL, C., RAND, B., RILEY, F.L., WARREN, P.D. Thermal shock behavior of magnesia–spinel composites. In: **Journal of the European Ceramic Society**, 24, p. 2839–2845, 2004.
- [59] SANTOS, T., LUZ, A.P., PAGLIOSA, C., PANDOLFELLI, V.C. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nucleation and growth parameters applicable for the development of MgO-based refractory castables. In: **Journal of the American Ceramic Society**, 99 (2), p. 461–469, 2016.
- [60] OKADA, H., KAWAKAMI, H., HASHIBA, M., MIURA, E., NURISH, Y., HIBINO, T. Effect of physical nature of powders and firing atmosphere on ZnAl_2O_4 formation. In: **Journal of the American Ceramic Society**, 68 (2), p. 58–63, 1985.
- [61] SELSING, J. Internal stresses in ceramics. In: **Journal of the American Ceramic Society**, 44 (8), p. 419–419, 1961.
- [62] LUZ, A. P., BRAULIO, M.A.L., PANDOLFELLI, V.C. **FIRE compendium series: refractory castable engineering**, Federation for International Refractory Research and Education, p.733, 2015.
- [63] LEVY, D., ARTIOLI, G. Thermal expansion of chromites and zinc spinels. In: **Materials Science Forum**, p. 278–281 and p. 390–395, 1998.
- [64] FEI, Y. Thermal expansion. In: **Mineral Physics & Crystallography: A Handbook of Physical Constants**, p. 29-44, 1995.
- [65] KHAIDUKOV, N.M., BREKHOVSKIKH, M.N., KIRIKOVA, N.Y., KONDRATYUK, V.A., MAKHOV, V.N. Luminescence of MgAl_2O_4 and ZnAl_2O_4 spinel ceramics containing some 3d ions. In: **Ceramics International**, 46 (13), 2020.
- [66] YUAN, W.J., DENG, C.J., ZHU, H.X. Effects of TiO_2 addition on the expansion behavior of alumina-magnesia refractory castables. In: **Materials Chemistry and Physics**, 162, p. 724-733, 2015.

- [67] LUZ, A.P., CONSONI, L.B., PAGLIOSA, C., ANEZIRIS, C.G., PANDOLFELLI, V.C. MgO fumes as a potential binder for in situ spinel containing refractory castables. In: **Ceramics International**, 44 (13), p. 15453-15463, 2018.
- [68] BRAULIO, M.A.L., RIGAUD, M., BUHR, A., PARR, C., PANDOLFELLI, V.C. Spinel-containing alumina-based refractory castables, In: **Ceramics International**, 37 p. 1705-1724, 2011.
- [69] BRAULIO, M.A.L., CASTRO, J.F.R., PAGLIOSA, C., BITTENCOURT, L.R.M., PANDOLFELLI, V.C. From macro to nanomagnesia: designing the *in-situ* spinel expansion. In: **Journal of the American Ceramic Society**, 91 (9), p. 3090–3093, 2008.
- [70] BRAULIO, M.A.L., PIVA, M.F.L., SILVA, G.F.L., PANDOLFELLI, V.C. In situ spinel expansion design by colloidal alumina suspension addition. In: **Journal of the American Ceramic Society**, 92 (2), p. 559–562, 2009.
- [71] SARKAR, R., BANERJEE, G. Effect of compositional variation and fineness on the densification of MgO-Al₂O₃ compacts. In: **Journal of the European Ceramic Society**, 19 (16), p. 2893-2899, 1999.
- [72] FAN, H.J., GOSELE, U., ZACHARIAS, M. Formation of nanotubes and hollow nanoparticles based on Kirkendall and diffusion processes: A review. In: **Small Journal**, 3 (10), p. 1660-1671, 2007 1660–1671.
- [73] FAN, H.J., Yang, Y., ZACHARIAS, M. ZnO-based ternary compound nanotubes and nanowires. In: **Journal of Materials Chemistry**, 19 (7), p. 885-900, 2009.